

С помощью программного обеспечения «ImageJ» в нановолокнистых покрытиях измерялись диаметры отдельных капель до и после обработки. До обработки диаметр 73 % капель находился в диапазоне 301-700 нм, средний диаметр капли составил 583 нм, а содержание капель размером более 1 мкм составляло 8 %. После обработки размеры капель существенно увеличились. Средний диаметр составил приблизительно 1 мкм, а содержание капель размером больше 1 мкм составляло 40 %.

Данный факт позволяет говорить о том, что капли состоят не только из полиамида, часть из них сформирована из гелеобразной субстанции, получаемой при растворении гиалуроновой кислоты в воде.

Таким образом, доказано, что гиалуроновая кислота не оказывается изолированной полиамидом-6 внутри застывших капель и нановолокон и может взаимодействовать с кожей человека в процессе использования получаемых материалов в косметологии.

Работа выполнена в рамках проекта белорусско-литовского сотрудничества «Влияние состава нановолокнистых покрытий на функциональные свойства текстильных материалов» при финансовой поддержке Белорусского фонда фундаментальных исследований (Т15ЛИТ-021) и Научного совета Литвы (ТАР LB-05/2015).

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование раствора полиамида-6 для получения нановолокнистых покрытий методом электроформования / Д.Б. Рыклин, Н.Н. Ясинская, А.В. Евтушенко, Д.Д. Джумагулыев // Вестник Витебского государственного технологического университета. Химическая технология и экология. – 2016. – № 1. – С. 90–98.
2. Elmarco [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nano-volokna.ru/>. – Дата доступа: 19.02.2017.

УДК 541.183:546.571

НОВЫЙ ХЕЛАТНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

NEW CHELATE ION EXCHANGERS FOR WATER PURIFICATION

В.И. Грачек, А.П. Поликарпов, А.А. Шункевич, Р.В.Марцынкевич, О.И. Исакович
V.I. Grachek, A.P. Polikarpov, A.A. Shunkevich, R.V. Martsynkevich, O.I. Isakovich

Институт физико-органической химии НАН, Беларусь, (Минск)

Institute of physical organic chemistry NAS of Belarus (Minsk)

E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by

В результате полимераналогичных превращений волокна «нитрон» получен новый аминокарбоксильный волокнистый катионит ФИБАН X-2. Найдено, что условия синтеза 1^{ой} стадии ФИБАН X-2 влияют на структуру ионита. Показано, что ионит ФИБАН X-2 является эффективным сорбентом тяжелых и цветных металлов из многоионных водных растворов, независимо от условий проведения 1^{ой} стадии синтеза ионита. Катионит ФИБАН X-2, полученный на первой стадии аминирования волокна «нитрон» в паровой фазе, может применяться для очистки водопроводной воды от ионов Mn^{+2} . Катионит выпускается в виде волокна, нетканого полотна и аппаратной пряжи.

Ключевые слова: волокнистый катионит; структура; сорбция; десорбция; очистка воды.

As a result of polymer-analogous transformations of the "nitron" fiber, a new aminocarboxylic fibrous cation exchanger FIBAN X-2 was obtained. It was found that the conditions for 1st stage of Fiban X-2 synthesis affect the structure of the ion exchanger. It is shown that the ion exchanger FIBAN X-2 is an effective sorbent of heavy and non-ferrous metals from multi-ionic aqueous solutions, irrespective to the conditions for 1st stage of the ion exchanger synthesis. Cation exchanger FIBAN X-2, obtained in the 1st stage by amination of "nitron"

fiber in the vapor phase, can be used to purify tap water from Mn^{+2} ions. The cation exchanger FIBAN X-2 produce as staple fiber, nonwoven materials and hardware yarn.

Key words: fibrous cation exchanger; structure; sorption; desorption; water purification.

