

УДК 628.34:661.727.1:541.183.12

Г.В. МЕДЯК, к.х.н., старший научный сотрудник,
А.А. ШУНКЕВИЧ, к.х.н., заведующий лабораторией, **З.И. АКУЛИЧ**, научный сотрудник
 Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

ВОЛОКНИСТЫЕ ИОНИТЫ ФИБАН ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ФТОРА

Экспериментально установлена возможность использования модифицированных волокнистых ионитов ФИБАН® для эффективной очистки воды от фторид-ионов. Показано, что предложенные сорбенты способны очищать воду до уровня ПДК в широком интервале pH и на фоне ионов хлора в несколько раз более высокой концентрации.

вода, очистка, волокнистые иониты, ионы фтора

Проблема очистки воды от ионов фтора актуальна в горнодобывающей, металлургической и химической отраслях промышленности, а также для населения регионов, где происходит сбрасывание в водоемы фторсодержащих сточных вод, вымывание фторидов из рудных месторождений или попадание фторидов в грунтовые воды из используемых фторфосфатных удобрений. Нормативные показатели предельно допустимой концентрации (ПДК) фторид-ионов в воде довольно низкие. Для природных водоемов ПДК по фтору составляет 1,4 мг/л, для водоемов рыбохозяйственного назначения – 0,75 мг/л, для питьевой воды – 0,5 мг/л [1, 2].

Извлечение фторид-ионов из воды осуществляется осадительными, сорбционными и электрохимическими методами. Недостатками осадительных методов являются отсутствие глубокой очистки воды, значительное время для осаждения, невозможность повторного использования реагентов и опасность вторичного загрязнения воды миграцией ионов фтора при захоронении осадков. Использование электрохимических методов требует больших энергетических затрат. Сорбционные методы способны дать глубокую степень очистки воды при самостоятельном применении или после осадительных методов в случаях очистки сточных вод с высоким содержанием ионов фтора. Немаловажной является возможность повторного применения сорбентов после их регенерации.

Согласно литературным данным, в качестве сорбентов используют иониты с группами гидроксамовой кислоты после насыщения ионами Yt (III) и Ce (III), хелатные иониты с иминодиацетатными и фосфорсодержащими группами, полиамфолиты, содержащие имидазолиновые группы, и соединения титана (IV) [2–9]. Однако эффективность этих сорбентов недостаточна, в ряде случаев они не снижают содержание фторид-ионов в воде до

уровня ПДК. Задачей настоящего исследования было повышение эффективности процесса очистки природных и сточных вод от ионов фтора до уровня ПДК с помощью широкого ассортимента волокнистых ионитов ФИБАН, разработанных и выпускаемых в Институте физико-органической химии НАН Беларуси [10, 11].

Методика экспериментов. В качестве основы для получения селективных сорбентов фторид-ионов использовали полиакрилонитрильные волокна с амидооксимными группами (ФИБАН АО), хелатные иониты с иминодиацетатными (ФИБАН X-1) и фосфонометиламиными (ФИБАН P-1) группами, ряд полиамфолитов марки ФИБАН АК-22, содержащих имидазолиновые группы, и аниониты ФИБАН А-5, содержащие третичные аминогруппы. Основные характеристики волокнистых ионитов представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Характеристики волокнистых ионитов ФИБАН

Марка ионита ФИБАН	Набухание W, г H ₂ O/г ионита	Статическая обменная емкость COE, мг-экв/г			
		амино-группы	COOH	COOH+NHON	COOH+PON
АО	0,46	5,84		1,69	
X-1	0,60	1,59	3,24		
P-1	0,70	0,15	4,2		7,1
АК-22-ЭДА*	1,02	3,64	0,34		
АК-22-ДЭТА**	0,47	5,33	0,40		
АК-22-ТЭТА***	0,80	8,03	0,17		
А-5	1,50	3,89	0,53		

* – полиакрилонитрильное (ПАН) волокно модифицировано этилендиамином;
 ** – ПАН волокно модифицировано диэтилентриамином;
 *** – ПАН волокно модифицировано триэтилентетраамином

* 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.



Волокна с амидооксимными группами предварительно обрабатывали 0,5 М HCl с целью гидролиза этих групп с образованием групп гидроксамовой кислоты и последующего введения Ce (III). Хелатные волокна ФИБАН предварительно насыщали ионами Ce (III) или Zr (IV) из 0,1 М растворов их солей. Аниониты ФИБАН А-5 модифицировали обработкой 0,1 М раствора $TiOSO_4$. Полиамфолиты ФИБАН АК-22 испытывали без предварительной подготовки. ИК-спектры образцов записывали на Фурье-спектрофотометре «Protege 460» фирмы «Nicolet». Количество поглощенных металлов контролировали с помощью атомно-эмиссионного спектрометра «Vista PRO» фирмы «Varian».

