

УДК 745. 547. 235. 541. 64: 678.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Д. Н. Шахидова, Д. А. Гафурова, М. Г. Мухамедиев

Национальный университет Узбекистана, г. Ташкент

С целью получения ионообменных полимерных комплексообразующих материалов, способных образовывать комплексы с ионами металлов, проведен щелочной гидролиз волокна СМА-1 (полиакрилонитрильное волокно, модифицированное гексаметилендиамином). Изучена статическая и динамическая сорбционная способность полученного поликомплексона по отношению к ионам меди (II) и показано, что его можно рекомендовать для очистки сточных вод от этих ионов.

Ключевые слова: полиакрилонитрил, модификация, поликомплексоны, комплексообразующий материал, ионы меди (II), сорбция, десорбция, регенерация, кинетика, ионный обмен, комплексообразования, термодинамика.

DOI: 10.26456/vtchem12

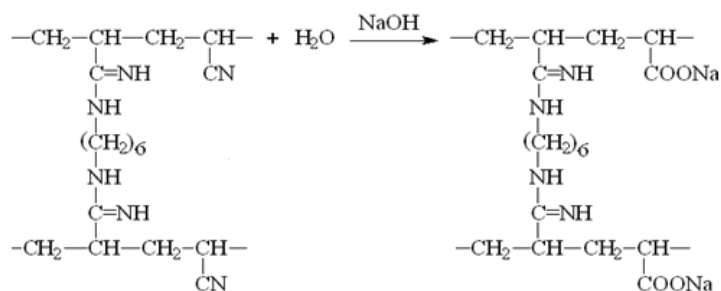
Многочисленными исследованиями в области получения и изучения свойств сорбционно-активных волокон доказана эффективность и универсальность метода модифицирования волокнистых материалов. Введение функционально активных групп приводит к получению широкого ассортимента волокнистых комплексообразующих материалов экологического назначения, способных извлекать ионы тяжелых металлов из сточных вод [1–4].

Методы синтеза одного из самых распространенных комплексообразующих материалов, в частности карбоксилсодержащих, достаточно разнообразны и широко используются в технологии получения этих практически важных соединений.

В данной работе в качестве полимера содержащего в своём составе несколько первичных аминогрупп, был использован анионообменный волокнистый материал СМА-1, который был получен на основе полиакрилонитрила [4] и имел СОЕ по HCl, равной 3,2 мг-экв/г.

Учитывая то, что при гидролизе нитрильных образуются карбоксильные группы, щелочной гидролиз оставшихся -CN групп ионообменных волокон СМА-1 позволяет получать полимер с хелатообразующими свойствами.

Общую схему реакции гидролиза можно представить следующей схемой:



Изучая влияния температуры и продолжительности реакции на степень превращения полученного модифицированного материала, установили, что повышение концентрации NaOH, продолжительности реакции и температуры приводит в начале процесса к увеличению, а затем к уменьшению статической обменной емкости образующихся поликомплексонов.

При этом исследования показали, что наиболее эффективным условием для получения поликомплексонов является температура реакции 363 К и продолжительность реакции 15 мин и 0,5Н раствор щелочи, при этом степень превращения достигает 27%. Таким образом, исходя из полученных результатов, можно сказать, при химической модификацией полиакрилонитрильного волокна нитрон гексаметилендиамином (СМА-1) и последующей обработкой щелочью получен новые поликомплексон со статической обменной емкостью 3,8 мг-экв/г по NaOH соответственно.

С целью рекомендации ионообменного сорбента СМА-1 с комплексообразующими функциональными группами, способными образовывать комплексы с ионами меди нами проведена сорбция иона данного металла в статических условиях. В качестве сорбируемого иона был выбран ион аммиаката меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, позволяющий получать рН среды, где наиболее эффективно работают сорбенты катионообменного характера. Содержание ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ до и после сорбции определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 518 нм.

