

UDK: 541. 64: 678. 745. 547. 235

MAHALLIY XOMASHYOLAR HAMDA CHIQINDILAR ASOSIDA OLINGAN IONITGA Cu^{2+} IONLARINING SORBSIYA IZOTERMASIN.M.Qutlimuratov¹, M.M.Jo'raev¹, O.X.Tursunmuratov¹, D.J.Bekchanov², M.G.Muxamediev²¹Toshkent viloyati Chirchiq davlat pedagogika instituti²Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy Universiteti

Annotatsiya. Ushbu maqolada polivinilxlorid (PVX) va chiqindilar asosida olingan, kuchsiz asos xossasini namoyon qiluvchi ionitga sun'iy eritmalaridagi Cu^{2+} ionlarining sorbsiyasi 298K haroratda, sorbsiya davomiyligi muvozanat holatigacha (18-soat) va turli konsentratsiyalarda o'rganish natijalari keltirilgan. Jarayonlarning muvozanat holatidagi adsorbsiya mexanizmini ifodalash uchun Lengmyur, Flori-Haggins, Freyndlix, Temkin va Dubinin-Radushkevich izoterma modellaridan foydalanildi. Olingan natijalar asosida hisoblab topilgan izoterma parametrlari $R^2(0,774-0,987)$ qiymati barcha izoterma modellarida mos kelganligi aniqlandi. Lengmyur izoterma modeli bo'yicha $q_{\max} = 109,9$ mg/g, Flori-Xaggins izoterma modeli bo'yicha $\Delta G_{\text{ads}} = -20,314$ kJ/mol, Freyndlix izoterma modeli bo'yicha $n = 2,865$, Temkin izoterma modeli bo'yicha $B_T = 120,3$ J/mol, Dubinin-Radushkevich izoterma modeli bo'yicha $B_D = 2,14 \cdot 10^{-2}$ kJ/mol·K va $E_a = 4,84$ kJ ekanligi kelib chiqdi. Bu esa polivinilxlorid hamda chiqindilar asosida tarkibida azot saqlagan yangi ionitga Cu^{2+} ionlarini yuqori darajada sorbsiyalashini ko'rsatadi.

Kalit so'zlar: polivinilxlorid (PVX), ionit, mis ionlari (Cu^{2+}), sorbsiya, Lengmyur, Flori-Haggins, Freyndlix, Temkin va Dubinin-Radushkevich va izoterma.

Sorption isotherms Cu^{2+} ions on the ionite obtained from local raw materials and wastes

Abstract. In this paper, the sorption of Cu^{2+} ions in artificial solutions of polyvinyl chloride (PVC) and nitrogen-containing ion exchange residues based on waste was studied at 298K, the duration of sorption up to equilibrium (18 hours), at different concentrations. Langmuir, Flory-Huggins, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich isothermal models were used to represent the adsorption mechanism based on equilibrium processes. Based on the results obtained, it was determined that the value of the calculated isotherm parameters R^2 (0,774 - 0,987) was consistent in all isotherm models. $q_{\max} = 109.9$ mg/g according to Langmuir isotherm model, $\Delta G_{\text{ads}} = -20,314$ KJ/mol according to Flory-Huggins isotherm model, $n = 2,865$ according to Freundlich isotherm model, $B_T = 120.3$ Dj/mol according to Temkin isotherm model, According to the Dubinin-Radushkevich isotherm model, $B_D = 2.14 \cdot 10^{-2}$ KJ/mol·K and $E_a = 4,84$ KJ. This indicates a high sorption of Cu^{2+} ions into a new ionite containing nitrogen on the basis of polyvinyl chloride and waste.

Keywords: polyvinyl chloride (PVC), ionite, copper ions (Cu^{2+}), sorption, Langmuir, Flory-Huggins, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich and isotherm.

Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} на ионите, полученном из местного сырья и отходов

Аннотация. В данной работе представлены результаты исследования сорбции ионов Cu^{2+} в искусственных растворах при температуре 298К, длительности сорбции до равновесия (18 часов) и при различных концентрациях азотсодержащих слабоосновных ионитов, полученному на основе поливинилхлорида (ПВХ) и отходов. Для выражения механизма адсорбции процессов в равновесном состоянии были использованы изотермические модели Ленгмюра, Флори-Хаггинса, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Установлено, что значения расчетных параметров изотермы R^2 (0,774-0,987) совпадают во всех моделях изотерм. $Q_{\max}=109,9$ мг/г по модели изотермы Ленгмюра, $\Delta G_{\text{адс}}=-20,314$ кДж/моль по модели изотермы Флори-Хаггинса, $n=2,865$ по модели изотермы Фрейндлиха, $B_T=120,3$ Дж/моль по модели изотермы Темкина, Согласно модели изотермы Дубинин Радушкевича $B_D = 2,14 \cdot 10^{-2}$ кДж/моль; K и $E_a=4,84$ кДж соответственно. Это свидетельствует о высокой сорбционной способности новых азотсодержащих ионитов на основе поливинилхлорида и отходов по отношению к ионам Cu^{2+} .

Ключевые слова: поливинилхлорид (ПВХ), ионит, ионы меди (Cu^{2+}), сорбция, Ленгмюр, Флори-Хаггинс, Фрейндлих, Темкин, Дубинин-Радушкевич и изотерма.

Kirish

Bugungi kunda, suv resurslari va tuproq sistemasining shoʻrlanish darajasi oshib bormoqda. Shuning bilan birgalikda, sanoat korxonalaridan chiqayotgan oqova suvlari tarkibida turli anion va kationlarni koʻp miqdorda saqlaganligi sababli, oqova suvlari oqar suvlarga qoʻshilishi natijasida tabiiy suvlar tarkibida turli zararli ionlar tarqalishiga sabab boʻlmoqda. Oqova suvlari tarkibidagi turli anionlar va kationlar hududning flora va fauna sistemalarining koʻpayishiga va rivojlanishiga salbiy taʼsir koʻrsatib, hududning ekologik holatining yomonlashishiga olib kelmoqda. Bu esa oqova suvlari tarkibidagi zararli ionlar, qishloq-xoʻjaligi maxsulotlarining hosildorligini kamayishiga va hosil tarkibida zararli moddalarning yigʻilishiga olib keladi. Bundan tashqari chiqindi suvlar tarkibidagi turli zaxarli taʼsirga ega ionlarning konsentratsiyasini ekologik meʼyorlarga kamaytirish ham dolzarb sanaladi. Bu muammolarni bartaraf qilish bugungi kunda kimyogarlar oldida turgan vazifalardan biri boʻlib qolmoqda[1]. Hozirgi vaqtda suvni tozalashning turli xil texnologik usullar qoʻllanib kelinmoqda, jumladan kimyoviy ishlov berish, fizik, biologik va boshqa usullardan ionitlar ishtirokida adsorbsiyalash usuli keng qoʻllaniladi. Bu usulning ishlash jarayoni oddiyligi, ekologik va iqtisodiy samarali, qayta ishlash imkonini berishi bilan boshqa usullardan ustun turadi. Respublikamiz sanoat korxonalarida ishlatiladigan sorbentlar chet eldan import qilinadi. Shuning uchun mahalliy xomashyolar asosida ionitlar olish va fizik-kimyoviy xossalarni oʻrganish orqali oqova suvlarni tozalashga qoʻllash dolzarb va katta amaliy ahamiyatga ega. Jahon miqyosida olimlar tomonidan yangi ionitlarning sorbsion xossalari baholashda kinetik va termodinamik tahlillardan keng foydalaniladi.

Xususan, ushbu ish yuqorida kelirilgan dolzarb muammoni maʼlum darajada hal qilishga qaratilgan boʻlib, maxalliy xomashyolar asosida olingan ionit, Cu^{2+} ionlarining sunʼiy eritmalarida sorbsiyasini oʻrganishda Lengmyur, Flori-Haggins, Freyndlix, Temkin va Dubinin-Radushkevich izoterma modellaridan foydalanildi[2-3].

