



УДК 543.183

Выявление механизма сорбции некаля анионитами в разной ионной форме

Славинская Г.В., Куренкова О.В.

ГОУВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 15.03.2010 г.

Аннотация

Показана возможность сорбции некаля анионитами, как за счет ионного обмена, так и за счет физической адсорбции. Определена доля ионообменной составляющей.

Ключевые слова: сорбция, ионный обмен

The possibility of sorption nekalya anion exchangers as due to ion exchange, and due to physical adsorption. Determined the proportion of ion-exchange component.

Keywords: sorption, ion exchange

Введение

Проблема поиска эффективных методов удаления поверхностно-активных веществ сорбентами возникла в связи с обнаружением соединений этого класса в природных источниках, вода которых используется для нужд населения и промышленности. Наиболее распространено мнение, что ПАВ можно извлекать из водных систем активными углями. Однако, как показали исследования [1], сорбционная способность последних невелика, особенно в отношении анионных ПАВ. Кроме того, проблематичность применения активных углей обусловлена еще и трудностью их регенерации.

Для восстановления сорбционной способности уголь прогревают при температуре 300÷800 °С без доступа воздуха или обрабатывают водно-органическими растворами в присутствии какого-нибудь минерального вещества, например, серной кислоты или хлорида натрия [2]. В качестве растворителя чаще всего используется высокотоксичный растворитель - метиловый спирт, который подлежит отгонке после десорбции. Альтернативой активным углям могут быть синтетические аниониты, которые обладают более высокими значениями сорбционной емкости [3].

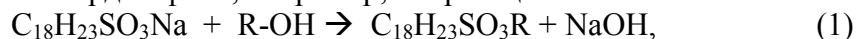
Сорбция органических веществ на ионитах может протекать по разным механизмам: путем ионного обмена, за счет хемосорбции (химической реакции), а также физической адсорбции вследствие возникновения дисперсионных или других взаимодействий между инертной матрицей и сорбтивом [4]. В зависимости от того, какой механизм сорбции преобладает, выбирают способ регенерации -

восстановления сорбционной емкости анионита. Обычно легче протекает десорбция той части органического вещества, которая поглощена за счет ионного обмена. Цель данной работы - выявить механизм сорбции некаля анионитами на стирольной основе и определить долю ионообменной составляющей.

Теоретическая часть

Известно, что иониты низкоосновные в ОН-форме способны к диссоциации только в кислой среде, а в нейтральной, и тем более в щелочной среде, не могут поглощать вещества за счет ионного обмена, так как их функциональные группы находятся в неионизированном состоянии (слабое основание) [4]. Поэтому сорбция органических веществ на таких матрицах осуществляется, как правило, за счет сил физической адсорбции. В солевой форме низкоосновные аниониты диссоциируют как обыкновенные средние соли, что делает ионообменный механизм сорбции органических анионов принципиально возможным.

О протекании ионообменной реакции на анионитах в ОН-форме можно судить по возрастанию рН в результате появления в равновесном растворе ОН-ионов, вытесненных из твердой фазы, например, по реакции:



а также по концентрации ионов натрия.

Если ионный обмен имел место, то концентрации ионов Na^+ в исходном растворе и фильтрате должны быть одинаковыми. Если некаль поглощается за счет сил физической адсорбции, то на углеродной инертной матрице анионита будет закрепляться вся молекула сорбтива вместе с ионом натрия. В этом случае в равновесном растворе некаля их количество должно уменьшиться. Поэтому определить механизм сорбции некаля анионитами в ОН-форме можно по концентрации ионов натрия или гидроксид-ионов.

Если факт ионообменного поглощения некаля ОН-формой анионитов можно устанавливать по изменению реакции среды, то при сорбции на солевой форме этого сделать нельзя, так как рН раствора не изменится в связи с образованием средней соли, например, по реакции:



Поэтому контроль сорбционного процесса можно осуществлять только прямым измерением концентрации ионов натрия или хлорид-ионов в растворе некаля до и после контакта с навесками анионитов. При этом для оценки характера взаимодействия в системе «анионит - некаль» исходили из следующих предположений.

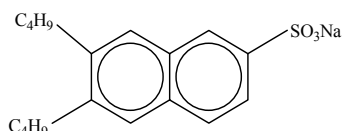
Если некаль сорбируется за счет дисперсионных взаимодействий молекул $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{Na}$ с инертной матрицей анионита, то количество натрия в фильтрате должно уменьшиться, так как вся молекула вместе с ионом натрия закрепляется на внешней поверхности или в порах твердой фазы.

