

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМ

Р.М. Алоسمанов

Бакинский Государственный Университет, г. Баку

[✉r_alosmanov@rambler.ru](mailto:r_alosmanov@rambler.ru)

Исследованы сорбционные характеристики фосфорсодержащего сорбента на основе полибутадиена по отношению к ионам свинца из водных растворов. Изучена зависимость сорбции от pH и ионной силы раствора, массы сорбента, а также концентрации ионов свинца. Изотермы сорбции обработаны моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что сорбция ионов свинца на фосфорсодержащем сорбенте наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра.

Ключевые слова: сорбция, свинец, фосфорсодержащий полимерный сорбент.

INVESTIGATION OF LEAD IONS SORPTION BY PHOSPHORUS-CONTAINING POLYMERIC SORBENT

R.M. Alosmanov

Baku State University, Baku

[✉r_alosmanov@rambler.ru](mailto:r_alosmanov@rambler.ru)

Sorption characteristics of the phosphorus-containing sorbent on the basis of polybutadiene towards leads ions from aqueous solutions have been investigated. The dependence of sorption on solutions ionic force and pH, sorbent weigh and lead ions concentration have been studied. Sorption isotherms have been treated by Langmuir and Freundlich models. It has been established, that sorption of leads ions on the phosphorus-containing sorbent has been described by Langmuir model in the best way.

Key words: sorption, lead, phosphorus-containing polymeric sorbent.

При использовании свинца в различных отраслях промышленности (в металлургии, металлообработке, электротехнике, нефтехимии и т.д.) он в виде ионов, обладающих канцерогенными свойствами, попадает в сточные воды. Вследствие этого водные бассейны загрязняются ионами свинца, превышающими предельно допустимые концентрации (ПДК). Лимитирующий по-

казатель вредности свинца — санитарно-токсикологический. ПДК_в свинца составляет 0.03 мг/дм³, ПДК_{вр} — 0.1 мг/дм³. Загрязнение окружающей среды свинцом оказывает влияние на состояние здоровья людей. Достаточно отметить, что свинец и его производные классифицируются Агентством по изучению рака (IARC) как вещества группы 2Б (потенциальные канцерогены для человека) [7].

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 [6]. Для очистки различных вод весьма эффективными показали себя полимерные сорбенты. В частности, авторами работ [10] показано, что сорбенты с функциональными группами являются перспективными для извлечения ионов свинца из различных вод.

В данной работе исследован процесс сорбции ионов свинца из водных растворов полимерным сорбентом с фосфорсодержащими группами.

Экспериментальная часть

Для получения сорбента исходный полимер, т.е. полибутадиен (ПБ), был подвергнут реакции окислительного хлорфосфорилирования PCl_3 в присутствии кислорода с последующим гидролизом полученного модификата [1]. Химическое строение сорбента было исследовано методом ИК-спектроскопии [2]. Перед использованием сорбент истирали в агатовой ступке до дисперсного состояния, просеивали через сито с порами 0.4 мм.

Стандартный раствор свинца готовили растворением навески $Pb(NO_3)_2$ (х.ч.) в соответствующем количестве дистиллированной воды. Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей исходного раствора.

Необходимую кислотность раствора ($pH=3\div 9$) 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». Необходимая ионная сила жидкой фазы достигалась добавлением рассчитанного количества $NaCl$ (ч.д.а.).

Сорбцию ионов свинца 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 dm^3), 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 выражали в виде величины сорбируемости данного иона (CE , ммоль/г) и степени сорбции (R , %) соответственно формулам (1) и (2):

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

$$R = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100 \quad (2),$$

где C_E — количество сорбированного свинца на грамм сорбента, ммоль/г; C_0 , C_p — исходная и равновесная концентрация ионов свинца в растворе соответственно, ммоль/ dm^3 ; V — объем раствора, ; g — масса сорбента, г.

Определение ионов металлов проводили спектрофотометрическим методом с использованием аналитического реагента [4].

Обсуждение результатов

Изучаемый сорбент представляет собой зернистые гранулы темно-коричневого цве-

та, 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 ($pK_1=4.46$; $pK_2=8.64$) [3].

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 [5].

Поэтому, для определения сорбционных свойств исследуемого сорбента, сначала, проводили эксперименты по изучению зависимости степени сорбции от pH раствора в статических условиях. Зависимость степени сорбции ионов свинца от pH раствора приведена на рис. 1.

