

СИНТЕЗ НОВОГО ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА АЛЛИЛПРОПИОНАТ-МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД-СТИРОЛ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

О.Г.Акперов, Г.А.Кадымова, Э.О.Акперов, А.З.Алекперова, М.Д.Насибова

Бакинский государственный университет

Модификацией тройного сополимера аллилпропионат-малеиновый ангидрид-стирол с триэтиламинолом синтезирован новый функциональный полимер-сорбент, который использован для извлечения ионов меди (II) из водных растворов. Изучено влияние времени контакта, массы сорбента и исходной концентрации ионов меди (II) на сорбционные свойства синтезированного сорбента. Построены изотермы сорбции по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальная сорбционная емкость синтезированного сорбента составляет $4.05 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ($259.2 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ или $8.1 \text{ мг} \cdot \text{экв} \cdot \text{д}^{-1}$).

Для концентрирования и извлечения ионов тяжелых металлов из сточных и грунтовых вод используются различные природные и синтетические органические и неорганические сорбенты. В настоящее время большое практическое значение приобретает адсорбция ионов тяжелых металлов из водных сред полимерными сорбентами, содержащими различные функциональные группы, способные взаимодействовать с ионами металлов. В литературе последних лет появилось достаточно много работ, посвященных этой проблеме. Так, гидрогель карбоксиметилцеллюлозы с хитосаном [1] и хитосан, покрытый хлопковым волокном [2], были использованы в качестве сорбента для извлечения ионов тяжелых металлов (медь, никель, кадмий, свинец) из водных растворов. Установлено, что адсорбционный процесс хорошо описывается изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха. Заггоут с сотрудниками [3] изучали извлечение ионов двухвалентных металлов из водных растворов с использованием иммобилизованных силоксановых полимеров. Полимер-сорбенты содержали аминную, карбоксильную, фосфониевые и другие функциональные группы, способные к взаимодействию с ионами металлов. Для извлечения ионов тяжелых металлов, в том числе ионов меди (II) из водных сред была использована модифицированная целлюлоза [4]. В работе

[5] излагаются результаты по изучению сорбции ионов меди (II) и свинца (II) из водной среды сорбентом на основе модифицированных полиакрилонитрильных сополимеров. Для концентрирования и удаления ионов тяжелых металлов были использованы привитые полимеры с амидооксильными группами [6]. Данные обрабатывались по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха. В данной работе обсуждаются результаты по изучению сорбции ионов меди (II) из водных растворов сорбентом, синтезированным на основе тройного сополимера аллилпропионат-малеиновый ангидрид-стирол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбент был синтезирован реакцией тройного сополимера аллилпропионат-малеиновый ангидрид-стирол (ТСП) с триэтиламинолом (ТЭА), приводящей к образованию нерастворимого полимера сшитой структуры. Исходный сополимер был получен радикальной сополимеризацией аллилпропионата (АР), малеинового ангидрида (МА) и стирола (Ст) в уксусном ангидриде в присутствии азобисизобутиронитрила (АИБН) в качестве инициатора. 9.8 г МА (0.1 моль), 5.2 г (5.7 мл) Ст (0.05 моль), 5.7 г (6.0 мл) АР (0.05 моль) и 0.05 г АИБН ($6.1 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) растворяли в 30 мл уксусного ангидрида и смесь нагревали

при 70°C в течение 1 часа. Тройной сополимер осаждали и промывали несколько раз техническим этанолом и высушивали в вакууме при 40°C. Выход составил 85.0%. Характеристическая вязкость 0.72 дл г⁻¹ (метилэтилкетон, 20°C). Состав, моль·% : МА–49.2; АР–20.6; Ст–30.2. Сшивка ТСП с ТЭА проведена по следующей методике: Смесь 4.1 г (0.01 моль) ТСП и 4.5 г (0.03 моль) ТЭА нагревали при 125°C в течение 3 часов. Полученный сшитый полимер несколько раз промывали дистиллированной водой и ацетоном для удаления остатков ТЭА и ТСП и высушивали в вакууме при 40°C до постоянной массы. Сорбент представлял собой хрупкое твердое вещество коричневого цвета. Измельчением его получали частицы различного размера. Для изучения сорбционной способности синтезированного сорбента был использован водный раствор CuSO₄ различной концентрации. Равновесная концентрация ионов меди (II) определялась фотометрическим методом с использованием в качестве реагента 0.001М