Materiallar va metodlar

Statik almashuv sigʻimi HCl boʻyicha 3,8 mg•ekv/g boʻlgan polivinilxlorid asosida tarkibida aminoguruh tutgan ionitdan 3 g/l miqdorda olindi va unga Cu^{2+} ionlari saqlagan sunʼiy eritmali 100 ml 298 K haroratda, muvozanatga kelguncha (18 saotgacha) sorbsiya jarayoni oʻrganildi. Sorbsiya jarayonidan oldingi va keyin eritmadagi Cu^{2+} ionining konsentratsiyasini oʻzgarishi Spektrofotometr (EMC-30PC-UV Spectrophotometr) pribori yordamida optik zichligining oʻzgarishiga qarab, optik zichlikning konsentratsiyaga bogʻliqlik (1) tenlamasidan konsentratsiya oʻzgarishlari hisoblab topildi.

$$A = C \cdot \epsilon \cdot l \quad (1)$$

Sorbsiya miqdori quyidagi (2) formula orqali hisoblandi[4]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (2)$$

Bunda: q_e -ionitga yutilgan metall ioni miqdori mg/g, C_0 -metall ionlarining dastlabki konsentratsiya mg/l, C_e metall ionlarining muvozanat konsentratsiyasi mg/l; V -eritma hajmi (l); m - quruq sorbent massasi(g).

Lengmyur izotermasi modeli quyidagi(3) tenglama bilan ifodalanadi[4].

$$q_e = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Bu erda: $q_{\max}$ - ma'lum massali sorbentga yutilgan metalning maksimal miqdori (mg/g).

Lengmyur tenglamasini (4) tenglamada keltirilgan chiziqli ko'rinishidan foydalanib, $q_{\max}$ va K_L qiymatlarini C_e/q_e ning C_e bog'liqlik grafigidan kesishish qiyaligining burchak qiymati orqali topiladi.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_e K_L} + \frac{1}{q_{\max}} \cdot C_e \quad (4)$$

$q_{\max}$ va K_L qiymatlaridan ajratish koefitsenti (R_L)ni hisoblash mumkin. Muvozanat parametri R_L yordamida sorbat va sorbent o'rtasidagi yaqinlikni taxmin qilish uchun ishlatish mumkin.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (5)$$

Bunga (5) ko'ra $0 < R_L < 1$ adsorbsiya jarayoni qulay, $R_L > 1$ noqulay, $R_L = 1$ adsorbsiya izotermasi chiziqli ko'rinishda deb xisoblanadi va $R_L = 0$ esa adsorbsiyani qaytmas bo'lishini ifodalaydi.

Freundlich izoterma modeli quyidagi (6) tenglama bilan ifodalanadi:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Freundlich izoterma tenglamasi yordamida turli (ideal bo'lmagan) eritmalarida boradigan sorbsiya jarayonlarini o'rganish mumkin. Ushbu modelning chiziqli tenglamasini quyidagi(7) ko'rinishda ifodalash mumkin[5].

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n} \right) \log C_e \quad (7)$$

Bu (7) tenglamada: K_F - Freundlich konstantasi, $1/n$ -sorbsiya intensivligi. Freundlich konstantalari K_F va n ($n \approx 1-10$; $1/n \approx 0-1$) qiymatlarini $\log q_e$ bilan $\log C_e$ chiziqli grafigida kesishish qiyaligining burchak qiymati orqali topiladi.

Temkin izoterma modelining chiziqli tenglamasini (8) quyidagicha ifodalanadi[6]:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \cdot \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \cdot \ln C_e \quad (8)$$

K_T - Temkin izoterma konstantasi ($A_T \cdot i$ - (l/g)

b_T - sorbsiyaning haroratga bog'liqlik konstantasi- (J/mol)

q_e bilan $\ln C_e$ bog'liqlik grafigidan K_T va b_T konstantalarni topish orqali, sorbsiya jarayonining haroratga bog'liqligi haqida fikr yuritishga imkon beradi.