Если же имеет место ионный обмен, то концентрация ионов натрия не должна измениться: анион органической кислоты поглощается анионитом, при этом ион натрия переходит из раствора набухания во внешний раствор в виде NaCl по реакции (2). Так как некаль может не весь поглотиться навеской, то общее содержание ионов натрия в равновесном растворе будет складываться из ионов натрия, которые содержатся в разных веществах: в NaCl , образовавшемся в эквивалентном количестве в соответствии с уравнением реакции (2), а также в некале - $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{Na}$, оставшемся в растворе после контакта с анионитом. То есть в

конечном итоге концентрация ионов натрия в исходном растворе и фильтрате при ионообменной сорбции некаля должна быть одинаковой.

Эксперимент

Объект исследования – анионное ПАВ дибутилнафталинсульфонат натрия (некаль): смесь анионных ПАВ - изомерных моно-, ди- и трибутилнафталинсульфонатов натрия, содержащая Na_2SO_4 и другие примеси [5]. В работе использован препарат с молярной массой $342 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, формула которого имеет вид:



На рис. 1 показана хроматограмма некаля, полученная на хроматографе Милихром-6. Показано, что в препарате нет других органических примесей.

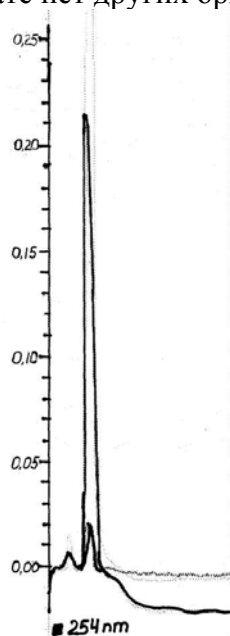


Рис. 1. Хроматограмма некаля

Таблица 1. Физико-химические свойства анионитов

Марка анионита	Тип функциональных групп	Обменная емкость, ($\pm 0,02$) ммоль-экв/г ионита		Доля низкоосновных групп, %	Влагоемкость, г H_2O /г ионита в OH^- - форме
		по NaCl	по HCl		
AB-17-2П	$\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$	0,54	3,16	17,0	3,16
APA-2пТ	$\text{R-N}^+(\text{CH}_3)_3$	2,20	2,72	19,0	13,66
Wofatit AD-41	$\text{R}\equiv\text{NH}^+$	0,58	8,14	93,0	1,49
Purolite A100	$\text{R}=\text{NH}_2^+; \text{R-NH}_3^+$	0,34	4,83	93,0	1,58

Активными углями, испытанными нами, некаль сорбируется в незначительном количестве (не более 70 мг/г) [3]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать сорбционную активность ряда органических анионитов в отношении этого вещества, которое обнаружено в природных водах тех районов, где работают (или работали) предприятия по производству синтетического каучука.

Серия опытов проведена на анионитах, синтезированных на стирольной матрице. Основные физико-химические свойства образцов, определенные нами по методикам [6], представлены в табл. 1.

Обсуждение результатов

Из данных табл. 1 следует, что испытанные аниониты не являются монофункциональными, так как в них присутствуют ионогенные группы разной степени ионизации. Так, в высокоосновных анионитах АВ-17-2П и АРА-2пТ функциональные группы представлены в основном четвертичными аммониевыми основаниями с константой диссоциации $K_b=10^{-1}\div 10^{-2}$ моль/л ($K_b=1\div 2$) [6], но имеются и низкоосновные группы в заметных количествах. Анионит средней основности Wofatit AD-41 содержит третичные диметиламиногруппы, а низкоосновный анионит Purolite A-100 - первичные и вторичные аминогруппы, и оба - небольшое количество высокоосновных групп.

В каталогах фирм-производителей константы ионизации функциональных групп анионитов Wofatit AD-41 и Purolite A-100 не указаны, однако на основании проведенных нами экспериментов можно сказать, что при $pH\sim 7$ низкоосновные группы не ионизируются, так как они в растворах NaCl не обменивают свои OH^- ионы на хлорид-ионы.

