

УДК 621.182

Е.А.Коломиец, В.Н.Беляков, А.В.Пальчик, Т.В.Мальцева, Н.В.Стефаняк**ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ОЛОВА (IV) И ЖЕЛЕЗА (III) В МАТРИЦУ АНИОНИТА DOWEX SBR-P НА СОРБЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К АНИОНАМ МЫШЬЯКА (V)**

На основе органического анионита Dowex SBR-P и гидратированных оксидов олова (IV) и железа (III) синтезированы композиционные органо-неорганические ионообменные материалы и изучены их сорбционные свойства по отношению к анионам мышьяка (V). Исследовано содержание мышьяка в растворе и влияние кислотности среды на сорбционную емкость сорбентов. Показано, что в нейтральной и кислой средах исходный анионит SBR-P малоэффективен. Введение гидратированных оксидов олова (IV) и железа (III) увеличивает диапазон эффективного действия сорбентов до кислых сред и значительно повышает селективность сорбции ионов мышьяка (V) при поглощении из разбавленных растворов.

ВВЕДЕНИЕ. Расширение сферы применения сорбционных ионообменных технологий с целью эффективного извлечения из водных растворов ионов ценных и токсичных компонентов во многом определяется наличием функциональных ионообменных материалов с необходимым комплексом свойств. Одним из таких свойств является селективность ионита при поглощении целевого иона из сложных по составу растворов солей. В ряде исследований [1, 2], проведенных в последние годы, была показана перспективная возможность совершенствования свойств ионообменных смол за счет введения в них сорбционно-активных неорганических компонентов. Наличие неорганического ионита в матрице полимерного материала позволяет в значительной степени изменять селективные свойства. Так, было показано, что введение оксидов железа в ионообменную смолу придает композиционному материалу селективность к анионам мышьяка [3–5].

Цель настоящего исследования — изучение влияния введения гидратированных оксидов олова (IV) и железа (III) (неорганические сорбционно-активные компоненты) в матрицу полимерного анионита Dowex SBR-P на физико-химические и сорбционные свойства по отношению к ионам мышьяка (V).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для исследований был выбран сильноосновный анионит Dowex SBR-P производства

Dow Chemical Company с четвертичными аминами в качестве функциональных групп со следующими характеристиками: минимальная обменная емкость — 1.2 мг-экв/л, влагосодержание — 53–60 %, размер зерен — 0.3–1.2 мм, плотность зерна — 1.08 г/мл, насыпной вес — 0.69 г/мл, рабочий диапазон pH — 0–14, температурный интервал — до 100 °C [6].

Исходную ионообменную смолу Dowex SBR-P для введения в полимерную матрицу гидроксидов олова (IV) и железа (III) импрегнировали водным раствором SnCl_4 или смесью растворов FeCl_3 и SnCl_4 в соотношении 1:1. Навеску 10 г смолы Dowex SBR-P помещали в 50 мл 1 М водного раствора солей металлов и выдерживали сутки при периодическом перемешивании, затем ее гранулы отфильтровывали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды, заливали 30 мл 25 %-го раствора NH_3 и выдерживали сутки при периодическом перемешивании. По завершению этих операций гранулы ионообменного материала отфильтровывали, тщательно отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе до постоянного веса [7]. Некоторые свойства исходного анионита и полученных на его основе композиционных материалов приведены в таблице.

Растворы для сорбционных исследований готовили растворением одноводного однозамещенного арсената натрия ($\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ка-

Содержание неорганической компоненты, набухаемость и насыпная плотность композиционных материалов на основе анионита Dowex SBR-P

Измеряемый параметр	Исходный анионит SBR-P	SBR-P/ SnO ₂	SBR-P/ SnO ₂ /Fe ₂ O ₃
Содержание неорганической компоненты, % мас.	0.34	23.24	19.77
Набухаемость, % об.	200	170	160
Насыпная плотность, г/см ³	0.690	0.858	0.827
Цвет неорганической компоненты после обжига	—	Серый	Оранжевый

Примечание. Содержание введенных неорганических компонентов определяли по весу остатка после сжигания композиционного материала при 700 °С; набухаемость и насыпную плотность — по известным методикам [8].