раствора ксиленолового оранжевого. Оптическая плотность была измерена на спектрофотокалориметре марки КФК–2 при λ = 490 нм. Степень сорбции вычисляли по формуле:

$$R = \frac{C_o - C}{C_o} \times 100\%$$

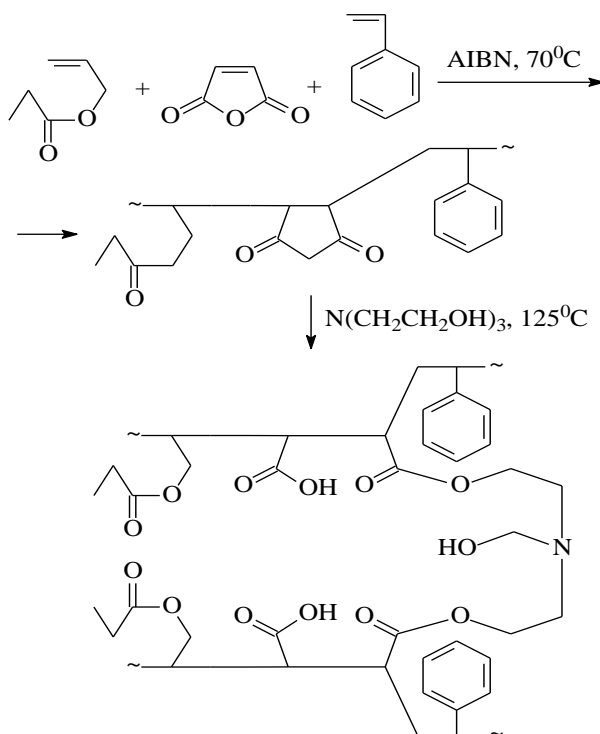
а сорбционную емкость – по формуле:

$$CE = \frac{(C_o - C) \cdot V}{m} \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$$

где: C_o и C – исходная и равновесная концентрация ионов меди (II), (ммоль·л⁻¹), соответственно, V – объем раствора CuSO₄, взятого для сорбции (л), m – масса сорбента (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

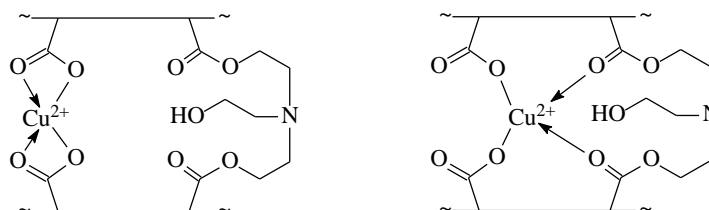
Синтезированный сорбент имеет пространственную структуру и содержит различные функциональные группы (–COOH, –OH, –OCO, :N≡, =CO), способные к комплексообразованию с ионами меди (II). Стадии получения и структура сорбента представлены в схеме:



В комплексообразовании, с которым связана сорбция ионов меди (II), могут

участвовать карбоксильная, карбонильная, гидроксильная, сложноэфирная и третичная

аминная группы. Наиболее вероятные варианты комплексообразования с участием карбоксильной и сложноэфирной групп



При исследовании сорбции ионов меди (II) из водных растворов синтезированным сорбентом было изучено влияние времени контакта, исходной концентрации ионов меди и массы сорбента на сорбцию при pH=6. Выбор pH=6 для фотометрического определения концентраций ионов меди (II) связан с тем, что комплексообразование ионов меди (II) с ксиленоловым оранжевым происходит при pH=6 [7]. На

могут быть представлены в следующем виде:

рис. 1 представлена зависимость степени сорбции от времени контакта. Как видно из рисунка, равновесие по концентрации ионов меди устанавливается практически за 60-70 минут и при этом степень сорбции ионов меди сорбентом составляет более 90%. Это указывает на достаточно высокую эффективность синтезированного сорбента для извлечения ионов меди (II) из водных растворов.

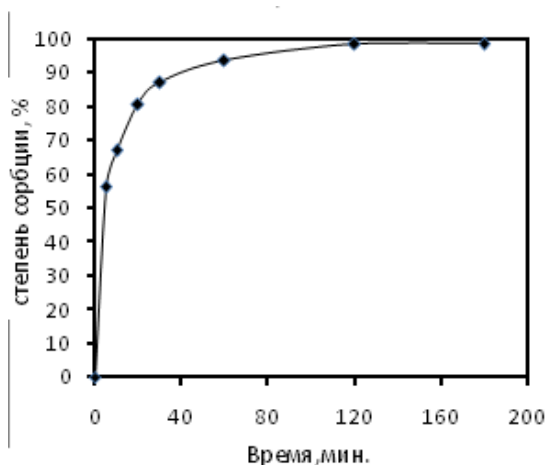


Рис. 1. Зависимость степени сорбции от времени контакта ($C_0=4.0$ ммоль \cdot л $^{-1}$, $V=0.04$ л, масса сорбента 0.05 г, $t=18^\circ\text{C}$).