С целью выяснения механизма поглощения некаля изучали его сорбцию на данных анионитах в разных ионных формах. В процессе исследований кинетических закономерностей сорбции некаля анионитами установлено, что они способны поглощать это вещество, будучи в гидроксидной форме, в том числе и низкоосновные Wofatit AD-41 и Purolite A-100 [3]. Если бы последние содержали только слабодиссоциирующие аминогруппы, то можно было бы априори считать, что протекает физическая адсорбция некаля, так как в данных условиях ионообменный механизм процесса по причинам, указанным выше, невозможен.

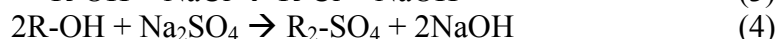
Однако среди испытанных нами образцов монофункциональных не оказалось, следовательно, поглощение может происходить за счет физической адсорбции на инертной матрице и по ионообменному механизму на ионогенных группах, но в случае с анионитами Wofatit AD-41 и Purolite A-100 - в небольших количествах, так как в данных анионитах доля групп, ионизированных в нейтральной среде, невелика.

Аниониты Wofatit AD-41 и АРА-2пТ, ранее переведенные в OH^- форму и высушенные на воздухе, содержат высокоосновные группы уже не в OH^- , а в CO_3^{2-} - форме. Поэтому непосредственно перед проведением эксперимента образцы анионитов обрабатывали $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствором NaOH, отмывали обессоленной ионитами дистиллированной водой, не содержащей CO_2 , до отсутствия OH^- ионов в фильтрате (контроль по величине pH).

Эксперимент осуществляли следующим образом. Подготовленные аниониты быстро помещали в стаканчики с пористым дном и центрифугировали 6 мин для удаления адгезионной воды. Затем брали навески с точностью $\pm 0,0002 \text{ г}$ в колбы

объемом 100 мл, заливали 50 мл раствора некаля с концентрацией $400 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ ($1,17 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$). Перемешивали суспензию в течение 4 ч на орбитальном встряхивающем аппарате с интенсивностью 190 колебаний в минуту при температуре $293 \pm 2 \text{ К}$ и оставляли еще на сутки. Параллельно навески анионитов такой же массы приводили в контакт с обессоленной водой, чтобы убедиться в полноте отмывки анионита от регенерационного раствора щелочи. Все колбы плотно закрывали пробками для изоляции растворов от углекислоты воздуха. Для определения влагосодержания ионитов навески образцов в бюксах высушивали при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Увеличение pH раствора некаля в результате контакта с ионитом в OH-форме может иметь место и в том случае, если препарат не свободен от минеральных солей. Тогда возможно протекание реакций:



Поэтому, чтобы исключить защелачивание раствора за счет присутствия в некале примесей в виде минеральных веществ по реакциям (3, 4), определяли анионы сильных кислот (серной и соляной) методом кондуктометрического титрования растворов некаля $0,01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgNO}_3$. В присутствии сульфат- и хлорид-ионов должны образоваться малорастворимый сульфат серебра: $2\text{AgNO}_3 + \text{SO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow + 2\text{NO}_3^-$ и нерастворимый его хлорид: $\text{AgNO}_3 + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow + \text{NO}_3^-$.

Электропроводность раствора некаля обусловлена его диссоциацией на анионы дибутилнафталинсульфоновой кислоты и катионы натрия, а также присутствием солей, если таковые присутствуют в растворе. При наличии сульфат- и хлорид-ионов прибавление к анализируемой пробе раствора AgNO_3 должно уменьшить электропроводность системы. Это следует из сопоставления величин предельной ионной электропроводности сульфат-, хлорид- и нитрат-ионов при бесконечном разбавлении (λ_0). Величина λ_0 для сульфат-ионов равна $80,02$; для хлорид-ионов $-76,3$; а для нитрат-ионов $-71,46 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ [8]. То есть при образовании осадков Ag_2SO_4 и AgCl из раствора выводятся более подвижные Cl^- и SO_4^{2-} - ионы и заменяются менее подвижными NO_3^- - ионами, что и должно обусловить уменьшение электропроводности раствора.

Концентрацию раствора нитрата серебра устанавливали по фиксальному раствору хлорида натрия. Вид кривой титрования и способ определения точки эквивалентности показан на рис. 2.

