

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ ИЗВЛЕЧЕНИЙ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА НА НОСИТЕЛЯХ, ИМПРЕГНИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫМИ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФОРНЫХ КИСЛОТ

Турсунова Д.Р.

*Турсунова Дильшоода Рахмитдиновна - ассистент,
кафедра химической технологии,
Алмалыкский филиал*

*Ташкентский государственный технический университет им. Ислама
Каримова, Алмалык, Республика Узбекистан*

Аннотация: в настоящей работе изучены условия сорбции микроколичеств меди, никеля, железа с использованием полимерного сорбента (Поролас), импрегнированного диалкилдитиофосфорными (диэтил-, диизопропил-, диизобутилдитиофосфаты) кислотами. Надо отметить, что экспериментальные точки адсорбции металлов на Пороласе, импрегнированном дитиофосфорными кислотами, хорошо укладываются на прямые линии, это свидетельствует о том, что данная модель может быть использована для описания процесса адсорбции на исследованных образцах и, следовательно, для нахождения параметров уравнения Фрейндлиха.

Ключевые слова: сорбент, поролас, импрегнированный сорбент, диалкилдитиофосфорная кислота, диэтилдитиофосфаты, диизопропилдитиофосфаты, диизобутилдитиофосфаты модель Ленгмюра, модель Фрейндлиха, изотерма, сорбция, энергия, энтальпия, процесс, никель, фтор, медь, гетероген.

Диалкилдитиофосфорные кислоты образует внутрикомплексные соединения со многими элементами, многие из этих соединений обладают ограниченной растворимостью. Эти реагенты являются одним из наиболее эффективных экстракционных реагентов для определения ионов металлов. В целях снижения токсичности методов анализа и их трудоемкости производные диалкилдитиофосфорных кислот используют для импрегнации поверхности различных сорбентов [1].

Сорбцию широко используют для разделения и концентрирования веществ. Сорбционные методы обычно обеспечивают хорошую селективность разделения, высокие значения коэффициентов концентрирования. Различают адсорбцию (физическая адсорбция и хемосорбция), распределение веществ между двумя несмешивающимися фазами (растворитель и жидкая фаза на сорбенте), капиллярную конденсацию – образование жидкой фазы в порах и капиллярах твёрдого сорбента при поглощении паров вещества, и ионный обмен. В чистом виде каждый из перечисленных механизмов, как правило, не реализуется, и

обычно наблюдаются смешанные механизмы. Процессом сорбции относительно легко управлять, поскольку, варьируя условия эксперимента, можно осуществить количественную сорбцию – десорбцию и контролировать этот процесс. Для осуществления сорбционных методов не требуется сложного приборного оформления, экстремальных условий, их легко сочетать с последующими стадиями технологического режима. Сорбционные методы отличаются высокой технологичностью и легкостью автоматизации [2].

В настоящей работе изучены условия сорбции микроколичеств меди, никеля, железа с использованием полимерного сорбента (Поролас), импрегнированного диалкилдитиофосфорными (диэтил-, диизопропил-, диизобутилдитиофосфаты) кислотами.

С учетом формы равновесных кривых изотерм сорбции были промоделированы экспериментальные результаты с использованием простых адсорбционных изотерм, таких как классические уравнения Лэнгмюра и Фрейндлиха (таблица 1). Модель Лэнгмюра основана на том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энтальпией. b и Q_e - константы уравнения Лэнгмюра, в частности, Q_e - количество адсорбированного металла на 1 г сорбента при равновесии и адсорбционная емкость сорбента при насыщении.

Уравнение изотермы модели Фрейндлиха используется для описания адсорбции на гетерогенной поверхности. Так как адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией.

