

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 541.183:546.571

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-298-303>

Поступило в редакцию 03.12.2018

Received 03.12.2018

В. И. Грачек, А. П. Поликарпов, А. А. Шункевич, Р. В. Марцынкевич, О. И. Исакович*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь***СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО ХЕЛАТНОГО СОРБЕНТА
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ***(Представлено академиком А. В. Бильдюкевичем)*

Аннотация. Установлены условия полимераналогичных превращений волокна «нитрон» и получен новый аминокарбоксильный волокнистый катионит ФИБАН X-2. Показано, что ФИБАН X-2 является эффективным сорбентом тяжелых и цветных металлов из многоионных водных растворов, независимо от способа аминирования волокна, за исключением ионов марганца. Катионит, полученный аминированием волокна «нитрон» в паровой фазе, сорбирует Mn^{+2} в 2 раза больше чем ионит, полученный аминированием в водном растворе.

Ключевые слова: волокнистый катионит, сорбция, вода, очистка, марганец

Для цитирования: Синтез и исследование свойств нового хелатного сорбента для очистки воды / В. И. Грачек [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 3. – С. 298–303. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-298-303>

**Valentina I. Grachek, Aliaksandr P. Polikarpov, Aliaksandr A. Shunkevich,
Raisa V. Martsynkevich, Olga I. Isakovich***Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF NEW CHELATE SORBENT
FOR WATER PURIFICATION***(Communicated by Academician Aleksander V. Bildyukevich)*

Abstract. Polymer analogous transformations of a “nitron” fiber were established and a new amino carboxylic fibrous cation exchanger FIBAN X-2 was obtained. It is shown that FIBAN X-2 is an effective sorbent of heavy and non-ferrous metals from multi-ionic aqueous solutions, regardless of the method of fiber amination. The cation exchanger obtained by amination of a “nitron” fiber in the vapor phase absorbs Mn^{+2} twice as much as the ion exchanger obtained by amination in the aqueous solution.

Keywords: fibrous cation exchanger, sorption, water, purification, manganese

For citation: Grachek V. I., Polikarpov A. P., Shunkevich A. A., Martsynkevich R. V., Isakovich O. I. Synthesis and investigation of properties of new chelate sorbent for water purification. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 3, pp. 298–303 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-298-303>

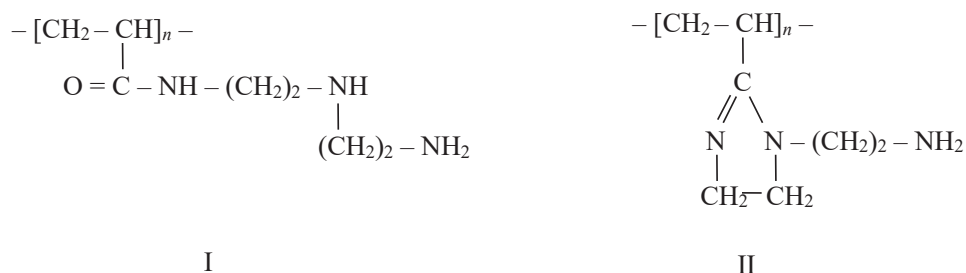
Введение. Стремление синтезировать иониты, обладающие повышенной селективностью к отдельным ионам, привело к появлению ряда полимерных сорбентов, содержащих специфические группировки атомов, называемые хелатообразующие ионообменники [1–3].

Аминокарбоксильные иониты наиболее распространены среди комплексообразующих сорбентов, нашедших применение в практике [4–6]. Такие группы можно ввести в полимерную матрицу путем полимераналогичных превращений.