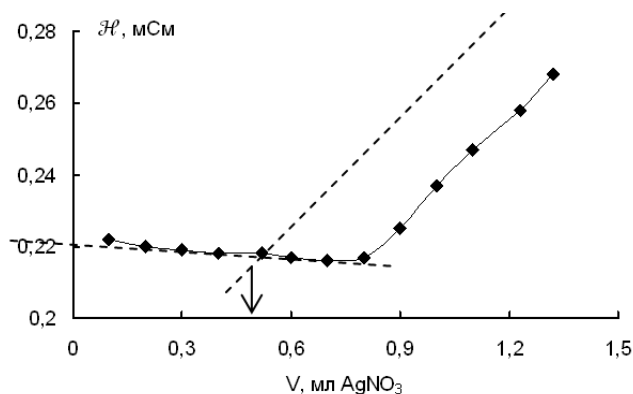


Рис. 2. Изменение электропроводности раствора хлорида натрия в процессе титрования хлорид-ионов раствором $0,01 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgNO}_3$

Видно, что осаждение хлорид-ионов из раствора NaCl сопровождается уменьшением электропроводности раствора NaCl и резким увеличением электропроводности в точке эквивалентности.

Однако электропроводность исходных растворов некаля при добавлении титранта (AgNO_3) не уменьшилась, а возросла, то есть прибавляемые ионы серебра не образовали осадков, а вместе с нитрат - ионами способствовали увеличению электропроводности системы. Это является свидетельством отсутствия солей серной и соляной кислот в испытуемом растворе, а значит и в препарате некаля.

Таким образом, перед началом эксперимента по определению механизма сорбции некаля анионитами в OH - форме исключили возможность изменения pH раствора за счет ионообмена с минеральными примесями в растворе. Поэтому мы имеем все основания для интерпретации полученных данных по изменению реакции среды в равновесном растворе в сравнении с исходным как доказательство ионообменного процесса на высокоосновных функциональных группах по реакции (1).

Исследование сорбции некаля анионитами разной основности в OH-форме. Влагоемкости АРА-2пТ и Wofatit AD-41 равны соответственно 13,66 и 1,49 г H_2O /г сухого анионита (табл. 1). Навески набухших образцов взяты таким образом, чтобы в сухом состоянии они были примерно одинаковыми: сильно набухающего анионита АРА-2пТ - $1 \pm 0,0002$ г, слабо набухающего Wofatit AD-41 - $0,2 \pm 0,0002$ г. После разделения фаз в равновесных растворах некаля и обессоленной воде определяли реакцию среды. Оказалось, что pH дистиллированной воды изменился в меньшей степени, чем pH растворов некаля после контакта с анионитами АРА-2пТ и Wofatit AD-41 (рис. 3). Концентрацию выделившихся OH-ионов определяли потенциометрически. Титрант - раствор $0,01$ моль \cdot л⁻¹ HCl.

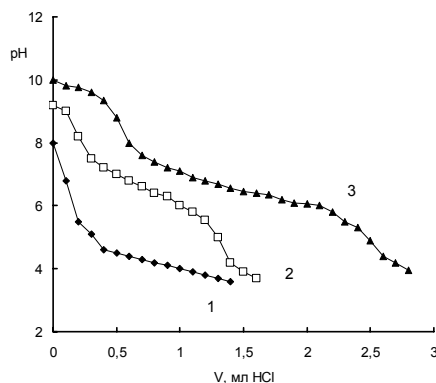


Рис. 3. Кривые титрования обессоленной воды (1) и равновесных растворов некаля после контакта с анионитами в OH-форме: Wofatit AD-41 (2) и АРА -2пТ (3)

Увеличение значения pH исходных растворов некаля после контакта с ионитами свидетельствует о появлении в равновесных растворах свободных OH-ионов. Они - продукт ионообменной сорбции некаля по реакции (1). Результаты определения сорбции некаля и количества вытесненных OH-ионов в равновесные растворы сведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что некаль может поглощаться сильно ионизированными функциональными группами по ионообменному механизму как высокоосновным, так и низкоосновным анионитами. При этом за счет ионного

обмена поглощается около 40 % некаля от сорбированного количества. В данном эксперименте полностью сорбционная емкость не реализована.

