

ИОНЫ ВАНАДИЯ (IV) К ПОЛИАМФОЛИТАМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ИЗУЧЕНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ

Бердикулов Б.Ш.

Ташкентский государственный технический университет

Орзикулов Б. Т.

Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

АННОТАЦИЯ

В данной работе проанализированы кинетические параметры поглощения ионов ванадия(IV) из искусственно приготовленных растворов полиамфолита, полученного на основе полиакрилонитриленитронного волокна, в статических условиях и определены изменения термодинамических функций. В процессе поглощения ионов увеличение концентрации ионов металлов в исходном растворе и повышение температуры приводили к усилению процесса сорбции, что свидетельствует о том, что поглощение иона ванадия сорбентом происходит за счет химической адсорбции. .

При проведении исследований использовались современные экспериментальные методы исследования, такие как сорбция ионов полиамфолита ванадия в статических условиях, наблюдение, анализ и теоретические методы результатов, а также качественный и количественный анализ, ИК- и УФ-спектроскопия. и рентгенофлуоресцентного анализа, это поясняется рекомендациями синтеза полиамфолитного материала для очистки сточных вод от ионов ванадия(IV).

Ключевые слова: полиакрилонитрил, полиамфолит, ион ванадия, адсорбция, десорбция, кинетика, термодинамические параметры.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время потребление ванадия в черной металлургии составляет около 85% производимой ванадиевой продукции в мире [1-5]. Ванадий присутствует более чем в 50 различных минералах и является 22-м по распространенности металлом в земной коре [6]. Ванадий используется в производстве сплавов, катализаторов, лекарств, окислительно-восстановительных батарей и керамики. Это делает его важным металлом в современной химической промышленности. Ванадий является важной добавкой, используемой практически во всех сплавах черных и цветных металлов, благодаря его механическим свойствам, таким как высокая твердость, прочность на разрыв и ударопрочность.

В исследовательской работе использовался сорбент полиамфолит ППФ-1, в состав которого поэтапно синтезировали на основе полиакрилонитрильного волокна, содержащего аминогруппы, и в результате дальнейшей модификации добавляли фосфит [7].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Чтобы рекомендовать сорбент ППФ-1 для сорбции ионов ванадия, была изучена сорбция иона этого металла в статических условиях. Для этого использовали водный раствор соли VO_2SO_4 . Процесс сорбции также проводили в активированном состоянии полиамфолита ППФ-1 двумя разными NaOH (ППФ-1К) и HCl (ППФ-1А).

Процесс сорбции в статических условиях в качестве сорбированного иона использовали ион VO^{2+} . Навеску сорбента массой 0,2 г помещали в раствор VO_2SO_4 различной концентрации. Концентрацию ионов VO^{2+} до и после сорбции определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр UV-VIS UV-5100). Концентрацию ионов ванадия (IV) на длине волны 690 нм определяли по калибровочному графику зависимости оптической плотности среды от концентрации ионов VO^{2+} . Сравнительная величина сорбции $\Delta X/m$ рассчитывали по следующей формуле:

$$\frac{\Delta X}{m} = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V}{M \cdot m},$$

ΔX – количество поглощенных ионов в молях.

m - масса сорбента, г.

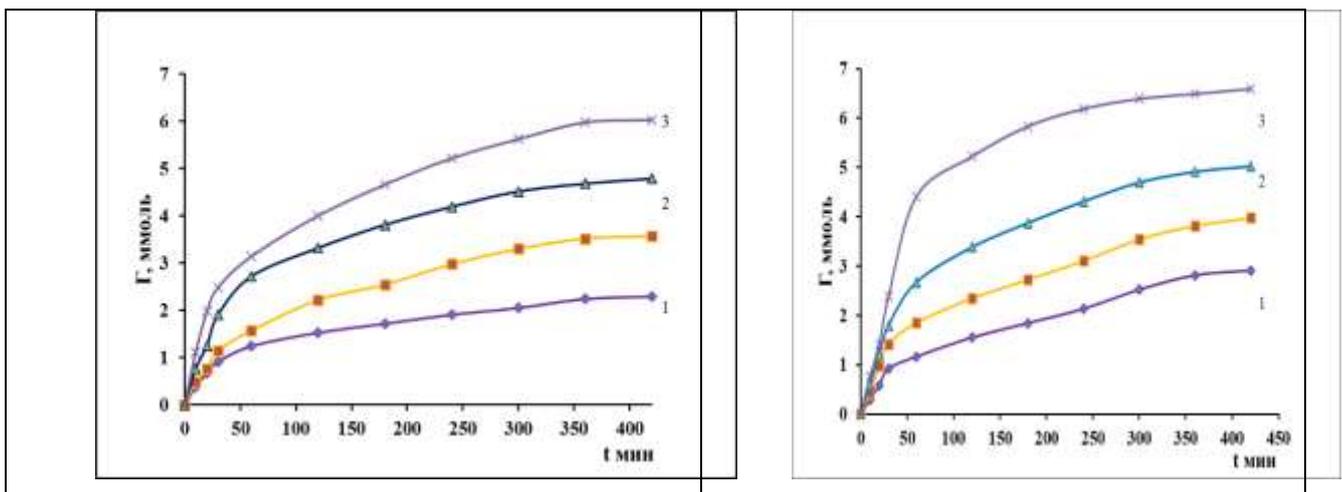
C_0 и C_τ - концентрация ионов в растворе до и после сорбции, г/л.

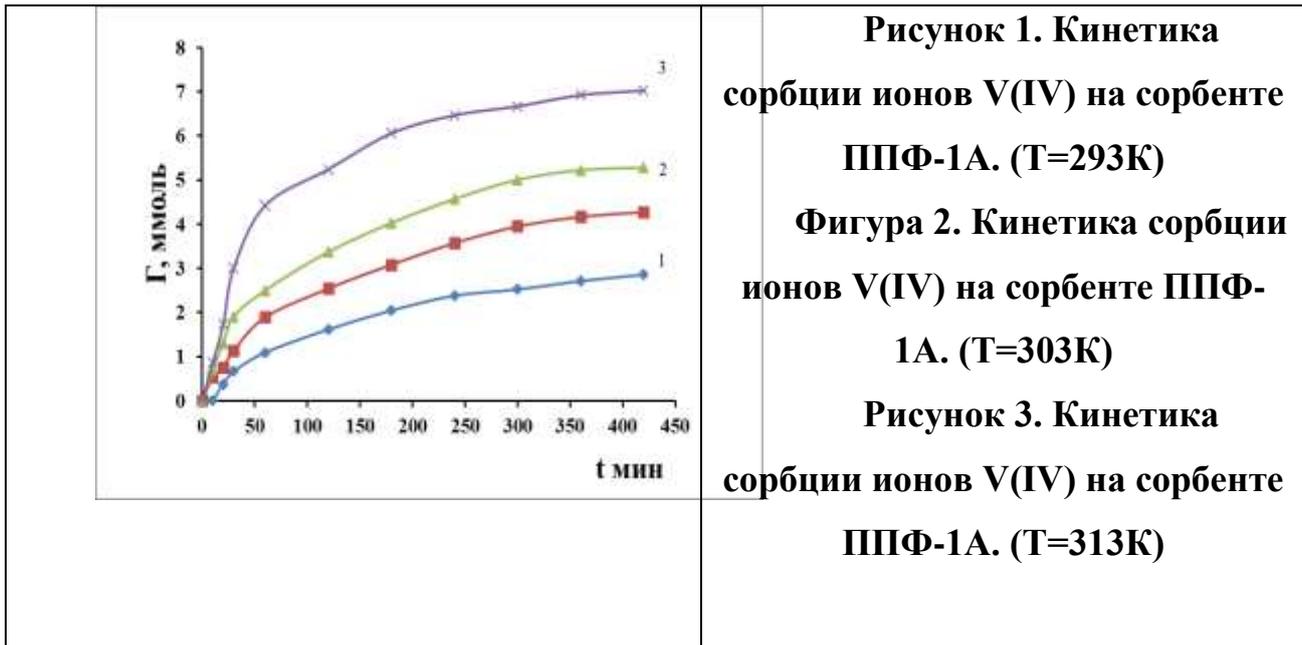
V - объем раствора, л.

M – молекулярная масса VO_2^+ , г/моль.

Сорбцию ионов VO_2^+ поликомплексом ППФ-1 определяли в статических условиях в зависимости от концентрации исходного раствора и количества сорбированных ионов VO_2^+ . Для этого навеску сорбента ППФ-1 массой 0,2 г помещали в раствор сульфата ванадила различной концентрации ((1) 0,01Sm, (2) 0,05Sm, (3) 0,07Sm, (4) 0,1Sm) и 420% количества сорбента ППФ-1. ионов VO_2^+ в растворе измеряли в течение минуты.

На рисунках 1, 2, 3 представлены кинетические кривые сорбции ионов VO_2^+ на сорбенте ППФ-1. Как видно из кривых, насыщение сорбента на начальных стадиях происходит быстро, затем процесс замедляется. Кинетику сорбции изучали при температурах 293, 303, 313К.





Как видно из рисунков выше, повышение температуры и концентрации приводит к усилению процесса сорбции, а значит, процесс является химическим.

На основании полученных результатов была построена изотерма сорбции. На следующем графике представлена изотерма сорбции ионов VO^{2+} поликомплексоном ППФ-1 при различных температурах. Как видно из графика, увеличение концентрации и температуры ионов VO^{2+} в исходном растворе увеличивает сорбцию ионов.

Изучена также изотерма сорбции ионов VO^{2+} на сорбенте ППФ-1А при различных температурах. Известно, что гетерогенные химические процессы присоединения и обмена с участием большого числа функциональных групп характеризуются уравнениями Ленгмюра, если рассматривать их на основе действующего массового закона. Для описания изотермы сорбции использовалось уравнение Ленгмюра в следующем виде.

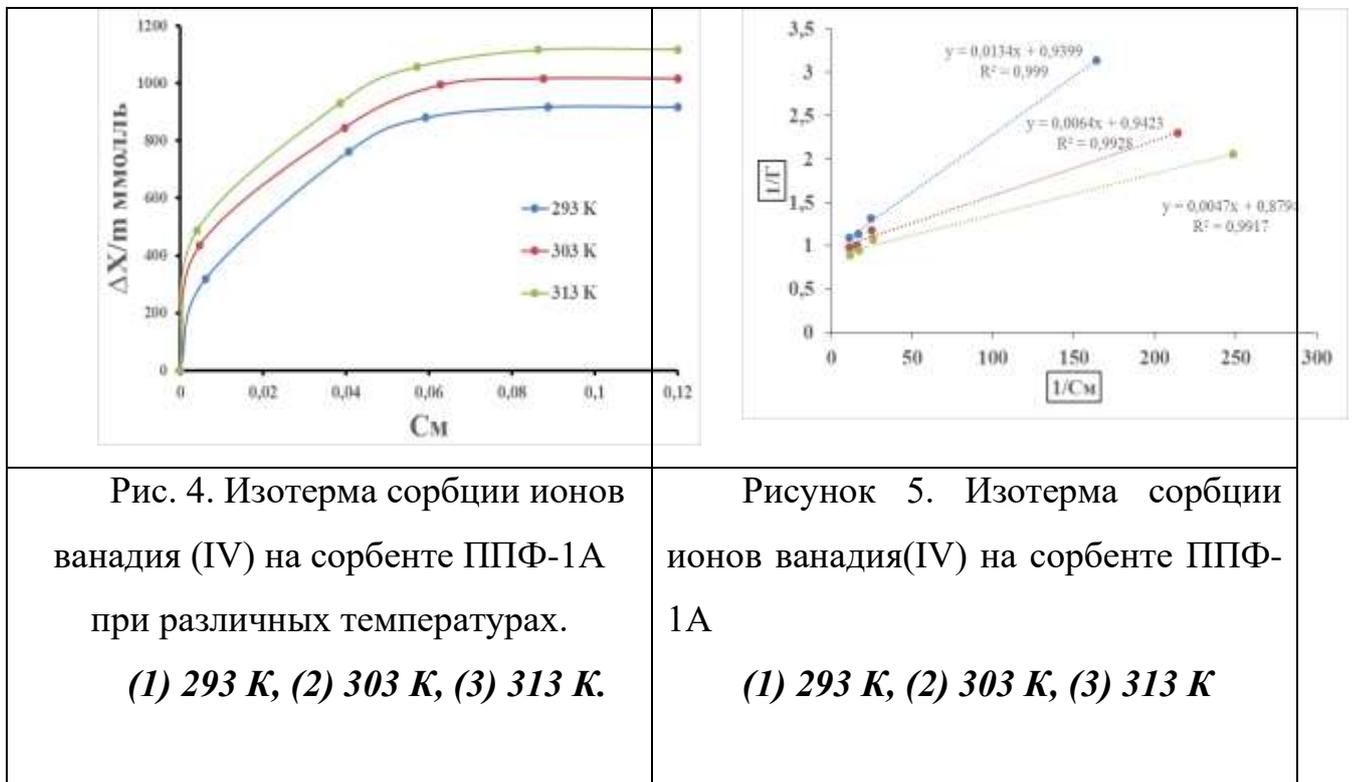
$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C}$$

Здесь K — константа равновесия адсорбции; Γ_{∞} — максимальная величина адсорбции при данной температуре. Обычно для нахождения значения K и звездных величин уравнение Ленгмюра приводят к следующему виду. $\Gamma_{\infty} \Gamma_{\infty}$

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{B}{\Gamma_{\infty}} \cdot \frac{1}{C}$$

Значение V находится из $V=1/K$. Построен график зависимости $1/G$ от $1/S$, значение V/G_{∞} получено из тангенса угла наклона прямой, а величина $1/G_{\infty}$ получена из сечения, пересекающего ординату ось.

Сделана попытка рассчитать константу связывания ионов VO^{2+} ($K_{\text{соед}}$) с сорбентом ППФ-1А при различных температурах в координатах уравнения Ленгмюра.



Из изотермы видно, что поглощение ионов VO^{2+} на сорбенте ППФ-1А при различных температурах подчиняется ленгмюровской мономолекулярной сорбции.

В работе ионы ванадия(IV) сжигались на сорбенте ППФ-1А с целью изучения термодинамических функций процесса абсорбции. На основании данных о процессе адсорбции ионов ванадия(IV) на сорбенте ППФ-1 рассчитано изменение термодинамических функций. Термодинамические

процессы определялись по зависимости константы равновесия от температуры: $DG = -RT \ln K$. Поскольку $DG = DN - TDS$ равен, находятся значения DN и DG . Для этого был построен график зависимости $R \ln K$ от $1/T$. Наклон прямой

и DN от тангенса угла, и $DS \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$ рассчитано по уравнению

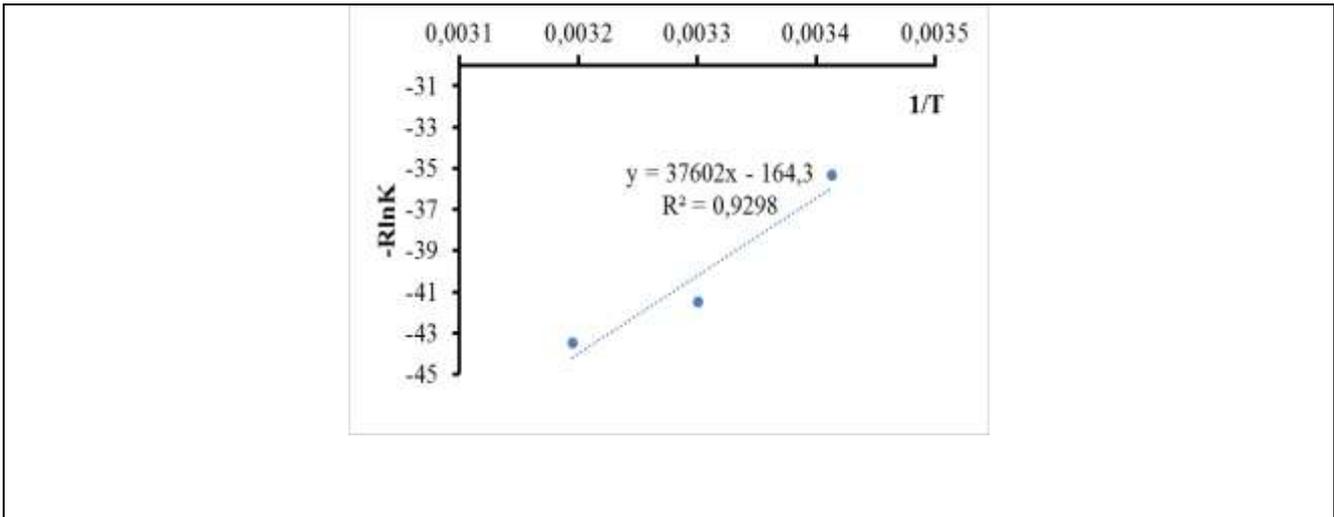


Рисунок 6: Зависимость $R \ln K$ от $1/T$

Полученные результаты представлены в таблице ниже. Из таблицы видно, что константа равновесия процесса адсорбции больше единицы, что свидетельствует о селективности поглощения ионов ванадия(IV) сорбентом ППФ-1.

Таблица 1.

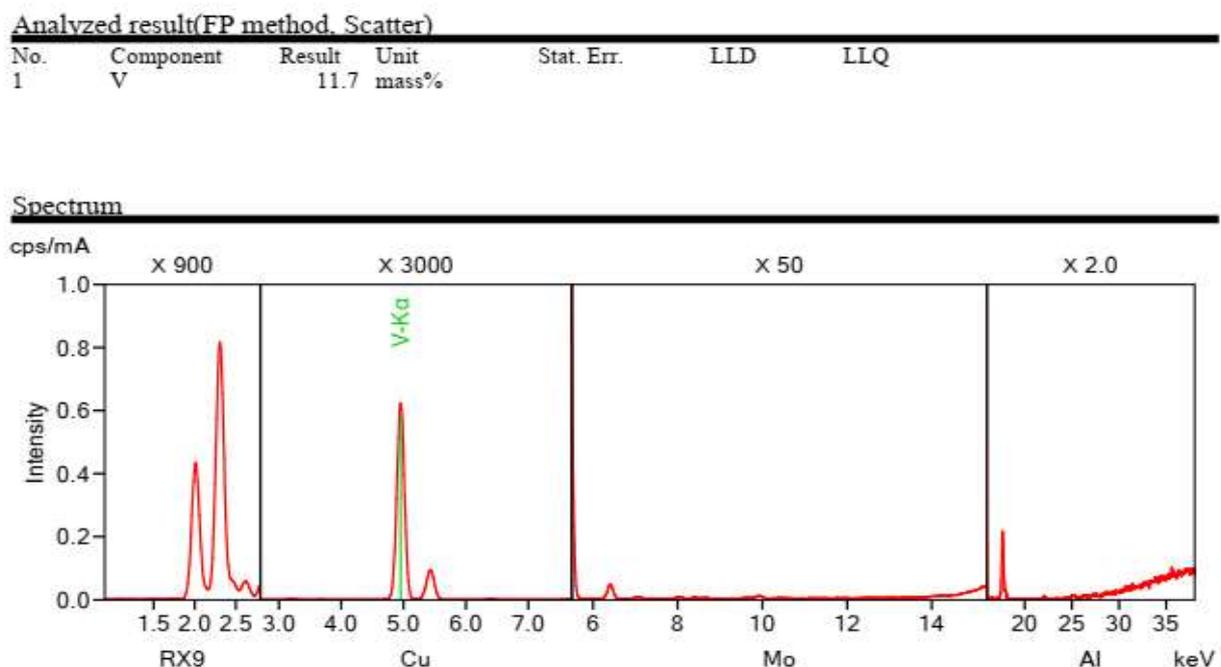
Изменение термодинамических функций при сорбции ионов VO^{2+} на сорбенте ППФ-1.

