

УДК 677.494:661.183.1

Л. М. Солдаткина¹, Л. А. Синькова¹, Е. В. Сагайдак¹,
А. П. Поликарпов², А. А. Шункевич²

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
химический факультет, кафедра физической и коллоидной химии
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина,

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
лаборатория синтеза и исследования свойств ионообменных волокон
ул. Сурганова, 13, Минск, 220072, Беларусь
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

СОРБЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ АНИОННЫХ И КАТИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛИАМФОЛИТА ФИБАН АК-22В

Изучена возможность применения волокнистого полиамфолита ФИБАН АК-22В в качестве сорбента для выделения анионных (кислотный красный, прямой бордо) и катионных (метиленовый голубой, кристаллический фиолетовый) красителей из их водных растворов. Определены оптимальные значения рН раствора и расход полиамфолита. Показано, что с помощью полиамфолита ФИБАН АК-22В можно выделить (до 90—98 %) кислотный красный, метиленовый голубой, кристаллический фиолетовый и (до 56 %) прямой бордо.

Ключевые слова: сорбция, волокнистый полиамфолит, красители.

В последнее время значительное внимание уделяется применению волокнистых ионитов в качестве сорбентов при очистке сточных вод, поскольку они обладают высокими сорбционными и кинетическими свойствами, имеют широкие возможности для инженерного оформления процесса очистки по сравнению с гранульными ионитами [1].

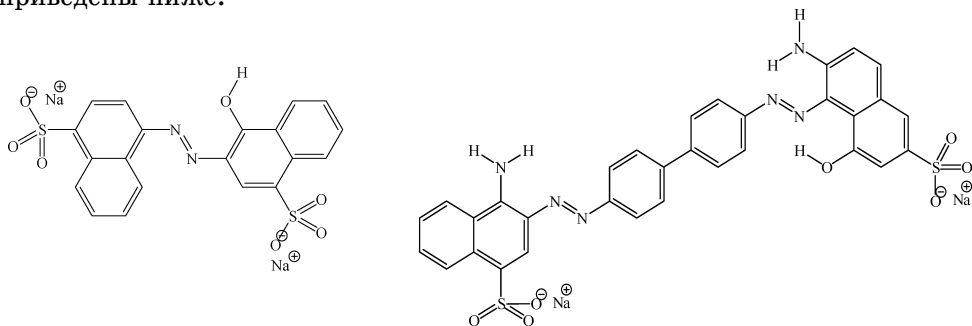
Установлено [1—4], что волокнистые катиониты и аниониты эффективны как сорбенты при выделении из водных растворов ионов тяжелых металлов, ПАВ и красителей. Сведения о применении волокнистых полиамфолитов, содержащих в своем составе одновременно основные и кислотные группы, в практике водоочистки малочисленны [5, 6].

Цель данной работы – исследовать возможность применения волокнистого полиамфолита ФИБАН АК-22В для сорбционного выделения катионных и анионных красителей из их водных растворов.

Материалы и методы исследования

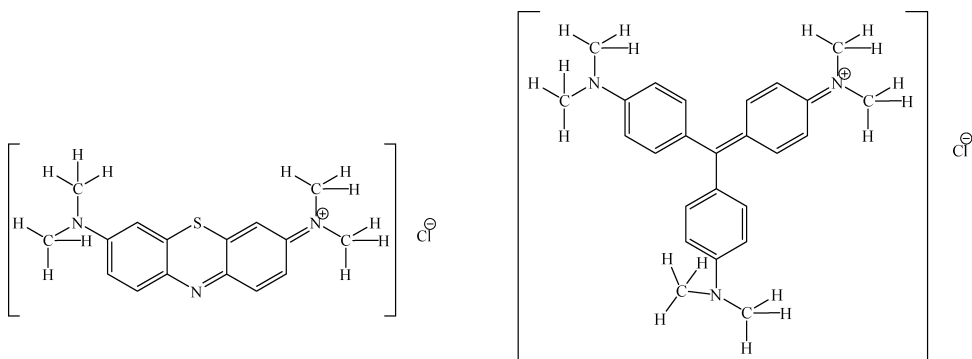
В качестве волокнистого полиамфолита выбран ФИБАН АК-22В, содержащий в своем составе слабокислотные и слабоосновные функциональные группы. Полиамфолит разработан и производится в Институте физико-органической химии НАН Беларуси. Данные о его физико-химических свойствах приведены в таблице.

