

Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 661.182.547.721

DOI: 10.25514/CHS.2018.2.14115

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД
ФОСФОРНОКИСЛЫМ КАТИОНИТОМ**

*С. М. Турабджанов, Т. В. Понамарева, Д. А. Юсупова, З. Ш. Назиров,
Л. С. Рахимова**

Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
г. Ташкент, Узбекистан, *e-mail: latofat.2011@mail.ru

Поступила в редакцию 11.10.2018 г.

Аннотация – Одним из наиболее эффективных способов очистки промышленных сточных вод и водоемов, содержащих ионы тяжелых металлов, является их извлечение с помощью ионообменных сорбентов, что обеспечивает селективное выделение ионов металлов с их последующей утилизацией и возвращением очищенных стоков в оборотную систему водоснабжения. Разработан метод получения нового фосфорнокислого катионита поликонденсационного типа, обладающего избирательными свойствами к ионам меди. Катионит с функциональными фосфорнокислыми группами получают поликонденсацией дифенилоксида и фурфурола с последующим фосфорилированием продукта. Установлен механизм процесса фосфорилирования и проведены квантово-химические расчеты образования комплекса катионита с атомами меди. Определены регенерационная способность, расход промывной воды, а также сорбционные свойства к ионам меди в лаборатории в динамических условиях. Синтезированный катионит обладает избирательными свойствами к ионам меди и позволяет удалять их из растворов до предельно допустимой концентрации.

Ключевые слова: комплексообразование, селективность, избирательность, катионит, регенерация, экотоксикант, сточная вода, ионы меди.

**SORPTION OF COPPER(II) IONS FROM WASTE WATER BY MEANS OF
PHOSPHORYLATED CATION EXCHANGE POLYMER**

*S. M. Turabdzhanov, T. V. Ponomaryova, D. A. Yusupova, Z. Sh. Nazirov,
and L. S. Rakhimova**

Tashkent State Technical University named after Islam Karimov,
Tashkent, Republic of Uzbekistan, *e-mail: latofat.2011@mail.ru

Received October 11, 2018

Abstract – One of the most effective methods for purifying industrial wastewater and water bodies contaminated with heavy metal ions is an extraction procedure by means of ion-exchange sorbents, which provides selective removal of metal ions followed by their utilization and return of purified effluents into circulating water supply system. A procedure has been developed for synthesis of a novel polycondensation type phosphorylated cation-exchange polymer with relevant selectivity towards copper(II) ions. The cation-exchange polymer is functionalized with phosphoryl groups and can be obtained by polycondensation reaction of diphenyloxide and furfural, followed by product phosphorylation. Mechanism of the phosphorylation process has been established and quantum chemical calculations for formation of a complex of cation-exchanger with copper atoms have been carried out. The sorbent regeneration capacity, consumption of wash water, along with sorption characteristics for copper(II) ions were determined in laboratory under dynamic conditions. The synthesized cation-exchange resin is characterized by high selectivity for copper(II) ions thus enabling their removal from contaminated solutions up to the values of maximum permissible concentration.

Keywords: complexation, selectivity, distinguishability, cation-exchanger, regeneration, ecotoxicant, waste water, copper(II) ions.

ВВЕДЕНИЕ

Такие известные экотоксиканты, как тяжелые металлы являются серьезными загрязнителями окружающей среды, оказывающими неблагоприятное воздействие на человека, животных, растения, а также на процессы самоочищения водоемов и работу очистных сооружений. В связи с этим очистка производственных сточных вод от ионов металлов, в частности, ионов меди остается острой проблемой человечества, несомненно, актуальной и сейчас.

Наиболее рациональный способ уменьшения сбросов меди предприятиями в водоемы – применение технологических процессов с утилизацией металла в производственном цикле и уменьшением содержания меди в сточных водах. Механическая очистка применяется редко из-за ее малой эффективности и сложности использования. Биологическая очистка, применяемая для общегородских стоков, не дает достаточного эффекта. На сооружениях биологической очистки из сточных вод извлекается лишь ~60% меди, поэтому рекомендуется доочистка стоков химическими и физико-химическими методами [1].

