

УДК 541.183.12

**Е.Г. КОСАНДРОВИЧ**, к.х.н., старший научный сотрудник, **В.И. ГРАЧЕК**, к.х.н., ведущий научный сотрудник, **З.И. АКУЛИЧ**, научный сотрудник, **В.С. СОЛДАТОВ**, д.х.н., профессор, заведующий отделом Государственное научное учреждение «Институт физико-органической химии Национальной Академии наук Беларуси» (ГНУ «ИФОХ НАН Беларуси»), г. Минск

## ВОЛОКНИСТЫЕ ИОНИТЫ ФИБАН ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА\*

Представлены результаты исследований по синтезу волокнистых ионитов сорбции аммиака и диоксида серы катионитом ФИБАН К-1 (сильнокислотный сульфокатионит) и анионитом ФИБАН А-6 (сильноосновный анионит). Показано, что оба исследованных материала обладают высокой сорбционной активностью по отношению к указанным токсичным газам при их извлечении из воздушных потоков с невысокой относительной влажностью и низким содержанием извлекаемого компонента в тонких слоях ионита (3–4 мм).

**волокно, ионит, синтез, сорбция, воздух, очистка, аммиак, диоксид серы**

Поглощение ионизирующихся веществ кислотной и основной природы из воздуха является важной научно-технической проблемой, решение которой состоит в использовании ионообменных материалов. Ее наиболее важные частные примеры: очистка дыхательного, отходящего, вентиляционного и технологического воздуха электронных, фармацевтических, оптических и других производств от токсичных и коррозионно-активных веществ. Исследование ионообменных материалов в качестве сорбентов для газов и паров началось в середине шестидесятых годов XX века [1]. Это было обусловлено резким возрастанием интереса к проблемам газоочистки. Однако широкомасштабные работы по использованию ионитов в процессах газоочистки начались в 1980 годах, что было связано с большими успехами в синтезе волокнистых ионитов [2–4].

Хотя механизм реакций между ионитами и газами не связан с физической формой ионообменных материалов, при обработке газовых потоков форма частиц сорбентов приобретает первостепенное значение, так как кинетика взаимодействия определяется, как правило, диффузией в сорбенте, а сопротивление слоя газовому потоку является одним из главных технико-экономических факторов. Оптимальным решением этих двух проблем является использование волокнистых ионообменных материалов, которые обладают теми же хемосорбционными свойствами, что и гранульные иониты с аналогичными функциональными группами, но имеют перед ними следующие основные преимущества:

1) из волокон могут изготавливаться текстильные изделия – ткани и нетканые полотна (нетканые матери-

лы наиболее эффективны, поскольку обеспечивают высокую однородность структуры); изготовление фильтров из текстильных материалов резко упрощает конструкторские задачи, позволяет получать большую площадь фильтрации в единице объема аппарата, совмещать газо- и пылезадерживающие функции фильтров;

2) ионообменные волокна имеют малую глубину диффузионного слоя (микронны), что обеспечивает высокую скорость сорбции. Волокнистые ионообменные материалы нашли практическое применение при очистке отходящих газов промышленных и сельскохозяйственных объектов от аммиака и аминов, паров летучих кислот, оксидов азота и серы и других токсичных газообразных соединений [5, 6].

В последнее время в ГНУ «Институт физико-органической химии Национальной Академии наук Беларуси» (ГНУ «ИФОХ НАН Беларуси», г. Минск) разработаны технологии и организовано производство ряда ионообменных волокон с различными кислотно-основными свойствами, выпускаемых в опытно-промышленном масштабе под общим названием ФИБАН® [7] и пригодных для практического применения с целью очистки воздуха от токсичных соединений.

### ПОГЛОЩЕНИЕ АММИАКА ВОЛОКНИСТЫМ СУЛЬФОКАТИОНИТОМ ФИБАН К-1

ФИБАН К-1, разработанный и полученный в ГНУ «ИФОХ НАН Беларуси», представляет собой волокнистый сильнокислотный сульфокатионит на основе при-

\* Статья опубликована по материалам XVI Международной конференции «Экология и здоровье человека. Охрана воздушно-го и водного бассейнов. Утилизация отходов», г. Щелкино, АР Крым, 2008 г.



