

СОРБЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ

Р.М.Алосманов

Бакинский государственный университет

В статических условиях исследованы сорбционные характеристики фосфорсодержащего сорбента на основе полибутадиена по отношению к ионам цинка из водных растворов. Получены зависимости сорбционной емкости от pH раствора, массы сорбента, ионной силы раствора и концентрации ионов цинка. Изотермы сорбции обработаны с применением моделей Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что сорбция ионов цинка на фосфорсодержащем сорбенте наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра.

При использовании цинка в различных отраслях промышленности (рудобогатительные предприятия, гальванические цеха, производство пергаментной бумаги, минеральных красок, вязкого волокна и др.) он в виде ионов, обладающих токсичными свойствами, попадает в сточные воды. Вследствие этого водные бассейны загрязняются ионами цинка, превышающими предельно допустимые концентрации (ПДК). Содержание цинка в водных объектах лимитируется: ПДК_в составляет 1 мг/дм³ (лимитирующий признак вредности — органолептический), ПДК_{вр} — 0.01 мг/дм³ (лимитирующий признак вредности — токсикологический). Его повышенное содержание в окружающей среде снижает иммунитет, нарушает функцию поджелудочной железы, печени, вызывает поражение кожи, волос и ногтей, а в токсических дозах — рак [1,2]. Для обеспечения экологической безопасности, т.е. для уменьшения и предотвращения загрязнения водных бассейнов, следует проводить очистку сточных вод. Решение этой проблемы может быть достигнуто проведением очистных мероприятий с использованием различных сорбентов [3]. Для очистки различных вод весьма эффективными показали себя полимерные сорбенты. В частности, авторами работ [4-6] показано, что сорбенты с функциональными группами являются перспективными для извлечения из различных вод ионов цинка.

В данной работе исследован процесс сорбции ионов цинка из водных растворов

полимерным сорбентом с фосфорсодержащими группами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения сорбента исходный полимер - полибутадиен (ПБ) был подвергнут реакции окислительного хлорфосфорилирования PCl_3 в присутствии кислорода с последующим гидролизом полученного модификата [7]. Химическое строение сорбента было исследовано методом ИК-спектроскопии [8]. Перед использованием сорбент истирали в агатовой ступке до дисперсного состояния, просеивали через сито с размером 0.4 мм.

Стандартный раствор цинка готовили растворением навески $Zn(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ (х.ч.) в соответствующем количестве дистиллированной воды. Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей исходного раствора.

Необходимую кислотность раствора (pH=3÷9) создавали с помощью ацетатно-аммиачных буферов. Для получения pH 1 и 2 использовали 0,1 н раствор HCl. Компоненты буферных растворов (HCl, CH_3COOH , NH_3) имели классификацию "ч.д.а." или "х.ч.". Значения pH контролировали с помощью pH-метра «Mettler Toledo».

Сорбцию ионов цинка изучали в статическом режиме методом ограниченного объема по следующей методике: к навеске сорбента (0.010-0.10 г), помещенной в колбу, прибавляли определенный объем раствора (0.015 дм³), содержащего сорбируемый ион и имеющего соответствующую

кислотность. Фазы выдерживали в контакте в течение определенного времени (~24 ч.), затем разделяли фильтрованием и определяли содержание сорбируемого иона в растворе. Экспериментальные результаты по изучению сорбции выражались в виде величины сорбируемости данного иона (СЕ, ммоль/г) и степени сорбции (R, %) соответственно формулами (1) и (2):

$$CE = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{g} \quad (1); \quad R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100$$

(2), где СЕ- количество сорбированного цинка на грамм сорбента, ммоль/г; C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрация ионов цинка в растворе соответственно, ммоль/дм³; V - объем раствора; g-масса сорбента, г.

Определение ионов цинка проводили спектрофотометрическим методом с использованием аналитического реагента [9].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучаемый сорбент представляет собой зернистые гранулы темно-коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях.