Dubin-Radushkevich izoterma modelining chiziqli tenglamasini (9) quyidagicha ifodlanadi[7]:

$$\ln q_e = \ln Q_D - 2 B_D \cdot RT \cdot \ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right) \quad (9)$$

Q_D - sorbentning nazariy maksimal sig'imi (mol/g);

B_D - Dubinin-Radushkevich izoterma konstantasi (kJ/mol·K);

E- sorbsiyaning o'rtacha energiyasi (kJ/mol).

$\ln q_e$ bilan $\ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right)$ bog'liqlik grafigidan Q_D va B_D konstantalarni topish orqali, sorbsiya jarayonining o'rtacha energiyasini (10) tenglamadan topishimiz mumkin[8].

$$E = 1/\sqrt{2 B_D} \quad (10)$$

Flori-Haggins izoterma modelining umumlashgan va chiziqli tenglamalari (11-12) quyidagicha[9]:

$$C_0 = \frac{\theta}{K_{FH} \cdot i \cdot i}$$

θ - ionning sorbent g'ovaklarida qoplanish darajasi (harakat zonasi);

n - sorbsiya markazidagi metall ionlarining miqdori;

K_{FH} -Adsorbsiyaning muvozanat konstantasi;

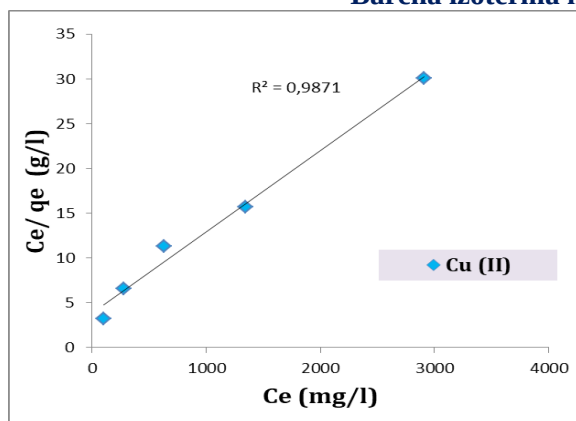
ΔG_{ads} - Adsorbsiyalanish jarayonining erkin energiyasi.

$\log(1-\theta)$ bilan $\log \frac{\theta}{C_0}$ bog'liqlik grafigidan n va K_{FH} konstantalarni topish orqali, adsorbsiya jarayonining erkin energiyasini hisoblashga (13) zamin yaratadi[4,10].

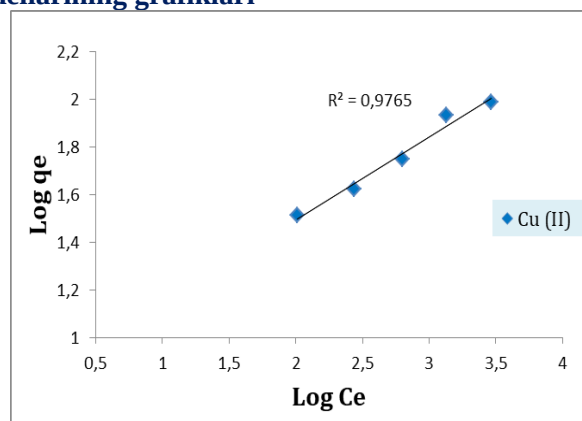
$$\Delta G = -RT \ln K_F \quad (13)$$

Adsorbsiya jarayonlaridagi muvozanat holatidagi izotermasini o'rganish natijalari quyidagi (a,b, d, e va f) grafikda keltirilgan :