Сорбцию ионов F⁻ осуществляли в динамических условиях из модельного раствора, приготовленного на дистиллированной воде и содержащего 42–86 мг F/л и 20–430 мг Cl/л при pH 3,0–6,6. Колонку диаметром 1,2 см² заполняли сорбентом массой ~1,0 г на высоту 5,0 см. Подачу раствора осуществляли с помощью мембранного насоса Medo®II снизу в верх колонки при линейной скорости фильтрации 0,33–1,4 м/час. Содержание ионов F⁻ в растворе анализировали потенциометрически [2] с помощью ион-селективного электрода ЭКОМ-F на pH-ионометре ОР 211/1. После окончания сорбции избыток раствора удаляли продувкой слоя сорбента воздухом. Регенерацию ионообменного волокна проводили в колонке 2М NH₄OH и 0,1 М NaOH с контролем содержания F⁻ в вытекающем растворе.

Результаты и обсуждение. Результаты модификации Ce (III) волокнистых материалов ФИБАН соединениями Ce (III), Zr (IV) и Ti (IV) представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Характеристики модифицированных ионитов ФИБАН

Марка ионита ФИБАН	Модифицирующие агенты	Поглощение ионов металлов CE	
		мг/г	ммоль/г
АО	0,5 М HCl + + 0,33 М Ce(NO ₃) ₃	1,8	0,013
X-1	0,115 М Ce(NO ₃) ₃	109	0,78
X-1	0,105 ZrOCl ₂	14,6	0,16
P-1	0,095 М Ce(NO ₃) ₃	170	1,20
A-5	0,103 М TiOSO ₄	165,3	3,45

Показано, что иониты ФИБАН X-1, P-1 и A-5 в значительной степени насыщаются ионами металлов, образуя прочные комплексы, которые не смываются водой и 0,001 М HCl. Эти иониты перспективны для очистки воды от ионов фтора. Согласно данным ИК-спектроскопии, гидролиз амидооксимных групп ФИБАН АО с помощью 0,5 М HCl не протекает при комнатной температуре и не

останавливается на стадии образования групп гидроксамовой кислоты, а приводит к образованию карбоксильных групп при 100 °С. Следствием является близкое к нулю содержание ионов Ce(III) в модифицированном образце и его неперспективность в качестве сорбента фторид-ионов.

Результаты сравнительных исследований волокнистых ионитов ФИБАН для очистки воды от ионов фтора представлены на рис. 1.

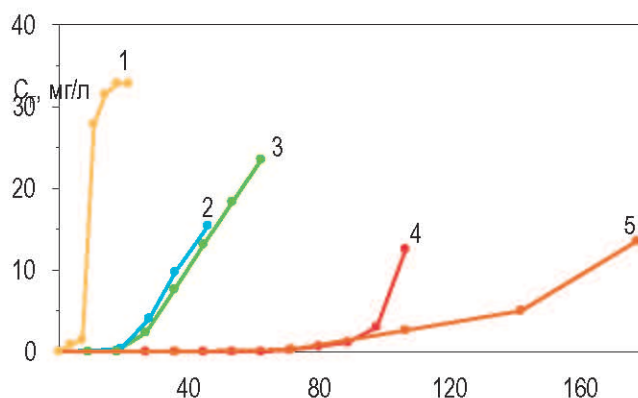


Рисунок 1 – Выходные кривые очистки воды от ионов фтора на модифицированных волокнистых ионитах ФИБАН: BV*

1 – X-1 + Ce (III); 2 – АК-22-ДЭТА; 3 – АК-22-ЭДА;

4 – АК-22-ТЭТА; 5 – А-5 + Ti (IV);

*BV – число колоночных объемов.

Составы и pH исходного раствора приведены в табл. 3.

Установлено, что все испытанные материалы обладают некоторой сорбционной емкостью до проскока фторид-ионов. В то же время волокна ФИБАН АК-22-ТЭТА и ФИБАН А-5 + Ti (IV) проявили себя наиболее эффективными сорбентами ионов фтора из воды. Показано, что 1 г этих волокон очищает до уровня ПДК 0,4 л сточной воды, содержащей 45,9 мг/л фторид-ионов (табл. 3).

