

А.А. Шункевич, канд. хим. наук; В.И. Грачек, канд. хим. наук;
А.П. Поликарпов, канд. хим. наук; Г.В. Медяк, канд. хим. наук; В.В. Пансевич, канд. хим. наук
Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

НОВЫЕ ИМИНОДИАЦЕТАТНЫЕ ХЕЛАТНЫЕ СОРБЕНТЫ ФИБАН ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Усиливающееся техногенное воздействие на окружающую среду отрицательно влияет на качество питьевой воды, как подземных вод в районах водозаборов, так, еще в большей степени, открытых водоемов. Отмечено загрязнение питьевой воды катионами тяжелых и переходных металлов. Проблему очистки питьевой воды от ионов двухвалентного железа, марганца и других катионов тяжелых и переходных металлов позволяют решить новые волокнистые хелатные ионообменные материалы ФИБАН X-1 и X-2, созданные в Институте физико-органической химии НАН Беларуси на полиакрилонитрильной матрице. Волокнистые иониты обладают преимуществами перед своими гранульными аналогами: большим разнообразием химического строения и методов получения; возможностью переработки и использования в различных текстильных формах (штапель, кноп, нетканые материалы, пряжа); малым диаметром моноволокон, и, следовательно, малым диффузионным путем и высокими скоростями ионообменных, сорбционных и каталитических процессов; простотой регулирования сопротивления потокам воздуха и воды; возможностью использования тонких слоев для достижения высокой степени очистки; большой площадью фильтрации в единице объема аппарата и соответствующим снижением габаритов фильтра [1-3].

Аминокарбоксильные иониты наиболее распространены среди комплексобразующих сорбентов, нашедших применение в практике. Такие иониты можно получить путем полимераналогичных превращений.



**Рисунок 1 – Текстильные формы волокнистого ионита ФИБАН X-1
(штапельное волокно, пряжа и нетканый материал),
картридж и фильтр очистки воды**

Для очистки воды волокнистые иониты используются главным образом в фильтрах, содержащих картриджи, заполненные волокнистыми ионообменными материалами в различных текстильных формах – расчесанные штапельные волокна, иглопробивные нетканые материалы и аппаратная пряжа. Для того, чтобы получить ионообменные волокнистые материалы, пригодные для очистки воды, необходимо разработать технологию синтеза и организовать производство волокнистых ионитов, обладающих деформационно-прочностными характеристиками, позволяющими перерабатывать их в нетканые материалы и аппа-

ратную пряжу, которые удобно использовать в фильтрах очистки воды и воздуха, а также подобрать эффективные технологии и установки для осуществления процессов с использованием ионообменных волокнистых материалов. В Институте разработали технологии получения имидацетатных волокнистых материалов ФИБАН X-1 и ФИБАН X-2, обладающих высокими сорбционными свойствами и достаточно высокими деформационно-прочностными характеристиками. Иминодиацетатные катиониты ФИБАН X-1 и X-2 на основе нитрона получают двух стадийным синтезом: аминирование полиакрилонитрила полиэтиленполиаминами и затем введение карбоксильных групп.

Иминодиацетатные катиониты обладают высокой сорбционной активностью по катионам тяжелых и цветных металлов (таблица 1).

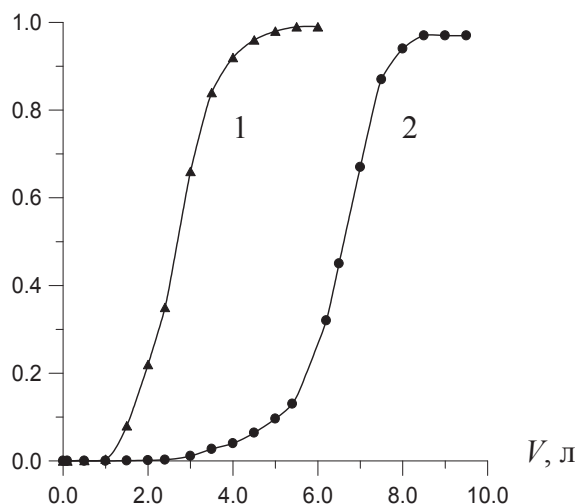
Таблица 1 – Сорбция ионов металлов из многоионного модельного раствора на фоне ионов кальция волокнистыми ионитами ФИБАН