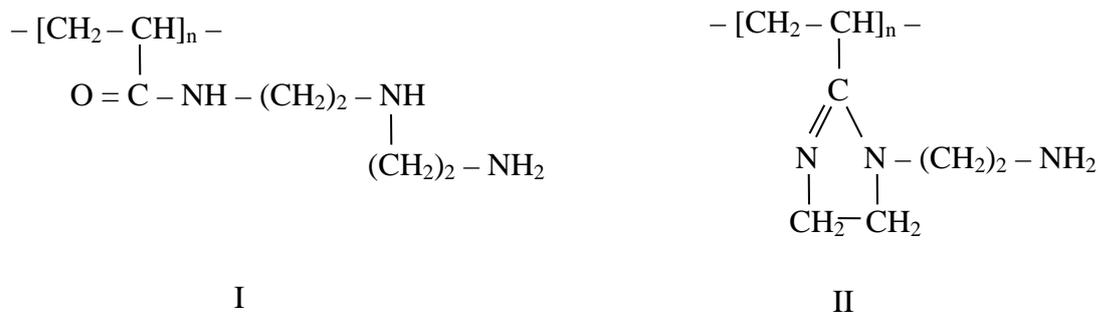
Стремление синтезировать иониты, обладающие повышенной селективностью к отдельным ионам, привело к появлению ряда полимерных сорбентов, содержащих специфические группировки атомов, так называемые хелатообразующие ионообменники [1-3]. Аминокарбоксовые иониты наиболее распространены среди комплексообразующих сорбентов, нашедших применение в практике [4-6]. Такие группы можно ввести в полимерную матрицу путем полимераналогичных превращений.

Волокнистые иониты выгодно отличаются от гранулированных полимерных сорбентов высокой скоростью хемосорбции, возможностью применения в различных формах: штапель, пряжа, нетканые полотна, кноп.

Для получения нового волокнистого хелатного катионита в качестве полимерной матрицы использовано волокно «нитрон» Д (ПАН волокно) Новополоцкого завода «Полимир» ОАО «Нафтан». Волокнистый хелатный сорбент получали в результате двухстадийного синтеза. Первая стадия процесса – аминирование ПАН волокна диэтилентриамином (ДЭТА), вторая стадия процесса – алкилирование аминированного волокна (АВ) монохлоруксусной кислотой или ее натриевой солью (МХУК-Na).

Аминирование волокна нитрон (ПАН-волокно) можно проводить двумя методами. Первый метод – это получение АВ в водной среде амина. Второй метод – получение АВ в паровой фазе. Синтезированный сорбционный материал получил название ФИБАН X-2. Если на первой стадии процесса АВ получали в водной среде, то катионит обозначали буквой «в», т.е. ФИБАН X-2в, если АВ получали в парах амина, катионит обозначали буквой «п» – ФИБАН X-2п.

Ранее методом ИК Фурье спектроскопии исследовано строение аминированных волокон, полученных при разных условиях проведения реакции аминирования ПАН волокна. [7] Поскольку основная область спектра, выбранная для идентификации образцов, состоит из ряда широких, асимметричных и плохо разрешимых полос поглощения, то для идентификации взяты производные спектры, а именно спектры самодеконволюции, которые существенно уменьшают полуширину индивидуальных полос в сложном спектре при сохранении простой колоколообразной формы результирующего контура [8]. Результаты исследований показали, что структуру волокна, полученного аминированием ПАН волокна ДЭТА в водной фазе, можно представить как открытую амидаминную структуру (I) с незначительной долей имидазолиновой структуры (II), а АВ, полученного в паровой фазе, – как имидазолиновую структуру (II) с частично присутствующей амидаминной структурой.



Алкилирование АВ с амидаминной структурой (I) МХУК-Na приводит к получению ФИБАН X-2в тоже с амидаминной структурой. Алкилирование АВ, полученного в паровой фазе, приводит к получению основного количества ионита ФИБАН X-2п, содержащего в своей структуре, главным образом, имидазолиновое кольцо (структура III).

преимущественно сорбирует ионы изученных металлов в области рН 5,0 – 6,0. Для катионита ФИБАН Х-2п наблюдается точно такая же картина сорбции ионов тяжелых и цветных металлов, в зависимости от рН. Ряд избирательности ионов для ФИБАН Х-2 при рН 6 имеет следующий вид: $Pb > Cu \geq Ni > Zn > Cd > Co$.

Дальнейшие исследования сорбции ионитом ионов металлов мы проводили в области рН, в которой наблюдается оптимальная сорбция того или иного металла.

Для сравнения эффективности сорбции катионитом ФИБАН Х-2 ионов тяжелых металлов из многокомпонентного раствора мы провели исследование из модельного раствора, содержащего смесь солей тяжелых металлов: $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$, $MnCl_2$ в концентрации по 0,2 ммоль/л на фоне 0,4 ммоль/л $CaCl_2$, но в отсутствии в растворе ионов свинца, так как при добавлении в модельный раствор соли $Pb(NO_3)_2$ при увеличении рН выпадал в осадок бурый гидроксид марганца. Равновесие сорбции ионов тяжелых металлов характеризуется коэффициентом распределения. Зависимости коэффициентов распределения между ионитом и раствором от рН растворов представлены на рис. 2. Коэффициенты распределения металлов D между ионитом и раствором рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{g_0 \cdot C_p}, \text{ мл/г} \quad (2)$$

где C_0 – концентрация исходного раствора, мг/л, C_p – концентрация равновесного раствора, мг/л, V – объем раствора, мл, g_0 – масса сухой навески ионита, г.