В качестве функциональных групп в структуре сорбента выступают фосфоновые и фосфатные группы. Константы ионизации функциональных групп сорбента были определены ранее ($pK_1=4.46$; $pK_2=8.64$) [10].

Важную роль при работе с сорбентами, содержащими группы кислот подобного типа, играет кислотность среды, определяющая состояние и реакционную способность функциональных групп сорбента. От кислотности среды также зависит и состояние ионов металла в растворе, изменяя которое можно управлять процессом сорбции [11].

Поэтому, для определения сорбционных свойств исследуемого сорбента, сначала проводили эксперименты по изучению зависимости степени сорбции от pH раствора в статических условиях. Выявлено, что максимальная сорбция ионов цинка наблюдается при значении pH равном 4-6.

Исходя из этого, все дальнейшие исследования проводили при этом значении pH.

Как известно [11], большое влияние на сорбционные процессы оказывает ионная сила раствора, которая изменяет гибкость полимерной матрицы и ионное окружение функциональных групп сорбента. В результате проведенных исследований установлено, что (рис. 1.) увеличение концентрации NaCl в растворе значительно снижало сорбционную емкость. Отрицательное влияние хлористого натрия на сорбцию можно объяснить переходом части кислотных групп в Na – форму и снижением общей концентрации водородных ионов в фазе сорбента. С другой стороны, в результате гидратации добавленной соли снижается активность воды, приводящая к снижению степени набухания полимера и ухудшению его сорбционных свойств.

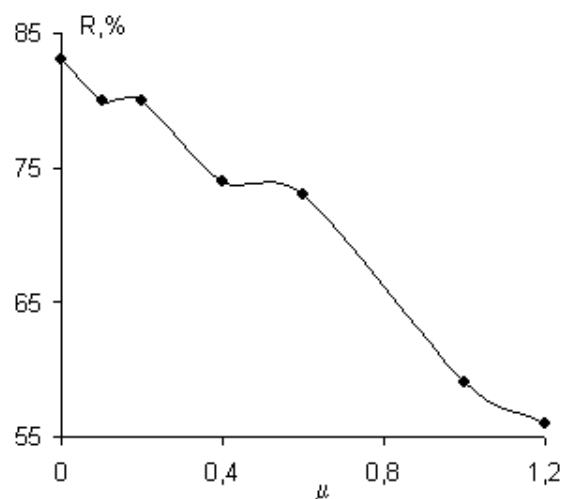


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости ионов цинка от ионной силы водной фазы. Условия сорбции: $C_0=1$ ммоль/дм³; $V=0.015$ дм³, $g=0.05$ г, $pH=6$.

Масса сорбента для каждого определения является важным параметром, изменяя который можно получить ценные характеристики изучаемого процесса сорбции. Ниже приведен ряд, отображающий зависимость степени извлечения от навески сорбента при прочих равных условиях ($pH=6$; исходная концентрация ионов 1 ммоль/дм³; объем раствора 0.015 дм³).

Таб.1. Зависимость сорбции ионов цинка от массы сорбента

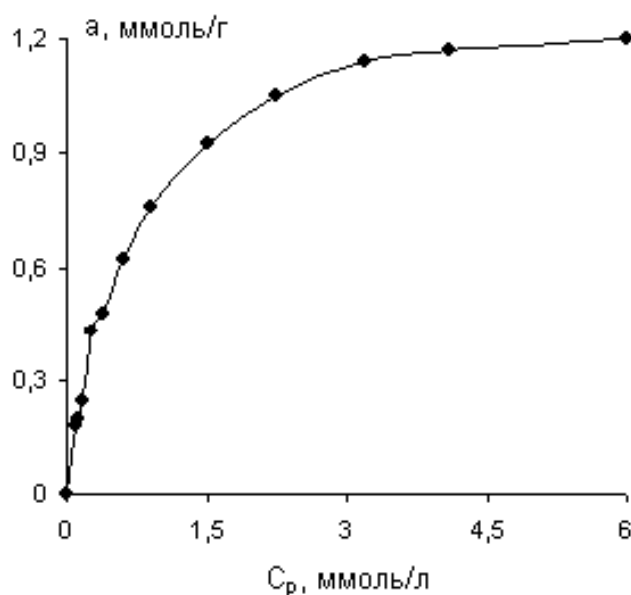
g, г	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.07	0.10
R, %	30	46.7	67.2	73.9	82.8	83	83