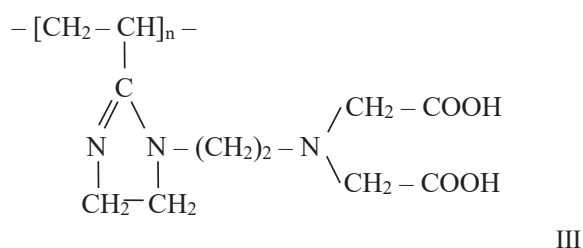
Цель исследования – получить новый аминокарбоксильный волокнистый материал и оценить его ионообменные и сорбционные свойства по катионам тяжелых и цветных металлов. Волокнистые иониты выгодно отличаются от гранулированных полимерных сорбентов высокой скоростью хемосорбции, возможностью применения в различных формах: нить, пряжа, нетканые полотна, кноп.

Материалы и методы исследования. В качестве полимерной матрицы нами использовано волокно «нитрон» (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. Аминирование ПАН волокна можно проводить двумя методами. Первый метод – это получение АВ в водной среде амина. Второй метод – получение аминированного волокна в паровой фазе. Синтезированный сорбционный материал получил название ФИБАН Х-2. Если на первой стадии процесса АВ получали в водной среде, то катионит обозначали буквой «в», т. е. ФИБАН Х-2в, если АВ получали в парах амина, катионит обозначали буквой «п» – ФИБАН Х-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, 1700–1500 см⁻¹, состоит из ряда широких, асимметричных и плохо разрешимых полос поглощения (ПП), то нами 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 амидоаминную структуру (I) с незначительной долей имидазолиновой структуры (II), а АВ, полученного в паровой фазе, как имидазолиновую структуру (II) с частично присутствующей амидоаминной структурой (I):



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



При изучении сорбции ионов тяжелых металлов использовали синтезированные сорбенты, представленные в таблице.

Характеристики исследуемых ионитов
Characteristics of the studied ion exchangers

Сорбент	ОЕ, мг-экв/г		Набухание в Н ⁺ форме, г/г Н ₂ О
	кислотный	основной	
ФИБАН Х-2в	5,7	0,87	0,44
ФИБАН Х-2п	5,1	0,8	0,52

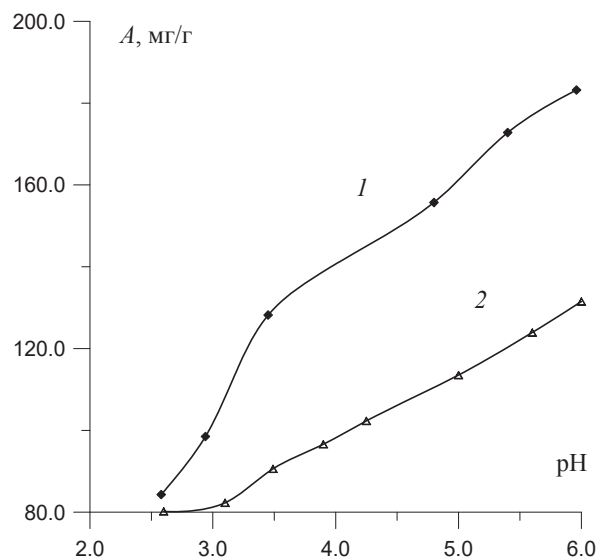


Рис. 1. Исследование зависимости сорбции катионов марганца от pH равновесного раствора на ФИБАН X-2п (1) и ФИБАН X-2в (2)

Fig. 1. Study of the dependence of sorption of manganese cations on the equilibrium solution pH on FIBAN X-2p (1) and FIBAN X-2v (2)

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 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при увеличении pH выпадала в осадок бурая гидроокись марганца. Равновесие сорбции ионов тяжелых металлов характеризуется коэффициентом распределения. Зависимости коэффициентов распределения между ионитом и раствором от pH растворов представлены на рис. 2.