витого сополимера полипропилена со стиролом и дивинилбензолом [8]. Сульфокатионит ФИБАН К-1 получается в две стадии. Первая стадия – радиационная прививка сополимера стирола и дивинилбензола на промышленное штапельное полипропиленовое волокно. В результате проведения исследований отработана методика, позволяющая получать привитое волокно с хорошими физико-механическими свойствами и степенью прививки от 80 до 150 % при степени конверсии более 95 % и эффективности привитой сополимеризации 80–90 %. Вторая стадия – получение сульфокатионита путем сульфирования привитого волокна хлорсульфоновой кислотой. Найден оптимальный растворитель – дихлорэтан. Определены оптимальные условия сульфирования: время предварительного набухания привитого волокна в растворителе; время сульфирования; подобран состав реакционной среды для получения сульфокатионита с физико-механическими свойствами, необходимыми для переработки волокна в нетканое полотно. Разработана технология и организовано опытно-промышленное производство 4 т ФИБАН К-1 в год. Обменная емкость сульфокатионита  $\geq 3,0$  ммоль/г. Структура элементарного звена ионита представлена на рис. 1.

Были проведены исследования сорбционной способности указанного материала в динамических условиях при поглощении примесей аммиака из воздуха. Методика проведения эксперимента и экспериментальная установка описаны ранее [9].

Полученные экспериментальные результаты при следующих условиях: толщина слоя материала – 6 мм; температура проведения опыта – 25 °С; скорость фильтрования воздуха – 0,08 м/с – на рис. 2.

На основании представленных результатов можно сделать вывод о том, что величина сорбции аммиака ионитом ФИБАН К-1 не зависит от относительной влажности воздуха и концентрации аммиака в очищаемом

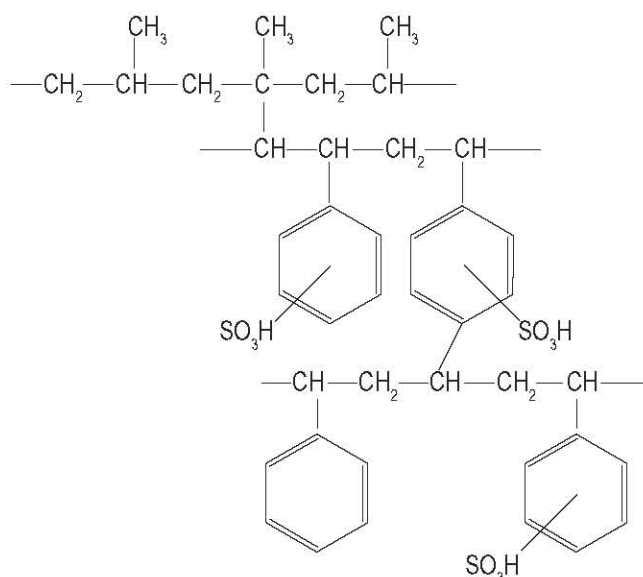


Рисунок 1 – Формула структурного фрагмента ионита ФИБАН К-1

воздухе: динамическая активность ( $A_d$ ) = 1,5–1,6 мг-экв/г, полная динамическая активность ( $A_p$ ) = 2,9–3,0 мг-экв/г. При этом длина зоны массопередачи ионита ФИБАН К-1 составляет 1,66 мм, что позволяет его использовать для очистки воздуха от примесей основной природы (в нашем случае аммиака) в тонких слоях (3–4 мм) в широком интервале концентраций загрязнителя и относительной влажности очищаемого потока.

### ПОГЛОЩЕНИЕ ДИОКСИДА СЕРЫ ВОЛОКНИСТЫМ ИОНИТОМ ФИБАН А-6

Волокнистый анионит ФИБАН А-6 разработан и получен в ГНУ «ИФОХ НАН Беларуси» (г. Минск) на базе выпускаемого в Республике Беларусь промышленного волокна нитрон путем предварительного аминирования нитрильных групп полиакрилонитрила с последующим

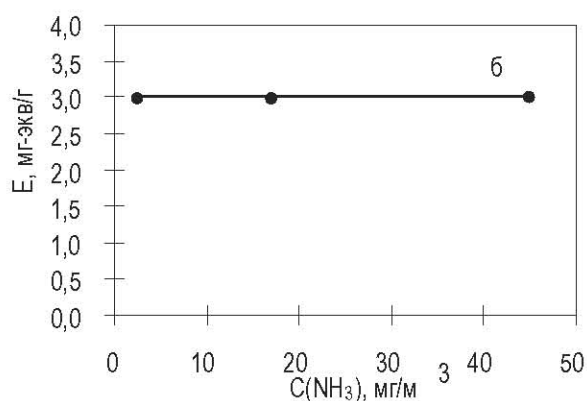
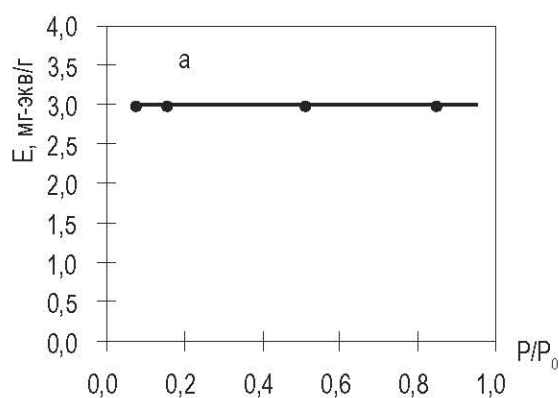