Как видно (рис. 2), коэффициенты распределения для ионов металлов максимальны в области рН 4 – 6, за исключением ионов марганца, у которых максимум наблюдается при рН 5,5-6,5 и ионов цинка, у которых максимум наблюдается при значении рН, начиная с 4,5. Для всех ионов в кислой среде коэффициенты распределения имеют невысокие значения. Исключение составляют ионы меди, у которых уже при рН 2,8 довольно высокое значение коэффициента распределения.

Характер зависимости D от рН раствора для каждого иона металла можно объяснить процессом комплексообразования иона металла с аминокарбоксильными группами ионита и разной устойчивостью этих комплексов при различных значениях рН.

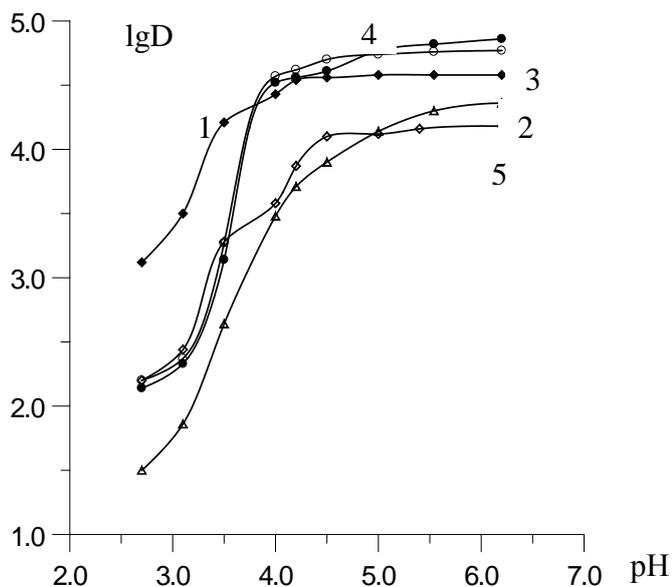


Рис. 2 Зависимость коэффициентов распределения D между ионитом и раствором от рН равновесного раствора: 1 – Cu, 2 – Mn, 3 – Co, 4 – Ni, 5 – Zn на ФИБАН Х-2

Коэффициенты распределения характеризуют процесс сорбции ионов металлов. Исследования показали, что все исследуемые металлы образуют устойчивые комплексы с катионитом ФИБАН Х-2 в области рН от 4 до 6,0.

Результаты исследования зависимости сорбции ионов марганца ФИБАН Х-2в и Х-2п в зависимости от рН равновесного раствора приведены на рис. 3. Анализ рис.3 показал одну особенность: эффективность сорбции марганца у ФИБАН Х-2п значительно выше по сравнению с ФИБАН Х-2в. При рН 3,0 катионит сорбирует столько марганца, сколько ФИБАН Х-2в сорбирует при рН 4,0, а при рН 6,0 почти в два раза больше катионита, полученного на первой стадии из водного раствора.

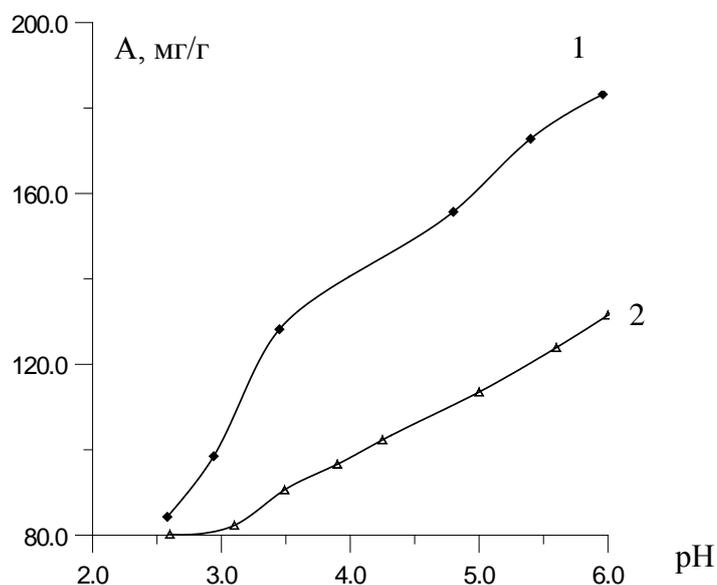


Рис.3 - Исследование зависимости сорбции катионов марганца (А мг/г) от рН равновесного раствора на ФИБАН Х-2п (1) и ФИБАН Х-2в (2).

