

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Добыча нефти сопровождается неизбежным попаданием углеводородов в окружающую среду. Наибольшие потери нефти и нефтепродуктов связаны с их морской транспортировкой из районов добычи. Несмотря на то, что более дешевым и экологически безопасным способом доставки нефти являются нефтепроводы, основной объем перевозок осуществляют танкеры. Возникновение аварийных ситуаций на борту танкеров, слив промывочных и балластных вод ухудшают экологическую обстановку, наносят существенный ущерб окружающей среде. Разливы нефти происходят и при авариях на морских платформах, с которых производится бурение скважин и добыча нефти на морском шельфе. Поэтому разработка композитных сорбентов, обладающие магнитными свойствами, которые могут быть применены для удаления тонких нефтяных пленок с поверхности воды является актуальной проблемой.[1]

Возможность сочетания двух (или более) разных свойств в одном соединении (например, ферро- или ферримагнитные свойства со способностью сорбировать вещества разной природы) открывает возможности для создания функциональных материалов нового типа,

Известно большое число сорбционных материалов, среди которых сверхсшитые полистиролы занимают особое место, отличаясь своими уникальными физическими и сорбционными свойствами, благодаря которым эти сорбенты нашли широкое практическое применение для выделения и разделения огромного числа органических и неорганических соединений как в научных исследованиях, так и в производственных процессах.[2]

Введение в сверхсшитые полистиролы магнитных оксидов железа позволит использовать такие композитные сорбенты для извлечения целевых или опасных токсичных соединений в особых условиях, применяя технологию магнитной сепарации сорбционных материалов, например, из суспензий или с твердой поверхности.

Оксиды железа образуют собой обширный класс очень эффективных неорганических сорбентов, которые используются в виде свежесозданных оксидов, высушенном, гранулированном, а также модифицированном виде. Сорбционная способность оксидов железа определяется

наличием поверхностных гидроксильных групп, которые в зависимости от кислотности среды вступают в реакции протонирования-депротонирования.

Большинство работ по исследованиям сорбции железосодержащими сорбентами, будь то сорбция анионов, катионов, газов или органических соединений, посвящены ферригидриту. Также часто встречаются гетит и гематит в качестве классических модельных адсорбентов, поскольку они имеют строго определенную кристаллическую структуру, широко распространены в природе и могут быть легко синтезированы в лабораторных условиях. Наиболее подходящими сорбентами для процессов водоподготовки являются оксиды трехвалентного железа благодаря их амфотерным свойствам. В зависимости от условий они проявляют либо основные, либо кислотные свойства, сорбируя как анионы, так и катионы. Адсорбция оксидами железа катионов, как и анионов, может быть специфической или неспецифической. Специфическая адсорбция характеризуется внедрением катионов в слой Гельмгольца двойного электрического слоя поверхности и отсутствием гидратной воды. При неспецифической адсорбции катионы остаются на внешней границе двойного электрического слоя и сохраняют свои гидратные оболочки

Таким образом, оксиды железа являются эффективными, перспективными и экономически выгодными сорбентами для глубокой очистки водных систем от неорганических и органических соединений. Тем не менее, использование наноразмерных оксидов железа, обладающих большой площадью поверхности, достаточно затруднено из-за склонности частиц к агрегации. В этом случае происходит снижение высокой производительности наночастиц. Еще один недостаток неорганических сорбентов – низкая гидромеханическая устойчивость, которая не позволяет использовать их многократно в циклах сорбции-десорбции. Для применения в реальных сорбционных процессах оксиды железа используются как наполнители в композиционных материалах.

Как известно композиты – многокомпонентные материалы, состоящие из двух или более фаз (компонентов) с четкой межфазной границей между ними, при этом свойства композитов можно определить не по свойствам каждой из фаз в отдельности, а только с учетом их взаимодействия. Такие материалы, фактически представляющие собой матрицу с включенными в нее наполнителями, отличаются типами матриц (органическая, неорганическая, полимерная, металлическая) и наполнителей (органический, неорганический).

