

Е.А.Коломиец, В.Н.Беляков, А.В.Пальчик, И.Н.Андрусишина

**СОРБЦИЯ АНИОНОВ МЫШЬЯКА (V) КОМПОЗИЦИОННЫМИ
ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ АНИОНИТА
DOWEX SBR-P, СОДЕРЖАЩИМИ ОКСИДЫ ЦИРКОНИЯ (IV) И ЖЕЛЕЗА (III)**

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

Ключевые слова: органо-неорганические сорбенты, оксид железа, оксид циркония, анионы мышьяка, селективность.

ВВЕДЕНИЕ. Экзогенная интоксикация населения природными соединениями мышьяка зафиксирована в различных регионах стран Азии (Турция, Бангладеш, Китай, Индия, Непал), Северной (США) и Южной Америки (Аргентина и Мексика). Результаты исследований, проведенных ВОЗ, однозначно указали на источник мышьяка — природную артезианскую воду [1, 2]. Одним из возможных решений проблемы снабжения качественной питьевой водой может быть применение сорбционных технологий для удаления примесных количеств мышьяка.

Эффективность такого решения во многом определяется наличием недорогих сорбционных материалов, обладающих селективностью при извлечении малых количеств мышьяка из сложных по составу артезианских вод. В работах [3–7] была показана возможность совершенствования свойств известных ионообменных смол, в том числе за счет введения в них сорбционно-активных неорганических компонентов (НК). В частности, установлено, что введение оксидов железа в полимерную матрицу анионообменного материала значительно повышает селективность при удалении анионов мышьяка.

Цель настоящего исследования — изучение влияния гидратированных оксидов циркония (IV) и железа (III), введенных в матрицу полимерного анионита Dowex SBR-P, на сорбционные свойства по отношению к ионам мышьяка (V).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Сильноосновный анионит Dowex SBR-P производства компании Dow Chemical Company с четвертичными аминами в качестве функциональных групп [8] был выбран в качестве сорбционно-активной пористой полимерной матрицы для получения органо-неорганических композиционных сорбционных материалов (ОНКСМ). Для введения неорганических компонентов навеску ионообменной смолы Dowex SBR-P (10 г) заливали 50 мл 1 М водным раствором $ZrOCl_2$ и $FeCl_3$ или их смесью в эквимолярном соотношении и выдерживали в течение 24 ч, периодически перемешивая. После этого гранулы ионообменного материала отфильтровывали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды, заливали 30 мл 25 %-го раствора NH_3 и снова оставляли на 24 ч при периодическом перемешивании. По завершении этих операций гранулы ионообменного материала отфильтровывали, тщательно отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе до постоянного веса. Для определения влияния количества неорганического компонента на сорбционные свойства композита операцию осуществляли последовательно от 1 до 6 раз.

При установлении влияния кислотности на процесс поглощения ионов мышьяка (V) значения pH модельных растворов перед началом сорбционных экспериментов корректировали до

требуемых, добавляя 0.1 М раствор HCl [9].

Исследование сорбционных свойств синтезированных материалов проводили на водных растворах моноводного однозамещенного арсената натрия ($\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) квалификации ч. в свежеприготовленной дистиллированной воде. В ряде случаев при изучении селективности к арсенат-ионам синтезированных сорбентов использовали 0.1 моль/л KCl как исходный раствор. Содержание арсенат-ионов в растворах определяли методом атомно-адсорбционной спектрометрии в пламени на приборе Pye Unicam SP9.

Сорбционные свойства синтезированных сорбентов изучали в статических условиях при 20 °С. Для этого навеску сорбента заливали раствором As(V) заданной концентрации в соотношении сорбент : раствор = 1:250, помещали в термостатируемую ванну и встряхивали около 8 ч. Этого времени достаточно для установления сорбционного равновесия. Кинетические характеристики сорбционного процесса определяли по анализу состава проб (по 5 мл) через 15, 30 мин, 1, 2, 4 и 6 ч сорбции. При обработке результатов учитывалось уменьшение количества раствора.