ФИБАН	СОЕ, мг-экв/г	ДОЕ проскока ($C_{me}=5\%$ исх), мг-экв/г					
	COOH	Cu	Pb	Ni	Co	Cd	Zn
X-1	6.5	0.77	1.05	0.19	0.28	0.23	0.17
X-2	5.0	0.40	0.20	0.16	0.10	0.14	0.30
K-5	5.4	0.24	0.31	0.08	0	0.08	~0.005

$C_{me} \cong 4 \times 10^{-2}$ мг-экв/л $C_{Ca} \cong 4$ мг-экв/л, $pH = 6.0$, скорость потока 9-9.5 см/мин, или 3-3.5 BW/мин, $g_0 \cong 1.0$ г

Наиболее эффективным среди всех разработанных волокнистых ионитов по большинству изученных ионов является хелатный иминодиацетатный ионит ФИБАН X-1 (таблица 1), проявляющий высокую способность очистки воды от изученных ионов металлов из многоионных растворов в присутствии ионов кальция. Хорошие результаты получены и на ионите ФИБАН X-2, в то время как катионит ФИБАН K-5 и, следовательно, его аналог МИОН K-5 значительно менее эффективен при очистке воды от тяжелых металлов, что следует из результатов сорбции.

Сорбцию катионов марганца проводили динамическим способом из модельного раствора, содержащего 0.08 мг-экв/л $MnCl_2$ в присутствии 4 мг-экв/л ионов кальция. Приблизительно 1 г ионита, предварительно приведенного в равновесие ацетатным буфером при $pH=6$, помещали в колонку диаметром 12.5 мм и высотой слоя сорбента 30 мм. Через колонку снизу вверх со скоростью 4.1 см/мин пропускали модельный раствор. Выходные кривые сорбции катиона марганца представлены на рисунке 2.



1 – ФИБАН X-1; 2 – ФИБАН X-2

Рисунок 2 – Выходные кривые сорбции катионов марганца сорбентами

Из рисунка 2 видно, что хелатный ионит ФИБАН X-2 превосходит сорбент ФИБАН X-1 по эффективности сорбции ионов Mn^{2+} . Рабочая сорбционная емкость до проскока иона марганца для ФИБАН X-2 составляет 0.35-0.40 мг-экв/г, а для ФИБАН X-1 примерно, 0.1 мг-экв/г.

Проведенные исследования сорбции тяжелых металлов показали, что самым эффективным ионитом по сорбции всех изученных металлов, за исключением ионов марганца, является волокнистый катионит ФИБАН X-1, поэтому исследования по сорбции двухвалентного железа проводились на этом катионите. Исследования проводили пропусканием реальной воды из подземного источника, содержащей в среднем 1,7 мг/л двухвалентного железа (ПДК 0,3 мг/л). Скорость пропускания воды через картридж 6,4 см/мин, высота фильтрующего слоя сорбента ФИБАН X-1 22 см, диаметр 10 см, количество сорбента – 150 г. Результаты сорбции сравнивали с эффективностью ионита ФИБАН K-5 (рисунок 3). Из рисунка 3 видно, сорбционная активность по иону Fe^{2+} катионита ФИБАН X-1 в 5-6 раз превышала эффективность ионита ФИБАН K-5. Исследованиями установлено, что регенерация волокнистого сорбента ФИБАН X-1 легко происходит пропусканием через колонку разбавленных (1-2 н) растворов соляной или азотной кислоты.

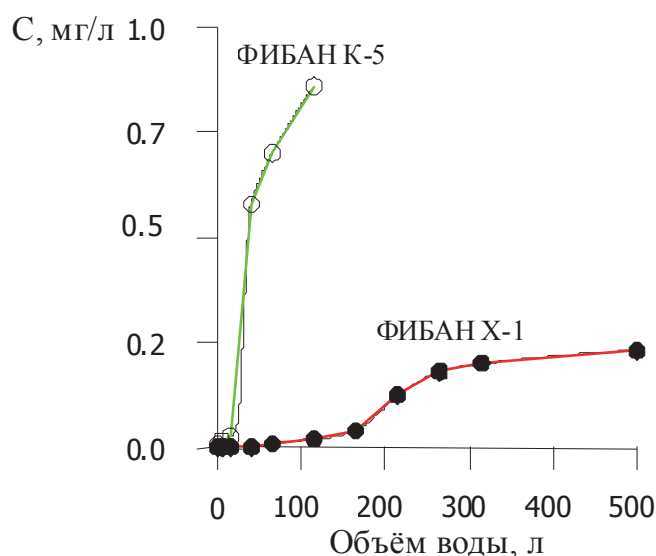


Рисунок 3 – Выходные кривые сорбции ионов Fe^{2+} из питьевой воды катионитом ФИБАН X-1

Испытания фильтра с картриджем из аппаратной пряжи ФИБАН X-1 + X-2, 20 % лавсана показали высокие значения степени очистки воды от ионов железа и марганца при малом времени контакта τ сорбента с раствором (таблица 2).