тегории ч. в свежеприготовленной дистиллированной воде. Содержание ионов мышьяка в растворе определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии в пламени на приборе Рхе Unicam SP9.

Изучение сорбции проводили в статических условиях при 20 °С. Для этого навеску сорбента 0.2 г помещали в колбу, прибавляли 100 мл водного раствора пятивалентного мышьяка заданной концентрации, помещали в термостат и встряхивали около 8 ч. Как показали предварительные эксперименты, этого времени достаточно для установления сорбционного равновесия. Для исследования влияния рН на процесс поглощения ионов мышьяка (V) равновесные значения рН корректировали до заданных значений подкислением 0.1 М раствором азотной кислоты [9].

Результаты предварительной оценки влияния введения неорганических оксидных компонентов на поглотительную способность органического анионита SBR-P по отношению к анионам мышьяка (V) в широком диапазоне рН приведены на рис. 1. Видно, что введение сравнительно небольших количеств (до 23 % веса) неорганических оксидных компонентов SnO₂ и Fe₂O₃: SnO₂ приводит к повышению величины сорбционной емкости на 50 % в слабокислых растворах (рН 4–6) и в значительно меньшей степени — в щелочных: 5–10 % (рН 10–11). Следует отметить, что если на поглотительную способность композиционных ионитов не влияет кислотность растворов соли мышьяка (рН 5–11), то для исходного анио-

нита наблюдается постепенное увеличение сорбционной емкости с повышением рН.

Данные более детального исследования сорбционных свойств композиционных ионитов представлены на рис. 2 в виде изотерм сорбции ионов As (V) при различной кислотности равновесных растворов.

Подробный анализ данных, приведенных на рис. 2, дает возможность выявить некоторые наиболее характерные особенности влияния введения в матрицу анионита SBR-P оксидных неорганических компонентов на сорбционные свойства композиционных сорбентов по отношению к ионам As (V).

Как уже отмечалось, для композиционных сорбентов значения максимальной емкости больше по сравнению с исходным анионитом. Однако в случае композиционных ионитов максимальные значения достигаются при значительно меньшем содержании ионов As (V) в равновесном растворе, что наглядно демонстрируется изотермами сорбции из подкисленных растворов. Можно полагать, что поскольку введение неорганических оксидов увеличивает крутизну изотерм сорбции, то насыщение сорбционного материала за счет более полного извлечения ионов As (V) происходит при значительно меньших концентрациях.

Влияние различия в составе введенных оксидов на поглотительную способность композитивов наблюдается только при сорбции из щелочных растворов. Кривые на рис. 2,а,б показыва-

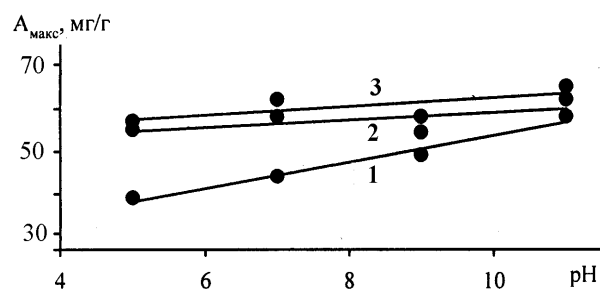


Рис. 1. Влияние кислотности раствора As(V) (100 мг/л As) на сорбционную емкость ($A_{\text{макс}}$) исходного SBR-P (1) и композиционных ионитов, содержащих гидратированные оксиды олова SBR-P/SnO₂ (2), олова и железа SBR-P/SnO₂/Fe₂O₃ (3).