Таким образом, структура хелатного сорбента ФИБАН Х-2п, содержащего имидазолиновое кольцо (структура III), способствует более высокой сорбционной эффективности ионита по отношению к ионам марганца.

Сорбцию Mn^{2+} на аппаратной пряже катионита ФИБАН Х-2 проводили в зависимости от скорости потока при концентрациях марганца в воде 0,2 мг/л, что в 2 раза выше ПДК. Скорости потока задавались от 9 см/мин до 200 см/мин. Объем фильтрата для каждой скорости составлял 5 л, объем отбираемой пробы - 0,5 л. Изменение скорости подачи раствора проводили на одной и той же навеске сорбента. Концентрации Mn^{2+} анализировали атомно – адсорбционным методом на спектрометре с индуктивно связанной плазмой. Результаты испытаний представлены на рисунке 4. Катионит волокнистый ФИБАН Х-2 очищает питьевую воду от ионов марганца при скорости до 20 колоночных объемов в минуту практически на 100%, с увеличением скорости потока воды до ~ 40 колоночных объемов в минуту - на 85%. При дальнейшем увеличении скорости потока до 60 колоночных объемов в минуту - на 68%.

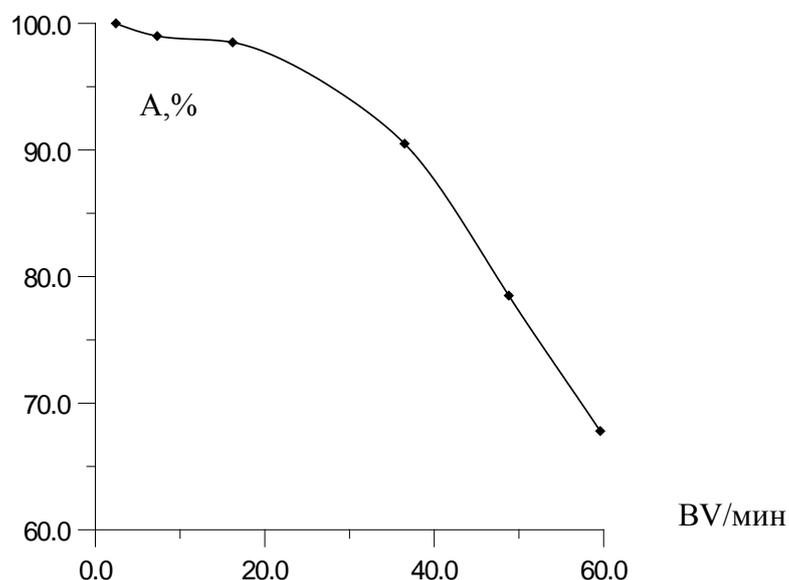


Рис.4 - Результаты испытаний аппаратной пряжи катионита ФИБАН X-2п по очистке питьевой воды от ионов марганца в зависимости от скорости потока очищаемой воды. А – степень очистки, BV/мин – скорость, колоночные объемы в минуту.

Испытания сорбции катионов тяжелых металлов меди и свинца в динамических условиях в зависимости от скорости потока проводили из водопроводной воды при концентрациях меди в воде 0,06 мг/л, свинца 0,1 мг/л. Скорости потока задавались как описано выше. Результаты испытаний представлены на рисунке 5.

При скорости потока очищаемой воды ~ 40 колоночных объемов в минуту степень очистки воды одинакова как для Cu^{2+} , так и для Pb^{2+} и составляет ~ 90%. Дальнейшее увеличение скорости потока очищаемой воды приводит к падению степени очистки, но это уменьшение проявляется по-разному к разным катионам: степень очистки воды по катионам свинца уменьшается медленнее, чем по катионам меди. Например, 67%-ная степень очистки воды для меди обеспечивается при скорости 80 колоночных объемов в минуту, а такая же степень очистки воды от свинца – при скорости 103 колоночных объема в минуту. Следует отметить, что питьевая вода, кроме сорбируемых ионов, содержит еще ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и ионы других металлов, которые конкурируют в сорбционных процессах при очистке питьевой воды.