Свойства композиционных органо-неорганических сорбентов на основе Dowex SBR-P, содержащих НК

Неорганический компонент	C *, %	Цвет зерен сорбента
Исходная матрица Dowex SBR-P	0.34	Светло-желтый
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	2.19–11.41**	Темно-красный
$\text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	1.20–2.01**	Светло-желтый
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$	6.30–8.05**	От темно-красного до коричневого

* Содержание (C) введенных НК по весу остатка после сжигания ОНКСМ при 700 °С [10]; ** содержание НК в зависимости от количества последовательных операций наполнения (1–6) органической матрицы.

Некоторые свойства исходной смолы Dowex SBR-P и полученных на ее основе ОНКСМ приведены в таблице. Следует отметить, что при одновременном введении гидратированных ZrO_2 , Fe_2O_2 в матрицу анионита после третьего введения заметно изменяется цвет зерен сорбента — с темно-красного на коричневый. Возможно, это связано с изменением мольного соотношения

количеств гидратированных ZrO_2 и Fe_2O_3 в матрице ионообменного материала.

Данные о сорбционных свойствах образцов композиционных материалов приведены на рис. 1. Анализ рис. 1,а, показывает, что в случае анионита SBR-P, наполненного Fe_2O_3 , величина сорбционной емкости невысока и не превышает 10 мг/л. При этом ее максимальные значения наблюдаются в кислой среде и возрастают с увеличением содержания оксида железа. По мере увеличения кислотности (рН 7) емкость падает и проходит через максимум (3.5 мг As/г сорбента при содержании Fe_2O_3 около 8 % вес.).

Для ОНКСМ, содержащих ZrO_2 (рис. 1,б), максимальная емкость (до 20 мг/л) наблюдается при рН 7 и только при этой кислотности раствора поглотительная способность ОНКСМ несколько возрастает при увеличении числа попыток дополнительного введения НК, хотя, как было найдено, содержание этого компонента в материале не возрастает. Уменьшение или увеличение рН раствора приводит к значительному снижению сорбционной емкости, мало зависящему от количества последовательных операций введения диоксида циркония.

При одновременном введении оксидов железа и циркония в матрицу анионита (рис. 1,в) сорбционная емкость зависит от кислотности раствора и уменьшается при увеличении количества последовательных операций введения НК.

Неорганические гидратированные оксиды циркония (IV) и железа (III) синтезированы по аналогичным методикам [9]. Гидратированный оксид железа (III) в ходе эксперимента (рН 9, состав модельного раствора: 100 мг/л As (V) и 0.1 М KCl) показал величину обменной емкости, равную 12.6 мг As/г сорбента, тогда как гидратированный оксид циркония (IV) способен поглотить 6.85 мгAs/г сорбента. Проанализировав полученные экспериментальные данные, мы пришли к выводу, что можно говорить о неаддитивном росте величины обменной емкости в случае синтеза ОНКСМ.

Влияние кислотности среды (100 мл/л As(V) и 0.1 М KCl) на сорбционную емкость исходного анионита и композиционных сорбентов на его основе (однократное введение НК) наглядно демонстрируется кривыми на рис. 2. Анализ приведенных зависимостей показывает, что величина