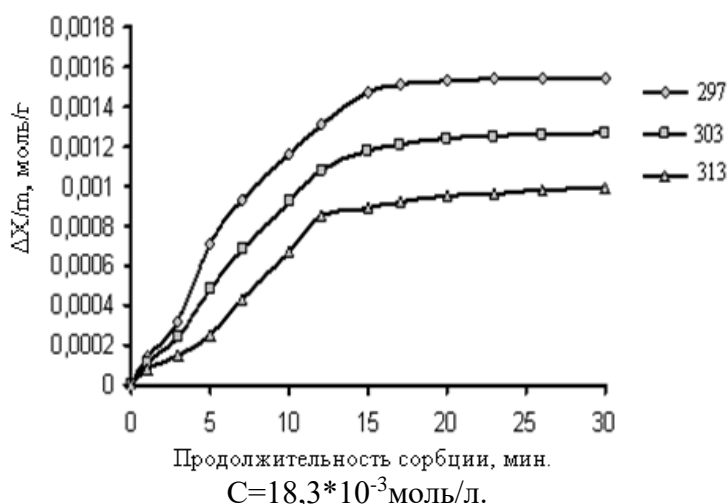


Рис. 1. Кинетика сорбции ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ гидролизанным ионообменным волокном СМА-1 от продолжительности сорбции при различных температурах

На рис. 2 приведены изотермы сорбции ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с гидролизанным сорбентом СМА-1 при различных температурах.

Видно, что ход кривых изотермы не соответствует виду кривых, наблюдаемых при мономолекулярной адсорбции по Ленгмюру. Неподчинение данного процесса мономолекулярной теории адсорбции подтверждается уходом кривой зависимости $1/\Gamma$ от $1/C$ в отрицательную область (рис. 3).

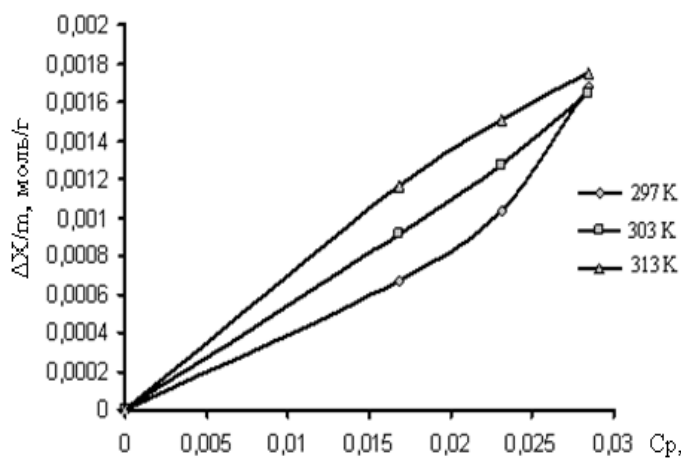


Рис.2. Изотерма сорбции ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ гидролизанным ионообменным волокном СМА-1 при различных температурах (297, 303, 313К)

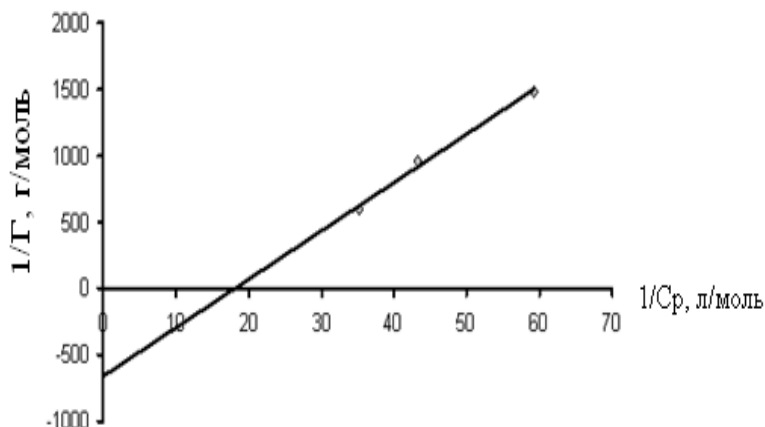


Рис. 3. Изотерма связывания $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ гидролизovanым сорбентом СМА-1 в координатах Ленгмюра при $T=297\text{K}$

Исходя из этих соображений нами, также была предпринята попытка расчета констант связывания ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с гидролизovanым сорбентом СМА-1 при различных температурах в координатах уравнения Никольского.