Из полученных данных следует, что катионит ФИБАН X-2 может быть использован для концентрирования и извлечения многих ионов тяжелых металлов.

Исследована возможность десорбции и повторного использования сорбента для концентрирования. Установлено, что все сорбированные металлы можно полностью элюировать 0,5 н раствором соляной кислоты, за исключением ионов свинца, которые десорбируются 0,5 н раствором азотной кислоты.

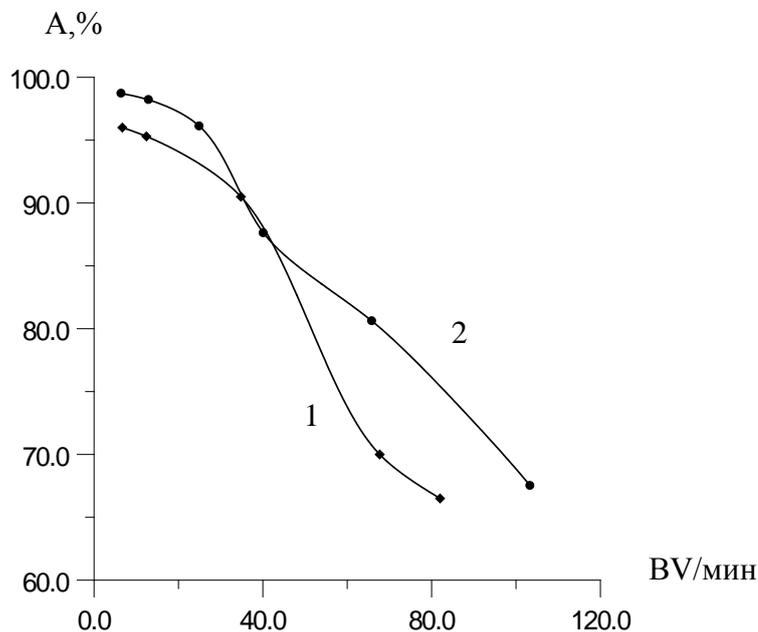


Рис.5 - Результаты испытаний аппаратной пряжи волокнистого катионита ФИБАН Х-2 по очистке воды от ионов меди(1) и свинца(2).

В Институте физико-органической химии НАН введена в эксплуатацию опытная установка получения опытных партий катионита производительностью 2 тонны в год. Отработаны режимы получения опытных партий волокна ФИБАН Х-2 и разработана технология получения волокнистого катионита. Катионит ФИБАН Х-2 выпускается в виде волокна, нетканого полотна и аппаратной пряжи.

Проведена гигиеническая регистрация всех текстильных форм катионита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абовский Н.Д., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В. Кинетика сорбции платины (II) и платины (IV) на комплексообразующем ионите с тиомочевинными функциональными группами и на сильноосновном анионите из солянокислых растворов // ЖПХ. 2007. Т.80. № 7. С. 1094-1098.
2. Xijun Chang, Xiulan Yang, Xinjie Wei e.a. Efficiency and mechanism of new poly(acryl-phenylamidrazone phenylhydrazide) chelating fiber for adsorbing trace Ga, In, Bi, V and Ti from solution // Anal. Chim. Acta. 2001, Vol. 450 P. 231-238.
3. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Чернова Н.В. Синтез, исследование и применение хелатообразующих сорбентов для концентрирования и определения микроколичеств элементов в природных и сточных водах // Ж анализ. хим. 1992. Т.47. № 5. С 787-792.
4. Chiarle S., Ratto M., Rovatti M. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption // Wat. Res. 2000. Vol.34. № 11. P.2971-2978.
5. Yuchi Akio, Yoshida Norihito. Adsorption of tetravalent metal ions to chelating resins containing iminodiacetic acid groups// Bull. Chem. Soc. Jap. 2000. Vol.73. № 8. P.1841-1842.
6. Yahorava V., Kotze M., Auerswald D. Evaluation of different adsorbents for copper removal from cobalt electrolyte// Materials of 7-th Southern African Base Metals Conference. Mpumalanga, South Africa, 2013. P.283-297.
7. Грачек В.И., Лысенко Г.Н., Акулич З.И. и др. Исследование строения хелатных волокнистых ионитов методом ИК спектроскопии // ЖОХ. 2009. Т. 79. № 3. С. 360-366.
8. Никоненко Н.А. Спектральные характеристики углеводов на основе математической обработки ИК спектров. Авторефер. дис. На соиск. степени канд. физ.-мат. наук. Минск. 2000. 21 с.