Для более полного извлечения из сточных вод тяжелых металлов, являющихся к тому же ценным сырьем, предпочтительно использовать методы ионного обмена. Они применяются для селективного выделения ионов металлов из разбавленных сточных вод, с последующей их утилизацией с возвращением очищенных стоков в оборотную систему водоснабжения. В этом отношении хорошо себя зарекомендовали катиониты.

Фосфорнокислые катиониты в отличие от других катионитов обладают комплексобразующими свойствами. Вследствие повышенной селективности ко многим ионам тяжелых и переходных металлов представляется перспективным их применение в различных отраслях промышленности и научных исследованиях [2].

Нами синтезирован фосфорнокислый катионит реакцией поликонденсации дифенилоксида с фурфуролом и дальнейшим фосфорилированием полученного полимера с целью введения в него функциональных групп [3]. Изучены основные физико-химические характеристики катионита с помощью различных химических и физико-химических методов.

Целью данной работы является изучение сорбции ионов меди из сточных вод с помощью предварительно полученного фосфорнокислого катионита в лаборатории в динамических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфорнокислого катионита

Реакцию поликонденсации проводили при 70°C в течение 1,5–2 часов для образования сополимера. Соотношение исходных мономеров – дифенилоксида и фурфурола составляло 1 : 1,5. Полученный продукт подвергли фосфорилированию при 75°C в течение 6 часов путем его обработки треххлористым фосфором в присутствии безводного хлористого алюминия при

мольном соотношении реагентов 1 : 6 : 2 (полимер : PCl_3 : AlCl_3). По окончании реакции смесь охлаждали при комнатной температуре, продукт реакции отделяли на фильтре от жидкой фазы и отбрасывали на измельченный лед (под тягой) в стеклянный стакан. После окончания немедленно начавшейся в стакане экзотермической реакции гидролиза обработку полученного сополимера завершали, нагревая его на водяной бане при 90°C в течении 1 часа.

Полученный промежуточный продукт, содержащий группы фосфористой кислоты $\text{P}(\text{O})(\text{H})(\text{OH})$, фильтровали и окисляли азотной кислотой. Реакционную смесь выдерживали при 30°C в течение 10 часов. Затем катионит отделяли на фильтре и промывали его 5% раствором соляной кислоты с добавкой 2 г лимонной кислоты до отсутствия реакции промывных вод на Al^{3+} и Fe^{3+} . Полученный катионит стандартизировали, переводили в Na-форму промывкой 5%-ным раствором NaOH , дистиллированной водой и 5%-ным раствором HCl – для перевода в H-форму и снова дистиллированной водой до отсутствия Cl^- иона. Затем продукт сушили при 90°C в сушильном шкафу в течение 12 часов.

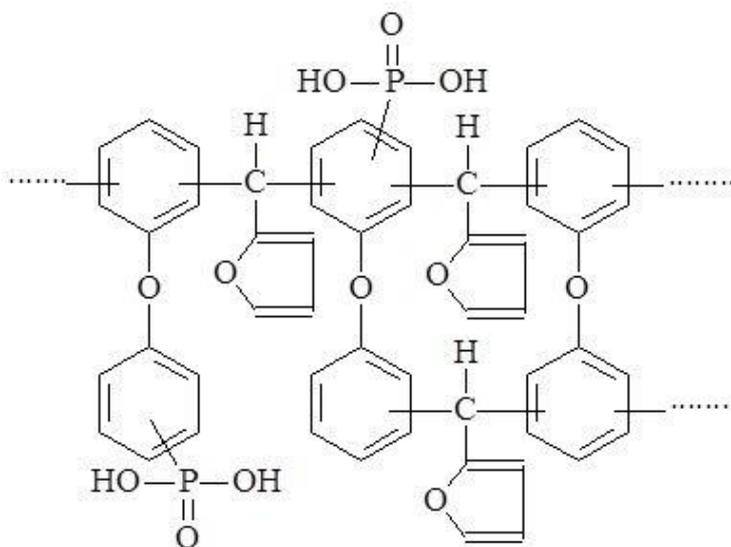
Состав полученного сополимера, а также наличие функциональных – фосфористых групп определяли физико-химическими методами (ИК-спектроскопия, элементный анализ). Исходя из данных анализа, установили предполагаемую структуру катионита. Полученный ионит – черного цвета, гранулы неправильной формы. Для определения прочности использовали термогравиметрический метод. Некоторые свойства полученного катионита приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства полученного фосфорнокислого катионита в оптимальных условиях