Следует отметить, что полоса поглощения при 1615 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям C = N в имидазолиновом цикле [12], наблюдается во всех трех образцах анионита ФИБАН АК-22. Однако волокно ФИБАН АК-22-ТЭТА обладает в несколько раз более высокой сорбционной емкостью по ионам фтора, что может быть вызвано его более высокой обменной емкостью (табл. 1) и соответствующим возрастанием количества имидазолиновых групп в расчете на 1 г волокна. ИК-спектроскопически подтверждено, что часть имидазолиновых групп в образцах ФИБАН АК-22 гидролизуются до амидных (полосы поглощения при 1655 и 1545 см⁻¹) групп, которые не активны в процессе сорбции фторид-ионов.

Необходимо обратить внимание, что во всех экспериментах сорбция ионов фтора осуществляется на фоне близких ему по свойствам ионов хлора. Наиболее эф-

Таблица 3 – Результаты очистки водных растворов от фторид-ионов модифицированными волокнистыми ионитами ФИБАН

Тип модифицированного волокнистого ионита ФИБАН	№ цикла	Концентрации ионов в исходном растворе, мг/л		рН исходного раствора	Количество F ⁻ , поглощенного до проскока 0,5 мг F ⁻ /л, мг/г ионита	Объем очищаемой воды до проскока 0,5 мг F ⁻ /л, BV/г ионита
		F ⁻	Cl ⁻			
X-1 + Ce (III)	1	44,0	20	3,80	1,8	7,1
AK-22-ЭДА	1	45,9	60	3,33	5,6	21,7
AK-22-ДЭТА	1	42,2	120	2,99	4,4	18,3
AK-22-ТЭТА	1	45,9	125,8	3,26	17,6	67,9
AK-22-ТЭТА	2	82,6	125,8	3,32	19,4	41,5
AK-22-ТЭТА	3	86,1	125,8	3,22	18,7	38,5
A-5 + Ti (IV)	1	43,4	430	6,44	19,0	77,9
A-5 + Ti (IV)	2	43,4	430	6,55	17,2	70,3

эффективные сорбенты сохраняют способность селективно сорбировать фторид-ионы на фоне 3–10-кратного избытка хлорид-ионов (табл. 3).

Отдельные опыты показали возможность очистки раствора с рН 8,0, моделирующего природную воду, без его предварительного подкисления. Несмотря на сложный ионный состав раствора (F⁻ – 46,9 мг/л, Cl⁻ – 68,1 мг/л, NO₃⁻ – 7,2 мг/л, HCO₃⁻ – 170,8 мг/л, SO₄²⁻ – 15,8 мг/л), лучший образец ФИБАН А-5 + Ti (IV) селективно поглощает фторид-ионы, так что объем воды, очищенной до уровня ПДК, составляет 0,6 л/г сорбента.

Для практического применения предлагаемых материалов в очистке природных и сточных вод от ионов фтора большое значение имеет возможность регенерации сорбентов с целью повторного их использования. Результаты исследования динамики сорбции фторид-ионов из модельных растворов наиболее эффективными сорбентами ФИБАН АК-22-ТЭТА и А-5 + Ti (IV) после регенерации растворами аммиака и NaOH приведены на рис. 2. Видно, что выходные кривые сорбции в каждом следующем цикле становятся более крутыми, что является следствием неполной десорбции ионов фтора с испытанных образцов. В то же время сорбционная емкость до проскока фторид-ионов для обоих образцов практически не изменяется, колеблясь около 18,0–18,5 мг/г волокна (табл. 3).

ВЫВОДЫ

1. На основе волокнистого анионита ФИБАН А-5 разработан новый композиционный материал, содержащий 3,45 ммоль Ti на 1 г волокна.

2. Показано, что волокнистые материалы ФИБАН А-5 + Ti (IV) и ФИБАН АК-22-ТЭТА обладают значительной величиной сорбционной емкости по ионам фтора. Один грамм сорбента способен очистить до уровня ПДК 0,4 л воды с содержанием F⁻ – 43 мг/л и Cl⁻ – 430 мг/л.