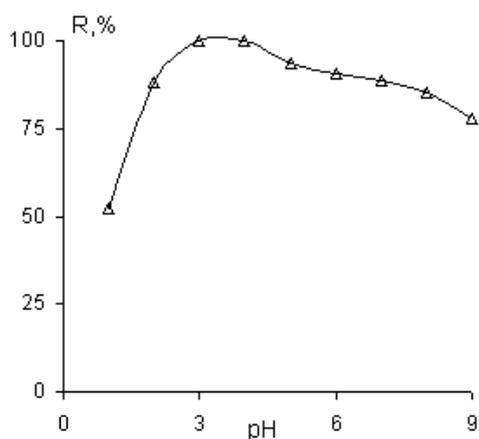


Рис. 1 Влияние pH раствора на степень сорбции. Условия сорбции: $C_0=1$ ммоль/л; $V=0,015$ л, $g=0,05$ г.

Как видно из рис. 1, зависимость степени сорбции от pH раствора для исследуемых ионов свинца имеет экстремальный характер. Относительно малая степень сорбции в более кислой области ($pH < 2$) вызвана, по видимому, тем, что в этой области pH сорбент находится в протонированном состоянии и сорбция протекает в результате координационного взаимодействия с $-P=O$ группами. Но этими группами также поглощаются протоны, за счет образования водородных связей $-P=O \cdots H^+$, что приводит к вытеснению ионов свинца. В этом интервале кислотности водных растворов ионы свинца находятся в форме аквакомплексов ($[Pb(H_2O)_n]^{2+}$) [9].

С уменьшением кислотности раствора в интервале $pH=2-9$ сорбция ионов увеличивается, достигает максимума при значении pH равном $\sim 3-4$ и, затем, уменьшается. В этой области происходит постепенная ионизация функциональных групп сорбента и частичное преобразование существующих аквакомплексов в гидроксокомплексы [9]. Но учитывая, что $pH \geq 3$ среды создавалась за счет ацетатно-аммиачного буфера, в этой области возможно образование как аммиачных, так и ацетатных комплексов разного состава, структуры и устойчивости. Анализ литературных данных показывает, что для ионов свинца неизвестны аммиачные комплексы, а значения констант устойчивости гидроксокомплексов значительно превосходят константы устойчивости ацетатных, что позволяет пренебречь образованием их в исследуемых растворах [4]. Таким образом, при оптимальном значении pH ионы свинца в растворе будут, в основном, в виде гидроксокомплексов, а при повышении зна-

чения рН их доля в растворе уменьшается за счет превращения гидроксокомплексов в виде ионов в гидроксокомплексы в молекулярной форме. Это можно считать причиной относительного уменьшения сорбции при значении рН>4.

Исходя из этого все дальнейшие исследования проводили при оптимальном значении рН.

Как известно [5], 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. 2.) увеличение концентрации NaCl в растворе значительно снижает 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.

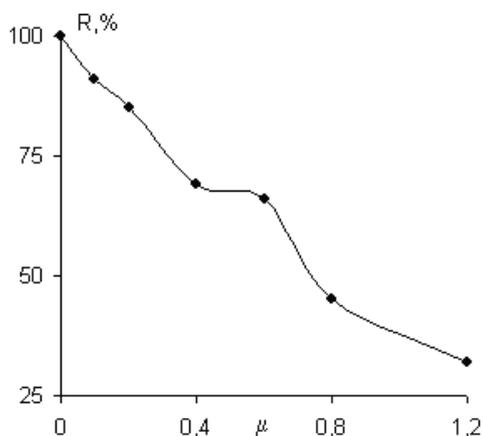


Рис. 2. Зависимость степени сорбции ионов свинца от ионной силы водной фазы.

Условия сорбции: $C_0 = 1$ ммоль/л; $V = 0.015$ л, $g = 0.05$ г, рН=3.

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 (рН=3; исходная концентрация ионов 1 ммоль/л; объем раствора 0,015 л).

Таблица 1

Зависимость сорбции ионов свинца от массы сорбента

g, г	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.07	0.10
R, %	54,4	79,4	93,3	96	100	100	100

Видно, что масса сорбента для полного извлечения ионов свинца является 0.05 мг. При изучении других параметров использовали именно эту массу сорбента.

Изотерма сорбции является основной характеристикой сорбционной способности любого сорбента и отражает функциональную связь равновесной концентрации (C_p) с равновесным количеством сорбированного вещества (CE). Анализ изотерм сорбции позволяет сделать определенные выводы о характере поверхности сорбента, о природе взаимодействия сорбат-сорбент и др. [8].

Результаты исследований, представленные на рис.3, 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 про-

порциональна 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.