Таблица 2. Данные, подтверждающие возможность ионного обмена при взаимодействии некаля с анионитами в ОН-форме

Наименование показателя	Анионит	
	АРА-2пТ	Wofatit AD-41
Полная обменная емкость анионита, ммоль-экв/г	2,72	8,14
Количество высокоосновных групп, ммоль-экв/г	2,20	0,57
Концентрация ОН-ионов в растворе некаля после контакта с ионитом, ммоль-экв/л	0,48	0,34
Вытеснено некалем ОН-ионов, ммоль-экв/г сухого анионита	0,35	0,21
Сорбировано некаля, ммоль-экв/г сухого анионита	0,83	0,57
Доля ионообменной сорбции от поглощенного количества, %	42	37
Заполнено высокоосновных групп, %	16	100
Степень использования ПОЕ, %	31	7

Исследование сорбции некаля анионитами в С1-форме. Эксперимент заключался в том, что навески воздушно-сухого анионита по $0,03 \pm 0,0002$ г приводили в контакт на 24 ч (постоянное перемешивание в течение 8 ч) с растворами некаля возрастающих концентраций: от 0,25 до 1,18 моль \cdot л⁻¹. После разделения фаз в исходных и равновесных растворах некаля определяли концентрацию ионов натрия методом фотометрии пламени, а хлорид-ионов - кондуктометрическим титрованием аликвот раствором 0,01 моль \cdot л⁻¹ AgNO₃.

Эксперимент, проведенный на низкоосновном анионите Wofatit AD-41 в хлоридной форме, контролировали по остаточному содержанию некаля и концентрации ионов натрия в растворе. Изотерма сорбции некаля анионитом в интервале концентраций 0,13÷1,18 ммоль \cdot л⁻¹ представлена на рис. 4.

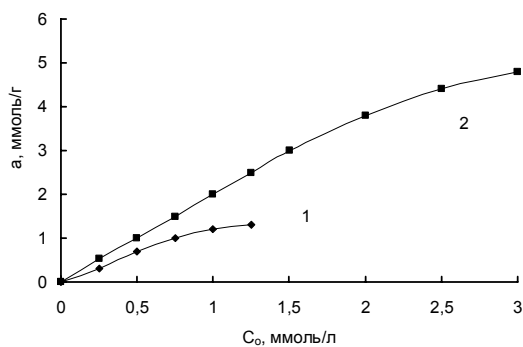


Рис. 4. Изотермы сорбции некаля анионитами в хлоридной форме: 1 - Wofatit AD-41; 2 - АРА-2пТ

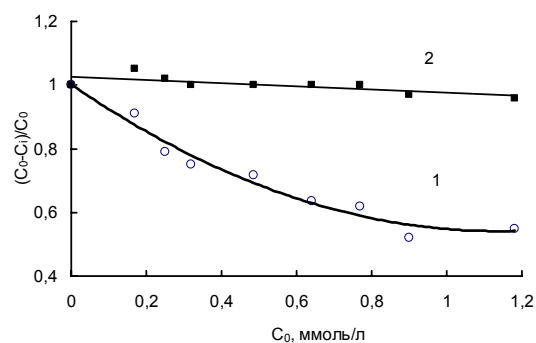


Рис. 5. Изменение концентрации некаля (1) и ионов натрия (2) в системе «Wofatit AD-41 С1- некаль»

Концентрация некаля в растворах в процессе сорбции уменьшалась в зависимости от исходной величины (С₀) в 2÷10 раз (рис. 5). В растворах с

концентрацией менее $0,75 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ поглощался весь некаль, то есть равновесная концентрация $C_p=0$. При этом ионы натрия в исходном и равновесном растворах некаля разных концентраций содержатся практически в равных количествах (рис. 5, 6).

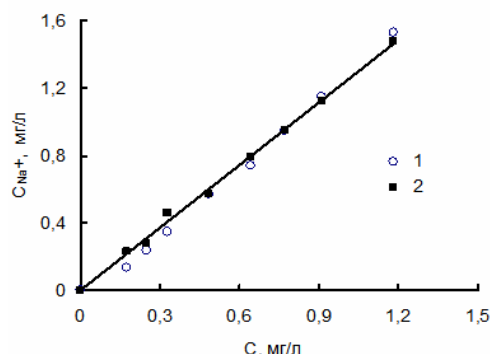


Рис. 6. Содержание ионов натрия в исходном (1) и равновесном (2) растворах до и после контакта анионита Wofatit AD-41 в хлоридной форме с растворами некаля разной концентрации

Этот факт подтверждает справедливость наших предположений об ионообменном процессе в системе «С1-анионит - некаль». Однако по этим данным нельзя оценить долю сорбции некаля по ионному обмену. Для выявления таковой эксперимент проведен на анионите АРА 2пТ в хлоридной форме с использованием растворов некаля более высоких концентраций.