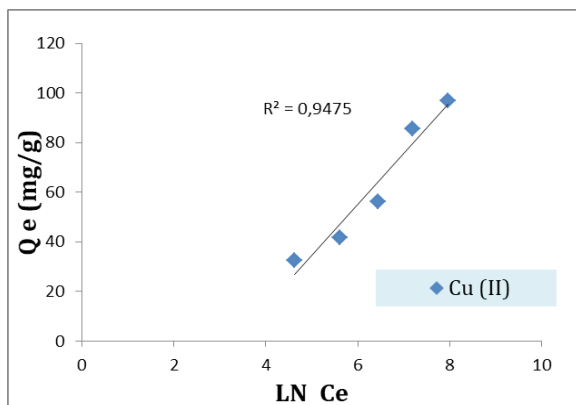
Barcha izoterma modellarning grafiklari



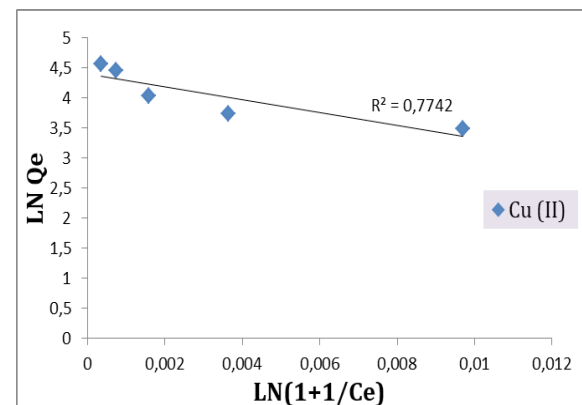
a-
Lengmyur izoterma modeli



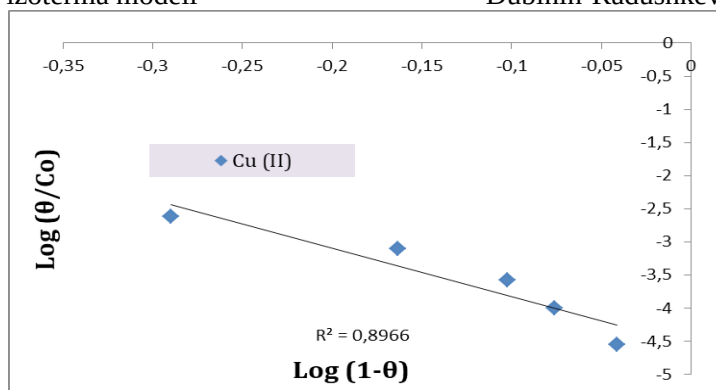
b-
Freyndlix izoterma modeli



d-
Temkin izoterma modeli



e-
Dubinin-Radushkevich izoterma



f-

Flori-Haggins izoterma modeli

Yuqoridagi izoterma modellar asosida tuzilgan grafiklarlaridan quyidagi natijalar olindi:

<http://www.research.samdu.uz>

Cu ²⁺ ionining yutilish izotermasi			
No	Izoterma parametrlar	Qiymatlar	Birliklar
Lengmyur izoterma modeli			
1.	q_{max}	109,9	mg/g
2.	K_L	$3,4 \cdot 10^{-2}$	L/g
3.	R_L	0,01-0,127	qulay
4.	R^2	0,987	
Flori-Haggins izoterma modeli			
5.	N	1,9654	
6.	K_{FH}	35,661	
7.	ΔG_{ads}	-20,314	KJ/mol
8.	R^2	0,897	
Freyndlix izoterma modeli			
9.	$1/n$	0,349	
10.	n	2,865	
11.	K_F	6,214	
12.	R^2	0,977	
Temkin izoterma modeli			
13.	K_T	$3,55 \cdot 10^{-2}$	L/g
14.	B_T	120,3	J/mol
15.	R^2	0,948	
Dubinini-Radushkevich izoterma modeli			
16.	Q_D	80,71	mol/g
17.	B_D	$2,14 \cdot 10^{-2}$	KJ/mol·K
18.	E	4,84	KJ
19.	R^2	0,774	

PVX va chiqindilar asosida olingan, tarkibida azot saqlagan, kuchsiz asos xossasini namoyon qiluvchi ionitga, sun'iy eritmalaridan Cu²⁺ ionlarining sorbsiya qonuniyatlari o'rganildi. Sorbsiya jarayonining muvozanati asosida adsorbsiya mexanizmini o'rganish uchun qo'llanilgan turli xil zamonaviy izoterma modellari Lengmyur, Flori-Haggins, Freyndlix, Temkin va Dubinin-Radushkevich modellari mos keldi ($R^2(0,774-0,987)$). Lengmyur izoterma modeli bo'yicha 1 g sorbentning Cu²⁺ ionini yutishining maksimal miqdori aniqlandi va unga ko'ra $q_{max} = 109,9$ mg/g ga tengligi kelib chiqdi, R_L qiymatining barcha o'rganilgan konsentratsiyalarida 0,01-0,127 ega ekanligi sorbsiya jarayoni qulay bo'lganligidan dalolat beradi. Flori-Haggins izoterma modeli bo'yicha $\Delta G_{ads} = -20,314$ kJ/mol, Freyndlix izoterma modeli bo'yicha $n = 2,865$ sorbsiya qulay bo'lgan, Temkin izoterma modeli bo'yicha $B_T = 120,3$ J/mol, Dubinin-Radushkevich izoterma modeli bo'yicha $B_D = 2,14 \cdot 10^{-2}$ kJ/mol·K va $E_a = 4,84$ kJ ekanligi kelib chiqdi. Bu esa yangi ionitga Cu²⁺ ionlarini kimyoviy sorbsiyaga orqali yutilganligini va bundan polivinilxlorid hamda chiqindilar asosida tarkibida azot saqlagan yangi ionitga Cu²⁺ ionlarining yuqori darajada sorbsiyalashini xulosa qilish mumkin.

Adabiyotlar

1. Davron, B., Mukhtar, M., Nurbek, K., Suyun, X., Murod, J., 2020. Synthesis of a New Granulated Polyampholyte and its Sorption Properties. International Journal of Technology. Volume 11(4), pp. 794-803.
2. Muxamediev M.G., Bekchanov D.J. Новые аниты на основе поливинилхлорида и его применение в промышленности водоподготовки. Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. Вып. 11. Ст. 1401-1407.
3. Qutlimuratov N.M., Tursunmuratov O.X., Bekchanov D.J. 2020-yil, 5-son Polivinilxlorid Plastikati Asosidagi Anionitning Fizik-Kimyoviy Xossalari. ILMIY AXBOROTNOMA/SAMARQAND.
4. Keno David Kowanga and etc. Kinetic, sorption isotherms, pseudo-first-order model and pseudo-second-order model studies of Cu (II) and Pb(II) using defatted Moringa oleifera seed powder. The Journal of Phytopharmacology 2016;5(2):71-78.

5. Rahman M.S and Islam M.R. Effects of pH on isotherms modeling for Cu (II) ions adsorption using maple wood sawdust. Journal of Chemical Engineering, 2009;149: 273-280.
6. K. M. Elsherif and etc. Adsorption of Co(II) ions from aqueous solution onto tea and coffee powder: equilibrium and kinetic studies. Journal of Fundamental and Applied Sciences 2019, 1 1(1), 65-81.
7. K.Y. Foo and B.H. Hameed. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems/ Chemical Engineering Journal 156 (2010) 2-10 (journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej).
8. Dada, A.O and etc. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich, Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn^{2+} Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk/ IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC) ISSN: 2278-5736. Volume 3, Issue 1(Nov. - Dec. 2012), PP 38-45 www.iosrjournals.org.
9. Ali Kara and Emel Demirbel Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Analysis on Adsorption of Cr(VI) Ions from Aqueous Solutions by Synthesis and Characterization of Magnetic-Poly (divinylbenzene-vinylimidazole) Microbeads, Water Air Soil Pollut (2012) 223:2387-2403.
10. T. Ravi and etc. Preparation and characterization of higher degree-acetylated chitosan-coated magnetic adsorbent for the removal of chromium(VI) from its aqueous mixture, J. APPL. POLYM. SCI. 2017, APP.45878(1-16).