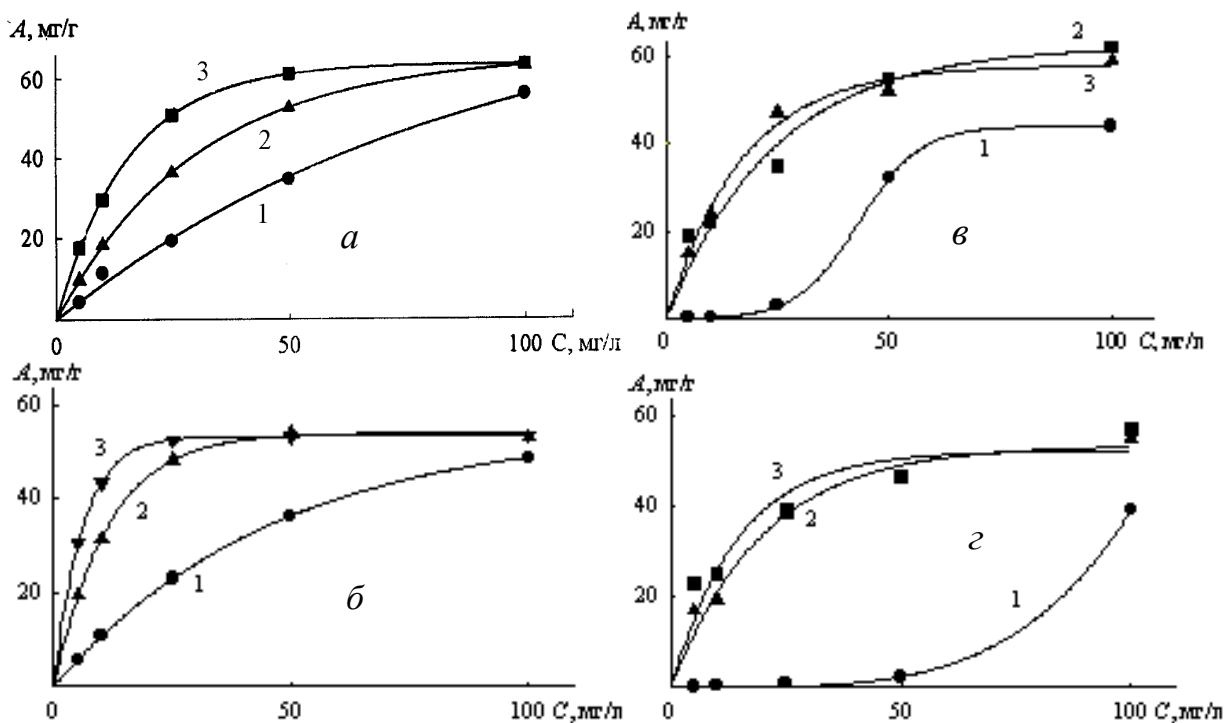


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов As(V) композиционными ионитами и исходным органическим анионитом из растворов As(V) с pH 11 (а), 9 (б), 7 (в), 5 (г): 1 — SBR-P, 2 — SBR-P/SnO₂, 3 — SBR-P/SnO₂/Fe₂O₃, A — поглощение, мг/г; C — равновесная концентрация ионов As(V) в растворе.

ют, что при поглощении растворов с малым содержанием As(V) наибольшей сорбционной способностью обладает анионит с введенными совместно гидратированными оксидами SnO₂ и Fe₂O₃. Однако различия в сорбционном поведении этого анионита и анионита, содержащего только SnO₂, нивелируются при увеличении кислотности растворов (изотермы становятся практически одинаковыми). Можно видеть, что существенные различия в сорбционном поведении исходного анионита и композиционных анионитов на его основе обнаруживаются при подкислении равновесных растворов. Изотермы сорбции наглядно показывают значительное уменьшение поглощения из разбавленных растворов ионов As(V) анионитом SBR-P по мере снижения pH равновесного раствора, тогда как для композиционных ионитов это не характерно.

Поскольку интерес к сорбентам, способным поглощать ионы мышьяка, связан прежде всего с необходимостью удаления этих ионов из природных артезианских вод для получения качественной питьевой воды, для этих целей могут

быть выбраны только те сорбенты, которые способны наиболее эффективно функционировать, а именно селективно извлекать ионы из вод, содержащих миллиграммовые количества мышьяка.

На рис. 3 представлены зависимости коэффициентов распределения ионов As(V) в системе сорбент—раствор от pH равновесного раствора. Высокие значения коэффициентов распределения, достигающие ~5000 для композиционных материалов на основе анионита SBR-P и значительно превышающие эти значения для исходного анионита, позволяют сделать предположение о том, что такие материалы могут быть эффективными для очистки водных растворов от анионов As(V). Отсутствие влияния pH на распределение ионов в системе композиционный сорбент—раствор указывает на его высокую селективность поглощения несмотря на возрастание содержания в растворе конкурирующего аниона OH⁻.