Структурные формулы красителей, использовавшихся в данной работе, приведены ниже.



Кислотный красный (КК)

Прямой бордо (ПБ)



Метиленовый голубой (МГ)

Кристаллический фиолетовый (КФ)

Таблица.

Физико-химические свойства волокнистого полиамфолита ФИБАН АК-22В

Полимерная основа (волокно-матрица)	Полиакрилонитрильное волокно
Строение функциональных групп	$\begin{matrix} -\text{COOH} & \text{pK}_a=4,8-5,2 \\ =\text{NH} & \\ -\text{NH}_2 & \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} -\text{COOH} \\ =\text{NH} \\ -\text{NH}_2 \end{matrix}} \right\} \text{pK}_b=9,8-10,7$
СОЕ, мг-экв/г	1,6 (по $-\text{COOH}$) 2,0 (по $=\text{NH}$ и $-\text{NH}_2$)
Рабочий интервал pH	1—12
Рабочий интервал температур, °C	0—80
Стойкость к агрессивным средам	Устойчив к органическим растворителям, растворам HCl , H_2SO_4 , Na_2CO_3
Набухание в водных растворах, г H_2O /г ионита	0,4-0,7 (набухание мало зависит от pH раствора)
Аэродинамическое сопротивление, Па	20 (при толщине слоя 10 мм)

Для приготовления водных растворов применяли красители квалификации ч.д.а. без дополнительной очистки. Исследовали водные растворы красителей с концентрацией $1,4 \cdot 10^{-4}$ М при температуре 298 К.

Изучение процесса сорбции красителей на полиамфолите проводили в статических условиях. В стеклянные колбы емкостью 250 см³ наливали 100 см³ раствора красителя, добавляли полиамфолит. Колбы закрывали притертыми пробками и, периодически перемешивая, оставляли на 100 мин для установления в системе сорбционного равновесия. Исходную и равновесную концентрации красителей определяли спектрофотометрически.

Степень сорбционного выделения красителя рассчитывали по уравнению

$$\alpha = \frac{C_0 - C_p}{C_0} 100\%,$$

где C_0 – начальная концентрация красителя до сорбции; C_p – равновесная концентрация красителя после сорбции.

Значения рН исследуемых растворов красителей измеряли с помощью универсального иономера ЭВ-74 со стеклянным электродом. Для корректирования значения рН растворов использовали 1 М растворы соляной кислоты или гидроксида натрия.

Результаты и обсуждение

Для характеристики сорбционных свойств полиамфолитов принципиально важно определить оптимальные значения рН, при которых наиболее эффективна очистка воды. При этом необходимо учитывать, что при сорбционном выделении с помощью волокнистых ионитов таких сложных органических молекул, как красители, возможно образование прочных ионных связей, а также дисперсионных и водородных связей.

Проведенные исследования показали (рис. 1), что при расходе полиамфолита ФИБАН АК-22В 0,2 г на 100 см³ водного раствора красителя максимально извлекаются кислотный красный при рН=2 на 58 %, прямой бордо при рН=2 на 32 %, метиленовый голубой при рН=4–11 на 75–87 %, а кристаллический фиолетовый при рН=3–5 на 70–77 %.

Полученные результаты позволяют предположить, что сульфогруппы анионных красителей при рН=2 взаимодействуют с протонированными первичными и вторичными аминогруппами полиамфолита с образованием ионных связей. Однако, это взаимодействие, возможно, приводит к образованию на поверхности полиамфолита труднорастворимых соединений, препятствующих последующему выделению из раствора анионов красителей. Сорбция прямого бордо на полиамфолите при рН>5 снижается практически до нуля, а для кислотного красного не превышает 5 %. Такое влияние рН среды на выделение анионных красителей, по-видимому, связано с уменьшением протонированных аминогрупп полиамфолита при увеличении значения рН раствора.