Видно, что масса сорбента для полного извлечения ионов цинка составляет 0.05 г. При изучении других параметров масса сорбента соответствовала именно этому значению.

Изотерма сорбции является основной характеристикой сорбционной способности любого сорбента и отражает функциональную связь равновесной концентрации (C_p) с равновесным количеством сорбированного вещества (C_E). Анализ изотерм сорбции позволяет сделать определенные выводы о характере поверхности сорбента, о природе взаимодействия сорбат-сорбент и др. [12].

Результаты исследований, представленные на рис.2, показывают, что с увеличением начальной концентрации сорбата его степень извлечения на всех сорбентах

увеличивается. На изотермах можно выделить три участка. Начальный, круто поднимающийся вверх, почти прямолинейный участок кривой показывает, что при малых концентрациях сорбция практически пропорциональна этой величине (участок Генри). При этом идет образование монослоя сорбата на поверхности сорбента. Почти горизонтальный участок, соответствующий большим концентрациям, отвечает поверхности сорбента, полностью насыщенной сорбатом. В этих условиях, если на поверхности сорбента может образоваться лишь мономолекулярный слой сорбата, количество сорбированного вещества практически перестает зависеть от концентрации. Средний участок кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности.

**Рис. 2.** Изотерма сорбции ионов цинка.

Для математического описания статического равновесия, устанавливающегося в процессе сорбции, применены модели

Ленгмюра и Фрейндлиха [12-14]. На рис.3 и 4 изотерма сорбции представлена в линейной форме.

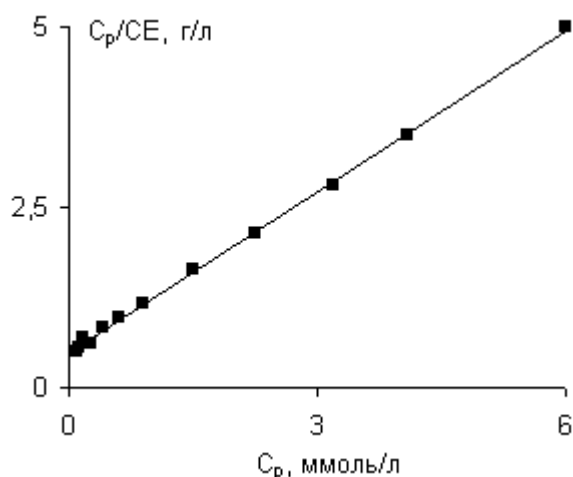


Рис. 3. Изотерма сорбции ионов цинка в линейной форме по Ленгмюру.

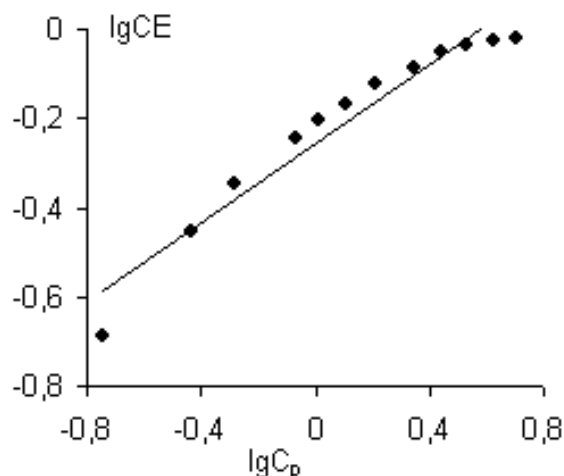


Рис. 4. Изотерма сорбции ионов цинка в линейной форме по Фрейндлиху.