Таким образом, проведенное исследование показало возможность значительного улучшения сорбционных свойств анионита SBR-P по от-

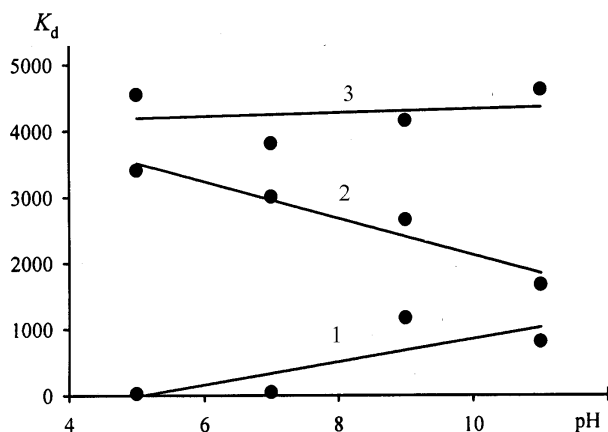


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения ионов As(V) (K_d) от равновесных значений pH для концентрации 5 мг/л: 1 — SBR-P, 2 — SBR-P/SnO₂, 3 — SBR-P/SnO₂/Fe₂O₃.

ношению к ионам As(V) за счет введения в полимерную матрицу неорганических сорбционно-активных компонентов — гидратированных оксидов олова и железа. Обнаружено влияние неорганических компонентов на повышение селективности поглощения в области разбавленных растворов при одновременном снижении воздействия кислотности растворов на величину сорбционной емкости.

РЕЗЮМЕ. На основі органічного аніоніту Dowex SBR-P і гідратованих оксидів олова (IV) та заліза (III) синтезовано композиційні органо-неорганічні іонообмінні матеріали та вивчено їх сорбційні властивості по відношенню до аніонів арсену (V). Досліджено вміст арсену в розчині та вплив кислотності середовища на сорбційну ємність сорбентів. Показано, що в нейтральному та кислому середовищах вихідний аніоніт SBR-P малоефективний. Введення гідратованих

оксидів олова (IV) та заліза (III) розширює діапазон ефективної дії сорбентів до кислих середовищ і значно підвищує селективність сорбції іонів арсену (V) при поглинанні з розбавлених розчинів.

SUMMARY. On the basis of the organic anion exchanger Dowex SBR-P, and tin (IV) and Fe(III) hydrated oxides were synthesized composite organic-inorganic ion-exchange materials and their sorption properties were studied with respect to the anions of arsenic (V) were studied. The content of arsenic in the solution and the influence of medium acidity on the sorption capacity of sorbents. In neutral and acidic media source anionite SBR-P is ineffective was shown. Introduction of the tin (IV) and Fe(III) hydrated oxides effectively extends the range of action of the sorbents to acidic media and significantly improves the selectivity of the sorption of arsenic (V) in the absorption of the diluted solutions.

ЛИТЕРАТУРА

1. Inamuddin Khan A.A., Alam M.M. // *React. Funct. Polym.* -2005. -**63**, № 2. -P. 119.
2. Sundarama Sairam C., Meenakshi S.C. // *J. Colloid Interface Sci.* -2009. -**333**, № 4. -P. 58—62.
3. Mehta S.K., Malik A.K., Singh B., Rao A.L.J. // *Talanta.* -2005. -**67**, № 6. -P. 725.
4. Gomez-Romero P. // *Adv. Materials.* -2001. -**13**, № 3.- P. 15.
5. Hussam A., Munir A.K.M. // *J. Environmental Sci. Health. Pt A.* - 2007. - **42**, № 1. -P. 1869—1878.
6. *Ion Exchange Resin.* Engeneering information. Dowex SBR-P. Dow Liquid Separation.
7. Коломиец Е.А., Беляков В.Н., Пальчик А.В., Василюк С.Л. Прикладная физико-неорганическая химия. -Симферополь: ДИАЙПИ, 2013.
8. ГОСТ 2642.2-86. Методы определения изменения массы при прокаливании.
9. Мальцева Т.В., Пальчик А.В., Яценко Т.В. и др. Вода і водоочисні технології. Наук.-техн. вісті. - 2014. -**14**, № 1. -С. 3—10.

Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 04.07.2014