Таблица 2 – Результаты испытаний картриджа с пряжей ФИБАН ФИБАН X-1 + X-2, 20 % лавсана по сорбции железа и марганца

Скорость потока, л/мин	Объем фильтрата, л	τ , сек	Исх. вода	Фильтрат	Степень очистки, %
Fe, мг/л					
0.8	20	43.4	1.2	0.29	76
Mn, мг/л					
0.8	20	43.4	4.15	0.37	91

Результаты испытаний показали (таблица 2) высокую степень очистки воды картриджем, содержащим аппаратную пряжу ФИБАН X-1 и X-2 от ионов железа и марганца.

Из таблицы 1 видно, что самую высокую сорбционную активность иминодиацетатные катиониты ФИБАН X-1 и X-2 проявляют к ионам Pb^{2+} и Cu^{2+} , поэтому были проведе-

ны исследования сорбционных свойств сорбента по отношению к этим ионам при различных скоростях потока очищаемой воды 20 и 90 колоночных объемов (BV) в минуту. Сорбцию проводили из водопроводной воды при концентрациях меди в воде 0,06 мг/л, свинца 0,1 мг/л (рН 7,8-8). Результаты испытаний представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Степень извлечения из водопроводной воды Cu и Pb в зависимости от скорости потока

Ионит	ОЕ, мг-экв/г		Cu, C ₀ ~ 60 мкг/л		Pb, C ₀ ~ 100 мкг/л	
	карбоксил. группы	амино-группы	BV/мин	R, степень извлечения	BV/мин	R, степень извлечения
ФИБАН X-1 штапель	3,8	1,7	20	0,95	20	0,95
			90	0,86	90	0,78
ФИБАН X-1 + X-2, 20% лавсана нетканый материал	2,5	0,5	20	0,91	20	0,95
			90	0,60	90	0,70
ФИБАН К-5	5,1	0,8	20	0,92	20	0,91
			90	0,70	90	0,65

Наиболее универсальным среди разработанных ионитов является хелатный иминоди-ацетатный сорбент ФИБАН X-1 (таблицы 1 и 3).

Загрязнение водных ресурсов соединениями свинца представляет серьезную экологическую опасность в связи с его активным использованием в автотранспорте, металлургии, металлообработке, электротехнике, полиграфии, нефтехимии и других отраслях промышленности. Свинец и его производные классифицируются IARC (Агентство по изучению рака) как вещества группы В, потенциальные канцерогенные для человека [4].

Катионит ФИБАН X-1 использовали в качестве сорбционного материала для очистки воды от ионов свинца в 24.8 мм картриджах, помещенных в магистральные фильтры SL10. Объем пряжи в картридже составлял 578 см³, масса пряжи – 200 г, плотность слоя катионита – 0,346 г/см³. Скорость потока варьировали от 400 до 1600 л/ч. Модельные растворы готовили на водопроводной воде с дополнительным введением солей свинца. Финальный состав модельного раствора по катионам отвечал следующему: Ca – 59 мг/л, Mg – 15 мг/л, Si – 4 мг/л, Fe – 0,107 мг/л, Sr – 78 мкг/л, Zn – 12 мкг/л, Al – 9 мкг/л, Pb – 19-60 мкг/л. Пробы для анализа отбирали на входе и выходе из патрона. Содержание металлов в растворах определяли на спектрометре ICP Vista Pro, а концентрацию свинца на спектрометре SOLAAR с электротермической атомизацией. Показано, что степень очистки воды от ионов свинца составила не менее 85 %. Этот результат воспроизводился при высоких скоростях потока и минимальных значениях времени контакта сорбента с водой (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты очистки в зависимости от времени контакта τ сорбента с водой

Скорость потока, л/ч	Pb, мкг/л		τ , сек	Степень очистки, %
	исх. вода	фильтрат		
1600	19,6	2,5	1,3	87,2
1200	20,1	2,7	1,7	86,6
	25,1	3,5		86,1
800	26,0	3,7	2,6	85,8
	28,0	2,6		90,7
400	27,4	1,7	5,3	93,8

Результаты испытаний по определению ресурса картриджа при очистке воды от ионов свинца при скорости потока 1000 л/ч и времени контакта сорбента с водой $\tau=2$ сек (ри-

сунок 4) позволили сделать заключение о возможности очистки 35 м³ водопроводной воды с содержанием свинца 60 мг/м³ ниже значения ПДК (0.01 мг/л).