Показатели	Ед. изм.	Фосфорнокислый катионит в H-форме
Влажность	%	15–18
Насыпной вес	г/мл	0,16
Удельный объем набухшего в воде катионита	мл/г	5,6–5,8
Статическая обменная емкость по 0,1н раствору: NaCl NaOH	мг-экв/г	0,8–1,2 5,8–6,2
Механическая прочность	%	99,8
Термохимостойкость: СОЕ после кипячения в воде в течение 20 ч в 5н растворе HNO_3 30 мин в 5н растворе NaOH 30 мин	мг-экв/г	5,6–5,8 4,9–5,2 5,4–5,6

Примечание: СОЕ – сорбционная обменная емкость

В структурном звене катионита имеются две фосфорнокислые группы. Данные химических методов анализа в сочетании с ИК-спектроскопией и потенциометрическим титрованием дают возможность представить структуру фосфорнокислого катионита следующим образом:



Определение характеристик катионита и условия испытаний

Физико-химические свойства полученного сополимера определяли с помощью стандартных методик: влажность – по ГОСТ 10898.1-84; насыпной вес – ГОСТ 10898.2-84; плотность катионита в гидратированном состоянии – ГОСТ 10898.3-84; удельный объем набухшего катионита – ГОСТ 10898.4-84.

Для проведения испытаний сорбции ионов меди была отобрана сточная вода, образующаяся в процессе очистки конверсионного газа медно-аммиачным способом, а также рабочий медно-аммиачный раствор. Полученный фосфорнокислый катионит был испытан в технической лаборатории АО «МАХАМ ШИРСИҚ».

Сорбцию ионов меди проводили в динамических условиях согласно ГОСТ 20255.2-89 «Иониты. Методы определения динамической обменной емкости». Подготовку используемых сорбентов проводили в соответствии с ГОСТ 10896.

Концентрацию ионов меди в растворе определяли йодометрическим методом. В качестве регенерирующего раствора для перевода в Na-форму использовали 5%-ный водный раствор NaOH, а для перевода в H-форму использовали 5%-ный водный раствор HCl.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В большинстве случаев сорбция ионов металлов осуществляется с помощью образования комплексов катионита металла с функциональными группами. Фосфорильные группы сорбента, взаимодействуя с кислородом, образуют координационные связи, энергия которых определяет селективность ионита по отношению к компонентам раствора. При этом функциональные

группы катионита обуславливают сорбционные способности ионита, поэтому важно установить механизм появления функциональных групп катионита.

Фосфорилирование сополимера дифенилоксида и фурфурола проводили треххлористым фосфором в присутствии безводного треххлористого алюминия при кипении реакционной смеси. Для установления оптимальных условий проведения реакции фосфорилирования полученного сополимера и достижения высокой степени превращения, нами были проведены исследования влияния на сорбционные свойства катионита продолжительности реакции и концентрации треххлористого фосфора. Реакцию фосфорилирования проводили при соотношении треххлористого фосфора и хлористого алюминия в молях 6 : 2 на 1 моль полимера. При этом треххлористый фосфор являлся не только фосфорилирующим агентом, но и средой, которая обеспечивала набухание полимера. Результаты представлены на рисунке 1.