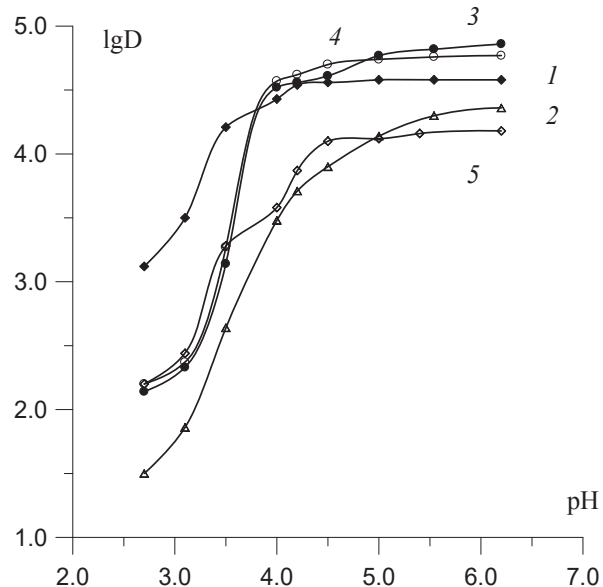


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения D между ионитом и раствором от pH равновесного раствора: 1 – Cu, 2 – Mn, 3 – Co, 4 – Ni, 5 – Zn на катионите ФИБАН X-2в

Fig. 2. The dependence of the distribution coefficients D between the ionite and the solution on the pH of an equilibrium solution: 1 – Cu, 2 – Mn, 3 – Co, 4 – Ni, 5 – Zn on cation exchanger FIBAN X-2v

Исследование сорбции ионов марганца на ФИБАН X-2в и X-2п в зависимости от pH равновесного раствора приведено на рис. 1. Сорбцию проводили в статических условиях. Степень извлечения металлов рассчитывали по их остаточной концентрации в растворе или по их количеству, найденному после десорбции.

Анализ рис. 1 показал одну особенность: эффективность сорбции марганца у ФИБАН X-2п значительно выше по сравнению с ФИБАН X-2в. При pH 3,0 катионит сорбирует столько марганца, сколько ФИБАН X-2в – при pH 4,0, а при pH 6,0 в два раза больше катионита, полученного на первой стадии из водного раствора.

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

Для сравнения эффективности сорбции катионитом ФИБАН X-2в и X-2п 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 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при увеличении pH выпадала в осадок бурая гидроокись марганца. Равновесие сорбции ионов тяжелых металлов характеризуется коэффициентом распределения. Зависимости коэффициентов распределения между ионитом и раствором от pH растворов представлены на рис. 2. Коэффициенты распределения металлов D между ионитом и раствором рассчитывали по формуле

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

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 pH 4–6, за исключением ионов марганца, у которых максимум наблюдается при pH 5,5–6,5 и ионов цинка, у которых максимум – при значении pH начиная с 4,5. Для всех ионов в кислой среде коэффициенты распределения имеют невысокие значения. Исключение составляют ионы меди, у которых уже при pH 2,8 довольно высокое значение коэффициента распределения. Характер зависимости D от pH раствора для каждого иона металла можно объяснить процессом комплексообразования

иона металла с аминокарбоксильными группами иона и устойчивостью этих комплексов при различных значениях pH. Коэффициенты распределения характеризуют процесс сорбции микро-элементов. Исследования показали, что все исследуемые металлы образуют устойчивые комплексы с катионитом ФИБАН X-2 в области pH от 4,0 до 6,0, причем независимо от того, в какой среде происходило аминирование нитрона в водной или паровой. Таким образом, сорбция катионитом ионов тяжелых металлов (в том числе и катионов марганца) из многокомпонентного раствора происходит одинаково как для ФИБАН X-2в, так и для ФИБАН X-2п.

Более детально изучена сорбция меди, свинца, никеля и марганца. На рис. 3 приведены их изотермы сорбции. Изотермы сорбции ионов металлов получены методом отдельных навесок в статических условиях на смешанной водородно-натриевой форме ионита ФИБАН X-2п. Перед экспериментом образцы волокнистого ионита приводили в равновесие с 1м раствором NaCl или NaNO₃, pH которого откорректировано до определенного значения (5,0–5,5).