Рисунок 2 – Зависимость величины сорбции  $E$  аммиака ионитом ФИБАН К-1 ( $H^+$ -форма) при различной относительной влажности воздуха  $P/P_0$  (а) и концентрации аммиака  $C(NH_3)$  (б)

алкилированием полученного волокна алкилирующими агентами [10]. Сильноосновный анионит ФИБАН А-6 получается в две стадии. Первая стадия – аминирование волокна нитрон (производства ПО «Полимир», г. Новополоцк, Беларусь) полиамином в присутствии сшивающего агента. Подобраны оптимальные условия реакции аминирования: время, температура, количество амина, количество сшивающего агента. Вторая стадия – N-алкилирование аминированного волокна эпихлоргидрином. Определены оптимальные условия алкилирования: количество эпихлоргидрина, температура, время. В результате проведения исследований разработана методика синтеза, которая позволяет получать сильноосновное волокно с содержанием сильноосновных групп 2,0–3,3 ммоль/г и набуханием в воде 100–200 масс. %. Разработана технология и организовано опытно-промышленное производство 2–3 т сильноосновного анионита ФИБАН А-6 в год. Обменная емкость анионита ФИБАН А-6 по сильноосновным группам  $\geq 2,0$  ммоль/г. Структура элементарного звена образца представлена на рис. 3.

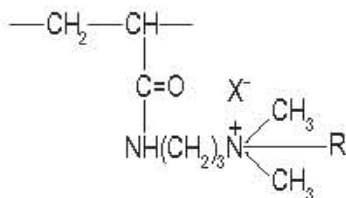


Рисунок 3 – Формула структурного фрагмента ионита ФИБАН А-6

Были проведены исследования сорбционной способности указанного материала в динамических условиях при поглощении примесей диоксида серы из воздуха.

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 4 при следующих условиях: толщина слоя материала – 6 мм; температура проведения опыта – 25 °С; скорость фильтрования воздуха – 0,08 м/с.

Как видно из представленных результатов, сорбционная активность ионообменного материала ФИБАН А-6 зависит от относительной влажности воздуха и изменяется в пределах  $A_d = 0\text{--}2,2$  мг-экв/г,  $A_p = 0,5\text{--}3,5$  мг-экв/г при изменении относительной влажности воздуха от 28 до 92 %. Критическая влажность, с которой исследуемый материал начинает проявлять динамическую сорбционную активность, – 33 %. Ионит полностью реализует свою обменную емкость при относительной влажности воздуха 50 %, при этом эквивалентный коэффициент влагоемкости  $K_{\text{вп}}^{\circ} = 2,1$  моль/экв.

Концентрация диоксида серы в очищаемом воздухе оказывает незначительное влияние на сорбционную активность ионита в исследованном интервале концентраций.

Длина зоны массопередачи ионита ФИБАН А-6 составляет 1,55 мм, что позволяет использовать его для очистки воздуха от примесей кислотной природы (например, диоксида серы) в тонких слоях (3–4 мм) в широком интервале концентраций загрязнителя и относительной влажности очищаемого потока  $\geq 40$  %.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что оба исследованных волокнистых ионита обладают высокой сорбционной активностью по отношению к токсичным соединениям с различными кислотно-основными свойствами (ФИБАН К-1 – для примесей основной природы, например, аммиака; ФИБАН А-6 – для примесей кислотной природы, к примеру, диоксида серы) при извлечении их из газовых потоков с невысокой относительной влажностью и низким содержанием извлекаемого компонента в тонких слоях ионита (3–4 мм).

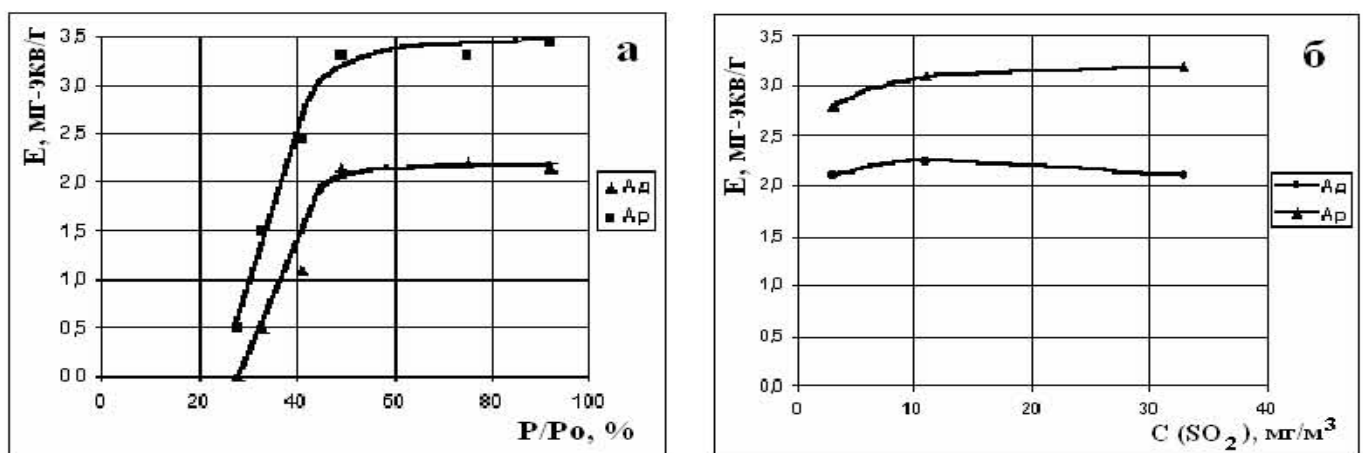


Рисунок 4 – Зависимость динамической ( $A_d$ , мг-экв/г) и полной динамической ( $A_p$ , мг-экв/г) активности ионита ФИБАН А-6 ( $\text{HCO}_3^-$  – форма) от относительной влажности воздуха  $P/P_0$  (а) и концентрации  $C(\text{SO}_2)$  диоксида серы (б)



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники [Текст]. – М. : Химия, 1984. – 592 с.
2. Вулих, А.И. Применение ионообменных смол для поглощения и очистки газов [Текст] / А.И. Вулих, В.А. Богатырев, А.А. Аловяйников // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1970. – Т. 15. – № 4. – С. 425–429.
3. Hashida, I. Studies of ion exchange resins absorbing gases [Text] // Bull. of Osaka Munic. Technol. Res. Inst. – 1974. – № 50. – P. 1–117.
4. Gostomczyk, M.A. Adsorption of acid gases on ion exchangers [Text] // Research works of the Institute of Environment Protection of Wroclaw Polytechnical Institute. – 1974. – № 22. – P. 3–126.
5. Soldatov, V.S. Synthesis, structure and properties of new fibrous ion exchangers [Text] / V.S. Soldatov, A.A. Shunkevich, G.I. Sergeev // Reactive polymers. – 1988. – № 7. – P. 159–172.
6. Soldatov, V.S. Application of fibrous ion exchangers in air purification from acid impurities [Text] / V.S. Soldatov, I.S. Elinson, A.A. Shunkevich // In Hydrometallurgy'94, Chapman & Hall, London. – 1994. – P. 200–210.
7. Soldatov, V. New materials and technologies for environmental engineering: synthesis and structure of ion exchange fibers [Text] / V. Soldatov, L. Pawlowski, A. Shunkevich, H. Wasag – Lublin: Liber Duo Color, 2004. – 130 p.
8. Катионит волокнистый ФИБАН К-1. ТУ РБ 100185198.062–2001.
9. Косандрович, Е.Г. Сорбция аммиака из воздуха волокнистым сульфокатионитом ФИБАН К-1 [Текст] / Е.Г. Косандрович, В.С. Солдатов // Весці НАН Беларусі: сер. хім. навук. – 2004. – № 3. – С. 95–98.
10. Анионит волокнистый ФИБАН А-6. ТУ РБ 100185198.073-2003.

*Поступила в редакцию 10.04.2008*

Надано результати досліджень щодо синтезу волокнистих іонітів сорбції аміаку та діоксиду сірки катионітом ФИБАН К-1 (сильнокислотний сульфокатионіт) та аніонітом ФИБАН А-6 (сильноосновний аніоніт). Показано, що обидва досліджуваних матеріали мають високу сорбційну активність відносно зазначених токсичних газів під час вилучення з повітряних потоків з незначною відносною вологістю і низьким вмістом компоненту в тонких шарах іоніту (3–4 мм).

Results of investigation on synthesis of fibrous ion exchanger of ammonia and sulfur dioxide sorption are presented, namely cation exchanger FIBAN K-1 (strong-acid cation exchanger) and anion exchanger FIBAN A-6 (strong-base anion exchanger). It is shown, that both of the investigated fabrics have high sorption activity against the given toxic gases at their extraction from air flow with low relative humidity and low content of extractable component in thin layers of ion exchanger (3–4 mm).