Их свойства зависят, во-первых, от свойств, структуры и дисперсности частиц наполнителя, способа и условия их диспергирования; повышенные прочностные характеристики наблюдаются у материалов с более тонким диспергированием частиц. Во-вторых, от свойств и дисперсности связующего компонента (матрицы), его содержания в композите, реологии и характера связи между частицами наполнителя и матрицы; наиболее прочны связи кристаллизационно-конденсационного типа, образующиеся в результате реакций полимеризации, поликонденсации, спекания, кристаллизации. В-третьих, от условий получения композитов и термической обработки изделий.

Подходящими матрицами для данных гибридных материалов оказались высоко сшитые пористые полистирольные сорбенты, а также ионообменные смолы, которые благодаря наличию в них иммобилизованных заряженных групп улучшают проникновение неорганической составляющей внутрь полимера. Полимерные композитные сорбенты с неорганическим наполнителем эффективно регенерируются и могут многократно использоваться в сорбционных процессах для селективного удаления широкого спектра соединений из загрязненных сред.

В композитах, содержащих ионы и оксиды железа, сочетаются высокая прочность и осмотическая устойчивость пористых полимерных гранул с превосходными селективными сорбционными свойствами неорганических частиц, вдобавок к этому композиты с магнетитом Fe_3O_4 обладают превосходными магнитными свойствами.

При диспергировании кристаллов магнетита Fe_3O_4 и маггемита γ - Fe_2O_3 в пористых полимерных сферических гранулах немагнитные сорбенты становятся магнитно-активными и реагируют на магнитное поле. Применение таких материалов в сорбционных процессах позволяет заменить сложную процедуру отделения отработанного сорбента от раствора простым методом магнитной сепарации.

Магнитные полимерные гранулы могут быть получены путем осаждения оксидов железа

непосредственно в полимерной матрице, ограничивающей рост магнитных частиц, в результате их размер становится меньше, чем в отсутствие полимера, и магнитные свойства улучшаются. Условия получения магнитных гибридных материалов зависят от pH и окислительно-восстановительного потенциала среды. Например, для магнетита они должны быть подобраны таким образом, чтобы формирование Fe_3O_4 было предпочтительнее образования немагнитных гидроксидов железа

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Вместе с этим гибридные материалы должны удовлетворять двум следующим условиям, во-первых, чтобы придаваемая магнитная активность не ухудшала сорбционные свойства полимерных материалов, а во-вторых, чтобы композиты оставались намагниченными в течение многих циклов сорбции-десорбции.

К тому же использование магнитных оксидов железа в качестве наполнителя добавляет композитам еще одно важное неоспоримое преимущество – легкость извлечения отработанных гранул, обладающих ферромагнитными свойствами, при помощи метода магнитной сепарации, что особенно важно для поглощения поллютантов из сред с высоким содержанием взвешенных твердых частиц, высокой концентрацией биомассы, вязкого или радиоактивного раствора. Композиционные материалы были получены методом химического осаждения в порах полистирольных сорбентов оксидов и оксигидроксидов железа из концентрированных водных или водно-спиртовых растворов солей железа (II) и (III) (соотношение $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:2$), раствора соли железа (III) соответственно. При изучении срезов гранул композитов в набухшем состоянии под микроскопом было установлено, что оксиды железа распределены по объему гранул в целом равномерно, хотя и с небольшим повышением содержания оксидов по направлению от центральной области к поверхности.

Для очистки поверхности вод от нефтяных пленок было предложено использовать магнитные композитные сорбенты на основе полимерных матриц, обладающие повышенной плавучестью, механической прочностью и высокой поглощающей способностью по отношению к нефтепродуктам и нефти.

ЛИТЕРАТУРА

1 Владимирова В. А., Разливы нефти: причины, масштабы, последствия, Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования, 2014, 1(4), С. 217–229.

2 Пастухов А. В., Даванков В. А., Лубенцова К. И., Косандрович Е. Г., Солдатов В. С., Структура и свойства магнитных композитных сорбентов на основе сверхсшитых полистиролов, Журн. Физ. Химии, 2013, 87(10), С.1721–1727.