Изотермы имеют выпуклую форму и четко выраженный линейный участок при концентрации меди, не превышающей $1 \cdot 10^{-3}$, концентрации свинца до $2 \cdot 10^{-3}$ и концентрации никеля до $(5-6)10^{-3}$ мг-экв/л. Анализ полученных изотерм показывает, что сорбционная емкость катионита по отношению к ионам исследуемых металлов убывает в следующем ряду: $Pb^{2+} > Cu^{2+} \geq Ni^{2+} > Mn^{2+}$. Исследование кривых позволяет отметить, что ФИБАН X-2 количественно извлекает ионы металлов в широком интервале концентраций.

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.

Испытания сорбции катионов марганца в динамических условиях в зависимости от скорости потока проводили на колонках, имеющих следующие параметры: площадь поперечного сечения – 1,22 см², высота слоя сорбента – 2,8 см, навеска сорбента ~0,8 г. Перед сорбцией сорбент приводили в равновесие с водопроводной водой до pH воды 8–8,2. Сорбцию Mn²⁺ проводили из водопроводной воды при концентрациях марганца в воде 0,2 мг/л, что в 2 раза выше ПДК.

Линейные скорости потока задавались перистальтическим насосом от 9 до 200 см/мин, т. е. время контакта раствора с волокном изменялось от 44 до 0,45 с. 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 марганца анализировали атомно – адсорбционным методом на спектрометре с индуктивно связанной плазмой. Результаты иссле-

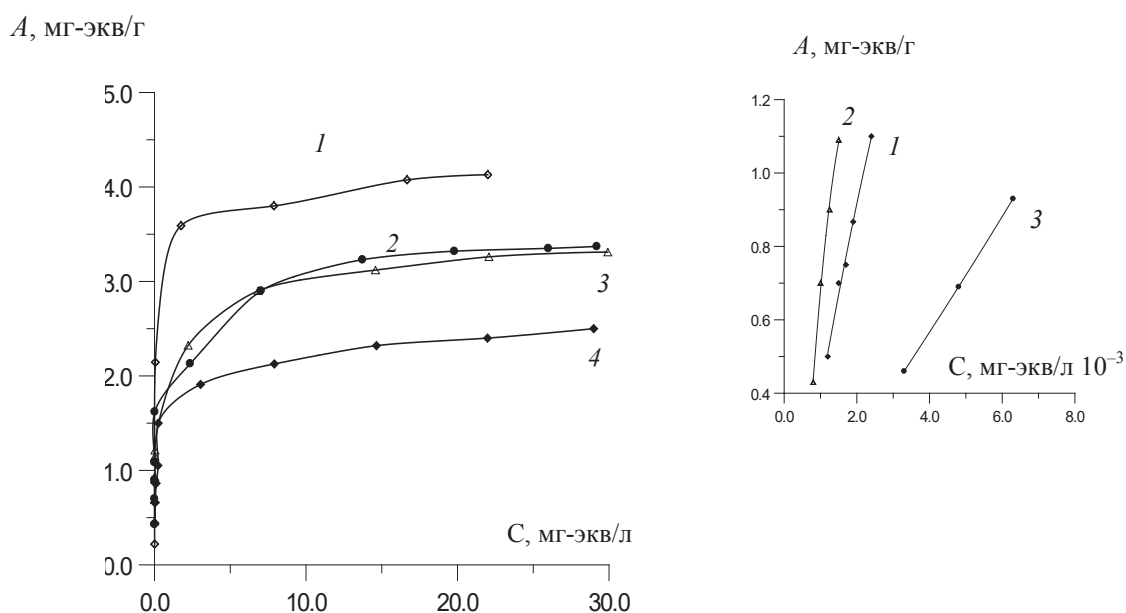


Рис. 3. Изотермы сорбции: 1 – Pb, 2 – Cu, 3 – Ni, 4 – Mn на катионите ФИБАН X-2
Fig. 3. Sorption isotherms: 1 – Pb, 2 – Cu, 3 – Ni, 4 – Mn on cation exchanger FIBAN X-2

