

Ф.Д. Алсевайлем¹, С.А. Аль-Джлиль²

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ И ИХ СМЕСИ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СВИНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

¹Нефтехимический научно-исследовательский институт,
Центр науки и технологии им. короля Абдулазиза,
г. Эр-Рияд, Саудовская Аравия;

²Национальный центр изучения воды, Центр науки и технологии
им. короля Абдулазиза, г. Эр-Рияд, Саудовская Аравия
fsewailm@kacst.edu.sa

Исследованы основные товарные синтетические полимеры (полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полиэтилен (ПЭ) и полистирол (ПС)) и их смеси, предназначенные для адсорбирования ионов свинца из сточных вод. Смеси готовили путем экструзии из расплава при концентрации ПС от 5 до 20 мас. доля, %. Установлено время достижения равновесия при адсорбции ионов свинца на поверхности полимера. Полученные данные свидетельствуют, что указанные полимеры были более эффективными по сравнению с другими, которые исследовали для оценки их адсорбционной способности в отношении ионов свинца. Результаты равновесной изотермической адсорбции ионов свинца на смешанной системе ПЭТФ/ПС указывают, что при увеличении процентного содержания ПС в смеси достигается значительное увеличение количества адсорбированного свинца на единицу массы полимерного адсорбента. Это коррелирует с типом и размерами интерфейсной морфологии смесей.

Ключевые слова: изотерма, модели Ленгмюра и Фрейндлиха, полимерные смеси, равновесие, свинец, сточные воды.

Введение. Тяжелые металлы (ТМ) (свинец, кадмий, мышьяк и др.) могут вызывать опасные для жизни последствия при их проникновении в пищевую и питьевую цепи человека в количествах, превышающих допустимые нормы. Поэтому необходимо удалять ионы ТМ из сточных вод до их сброса в окружающую среду. Удаление ТМ из водных растворов может быть достигнуто такими физико-химическими методами, как ионный обмен, экстракция, флотация, коагуляция, электролитическое осаждение и отложение. Однако большинство этих методов являются достаточно дорогостоящими.

© Ф.Д. Алсевайлем, С.А. Аль-Джлиль, 2016

Тяжелые металлы могут быть удалены из водных растворов путем адсорбции на синтетических материалах (полимерные смолы и активный уголь) либо природных материалах (биомасса и глина). Полимерные адсорбенты пригодны для адсорбции ТМ благодаря простоте их регенерации и присущим им хорошим механическим свойствам (прочности) по сравнению с другими традиционными адсорбентами [1 – 2]. Кроме того, они являются эффективными адсорбентами для удаления из сточных вод фенолов [3 – 5].

Из полимерных материалов, используемых для удаления свинца, большинство представлено природными соединениями, например полисахаридами и др. [6 – 12]. Природные адсорбирующие материалы, такие, как трава и дерево, могут быть легко иммобилизованы на некоторых полимерных материалах, в частности на полисульфоне и поликарбонате [13]. Полимерные мембраны (полипропиленовые (ПП) полые (пористые) волокна, покрытые поливинилалкоголем (ПВА)) были успешно предложены для удаления ТМ, например кадмия, с помощью традиционных адсорбентов в виде микрошариков, благодаря их несжимаемости и очень малой внутренней диффузии [14].

Авторы работ [15 – 17] разработали с помощью радикальной суспензионной полимеризации эффективный полимерный адсорбент для адсорбции кадмия и свинца, содержащий металлические комплексообразующие лиганды: метакрилоил-амидо-цистеин (МАЦ), N-метакрилоил-(1)-глутаминовая кислота (МАГК) и 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМК). Ионы тяжелых металлов могут быть селективно удалены путем использования других перспективных полимерных материалов, таких, как импрегнированные полимерные адсорбенты [18 – 19], а именно силикагелевый адсорбент, покрытый полианилином [20], и сорбент на основе фосфата циркония на полимерном катионообменнике [21].

Для разработки эффективных полимерных адсорбентов с целью удаления ТМ необходимы типичные процедуры приготовления и дополнительные материалы, которые не являются экономически обоснованными. Существующие синтетические полимеры – полиолефины, полиэфиры и полистирол недостаточно адсорбируют ТМ.

Была исследована адсорбционная активность несмешивающихся полимерных смесей как экономически эффективных адсорбентов,

которые могут служить разумной заменой дорогостоящих адсорбентов, таких, как, например, активный уголь и полимерные смолы. Подход, использованный в этой работе, может быть полезен для окружающей среды, поскольку основным источником термопластичных отходов являются как раз изучаемые нами полимеры.

2. Методика эксперимента

2.1. Материалы. В работе были использованы следующие материалы: полиэтилентерефталат (ПЭТФ) (BC111) класса выдувного формования с внутренней вязкостью, составляющей 0,76 дл/г; полистирол (ПС) (PS125) с индексом текучести расплава 7,0 г/10 мин; полиэтилен высокой плотности (ПЭВП); полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) и ударопрочный полистирол (PS 325). Растворы свинца готовили из нитрата свинца.

2.2. Приготовление смесей. Полимеры ПЭТФ и ПС высушивали в вакуумной печи при 90°C. Смеси ПС/ПЭТФ с содержанием ПС в диапазоне от 5 до 20 мас. доля, % смешивали в барабане и подавали на червячный пресс, работающий со скоростью 30 об/мин. Температуру во всех четырех зонах этого пресса устанавливали на уровне 260°C (за исключением 100% полистирола, в этом случае температура не превышала 200°C). Экструдат гранулировали и хранили в пакетах с застежкой-молнией, которые помещали в десикаторы (сушилки) для предотвращения влагопоглощения.

2.3. Равновесные эксперименты. Исходные растворы свинца с концентрацией 1000 ppm разводили до требуемых концентраций (50 – 800 ppm) и затем использовали при проведении равновесных экспериментов. После этого начальную и конечную концентрации образцов ионов свинца разбавляли и анализировали с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS).

Гранулы чистых полимеров и смесей ПС/ПЭТФ, полученные при экструзии, имели круглую форму диаметром 3 мм; для облегчения процесса адсорбции эти гранулы измельчались с помощью дробилки пластмассы типа IKA MF 10 при использовании сита (0,5 мм).

Изотермы равновесия определяли путем помещения полимера, имеющего постоянную массу (1 г), совместно с 50 см³ раствора ионов свинца в стеклянные бутылочки, которые устанавливали в постоянно перемешивающий встряхиватель. При каждом изотермическом рабо-

чем цикле температура составляла 20°C. Концентрация раствора соли свинца изменялась в диапазоне от 50 до 1500 ppm.

Для всех полимеров, изученных в данной работе, равновесие при адсорбции, т.е. $d(C_t/C_0)/dt = 0$, достигалось за очень короткое время. Чтобы гарантировать достижение равновесного состояния, эксперименты продолжали в течение примерно трех часов. На рис. 1 показано достижение времени равновесия для одного из материалов, использованных в этом исследовании. Затем образцы пропускали через фильтровальную бумагу и разбавляли.

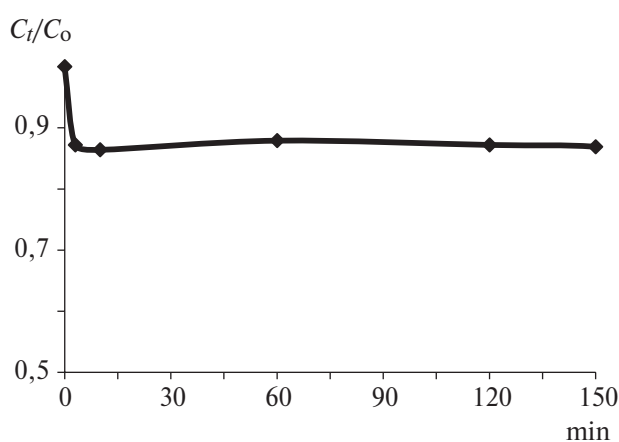


Рис. 1. Время установления равновесия при адсорбции ионов свинца на ПЭТФ.

Измерения поглощающей способности проводили с использованием метода ICP-MS. Концентрацию адсорбированного материала рассчитывали на основе уравнения массового баланса для адсорбера периодического действия:

$$q_e = V(C_0 - C_e)/M, \quad (1)$$

где M – масса адсорбента, г; V – объем раствора, дм^3 ; q_e – концентрация адсорбированных ионов свинца, мг/г ; C_0 – начальная концентрация ионов свинца, мг/дм^3 ; C_e – концентрация ионов свинца в объеме раствора при равновесии, мг/дм^3 .

2.4. Анализ морфологии смесей. Приготовленные смеси в форме экструдатов были криофрактографированы при использовании жидкого азота. Трещиноватые поверхности смесей наглядно представлены с помощью сканирующего электронного микроскопа СЭМ (FEI, модель NNL 200).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены кривые изотерм равновесной адсорбции для чистых полимеров (BC 111, HDPE, LDPE, PS 125 и PS 325). Максимальная адсорбционная способность в отношении ионов свинца была зафиксирована для PS 125 и PS 325. Полимер PS 325 представляет собой чистый полистирол, уплотненный с помощью дивинилового каучука. Химия поверхности полимера играет важную роль в поглощающей способности такого полимера. Присутствие функциональных групп, таких, как карбонил и гидроксил, на поверхности полимера могут повысить адсорбцию до более высокого уровня [22].

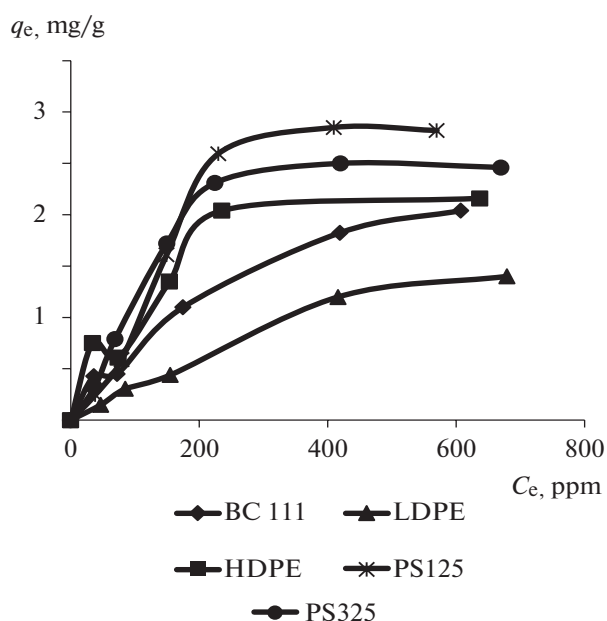


Рис. 2. Изотерма равновесной адсорбции ионов свинца на чистых полимерах.

Следует отметить, что относительно высокая адсорбционная способность указанных полистиролов не может быть объяснена химией их поверхности, поскольку такие функциональные группы, как карбонил и карбоксил, не присутствуют на поверхности этого полимера. По нашему мнению, природа поверхности полимера, т.е. его морфология, может облегчить физическую адсорбцию ионов тяжелых металлов в поверхности полимера. Ионы свинца могут адсорбироваться полимером за счет ван-дер-ваальсовой силы, поскольку адсорбция ионов свинца на полимере имеет тип ленгмюровского монослоя. В работе [23]

авторы объясняют адсорбцию, помимо капиллярной конденсации и заполнения микропор, также монослойной адсорбцией.

При описании экспериментальных данных, полученных для чистых полимеров, были использованы две изотермические модели.

Первая представляет собой модель Ленгмюра. Уравнение Ленгмюра предполагает, что адсорбция ионов свинца на полимере является монослойной и применяется для оценки максимальной адсорбционной способности полимера [24]. Изотермическое уравнение Ленгмюра может быть представлено в виде

$$q_e = K_L C_e / (1 + b C_e). \quad (2)$$

Эту модель можно записать в линейной форме следующим образом:

$$C_e/q_e = 1/K_L + (b/K) C_e. \quad (3)$$

Равновесные константы K_L и b рассчитывали, используя методику линейной регрессии и уравнение (3) (табл. 1). Как показано в данной таблице, значения скорректированного коэффициента детерминации (R^2) достаточно высокие, что свидетельствует об удовлетворительном описании экспериментальных данных с помощью модели Ленгмюра.

Вторая представляет собой модель Френдлиха. Уравнение Френдлиха описывает экспериментальные данные для неоднородной поверхности и его можно представить как

$$q_e = K_F C_e^{1/n}. \quad (4)$$

Математический вид модели Френдлиха в линейной форме запишем следующим образом:

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \log C_e. \quad (5)$$

Равновесные константы K_F и n рассчитывали с помощью методики линейной регрессии при использовании уравнения (5). Значения n превышают единицу, что может свидетельствовать об успешной адсорбции ионов свинца данным полимером [8]. Указанные константы представлены в табл. 2, в которой значения R^2 свидетельствуют, что модель Френдлиха хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Таблица 1. Константы Ленгмюра для адсорбции ионов свинца на чистых полимерах

Полимеры	K_L , дм ³ /г	b , дм ³ /мг	R^2
PET	0,011362	0,003839	0,961
HDPE	0,021998	0,008447	0,96
LDPE	0,005627	0,002618	0,939
PS 125	0,033589	0,010328	0,974
PS 325	0,016585	0,005415	0,882

Таблица 2. Константы Фрейндлиха для адсорбции ионов свинца на чистых полимерах

Полимеры	K_F , дм ³ /г	n (-)	R^2
PET	0,2661	1,664	0,961
HDPE	0,4385	2,31	0,837
LDPE	0,1943	1,573	0,984
PS 125	0,446	2,095	0,874
PS 325	0,2553	1,505	0,817

Изотерма равновесной адсорбции ионов свинца на системах, использующих смеси ПС/ПЭТФ, показана на рис. 3, из которого следует, что чистый ПС демонстрирует более эффективную адсорбционную способность по сравнению с ПЭТФ. В структурном отношении ПС является неполярным виниловым полимером, основная цепь которого состоит из одной повторяющейся фенильной группы (C_6H_5). С другой стороны, ПЭТФ представляет собой полярный полимер, состоящий из карбоксильной (COOH) и гидроксильной групп (OH). Присутствие функциональных групп в ПЭТФ и природа его полярности, видимо, не способствуют адсорбции свинца на поверхности ПЭТФ. При повышении концентрации ПС в смесях адсорбционная емкость, определяемая количеством адсорбированного свинца (мг/г полимера), также возрастает, и это не следует интерпретировать как результат повышения функциональных возможностей поверхности смеси, поскольку нельзя ожидать, что ПС улучшит функциональные возможности ПЭТФ в силу отсутствия активных функциональных групп в ПС. Как видно из рис. 3, при концентрации ПС > 10 мас. доля, % адсорбционная емкость

заметно увеличивается и имеет значения, которые намного выше таковых для чистых полимеров.

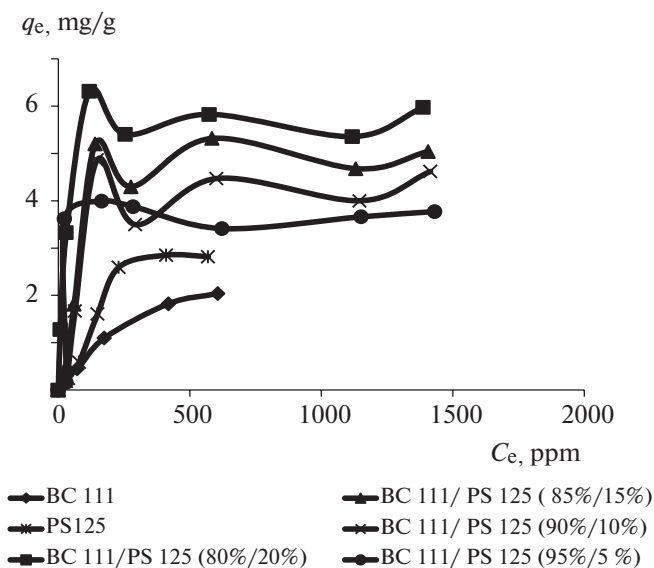


Рис. 3. Изотерма равновесной адсорбции ионов свинца на поверхности частиц полимерных смесей.

Данное исследование постулирует возрастание адсорбционной емкости тяжелых металлов на поверхностях частиц полимерных смесей в случае повышения содержания меньшей фазы, т.е. ПС, что обусловлено морфологией поверхности смеси (рис. 4, 5).

На указанных рисунках четко указано, что несмешиваемость такой системы (т.е. ПС/ПЭТФ) приводит к грубой морфологии с большими размерами диспергированной фазы и недостаточной адгезией между фазами. Это может вызывать развитие больших полостей и пористых участков на поверхностях частиц смеси. На рис. 5 показана морфология поверхности для смеси ПС/ПЭТФ (5/95 и 15/85 мас. доля, %), где четко видно развитие полостей. Кроме того, когда ПС диспергирован в ПЭТФ, он образует сферические частицы с диаметрами < 1 мк, и это может эффективно открывать поверхности ПС для ионов свинца, поскольку площадь поверхности будет сильно увеличиваться из-за сокращения размеров фазы.

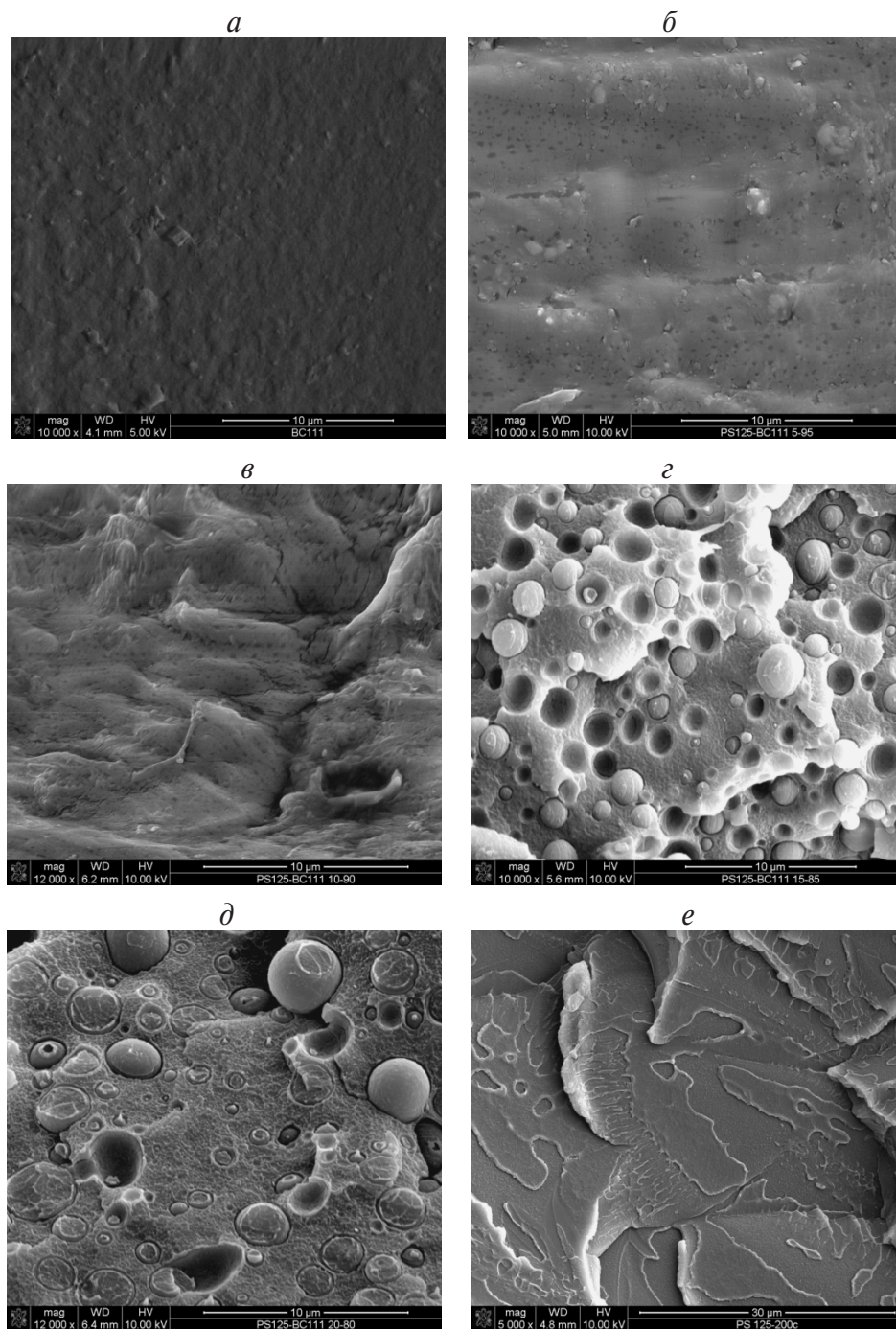


Рис. 4. Снимки, полученные с помощью электронного микроскопа для смесей ПС/ПЭТФ: а – 0/100, б – 5/95, в – 10/90, г – 15/85, д – 20/80, е – 100/0 мас. доля, %.

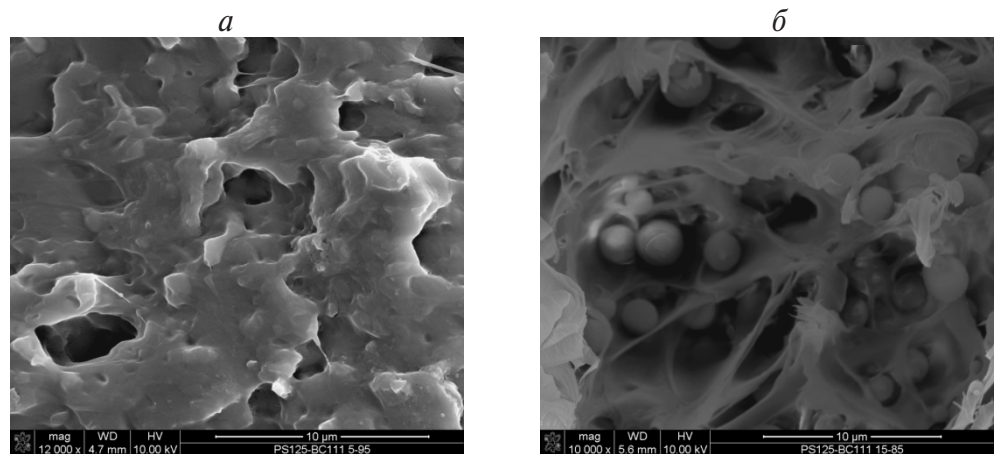


Рис. 5. Полости на поверхностях частиц полимерных смесей: а – 5, б – 15 мас. доля, %.

4. ВЫВОДЫ

Результаты изотермической адсорбции свидетельствуют, что чистые полистиролы являются более эффективными по сравнению с другими полимерами, использованными в этой работе. Однако синергический эффект наблюдался в том случае, когда смешанная система состояла из ПС и ПЭТФ и ее использовали как адсорбент ионов свинца в воде. Эта смешанная система проявила повышенную адсорбционную способность по сравнению с таковой для чистых полимеров. Повышение адсорбционной способности и количества адсорбированного свинца на 1 г полимеров для смесей может быть связано с их грубой морфологией, обусловленной несмешиваемостью ПС и ПЭТФ.

Авторы выражают благодарность Центру науки и технологии им. короля Абдулазиза за поддержку при проведении данного исследования.

Резюме. Досліджено основні товарні синтетичні полімери (поліетилентерефталат (ПЭТФ), поліетилен (ПЭ) і полістирол (ПС)) і їх суміші, призначені для адсорбції іонів свинцю із стічних вод. Суміші готували шляхом екструзії з розплаву при концентрації ПС від 5 до 20 мас. доля, %. Встановлений час досягнення рівноваги при адсорбції іонів свинцю на поверхні полімеру. Отримані результати показують, що використані можливі полімери були ефективнішими в порівнянні з іншими, які досліджували для оцінки їх адсорбційної

здатності відносно іонів свинцю. Результати рівноважної ізотермічної адсорбції іонів свинцю на змішаній системі ПЭТФ/ПС показали, що при збільшенні відсоткового вмісту ПС в суміші досягається значне збільшення кількості адсорбованого свинцю на одиницю маси полімерного адсорбенту. Цей результат корелював з типом і розмірами інтерфейсної морфології сумішей.

Список использованной литературы

- [1] *Quek S.Y., Wase D., Forster C.F.* // *Water SA.* – 1998. – **24**, N3. – P. 251.
- [2] *Li A., Zhang Q., Zhang G., Chen J., Fei Z., Liu F.* // *Chemosphere.* – 2002. – **47**, N 9. – P. 981.
- [3] *Xu Z.Y., Zhang Q.X., Wu C.L., Wang L.S.* // *Ibid.* – 1997. – **35**, N10. – P. 2269.
- [4] *Xu Z.Y., Zhang Q.X., Chen J.L., Wang L.S., Anderson G.K.* // *Ibid.* – 1999. – **38**, N 9. – P. 2003.
- [5] *Pan B.C., Xiong Y., Su Q., Li A.M., Chen J.L., Zhang Q.Z.* // *Ibid.* – 2003. – **51**, N 9. – P. 953.
- [6] *Crini G.* // *Prog. Polym. Sci.* – 2005. – **30**, N1. – P. 38.
- [7] *Guibal E., Saucedo I., Roussy J., Le Cloirec P.* // *React. Polym.* – 1994. – **23**, N 2/3. – P. 147.
- [8] *Tabakci M., Erdemir S., Yilmaz M.* // *J. Hazard. Materials.* – 2007. – **148**, N1/2. – P. 428.
- [9] *Shubha K.P., Raji C., Anirudhan T.S.* // *Water Res.* – 2001. – **35**, N1. – P. 300.
- [10] *Manju G.N., Krishnan K.A., Vinod V.P., Anirudhan T.S.* // *J. Hazard. Materials.* – 2002. – **91**, N 1/3. – P. 221.
- [11] *Kasgoz H., Ozgumus S., Orbay M.* // *Polymer.* – 2003. – **44**, N6. – P. 1785.
- [12] *Strelko V., Streat M., Kozynchenko O.* // *Funct. Polym.* – 1999. – **41**, N 1/3. – P. 245.
- [13] *Hardin A.M., Admassu W.* // *J. Hazard. Materials.* – 2005. – **126**, N1/3. – P. 40.
- [14] *Buyuktuncel E., Bektas S., Genc O., Denizli A.* // *React. Funct. Polym.* – 2001. – **47**, N1. – P. 1.
- [15] *Denizli A., Garipcan B., Karabakan A., Say R., Emir S., Patir S.* // *Separ. Purif. Technol.* – 2003. – **30**, N1. – P. 3.
- [16] *Denizli A., Garipcan B., Karabakan A., Senoz H.* // *Mater. Sci. Eng.* – 2005. – **25**, N 4. – P. 448.
- [17] *Altintas E.B., Uzun L., Denizli A.* // *Chin. Particu.* – 2007. – **5**, N 1/2. – P. 174.

- [18] *Say R., Birlik E., Ersoz A., Yilmaz F., Gedikbey T., Denizli A.* // *Anal. Chim. Acta.* – 2003. – **480**, N 2. – P. 251.
- [19] *Birlik E., Ersoz A., Denizli A., Say R.* // *Idid.* – 2006. – **565**, N 2. – P. 145.
- [20] *Belaiba F., Meniai A.-H., Bencheikh-Lehocine M., Mansri A., Morcellet M., Bacquet M., Martel B.* // *Desalination.* – 2004. – **166**. – P. 371.
- [21] *Pan B.C., Zhang Q.R., Zhang W.M., Pan B.J., Du W., Lv L., Zhang Q.J., Xu Z.W., Zhang Q.X.* // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – **310**, N1. – P. 99.
- [22] *Ruixia W., Jinlong C., Lianlong C., Zheng-hao F., Ai-min L., Quanxing Z.* // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2004. – **22**, N 7. – P. 523.
- [23] *Zhang Y.H.* *Adsorption Function*, Shanghai Science and Technology Reference Publication. – Shanghai, China, 1989.
- [24] *El-Geundi M.S.* // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 1990. – **7**. – P. 114.

Поступила в редакцию 03.06.2013 г.