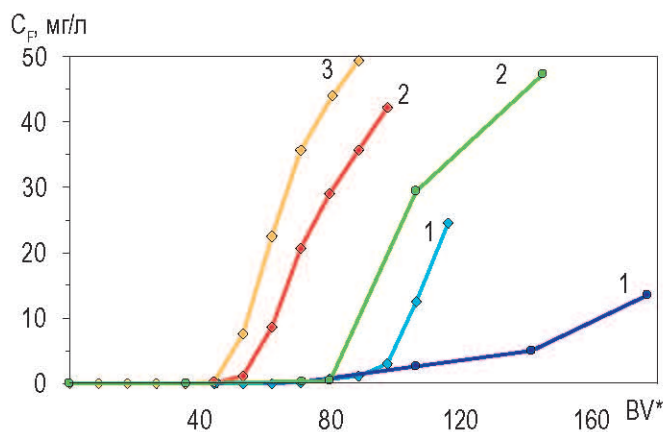


Рисунок 2 – Динамика сорбции анионов фтора модифицированными волокнистыми ионитами ФИБАН:

- ◆ – АК-22-ТЭТА
 - – А-5, 1, 2, 3 – номера циклов сорбции после регенерации
- Регенеранты: ФИБАН А-5 – 3,5 % NH₄OH,
ФИБАН АК-22-ТЭТА – 0,4 % NaOH

Составы и рН исходного раствора приведены в табл. 3.

3. Экспериментальные данные по повторному использованию материалов свидетельствуют о возможности как минимум трехкратной регенерации сорбентов в многоцикловогой системе очистки воды от ионов фтора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Киселева, Е. К. Анализ фторсодержащих соединений [Текст] / Е. К. Киселева. – М. : Химия, 1986. – 306 с.
2. Локшин, Э. П. Очистка воды от фторид-ионов соединениями титана [Текст] / Э. П. Локшин, М. Л. Беликов // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, № 9. – С. 1505–1510.
3. Haron, M. J. Sorption of Fluoride Ions from Aqueous Solutions by a Yttrium-Loaded Poly(hydroxamic Acid) Resin [Text] / M. J. Haron, W. M. Z. Wan Yunus, S. A. Wasay, A. Uchiumi,



- S. Tokunaga // Intern. J. Environmental Studies. – 1995. – Vol. 48. – P. 245–255.
4. **Haron, M. J.** Removal of Fluoride Ion from Aqueous Solution by a Cerium-Poly(hydroxamic Acid) Resin Complex [Text] / M. J. Haron, W. M. Z. Wan Yunus // J. Environ. Sci. Health. – 2001. – Vol. A36, № 5. – P. 727–734.
 5. **Haron, M. J.** Synthesis and Properties of Poly(hydroxamic Acid) from Crosslinked Poly(methacrylate) [Text] / M. J. Haron, W. M. Z. Wan Yunus, M. Z. Desa, A. Kassim // Talanta. – 1994. – Vol. 41, № 5. – P. 805–807.
 6. **Kanesato, M.** Selective Adsorption of Fluoride Ion by La (III)-loaded Chelating Resin Having Phosphonomethylamino Groups [Text] / M. Kanesato, T. Yokoyama, T.M. Suzuki // Chemistry Letters. – 1988. – P. 207–210.
 7. **Ruixia, L. T.** Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on a New Type of Ion Exchange Fiber [Text] / L. Ruixia, G. Jinlong, T. Hongxiao // Journal of Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 248. – P. 268–274.
 8. **Смирнов, А. Л.** Формы соединений титана (IV) и циркония (IV) в фазе слабоосновного анионита по данным инфракрасной спектроскопии [Текст] / А. Л. Смирнов, С. А. Юрлов, Л. А. Перелыгина [и др.] // ЖФХ. – 1989. – Т. 63, № 10. – С. 2702–2708.
 9. **Набиванец, Б. И.** Поглощение титана (IV) ионобменниками [Текст] / Б. И. Набиванец // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т. 7, № 2. – С. 416–421.
 10. **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, 2004. – 128 p.
 11. **Шункевич, А. А.** Синтез, структура и свойства волокнистых ионитов ФИБАН [Текст] / А. А. Шункевич // Химия и технология новых веществ и материалов : сб. науч. тр. – Минск: УП «Технопринт», 2005. – С. 158–188.
 12. **Касперчик, В. П.** Кинетика щелочного гидролиза поли(2-винил-2-имидазолина) [Текст] / В. П. Касперчик, Г. И. Сергеев, В. С. Солдатов // Докл. АН БССР. – 1988. – Т. 32, № 7. – С. 621–623.

Поступила в редакцию 10.04.2008

Експериментально встановлено можливість використання модифікованих волокнистих іонітів ФІБАН для ефективного очищення води від фторид-іонів. Показано, що запропоновані сорбенти здатні очищати воду до рівня ГДК в широкому інтервалі рН і на тлі у декілька разів вищій концентрації іонів хлору.

Opportunity of applying modified fibrous ion exchanger FIBAN for effective water treating against fluoride-ions was experimentally proved. It is shown, that sorbents being proposed cleans water up to the level of maximum permissible concentration in a wide interval of pH and against a background of chlorine ions in several times higher concentration.