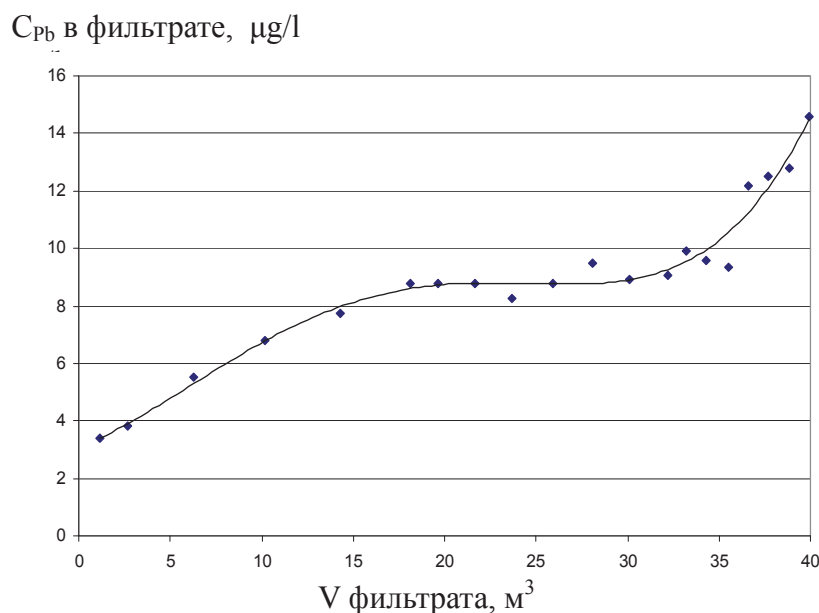


Рисунок 4 – Выходные кривые сорбции Pb²⁺ из воды, содержащей 60 мкг Pb/л, с помощью пряжи ФИБАН X-1 в составе картриджа СВТ SL 10''

Определены режимы регенерации картриджа после его насыщения. Установлено, что с помощью 9 колоночных объемов растворов 4-6 % HNO₃ картридж ФИБАН X-1 десорбирует более 95 % поглощенных ионов свинца и полностью восстанавливает свою динамическую сорбционную емкость. Отдельными опытами показана стабильность характеристик картриджей ФИБАН X-1 при хранении в воздушно-сухом состоянии в течение двух лет и при обработке 6 % HNO₃ в течение двух месяцев.

В результате проведенных испытаний показана возможность создания и эффективной работы одно и мультипа тронных фильтров для очистки воды от ионов свинца, железа и марганца производительностью от 1 до 200 м³/ч как одноразового действия для бытового использования, так и с возможностью автоматической регенерации.

По всем показателям полученные сорбенты успешно конкурируют с лучшими на сегодняшний день в мире японскими хелатными материалами IONEX TIN-600 корпорации Toxay Ind, которые выпускаются опытными партиями небольших объемов.

В Институте создана опытно-промышленная установка, позволяющая получать волокнистые сорбенты ФИБАН X-1 и X-2 в количестве 1 – 2 тонны в год, которые затем перерабатываются в иглопробивное волокно и аппаратную пряжу. Получены свидетельства о государственной регистрации катионитов ФИБАН X-1 и X-2.

Список использованных источников

1 Грачек В.И., Шункевич А.А., Марцинкевич Р.В., Солдатов В.С. // Экология и промышленность России. 2005. № 1. С. 25-27.

2 Шункевич А.А., Грачек В.И., Уголев И.И., Матвейчук С.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, №6. С. 554-556.

3 Rivas B., Jara L. M., Pereira E. D. Preparation and adsorption properties of the chelating resins containing carboxylic, sulfonic, and imidazole groups // J. Appl. Pol. Sci. – 2003. – Vol. 89, № 10. – P. 2852-2856.

4 US EPA (U.S. Environmental Protection Agency). 1996. Clean up the Nations Waste Sites: Markets and Technology Trends, Washington D.C.