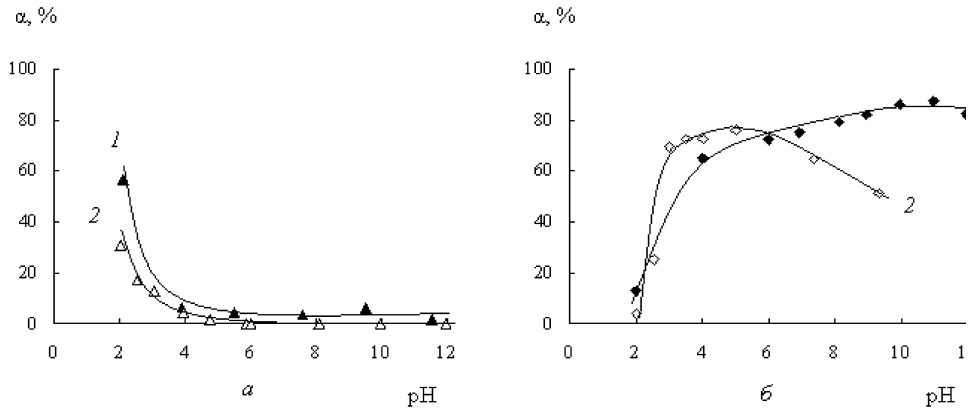


Рис.1. Влияние значения pH раствора на степень сорбционного выделения (α) красителей волокнистым полиамфолитом ФИБАН АК-22В:
 а – анионных (КК (1), ПБ (2)), б – катионных (МГ(1), КФ (2))

Снижение степени выделения кристаллического фиолетового при $\text{pH} > 5$ может быть обусловлено уменьшением количества однозарядных катионов красителя и образованием при $\text{pH} > 9$ недиссоциированной формы красителя [7, 8]. Увеличение степени выделения метиленового голубого при $\text{pH} > 4$ связано с тем, что этот краситель, образующий однозарядные катионы, устойчив в интервале $\text{pH} = 2 - 14$ [8] и взаимодействует с диссоциированными карбоксильными группами полиамфолита.

В последующих опытах при выяснении оптимального расхода полиамфолита значение pH растворов анионных красителей было равно 2, а катионных – 5.

Установлено, что с увеличением расхода полиамфолита степень сорбционного выделения анионных красителей проходит через максимум (рис. 2а), соответствующий расходу полиамфолита 0,5 г на 100 см³ раствора. При этом степень выделения кислотного красного достигает 98 %, а прямого бордо всего лишь 56 %.

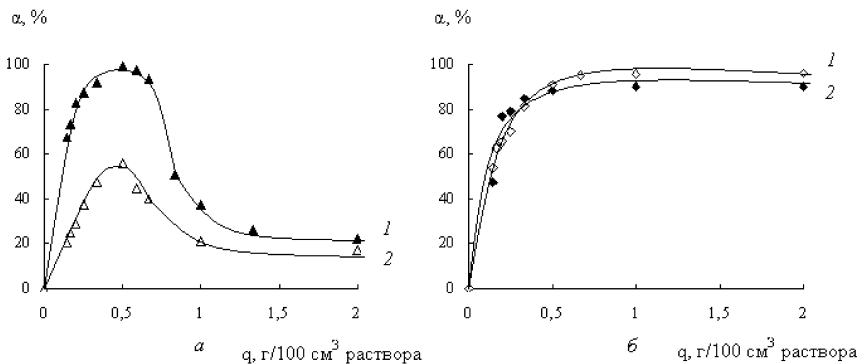


Рис. 2. Влияние дозы (q) адсорбента на степень сорбционного выделения (α) красителей волокнистым полиамфолитом ФИБАН АК-22В:
 а – анионных (КК (1), ПБ (2)), б – катионных (МГ(1), КФ (2))

Невысокая степень выделения прямого бордо, по-видимому, связана с ассоциатообразованием [9] красителя в поверхностном слое полиамфолита, препятствующем последующей сорбции ионов красителя.

Степень сорбционного выделения катионных красителей достигает максимального значения 90—95 % при расходе полиамфолита 0,5—0,7 г на 100 см³ раствора (рис. 26). Последующее увеличение расхода полиамфолита не приводит к увеличению степени выделения катионных красителей.

Различный вид кривых зависимости степени сорбционного выделения анионных и катионных красителей от дозы полиамфолита, по-видимому, обусловлен, с одной стороны, разной природой извлекаемых красителей, а с другой стороны, формой нахождения функциональных групп волокнистого полиамфолита при разных значениях pH раствора.

Вывод

Волокнистый полиамфолит ФИБАН АК-22В является эффективным сорбентом для выделения слабо ассоциированных красителей (кислотных и катионных) и неэффективен для сильно ассоциированных (прямых) красителей.