При помощи уравнения Никольского, которое имеет следующий вид: $\frac{m_1^{1/z_1}}{m_2^{1/z_2}} = K \frac{C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}}$ - где m_1 и m_2 - равновесные концентрации обменивающихся ионов, связанных с ионитом; C_1 и C_2 - концентрация этих же ионов в объеме раствора; z_1 и z_2 - их валентности (заряды).

Для нахождения константы равновесия сорбционного процесса ионов $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ на гидролизovanый сорбирующий материал была построена зависимость $\frac{m_1}{m_2^{1/2}}$ от $\frac{C_1}{C_2^{1/2}}$. (рис.4 – 5).

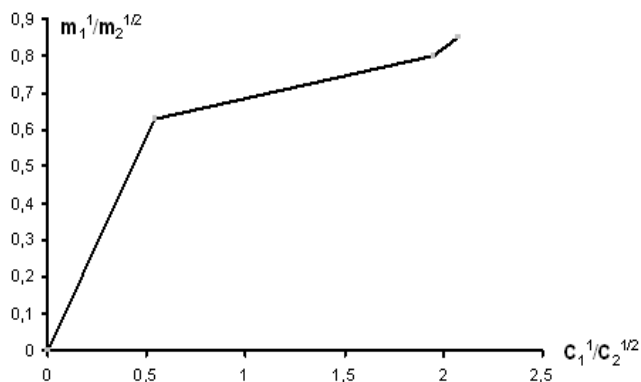


Рис.4. Изотерма связывания $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ гидролизovanым сорбентом СМА-1 в координатах Никольского при $T=297\text{K}$

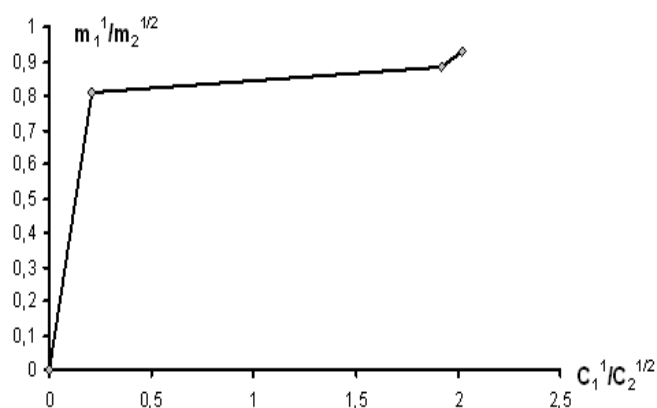


Рис. 5. Изотерма связывания $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ гидролизанным сорбентом СМА-1 в координатах уравнения Никольского при $T=313 \text{ K}$

Как видно из рисунков 4 и 5 процесс сорбции $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ гидролизанным сорбентом СМА-1 не подчиняется механизму ионного обмена. Аномальный ход кривых свидетельствует о том, что процесс сорбции $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ гидролизанным сорбентом СМА-1 осложнён комплексообразованием с амидными, аминными группами полимера.

Известно, что ионообменные сорбенты в производстве используются в динамическом режиме. Поэтому сорбционные свойства сорбентов в динамических условиях являются их важнейшей характеристикой [5].