Полученные константы и коэффициенты корреляции обобщены в таблице 2.

Таб.2. Константы изотермы сорбции ионов цинка

Параметры модели Ленгмюра			Параметры модели Френдлиха		
a_{max} , mmol/g	K, l/mmol	R^2	K_F , (mmol/g)·(l/mmol) ^{1/n}	1/n	R^2
1.343	1.540	0.9988	0.667	0.4757	0.9463

Как видно из таблицы 2, уравнение Ленгмюра лучше описывает сорбционную изотерму. Это означает, что все сорбированные частицы взаимодействуют только с

центрами сорбции и не взаимодействуют друг с другом, поэтому на поверхности сорбента образуется мономолекулярный сорбционный слой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хотунцев Ю.Л. «Человек, технологии, окружающая среда» Москва: Устойчивый мир. 2001 г. 224 с.
2. Беспмятников Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Ленинград: Химия. 1987 г. 528 с.
3. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.:Химия. 1982. 168 с.
4. Srinivasa Rao K., Sarangi D., Dash P.K., G. Roy Chaudhury. //J. of Chemical Technology and Biotechnology. V. 77. I. 10. P. 1107.
5. Ajmal M., Rao A.K., Ahmad R. //J. of Hazardous Materials V. 87. I. 1-3. P. 127.
6. Rivas B.L., Jara M., Pereira E.D.. //J. of Applied Polymer Science. V. 89. I. 10. P. 2852.
7. Азизов А.А., Алосманов Р.М., Меликова А.Я., Магеррамов А.М. // Известия Вузов. «Химия и хим. технология». 2003. Т.46. Вып.6. С. 25.
8. Alosmanov R.M., Məlikova A.Y., A.Ə.Əzizov və b. //AMEA-nın məruzələri T.LXII. 2006. № 3-4. S. 95.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1989. С. 447.
10. Алосманов Р.М. Мамедов Г.Г. Азизов А.А. и др. // Известия вузов «Химия и химическая технология». 2008. №2.С. 121.
11. Салдадзе К.М., Копылева-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплексоны). М.:Химия.1980.336.
12. Химия поверхностных соединений / Под ред. Г.В.Лисичкина. М.: Физматлит. 2003. 592с.

13. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.:Мир. 1979. 568 с.

14. Kalavathy M.H., Karthikeyan T., Rajgopal //J.Colloid Interf.Sci. 2005. V.292. N 2.P.354.

FOSFORSAXLAYAN POLİMER SORBENTLƏ SİNK İONLARININ SORBSİYASI

R.M.Alosmanov

Polibutadien əsasında sintez olunmuş fosforsaxlayan sorbentin statik şəraitdə sink ionlarına görə sulu məhlullardan sorbsiya qabiliyyəti tədqiq olunmuşdur. Sorbsiya tutumunun məhlulun pH-ı, sorbentin kütləsi, məhlulun ion qüvvəsi və sink ionlarının qatılığından asılılığı öyrənilmişdir. Sorbsiya izotermi Lenqmür və Frenclix modellərilə işlənmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, sink ionlarının fosforsaxlayan sorbentlə sorbsiyası Lenqmür modeli ilə daha yaxşı təsvir olunur.

ANALYSIS OF ZINC IONS SORPTION BY PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERIC SORBENT

R.M.Alosmanov

The sorption characteristics of phosphorus-containing sorbent on the basis of polybutadiene under static conditions with respect to zinc ions from aqueous solutions has been examined. The dependences of sorption capacity on pH solution, sorbent weight, solution ionic force and also zinc ions concentration have been identified. The sorption isotherms have been worked up using Langmuir and Freundlich models. It has been established that zinc ions sorption on phosphorus-containing sorbent is best described by Langmuir model.