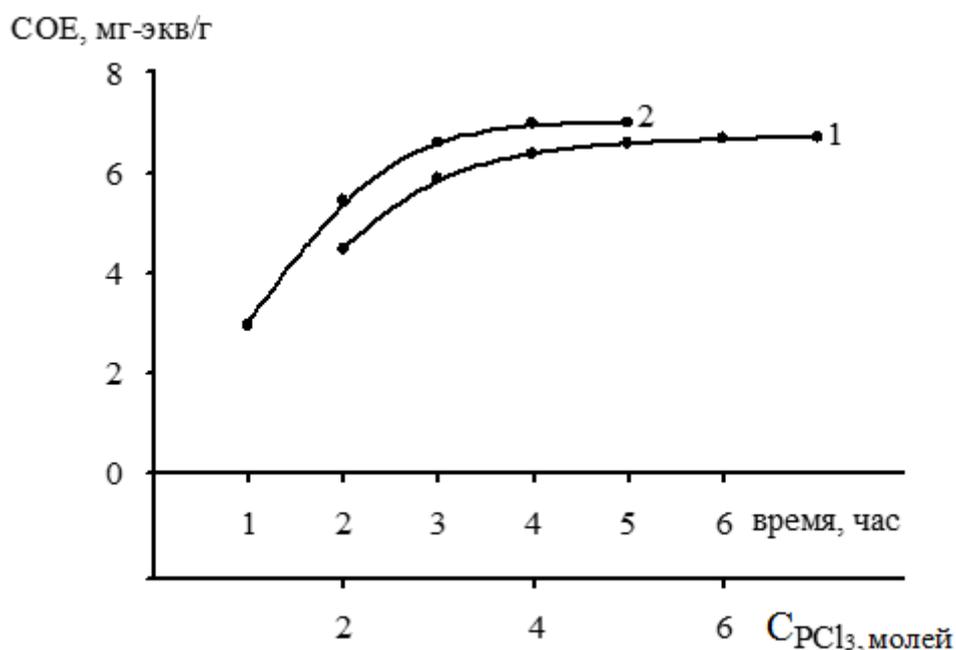


Рис. 1. Кинетика фосфорилирования сополимера дифенилоксида и фурфурола: 1 – от продолжительности, τ ; 2 – от концентрации PCl_3 .

Из рисунка видно, что процесс фосфорилирования предварительно набухшего в треххлористом фосфоре полимера протекает быстро. Исходя из полученных данных, за оптимальное время фосфорилирования приняли 6 часов.

Исследование кислотной силы ионогенных групп, а также установление природы и степени диссоциации ионогенных групп проводили по результатам построения кривой потенциометрического титрования катионита. Характер кривой титрования полученного фосфорнокислого катионита показывает, что продукт является полифункциональным, содержит кислые фосфиновые и фосфоновые группы, которые диссоциируют в слабокислой, нейтральной и щелочной средах (рис. 2).