Была получена изотерма сорбции некаля в интервале концентраций $1,17 \div 2,92 \text{ ммоль/л}$. Так как сорбтив из растворов с концентрацией, меньшей $2,0 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, поглощался анионитом полностью, изотерма сорбции (рис. 4, кривая 2) построена в координатах $a=f(C_0)$. Сорбцию некаля контролировали по его остаточной концентрации и содержанию хлорид-ионов в равновесном растворе. Рассчитали сорбцию по остаточной концентрации некаля в равновесных растворах и сопоставили с количеством хлорид-ионов, вытесненных из навесок, контактировавших с растворами некаля разных концентраций.

Полная обменная емкость анионита равна $2,72 \text{ ммоль-экв/г}$, то есть такое количество некаля может быть поглощено по ионообменному механизму. Все, что сорбировано сверх того - необменное поглощение. Зависимости вида сорбции некаля от концентрации исходного раствора даны на рис. 7.

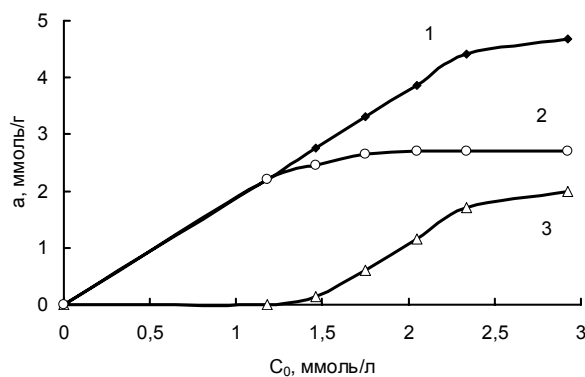


Рис. 7. Изотермы сорбции некаля анионитом АРА-2пТ в С1-форме:
1 - суммарная сорбция; 2 - сорбция за счет ионного обмена;
3 - необменное поглощение

Ход кривой 2 на рис. 7 свидетельствует о том, что в интервале концентраций исходного раствора $0,01 \div 1,2$ ммоль/л все поглощенное количество некаля сорбировано за счет ионного обмена.

При повышении содержания некаля в растворе это количество не меняется, поэтому зависимость $a=f(C_0)$ представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс. В этот момент начинается сверхэквивалентная сорбция, которая возрастает с концентрацией, что отражает кривая 3 на рис. 7. Можно сказать, что необменно поглощенное количество некаля из раствора с концентрацией около 3 ммоль/л сопоставимо с сорбированным за счет ионного обмена.

Заключение

1. Проведенные эксперименты показали, что некаль сорбируется по ионообменному механизму на сильно ионизированных функциональных группах как высокоосновных, так и низкоосновных анионитов.

2. В обоих случаях имеет место необменное поглощение за счет дисперсионных и других взаимодействий молекул некаля и матрицей анионитов.

3. Солевые формы анионитов поглощают некаль за счет ионного обмена до полного исчерпания обменной емкости, после чего сорбция продолжается за счет сил физической адсорбции.

Список литературы

1. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. - Киев: Наукова думка. 1978. 176 с.

2. Валашек Ю., Погл Б., Зедек С. Очистка сточных вод от производства дивинилстирольного каучука / Очистка промышленных сточных вод. Труды ВОДГЕО. Под общей ред. проф. А.И. Жукова. М.: Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам. 1960. С. 72-82.

3. Славинская Г.В., Ковалева О.В. Исследование закономерностей кинетики сорбции дибутилнафталинсульфоната натрия полиэлектролитами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, вып.4. С. 521-528.

4. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионообменная сорбция биологически активных веществ. С.-Пб.: Изд-во С.-Пб. ун-та. 2008. 154 с.

5. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 791 с. (с. 371).

6. ГОСТ 20255.1-89. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения обменной емкости. Москва: Государственный комитет стандартов Совета Министров СССР, 1986. 13 с.

7. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.

8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Л.: Химия, 1983. 232 с.

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Тел. (4732)36-93-50

Куренкова Ольга Валерьевна - аспирантка кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета

Slavinskaya Galina V. - doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering e-mail: slavgv@rambler.ru

Kurenkova Olga V. - post graduate of the chair of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering