



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].

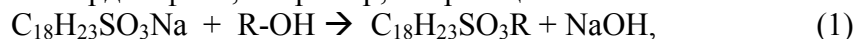
Сорбция органических веществ на ионитах может протекать по разным механизмам: путем ионного обмена, за счет хемосорбции (химической реакции), а также физической адсорбции вследствие возникновения дисперсионных или других взаимодействий между инертной матрицей и сорбтивом [4]. В зависимости от того, какой 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  $\text{Na}^+$  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.

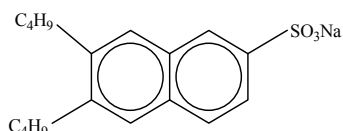
Если некаль сорбируется за счет дисперсионных взаимодействий молекул  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{SO}_3\text{Na}$  с инертной матрицей анионита, то количество натрия в фильтрате должно уменьшиться, так как вся молекула вместе с ионом натрия закрепляется на внешней поверхности или в порах твердой 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  $\text{NaCl}$  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  $\text{NaCl}$ , 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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.

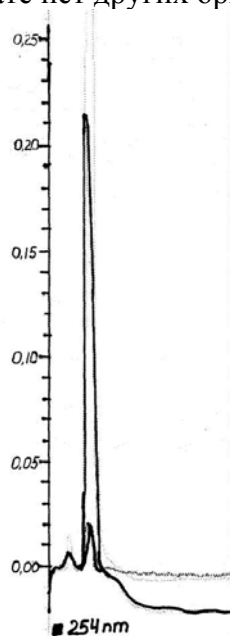


Рис. 1. Хроматограмма некаля

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 $\text{H}_2\text{O}$ /г ионита в $\text{OH}^-$ - форме
		по $\text{NaCl}$	по $\text{HCl}$		
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.

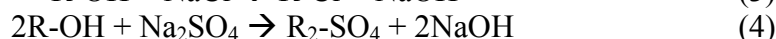
Однако среди испытанных нами образцов монофункциональных не оказалось, следовательно, поглощение может происходить за счет физической адсорбции на инертной матрице и по ионообменному механизму на ионогенных группах, но в случае с анионитами Wofatit AD-41 и Purolite A-100 - в небольших количествах, так 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  $\text{AgNO}_3$  должно уменьшить электропроводность системы. Это следует из сопоставления величин предельной ионной электропроводности сульфат-, хлорид- и нитрат-ионов при бесконечном разбавлении ( $\lambda_0$ ). Величина  $\lambda_0$  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  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  и  $\text{AgCl}$  из раствора выводятся более подвижные  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  - ионы и заменяются менее подвижными  $\text{NO}_3^-$  - 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.

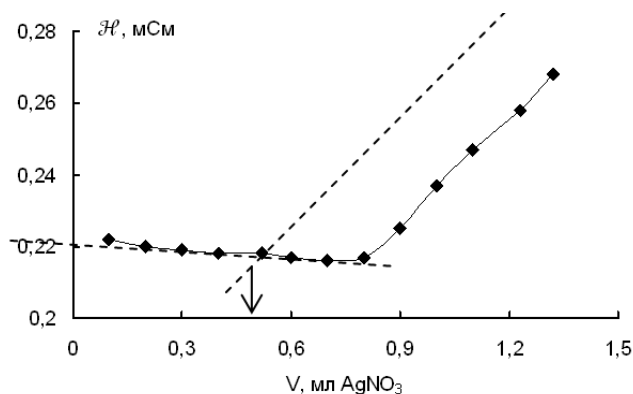


Рис. 2. Изменение электропроводности раствора хлорида натрия в процессе титрования хлорид-ионов раствором  $0,01 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ AgNO}_3$

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 ( $\text{AgNO}_3$ ) 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  $\text{H}_2\text{O}$ /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<sup>-1</sup> HCl.

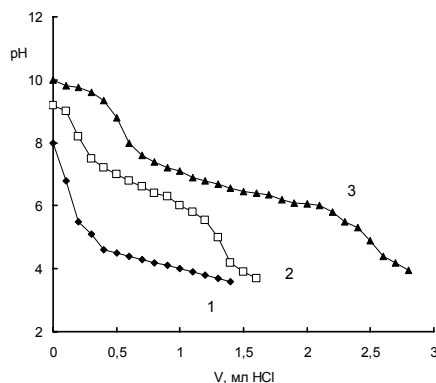


Рис. 3. Кривые титрования обессоленной воды (1) и равновесных растворов некаля после контакта с анионитами в OH-форме: Wofatit AD-41 (2) и АРА-2пТ (3)

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<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub>.

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<sup>-1</sup> представлена на рис. 4.

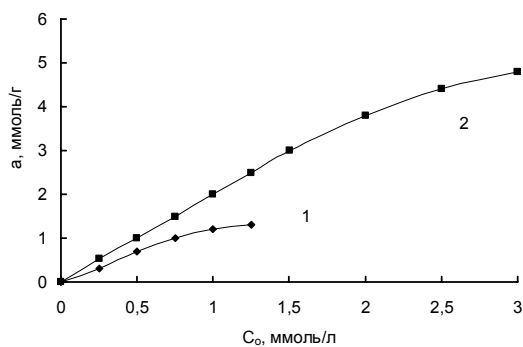


Рис. 4. Изотермы сорбции некаля анионитами в хлоридной форме: 1 - Wofatit AD-41; 2 - АРА-2пТ

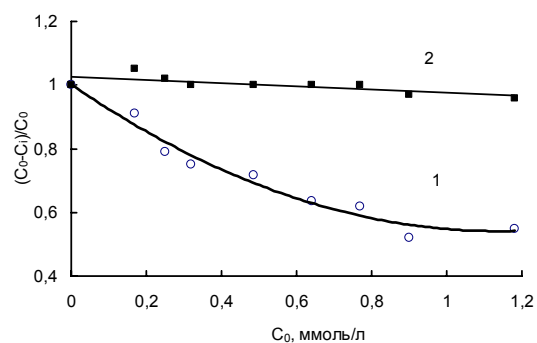


Рис. 5. Изменение концентрации некаля (1) и ионов натрия (2) в системе «Wofatit AD-41 С1- некаль»

Концентрация некаля в растворах в процессе сорбции уменьшалась в зависимости от исходной величины (C<sub>0</sub>) 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).

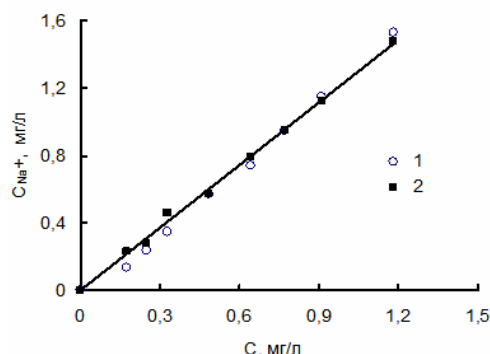


Рис. 6. Содержание ионов натрия в исходном (1) и равновесном (2) растворах до и после контакта анионита Wofatit AD-41 в хлоридной форме с растворами некаля разной концентрации

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.

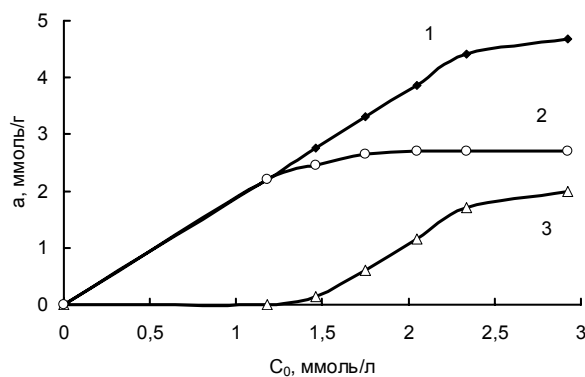


Рис. 7. Изотермы сорбции некаля анионитом АРА-2пТ в С1-форме:  
1 - суммарная сорбция; 2 - сорбция за счет ионного обмена;  
3 - необменное поглощение



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](mailto:slavgv@rambler.ru)

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