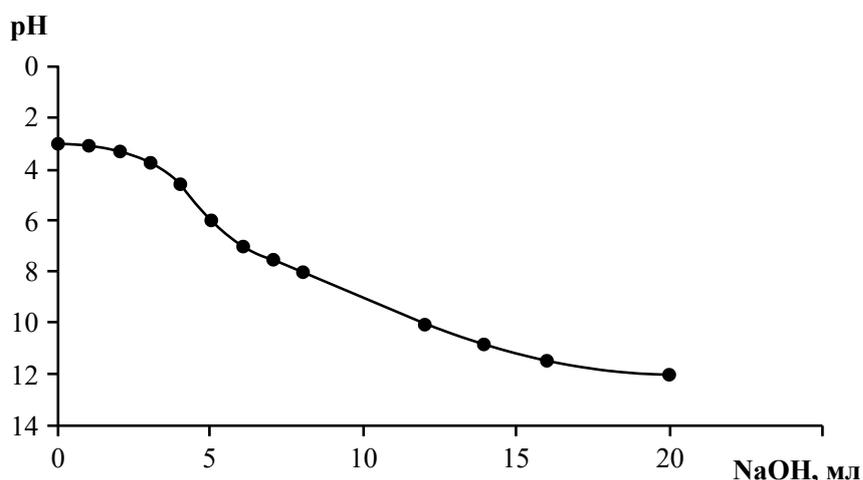
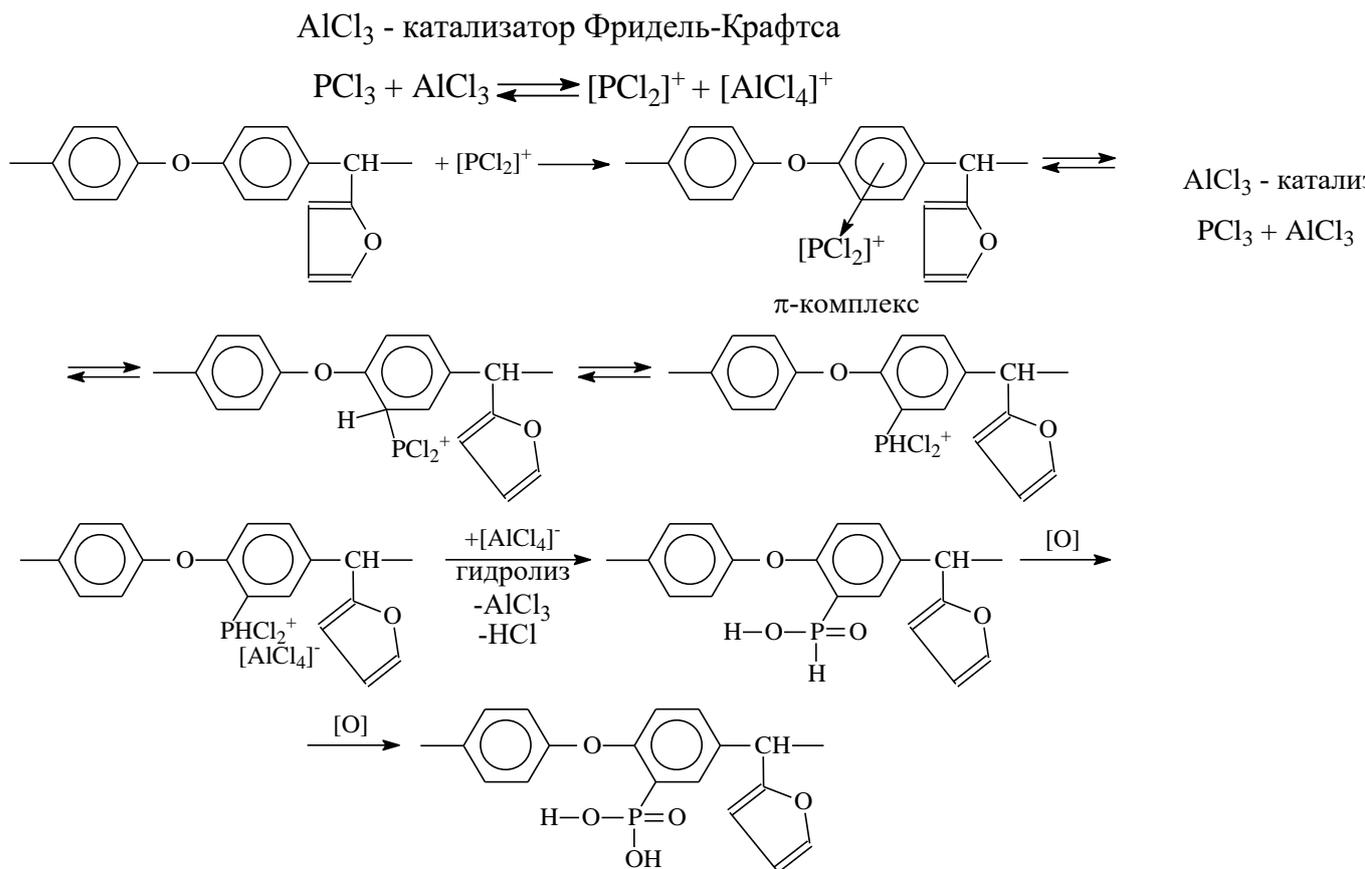