Литература

1. *Зверев М. П.* Хемосорбционные волокна. – М.: Химия, 1981. – 192 с.
2. *Комплексообразующие свойства катионообменников с привитыми карбоксильными группами / А. В. Иванов, Н. Ю. Смирнова, М. С. Вакштейн, И. А. Чернышев // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. – 2007. – Т. 48, № 3. – С. 171—177.*
3. *Сорбционная активность различных хемосорбционных волокон по отношению к органическим красителям / Т. В. Дружинина, Н. Н. Фурман, Л. А. Назарьина и др. // Химические волокна. – 2003. – № 6. – С. 27—32.*
4. *Огородников В. А., Солдатов В. С., Шункевич А. А.* Сорбция цинка из водных растворов волокнистыми карбоксильными ионитами ФИБАН // *Химия и технология воды. – 2006. – Т. 28, № 6. – С. 543—557.*
5. *Пат. 2086018* России G 21 F 9/12. Сорбирующая композиция для очистки воды хранилищ отработанного ядерного топлива / А. П. Еперин, С. М. Ковалев, Н. И. Ампелогова и др. – № 95112128/25. Заявл. 12.07.1995. Оpubл. 27.07.1997.
6. *Аширов А. В.* Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. – Ленинград: Химия, 1983. – 295 с.
7. *Индикаторы /* Под ред. Э Бишопа. – 1976. – М.: Мир. – Т. 1. – 496 с.
8. *Пилипенко А. Т., Куличенко С. А., Доленко С. А.* Спектрофото-метрическое определение гидрофобных анионных ПАВ с основными красителями в водных растворах // *Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 7. – С. 623—627.*
9. *Исследование ассоциации прямых красителей в разбавленных растворах электролитов / А. М. Когановский, Ф. Г. Лупашку, Н. А. Клименко, В. М. Ропот // Коллоидн. ж. – 1979. – Т. 41, № 1. – С. 134—137.*

Л. М. Солдаткіна¹, Л. О. Синькова¹, Є. В. Сагайдак¹, О. П. Полікарпов²,
О. А. Шункевич²

¹Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
хімічний факультет, кафедра фізичної та колоїдної хімії
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,

²Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі
лабораторія синтезу і дослідження властивостей іонообмінних волокон,
вул. Сурганова, 13, Мінськ, 220072, Білорусь

СОРБЦІЙНЕ ВИЛУЧЕННЯ АНІОННИХ І КАТІОННИХ БАРВНИКІВ ЗА ДОПОМОГОЮ ВОЛОКНИСТОГО ПОЛІАМФОЛІТУ ФІБАН АК-22В

Резюме

Вивчена можливість застосування волокнистого поліамфоліту ФІБАН АК-22В як сорбенту для вилучення аніонних (кислотний червоний, прямий бордо) і катіонних (метиленовий блакитний, кристалічний фіолетовий) барвників із їх водних розчинів. Визначені оптимальні значення рН розчину і витрати поліамфоліту. Показано, що за допомогою поліамфоліту ФІБАН АК-22В можна вилучити (до 90—98 %) кислотний червоний, метиленовий блакитний, кристалічний фіолетовий і (до 56 %) прямий бордо.

Ключові слова: сорбція, волокнистий поліамфоліт, барвники.

L. M. Soldatkina¹, L. A. Sinkova¹, Ye. V. Sagaidak¹, A. P. Polikarpov²,
A. A. Shunkevich²

¹I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Physical and Colloid Chemistry
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Surganov St., 13, Minsk, 220072, Belarus

SORPTION REMOVAL OF ANIONIC AND CATIONIC DYES WITH THE FIBROUS POLYAMPHOLYTE FIBAN AK-22B

Summary

The possibility of application of the fibrous polyampholyte FIBAN AK-22B as an adsorbent for the removal of anionic (Acid Red, Direct Claret) and cationic (Methylene Blue, Crystal Violet) dyes from aqueous solutions is researched. The optimum pH solution values and dosage of polyampholyte are defined. It is shown that Acid Red, Methylene Blue, Crystal Violet removal with the polyampholyte FIBAN AK-22B is possible to 90—98 %, and Direct Claret removal with the polyampholyte FIBAN AK-22B is possible to 56 %.

Key words: sorption, fibrous polyampholyte, dyes.