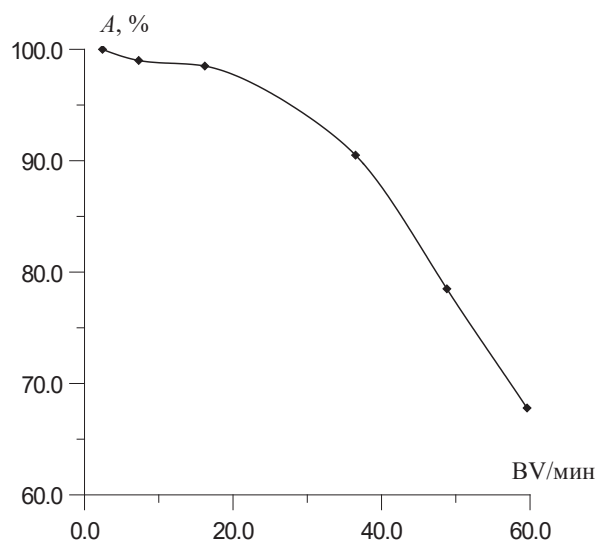


Рис. 4. Результаты испытаний катионита ФИБАН X-2 по очистке питьевой воды от ионов марганца в зависимости от скорости потока очищаемой воды. A – степень очистки, BV/мин – скорость, колоночные объемы в минуту

Fig. 4. Results of cation exchanger FIBAN X-2 tests for purification of drinking water from manganese ions, depending on the flow rate of the treated water. A – purification rate, BV/min – velocity, column volumes per minute

трон» получен новый аминокарбоксильный волокнистый катионит ФИБАН X-2. Первая стадия синтеза может осуществляться как в паровой, так и в водной средах. Структура хелатного катионита ФИБАН X-2 зависит от условий синтеза первой стадии. Катионит, полученный на первой стадии аминированием волокна «нитрон» в паровой фазе, является эффективным сорбентом ионов марганца. Катионит ФИБАН X-2 является также эффективным сорбентом других тяжелых и цветных металлов из многоионных водных растворов, независимо от способа аминирования волокна.

Список использованных источников

1. Блохин, А. А. Ионообменное извлечение палладия (II) из хлоридных растворов сложного состава / А. А. Блохин, Н. Д. Абовский, Ю. В. Мурашкин // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80, № 7. – С. 1089–1093.
2. Efficiency and mechanism of new poly(acryl-phenylamidrazone phenylhydrazide) chelating fiber for adsorbing trace Ga, In, Bi, V and Ti from solution / Xijun Chang [et al.] // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 450, N 1–2. – P. 231–238. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)01387-3](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)01387-3)
3. Байгозин, Д. В. Изучение сорбции тяжелых металлов в присутствии конкурирующих ионов на трех ионообменных смолах и волокнистом ионообменном материале в модельных условиях / Д. В. Байгозин, Ю. А. Ситникова, А. Г. Митилинеос // Вода: химия и экология. – 2011. – № 11. – С. 64–70.
4. Chiarle, S. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption / S. Chiarle, M. Ratto, M. Rovatti // Wat. Res. – 2000. – Vol. 34, N 11. – P. 2971–2978. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00044-0](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00044-0)
5. Akio, Yuchi. Adsorption of tetravalent metal ions to chelating resins containing iminodiacetic acid groups / Akio Yuchi, Norihito Yoshida // Bull. Chem. Soc. Jap. – 2000. – Vol. 73, N 8. – P. 1841–1842. <https://doi.org/10.1246/bcsj.73.1841>
6. Yahorava, V. Ion exchange technology for the efficient recovery of precious metals from waste and low-grade streams / V. Yahorava, M. Kotze // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2014. – Vol. 114. – P. 173–181.
7. Исследование строения хелатных волокнистых ионитов методом ИК спектроскопии / В. И. Грачек [и др.] // Журн. общей химии. – 2009. – Т. 79, № 3. – С. 360–365.
8. Никоненко, Н. А. Спектральные характеристики углеводов на основе математической обработки ИК спектров / Н. А. Никоненко. – Минск, 2000. – 21 с.