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования фосфорилированного сополимера дифенилоксида и фурфурола.

Предполагаемый механизм реакции фосфорилирования сополимера дифенилоксида и фурфурола представлен на схеме 1 [4-6].

Функциональные группы имеют возможность проникать внутрь сополимера в следующем порядке:



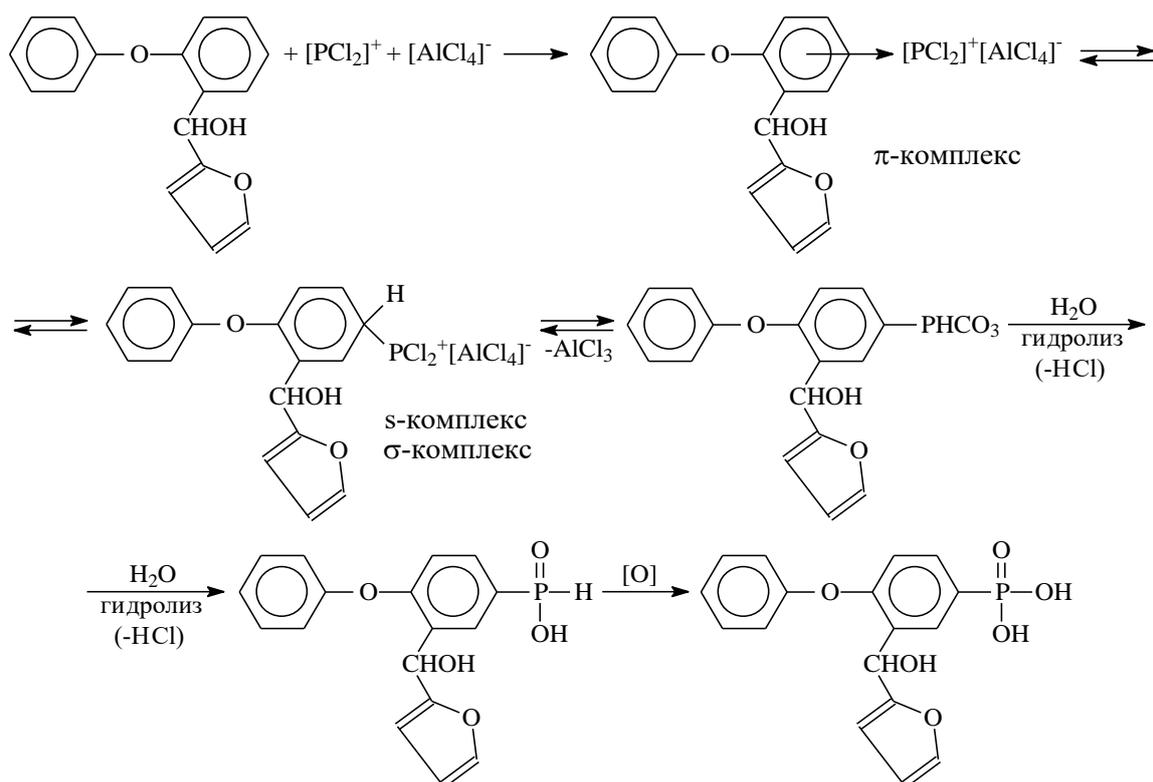


Схема 1. Предполагаемый механизм реакции фосфорилирования сополимера дифенилоксида и фурфурола.