	Γ_{∞} ммоль/г	К	$-\Delta G$ Ж/моль	ΔH Ж/моль	$-\Delta S$ Ж/моль
293	1,0	T, К	10537,9	37602	164,3
303	1,1	142,0	12180,9		
313	1,2	177,3	13823,9		

Как видно из таблицы, процесс обмена ионов ванадия(IV) на ионы натрия происходит сам по себе, с уменьшением свободной энергии и энтропии системы и увеличением энтальпии.

В нашей работе также был изучен рентгенофлуоресцентный анализ сорбции ионов ванадия на сорбенте ППФ-1. С целью проверки процесса сорбции иона ванадия(IV) полиамфолитом, полученным на основе полиакрилонитрила, был проведен рентгенофлуоресцентный анализ (Rigaku NEX CG EDXRF анализатор с поляризацией в комплекте - 9022 19 000 0). Полученные результаты представлены на рисунке 7 ниже.

Рисунок 7.
Рентгенофлуоресцентный



**анализ сорбции ионов ванадия(IV) в кислой среде на полиамфолите на
основе ПАН**

Из полученных результатов видно, что важным фактором в процессе обмена иона ванадия (IV) на полиамфолит, полученный на основе ПАН, является окружающая среда. Процент поглощенного иона ванадия (IV) в кислой среде составил 11,7%. Это связано с тем, что в кислой среде ион ванадия(IV) поглощается, образуя координационную связь с функциональной группой –NH, которая несколько активна по сравнению с группой –PO₃H

ВЫВОДЫ

В результате изучения кинетических аспектов и термодинамических функций поглощения ионов ванадия(IV) полиамфолитом, полученным на основе полиакрилонитрила, можно сделать следующие выводы:

- увеличение концентрации ионов ванадия в исходном растворе приводит к увеличению поглощения в процессе сорбции;

- поглощение иона ванадия сорбентом ускоряется с повышением температуры, что указывает на то, что процесс сорбции является химическим процессом;

- значение равновесной константы адсорбции больше единицы, что свидетельствует о селективном захвате сорбентом ППФ-1 иона ванадия(IV);

- процесс поглощения ионов ванадия(IV) сорбентом ППФ-1 сопровождается уменьшением свободной энергии, увеличением энтальпии и энтропии;

- развитый ППФ-1 Сорбенты могут быть рекомендованы для извлечения ионов ванадия из технологических растворов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skyllas-Kazacos M. et al. Vanadium electrolyte studies for the vanadium redox battery—a review // *ChemSusChem*. – 2016. – Т. 9. – №. 13. – С. 1521-1543.

2. Zheng Q. et al. Optimal location of vanadium in muscovite and its geometrical and electronic properties by DFT calculation // *Minerals*. – 2017. – Т. 7. – №. 3. – С. 32.

3. Kear G., Shah A. A., Walsh F. C. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects // *International journal of energy research*. – 2012. – Т. 36. – №. 11. – С. 1105-1120.

4. Yang X., Zhang Y., Bao S. Preparation of high purity V₂O₅ from a typical low-grade refractory stone coal using a pyro-hydrometallurgical process //Minerals. – 2016. – Т. 6. – №. 3. – С. 69.
5. Zhang Y. M. et al. The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects // Hydrometallurgy. – 2011. – Т. 109. – №. 1-2. – С. 116-124.
6. Moskalyk R. R., Alfantazi A. M. Processing of vanadium: a review // Minerals engineering. – 2003. – Т. 16. – №. 9. – С. 793-805.
7. Д.А. Гафурова, М.Г. Мухамедиев. [Синтез и физико-химические свойства новых полимерных комплексонов на основе волокна нитрон](#)//Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение -2013 №.19.-С.318-320.