References

1. Blokhin A. A., Abovskii N. D., Murashkin Yu. V. Ion-exchange recovery of palladium(II) from multicomponent chloride solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 7, pp. 1058–1062. <https://doi.org/10.1134/s1070427207070087>

дований представлены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что катионит очищает водопроводную 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 степень очистки уменьшается, но остается достаточно высокой – 85 %. Дальнейшее увеличение скорости потока до 60 колоночных объемов в минуту, т. е. при времени контакта волокна с потоком ≤ 1 с очистка воды от ионов марганца составляет 68 %.

Проведенные испытания показали, что катионит ФИБАН X-2 очищает питьевую воду, содержащую ионы марганца в количестве, в 2 раза превышающем значение ПДК, при высоких скоростях потока очищаемой воды (BV/мин ~ 60), при контакте пряжи с водой ≤ 1 с. Несмотря на то что питьевая вода кроме ионов марганца содержит еще ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и других металлов, которые конкурируют в сорбционных процессах при очистке питьевой воды.

Заключение. Таким образом, в результате двухстадийного синтеза на основе волокна «нитрон»

2. Xijun Chang, Xiulan Yang, Xinjie Wei, Kangbing Wu. Efficiency and mechanism of new poly(acryl-phenylamidrazone phenylhydrazide) chelating fiber for adsorbing trace Ga, In, Bi, V and Ti from solution. *Analytica Chimica Acta*, 2001, vol. 450, no. 1–2, pp. 231–238. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)01387-3](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)01387-3)

3. Baygozin D. V., Sitnikova Yu. A., Mitilineos A. G. Study of heavy metal sorption in the presence of competing ions on the three ion-exchange resins and ion-exchange fibrous material. *Voda: khimiya i ekologiya = Water: chemistry and ecology*, 2011, no. 11, pp. 64–70 (in Russian).

4. Chiarle S., Ratto M., Rovatti M. Mercury removal from water by ion exchange resins adsorption *Water Research*, 2000, vol. 34, no. 11, pp. 2971–2978. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00044-0](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00044-0)

5. Akio Yuchi, Norihito Yoshida. Adsorption of tetravalent metal ions to chelating resins containing iminodiacetic acid groups. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2000, vol. 73, no. 8, pp. 1841–1842. <https://doi.org/10.1246/bcsj.73.1841>

6. Yahorava V., Kotze M., Macheru P. Ion exchange technology for the efficient recovery of precious metals from waste and low-grade streams. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2014, vol. 114, pp. 173–181.

7. Grachek V. I., Lysenko G. N., Akylich Z. I., Isakovich O. I., Shunkevich A. A. Investigation of structure chelating fiber ion exchange by method IR snectroscopy. *Russian Journal of General Chemistry*, 2009, vol. 79, no. 3, pp. 350–355. <https://doi.org/10.1134/s1070363209030037>.

8. Nikonenko N. A. *Spectral characteristics of carbohydrates on the of mathematical treatment of IR Spectra*. Minsk, 2000. 21 p. (in Russian).

Информация об авторах

Гречек Валентина Ивановна – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by.

Поликарпов Александр Петрович – канд. хим. наук, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: fiban@ifoch.bas-net.by.

Шункевич Александр Акимович – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by.

Марцынкевич Раиса Владимировна – канд. хим. наук, науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Исакович Ольга Ивановна – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Grachek Valentina Ivanovna – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: grachek@ifoch.bas-net.by.

Polikarpov Aliaksandr Petrovich – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fiban@ifoch.bas-net.by.

Shunkevich Aliaksandr Akimovich – Ph. D. (Chemistry), Leading researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by.

Martsynkevich Raisa Vladimirovna – Ph. D. (Chemistry), Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Isakovich Olga Ivanovna – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).