На основании изучения механизма фосфорилирования было принято решение проводить изучение сорбции меди с помощью этого катионита в динамических условиях.

Большинство ионообменных процессов проводятся в динамических условиях при пропускании раствора через неподвижный слой сорбента в периодических процессах или противоточным движением раствора и сорбента в непрерывных процессах. Преимущества динамического способа - глубокая очистка раствора от примесей (благодаря контакту со свежими порциями сорбента) и полное использование обменной емкости слоя (вследствие увода потоком раствора продуктов из зоны реакции). Полученный фосфорнокислый катионит был испытан в процессах очистки воды медно-аммиачного раствора, образующегося в процессе очистки конверсионного газа медно-аммиачным способом от ионов меди. Результаты исследований приведены в таблицах 2 и 3.

Из данных таблиц 2 и 3 видно, что при использовании фосфорнокислого катионита в процессе сорбции ионы меди удаляются до предельно допустимой концентрации (0,001 мг/л).

Для установления механизма комплексообразования ионов меди использовались квантово-химические расчеты в программе OpenMX 3.7. Данные показывают, что катионит образует устойчивые энергетические комплексы с ионами меди. При этом энергия сорбции ионов Cu^{2+} катионитом составляет 1606,19 мэВ (154,97 кДж/моль), средняя длина связи в присутствии ионов меди равна 2Å. Значительное влияние на механизм сорбции ионов Cu^{2+} оказывают процессы комплексообразования в растворе благодаря

координационному взаимодействию ионов металла с участием атома кислорода фосфорильной группы (рис. 3).

Таблица 2. Результаты исследований сорбции ионов меди Cu^{2+} на полученном фосфорнокислом катионите из медьсодержащих сточных вод ($C_{\text{исх}} = 90$ мг/л)

Наименование показателей	Ед. изм.	Ионная форма фосфорнокислого катионит	
		Н-форма	Na-форма
Внешний вид	-	Зерна неправильной формы черного цвета	
Диаметр зерен	мм	0,25	0,25
Удельный объем	см ³ /г	6,3	7,5
Насыпной вес	г/см ³	0,18	0,20
Массовая доля влаги	%	14	20
Полная динамическая обменная емкость	моль/м ³	550	703
Динамическая обменная емкость до проскока	моль/м ³	150	185
Фактический расход регенерирующего раствора	г/моль	9531	7527
Расход промывной воды	объем/объем	4	6

Таблица 3. Результаты исследований сорбции ионов меди Cu^{2+} на полученном фосфорнокислом катионите из разбавленного медно-аммиачного раствора ($C_{\text{исх}} = 5,49$ г/л)

Наименование показателей	Ед. изм.	Ионная форма фосфорнокислого катионита	
		Н-форма	Na-форма
Внешний вид	-	Зерна неправильной формы черного цвета	
Диаметр зерен	мм	0,25	0,25
Удельный объем	см ³ /г	6,3	7,5
Насыпной вес	г/см ³	0,18	0,20
Массовая доля влаги	%	14	20
Полная динамическая обменная емкость	моль/м ³	1350	1672
Динамическая обменная емкость до проскока	моль/м ³	775	860
Фактический расход регенерирующего раствора	г/моль	2500	2134
Расход промывной воды	объем/объем	6	8