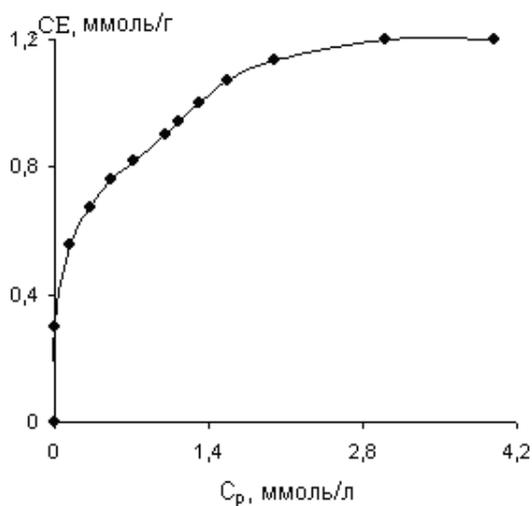


Рис. 3. Изотерма сорбции ионов свинца

Для математического описания статического равновесия, устанавливающегося в процессе сорбции, применены модели Ленгмюра и Фрейндлиха [8]. На рис.3 и 4 изотерма сорбции представлена в линейной форме.

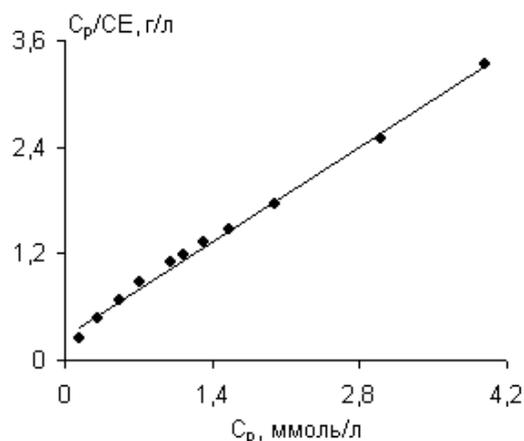


Рис. 4. Изотерма сорбции ионов свинца в линейной форме по Ленгмюру

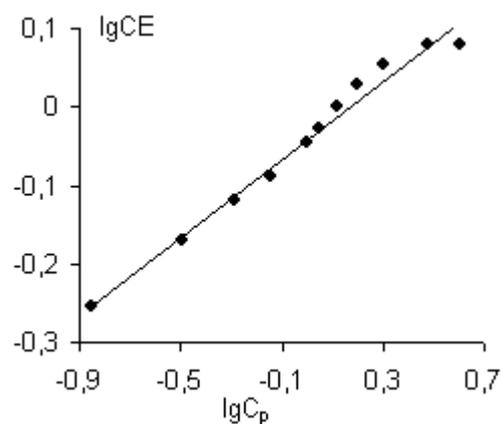


Рис. 5. Изотерма сорбции ионов свинца в линейной форме по Фрейндлиху

Полученные константы и коэффициенты корреляции обобщены в табл.2.

Как видно из таблицы 2, в отличие от уравнения Фрейндлиха, уравнение Ленгмюра лучше описывает сорбционную изотерму. Это означает, что все сорбированные

Таблица 2

Константы изотермы сорбции ионов свинца

Параметры модели Ленгмюра			Параметры модели Френдлиха		
CE_{max} , mmol/g	K , l/mmol	R^2	K_F , (mmol/g)·(l/mmol) ^{1/n}	1/n	R^2
1,310	2,831	0,9952	0,91	0,2495	0,9812

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

Список литературы

1. Азизов А.А., Алосманов Р.М., Меликова А.Я. Фосфохлорирование полибутадиена треххлористым фосфором в присутствии кислорода. // Известия Вузов «Химия и хим. Технология». — 2003. — № 6. — С. 25–27.

2. Алосманов Р.М., Меликова А.Я., Азизов А.А. Исследование продуктов окислительного хлорфосфорилирования полибутадиена методом ИК-спектроскопии. // Докл. НАНА. — 2006. — № 3. — С. 95–101.

3. Алосманов Р.М., Мамедов Г.Г., Азизов А.А. Исследование кислотно-основных свойств фосфорсодержащего полимерного сорбента на основе полибутадиена // Известия вузов «Химия и химическая технология». — 2008. — №2. — С. 121–123.

4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. — 3-е изд. — М.: Химия, 1989. — 447 с.

5. Салдадзе К.М., Копылева-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплексоны). — М.: Химия, 1980. — 336 с.

6. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. — Л.: Химия, 1982. — 168 с.

7. Хотунцев Ю.Л. Человек, технологии, окружающая среда. — М.: Устойчивый мир, 2001. — 275 с.

8. Химия поверхностных соединений / [под ред. Г.В.Лисичкина]. Москва: Изд-во Физматлит, 2003. — 592 с.

9. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии. — Л.: Химия, 1977. — 116 с.

10. Rivas B. L. Preparation and adsorption properties of the chelating resins containing carboxylic, sulfonic, and imidazole groups / B.L. Rivas, M. Jara, E. D. Pereira // J. Appl. Pol. Sci. — 2003. Vol. 89, № 10. — P. 2852–2856.