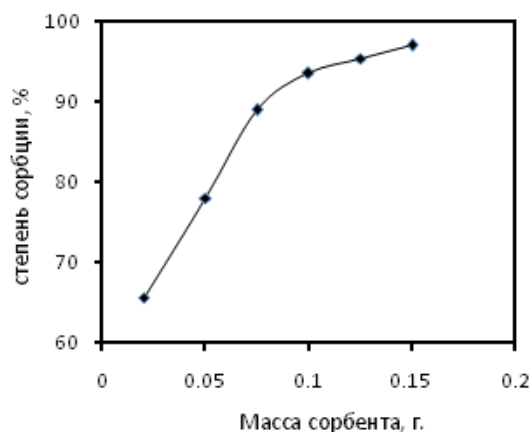


Рис. 2. Зависимость степени сорбции от массы сорбента ($C_0=5.0$ ммоль \cdot л $^{-1}$, $V=0.04$ л, время 60 мин., $t=18^\circ\text{C}$).

На рис. 2 приведен график зависимости степени сорбции от массы сорбента. Использование более концентрированного раствора (5 моль \cdot л $^{-1}$) связано с обеспечением максимальной сорбции ионов меди с достаточно большими массами (0.1- 0.15 г) сорбента. Видно, что при выбранных условиях сорбции увеличение массы сорбента приводит к увеличению адсорбированного

количества ионов меди. Следовательно, для практически полного извлечения ионов меди из концентрированных водных растворов необходимо брать большие количества сорбента. Изотерма сорбции, т. е. зависимость адсорбированного количества ионов меди в ммоль \cdot г (q_e) от исходной концентрации представлена на рис. 3.

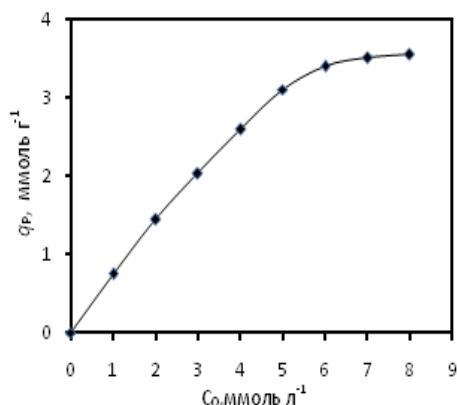


Рис. 3. Изотерма сорбции (масса сорбента 0.05 г., V= 0.04 л., время 60 мин., t= 18°C).

Как видно из рисунка, экспериментально установленное максимально адсорбированное количество ионов меди сорбентом составляет $3.6 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, что указывает на достаточно высокую сорбционную емкость синтезированного сорбента по отношению к ионам меди (II).

Полученные экспериментальные данные были обработаны в координатах уравнений Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2):

$$C_e/q_e = \frac{1}{K_L \cdot q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (1)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

где: C_e — равновесная концентрация ионов меди (II) ($\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$)
 q_e — сорбционная емкость сорбента в равновесном состоянии ($\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$)
 q_{\max} — максимальная сорбционная емкость сорбента ($\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$)
 K_L, K_F, n — константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

Обработка экспериментальных данных в координатах уравнений (1) и (2) позволяет определить q_{\max} и константы K_L, K_F и n .

Изотермы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха приведены на рис. 4 и 5, а полученные данные по этим изотермам — в табл. 1.

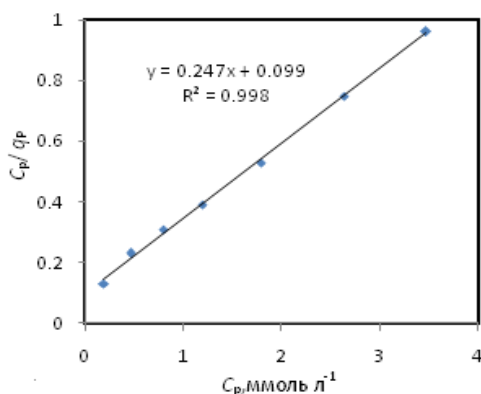


Рис. 4. Изотерма уравнения Ленгмюра

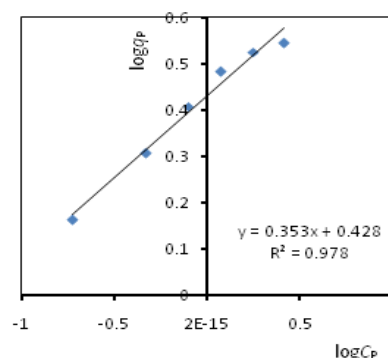


Рис. 5. Изотерма уравнения Фрейндлиха

Табл. 1. Значения параметров уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха при t= 18°C.