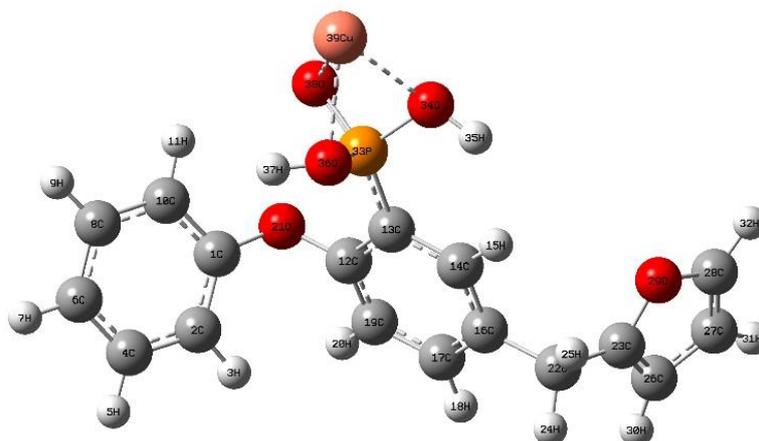


Рис. 3. Электронное изображение процесса комплексообразования при взаимодействии фосфорнокислого катионита с ионами меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных лабораторных исследований можно сделать вывод о том, что полученный фосфорнокислый катионит может быть использован в процессах сорбции ионов меди из медно-аммиачных растворов с большим содержанием меди, а также сточных вод с малым содержанием ионов меди. Результаты исследования показывают, что сорбционные и избирательные характеристики полученного фосфорнокислого катионита к ионам меди зависят от ионной формы катионита и pH среды. Установлено, что сорбционная способность сорбента в форме натриевой соли выше, чем в водородной форме. Показано, что ионы меди сорбируются фосфорнокислым катионитом за счет реакций ионного обмена, реакции комплексообразования и частично за счет образования координационной связи с ионогенными группами катионита.

Список литературы:

1. *Шачнева Е.Ю.* Воздействие тяжелых токсичных металлов на окружающую среду. Научный потенциал регионов на службу модернизации. Астрахань: АИСИ, 2012. № 2 (3). 170 с.
2. *Пимнева Л.А.* // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2 (часть 2). <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=21611> (дата обращения 11.10.2018).
3. *Turobdjonov S.M., Rakhimova L.S.* // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2016. No. 1–2. P. 111.
4. *Турабджанов С.М., Рахимова Л.С., Юсупова Д.А.* Изучение сорбции ионов меди квантово-химическим методом. XXI Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). Нижний Новгород. С. 353.
5. *Аловитдинов А.Б.* Синтез, исследование свойств и применение фосфорорганических ионообменников. Ташкент: «Фан», 1982. 80с.
6. *Щуревич О.А., Люблинер И.П.* // Весці АН Беларусі. Сер. хім. 1996. н. 2. С. 96.
7. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца (ДДК свинца) в четыреххлористом углероде ПНД Ф 14.1:2.48-96. М., 1996. 14 с.

References:

1. *Shachneva E.Yu.* Impact of heavy toxic metals on the environment. Scientific potential of regions on modernization service. Astrakhan': AISI, 2012. No. 2 (3). 170 p. [in Russian].
2. *Pimneva L.A.* // Modern problems of science and education. 2015. No. 2 (part 2). <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=21611> (accessed 11.10.2018) [in Russian].
3. *Turobdjonov S.M., Rakhimova L.S.* // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2016. No. 1–2. P. 111.
4. *Turabdzhанov S.M., Rakhimov L.S., Yusupova D.A.* Studying the sorption of copper ions by the quantum-chemical method. XXI All-Russian Conference of Young Scientists-Chemists (with international participation). Nizhny Novgorod: Izd. Nizhegorod. Univ., 2018. P. 353 [in Russian].
5. *Alovitdinov A.B.* Synthesis, studying properties and use of organophosphorus ion exchangers. Tashkent: Fan, 1982. 80 p. [in Russian].
6. *Shchurevich O.A., Lyubliner I.P.* // Vesci AN Belarusi. Ser. Khim. 1996. No. 2. P. 96 [in Belarusian].
7. Quantitative chemical analysis of water. Methods for measuring mass concentration of copper ions in natural and treated wastewater by photometric method with lead diethyldithiocarbamate in carbon tetrachloride. PND F 14.1: 2.48-96. M., 1996. 14 p. [in Russian].