Таблица 1. Параметры процессов сорбции ионов металлов на импрегнированных [(RO)₂PSS K] сорбентах при использовании моделей по Лэнгмюру и Фрейндлиху

R	Параметры Лангмюра				$\Delta G = -RT \ln K$	Параметры Фрейндлиха		
	Q_e		B	R^2		K_f	n	R^2
	mmol/g	mg/g	1/mmol		kJ/mol			
Cu								
Этил	34.93	2235.42	179.98	0.8568	-21.27	5.36	1.30	0.9952
Изопропил	9.81	628.07	6.37	0,9244	-21.70	8.45	3.05	0,8929
Изобутил	13.59	869.57	2841.70	0.8853	-22.02	7.23	1.59	0.9752
Ni								
Этил	0.88	51.69	1953.19	0.9852	-12.33	0.15	0.99	0.9984
изопропил	35.63	2101.89	8.47	0.9991	-14.18	0.31	1.04	0.9997

Изобутил	21.68	1278.99	12.01	0.9961	-13.78	0.26	1.07	0.9976
Fe								
Этил	1.35	75.82	67.16	0.9120	-11.98	0.13	1.79	0.9474
изопропил	1.21	67.82	8257.00	-0.8077	-4.29	0.01	0.48	0.7476
Изобутил	3.43	191.91	103.00	0.8540	-6.02	0.01	0.66	0.9908

Надо отметить, что экспериментальные точки адсорбции металлов на Пороласе, импрегнированном дитиофосфорными кислотами, хорошо укладываются на прямые линии, это свидетельствует о том, что данная модель может быть использована для описания процесса адсорбции на исследованных образцах и, следовательно, для нахождения параметров уравнения Фрейндлиха. Из сравнения данных таблицы видно, что для описания сорбции металлов образцами лучше всего подходит модель Фрейндлиха (наибольший R^2). Для сорбции никеля для описания экспериментальных изотерм также хорошо подходит и модель Лэнгмюра, но и здесь модель Фрейндлиха лучше коррелирует с экспериментальными адсорбционными данными, поскольку для нее коэффициент корреляции немного больше R^2 . Таким образом, для описания опытных результатов по адсорбции фтора изученными образцами модель Фрейндлиха все же наиболее адекватно представляет процесс. Это указывает на то, что на поверхности импрегнированных образцов немного активных центров с одинаковой энергией, то есть она не удовлетворяет граничным условиям применимости модели Лэнгмюра с мономолекулярным покрытием, что может служить косвенным подтверждением применимости модели Фрейндлиха. Согласно этой модели адсорбция происходит на гетерогенной поверхности, и активные центры обладают разными величинами энергии адсорбции. Надо отметить, что количественно мерой сродства ионов металла к поверхности импрегнированного сорбента служат величины констант адсорбционного равновесия уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха. Как видно, константы b и K_F для имеют максимальное значение для изопропильных производных, тем самым подтверждая концепцию о значительно большем сродстве ионов металла к поверхности с нанесенным диизопропил- дитиофосфатом калия, нежели к поверхности других алкильных производных. Однако для сорбции железа наибольшее значение константы имеют в случае с диэтильного производного, вследствие стерического фактора, который преобладает образования комплекса состава 1:3 = металл: лиганд. Помимо расчетов коэффициентов распределения по изотермам сорбции вычисляли сорбционную емкость по ионам меди. Анализ формы изотермы и более высокие значения R^2 для изотерм Фрейндлиха позволили сделать предположение о химической природе механизма процесса сорбции. Отрицательное значение энергии Гиббса свидетельствует о самопроизвольном термодинамически выгодном процессе адсорбции

металлов на поверхности сорбента. При сравнении сорбционных параметров можно заключить, что дитиофосфорные кислоты имеют повышенное сродство к ионам металлов в следующем ряду: $\text{Fe}^{3+}\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, что обусловлено прочностью связи металл – лиганд и соответствует ряду Ирвинга – Вильямса ($\text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$) и стерическим факторам.

Список литературы

1. Шевченко Т.В. Очистка сточных вод нетрадиционными сорбентами / Россия, 2003. № 1. С. 105-109.
2. Новый неорганический сорбент для очистки сточных вод / Л.А. Марченко, Т.Н. Боковинова, Е.А. Белоголов и др. / Экология и промышленность России, 2010. № 1. С. 57-59.