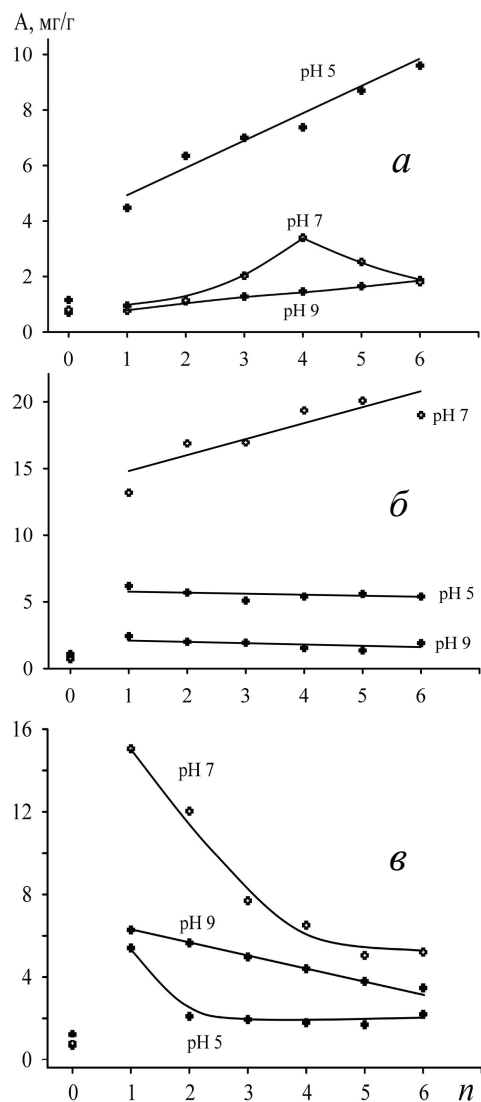


Рис. 1. Влияние особенностей синтеза (количества введений n НК) относительно As (V) (раствор NaHAsO_4) в статических условиях из раствора 100 мг/л As(V) и 0.1 М KCl (Fe_2O_3 (а), ZrO_2 (б), Fe_2O_3 и ZrO_2 (в)).

на сорбционной емкости исходного анионита невысока и практически не меняется в широком диапазоне pH. Введение в анионит гидроксида железа несколько повышает сорбционную емкость в слабокислой области, тогда как гидроксид циркония, в том числе и при одновременном введении с гидроксидом железа, приводит к значительному увеличению поглощательной способности (до 16 мг/г) с образованием максимума при pH 7. Из этого следует, что именно введение гидра-

тированного диоксида циркония коренным образом усиливает поглощательную способность ОНКСМ по отношению к ионам As (V) (рис. 2).

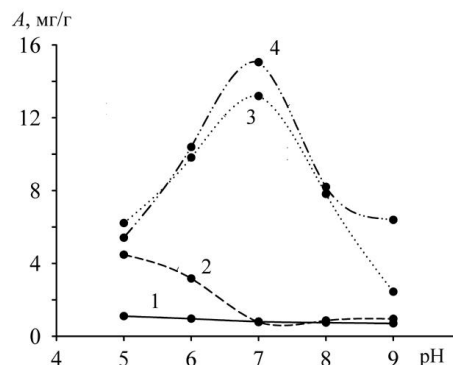


Рис. 2. Влияние кислотности раствора на сорбционную емкость (A) исходного SBR-P (1) и ОНКСМ, содержащих гидратированные оксиды железа SBR-P/ Fe_2O_3 (2), циркония SBR-P/ ZrO_2 (3), циркония и железа SBR-P/ ZrO_2 / Fe_2O_3 (4) после однократного введения.

Исследование кинетических характеристик проводили с помощью раствора, содержащего 100 мг/л As (V) и 0.1 М KCl. Значение pH исходного раствора — 7.0. Все использованные сорбенты синтезированы при однократном введении НК. Изучение кинетики сорбции показало, что наилучшими характеристиками обладает композиционный материал, заполненный гидратированным диоксидом циркония. 90 % сорбционной емкости реализуется при контакте сорбента с раствором в течение 0.5 ч. Дополнительные последовательные операции введения в ОНКСМ гидратированного оксида железа приводят к некоторому увеличению поглощательной способности, но сопровождаются ухудшением кинетических характеристик (до 50 % емкости за 0.5 ч).