Параметры уравнения Ленгмюра			Параметры уравнения Фрейндлиха		
q_{\max} (ммоль/г)	K_L (л/моль)	R^2	K_F	n	R^2
4.05	2.5	0.998	2.7	2.83	0.978

Полученные данные показывают, что изученная система достаточно хорошо описывается моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальная статистическая сорбционная емкость синтезированного сорбента составляет $4.05 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ($259.2 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ или $8.1 \text{ мг-экв} / \text{г}^{-1}$) ионов меди (II). Модифицированный триэтанолмином тройной сополимер малеиновый ангидрид-аллилпропионат-стирол был использован в качестве сорбента для извлечения ионов

меди (II) из водных растворов. Изучено влияние pH среды, концентрации ионов меди, массы сорбента, времени контакта на степень сорбции и сорбционной емкости сорбента. Были построены изотермы сорбции по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха. Максимальная сорбционная емкость синтезированного сорбента по отношению к Cu^{2+} -ионов составляет $4.05 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ ($259.2 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ или $8.1 \text{ мг-экв} \cdot \text{г}^{-1}$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Long Zhao, Hitroshi Mifomo. // J. Appl. Polym. Sci. 110. № 3. 2008. P. 1388.
2. Guoyan Zhang, Qu R., Changmel S. et al. // J. Appl. Polym. Sci. 110. № 4. 2008. P. 2321.
3. Zaggout F.R., El-Nihhal I.M., El-Ashgar N.M. // Anal. Lett., 34. № 2. 2001. P. 247.
4. Liu Ming Hua, Zhang Jun Shi, Deng Yun. // China Univ. Tech. Natur. Sci. Ed., 29. № 10. 2000. P. 98.
5. Godjevargova T., Simeonova A., Dimov F. // J. Appl. Polym. Sci. 79. № 2. 2001. P. 2883.
6. Pinar Akkas Kavakli, Olgun Guven. // J. Appl. Polym. Sci. 93. 2004. P. 1705.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия. 1971. С. 210.

ALLİLPROPİONAT-MALEİN ANHİDRİDİ-STİROL BİRGƏ POLİMERİ ƏSASINDA YENİ FUNKSIONAL SORBENTİN SİNTEZİ VƏ ONUN MİS (II) İONUN SULU MƏHLULDAN ÇIXARILMASI ÜÇÜN İSTİFADƏ OLUNMASI

O.H.Əkbərov, H.Ə.Qadimova, E.O.Əkbərov, A.Z.Ələkbərova

Trietanolaminlə modifikasiya olunmuş malein anhidridi-allilpropionat-stirol üçlü birgə polimeri mis (II) ionlarının sulu məhluldan çıxarmaq üçün sorbent olaraq istifadə edilmişdir. Mühitin pH-i, mis ionlarının qatılığı, sorbentin kütləsi və kontakt müddətinin sorbsiya dərəcəsinə və sorbsiya tutumuna təsiri öyrənilmişdir. Ləngmür və Freyndlix tənlikləri üzrə izotermələr qurulmuşdur. Sintez olunmuş sorbentin maksimal sorbsiya tutumu $4.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ($259.2 \text{ mq} \cdot \text{g}^{-1}$ və ya $8.1 \text{ mq-ekv} \cdot \text{g}^{-1}$) alınmışdır.

SYNTHESIS OF NEW FUNCTIONAL SORBENT ON THE BASIS OF COPOLYMER OF ALLILPROPYONAT-MALEIN ANHYDRIDE –STYRENE AND ITS USE FOR EXTRACTION OF COPPER IONS (II) FROM WATER SOLUTIONS

O.H.Akperov, H.A.Qadimova, E.O.Akperov, A.Z.Alekperova

Through modification with trietanolamine of triple malein anhydride-allilpropyionat-styrene a new functional polymer sorbent has been synthesized to be used as sorbent for extraction copper (II) ions out of water solutions. Influence concentration of copper ions, mass of sorbent, time of contact on sorption properties of synthesized sorbent has been studied. Isotherms of sorption by Lengmur and Freyndlix's equations have been built. Maximum sorption capacitance of synthesized sorbent is $4.05 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ($259.2 \text{ mq} \cdot \text{g}^{-1}$ or $8.1 \text{ mg-ekv} \cdot \text{g}^{-1}$).