Для изучения динамической емкости эти сорбенты набивали в колонку с плотностью $0,2 \text{ г/см}^3$, активировали $0,1 \text{ N}$ раствором NaOH и пропускали через них раствор аммиаката меди с концентрацией 1 г/л . При этом ДОЕ сорбента по ионам $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ при $\text{pH}=12$ достигала 375 мг/г . Для СМА-1 сорбента сорбция меди наблюдается даже в кислых средах (при pH раствора $4,2$ ДОЕ равно 53 мг/г), где отсутствует ионизация карбоксильных групп. Следовательно, в данных условиях сорбция меди происходит в основном за счет хелатообразования с аминогруппами сорбента СМА-1.

Для практического использования сорбционных материалов очень важным является цикл регенерации сорбента.

Регенерацию сорбента осуществляли $0,1 \text{ N}$ раствором H_2SO_4 . Установлено, что сорбент проявляет высокую химическую стойкость и его можно использовать многократно. Как видно из данных таблице 2 при проведении десятикратного процесса сорбции-десорбции ДОЕ сорбента уменьшается незначительно.

Таким образом, исследования по сорбции ионов меди поликомплексонами на основе модифицированного волокна нитрон показали, что сорбция меди сорбентом зависит от pH раствора и определяется ионным состоянием функциональных групп полимера.

Таблица

Влияние цикла регенерации на ДОЕ сорбентов по иону Cu^{++}

Сорбенты	ДОЕ до регенерации, мг/г	ДОЕ после регенерации 0,1Н водным раствором H_2SO_4									
		1	2	3	4	5	5	7	8	9	10
Гидролиз-ваннный СМА-1	181	180	178	175	174	174	174	174	170	170	170

Разработанные сорбенты могут многократно использоваться и их можно рекомендовать в процессах очистки сточных вод от ионов меди и концентрирования технологических растворов.

Список литературы:

1. Геллер Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы развития производства. // Хим. волокна.- 1997. -№6, -С.3-7.
2. Гафурова Д.А., Хакимджанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Сорбция ионов Cr(VI) анионообменным волокнистым материалом на основе нитрона. // Журн. прикл. химия. Санкт-Петербург, 2002, вып. 1, т. 75, с.71-74.
3. Гафурова Д.А., Шахидова Д.Н., Хакимджанов Б.Ш. Химическая модификация полиакрилонитрила гексаметилендиамином. // Пластмассы со специальными свойствами. Сб. научных трудов. Санкт-Петербург, 2011г. с.175-177.
4. Гафурова Д.А., Хакимджанов Б.Ш., Мухамедиев М.Г., Мусаев У.Н. Химическая модификация волокна нитрон гексаметилендиамином // Узб. хим. журн. 2000, №1, с. 54 - 57.
5. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия. - 1976. -208 с.

COMPLEXFORMING ION EXCHANGE MATERIALS BASED ON POLYACRYLONITRILE

D. Shakhidova, D. Gafurova, M. Mukhamediev

National University of Uzbekistan, Tashkent

An alkaline hydrolysis of the SMA-1 fiber (polyacrylonitrile fiber modified with hexamethylenediamine) was carried out in order to obtain ion-exchange polymeric complexforming materials capable of forming complexes with metal ions. Obtained polycomplexon capacity on the static and dynamic sorption of the copper (II) ions has been studied and it has been shown that it can be recommended for purification of sewage from these ions.

Key words: *polyacrylonitrile, modification, polycomplexon, complexing material, copper ion (II), sorption, desorption, regeneration, kinetics, ion exchange, complexation, thermodynamics.*

Об авторах:

Шахидова Дилбар Нематовна – преподаватель, Национальный Университет Узбекистана, химический факультет, e-mail: d_shaxidova@mail.ru

Гафурова Дилфуза Анваровна – доктор химических наук, заведующей кафедрой, Национальный Университет Узбекистана, химический факультет, e-mail: d_gafurova@mail.ru

Мухамедиев Мухтаржан Ганиевич – доктор химических наук, профессор, Национальный Университет Узбекистана, химический факультет, e-mail: mmuxamediev@mail.ru

Поступила в редакцию 24 декабря 2017 года