Из рис. 3 видно, что для ОНКСМ, содержащих оксиды циркония и железа, характерна двухстадийная сорбция. Вначале происходит сорбция на поверхности оболочки и набухание самой гранулы и диффузия анионов мышьяка через оболочку, после чего начинают преобладать процессы ионного обмена в порах гранул.

Выявленные в результате исследования особенности сорбционного поведения могут быть объяснены строением частиц ОНКСМ. Так, на SEM-фотографиях остатков после удаления полимерной составляющей (рис. 4) видно образование оксидной полый сферы после заполнения ис-

ходного анионита гидроксидом циркония. Это является следствием того, что введенный в органическую матрицу диоксид циркония концентрируется в приповерхностном слое гранулы анионита и препятствует дополнительному введению при последующих обработках.

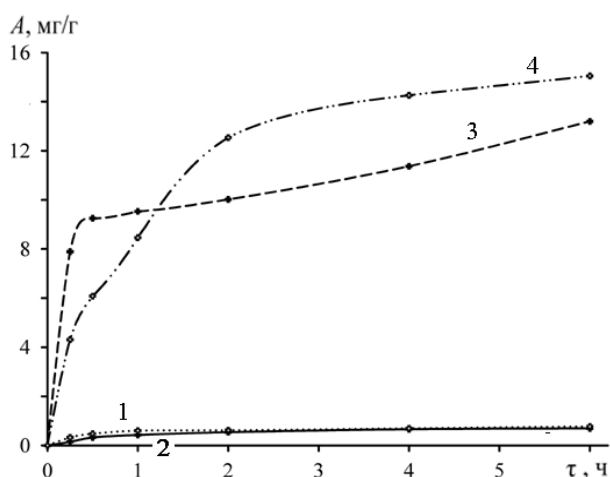


Рис. 3. Кинетические зависимости сорбции арсенатов (*A*) для исходного и композиционных сорбентов (1 введение): 1 — SBR-P; 2 — SBR-P + Fe₂O₃; 3 — SBR-P + ZrO₂; 4 — SBR-P + Fe₂O₃ + ZrO₂. Состав модельного раствора: 100 мг/л As(V) и 0.1 М KCl.

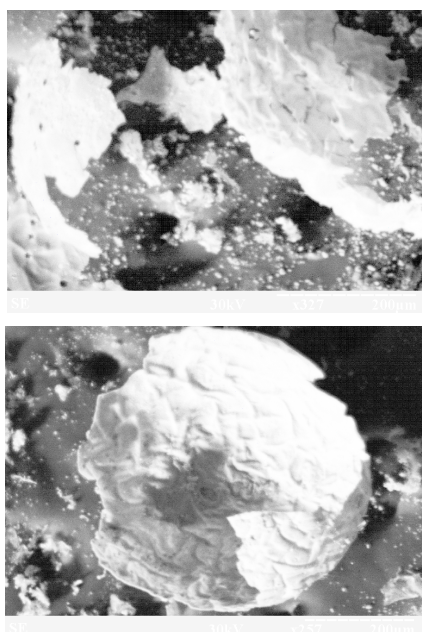


Рис. 4. Фотографии SEM неорганических остатков композиционных сорбентов, содержащих гидратированные Fe₂O₃ и ZrO₂: а — увеличение в 327, б — 257 раз.

В результате (таблица) практически максимальное содержание гидроксида циркония наблюдается уже после первой операции введения и далее практически не меняется. Именно наличие сорбционно-активных НК в сравнительно тонком приповерхностном слое приводит к значительному улучшению кинетики в случае гидратированного диоксида циркония. Дополнительное введение в такой композиционный материал оксида железа, вероятно, разрывает структуру сорбционной оболочки, увеличивая ее толщину, повышает проницаемость ионов внутрь гранулы и сорбционную емкость, но несколько ухудшает кинетику сорбционного процесса.

При практическом применении сорбционных материалов всегда остро стоит вопрос о возможности их многократного использования, то есть подразумевается способность к регенерации. На рис. 5 показаны результаты изучения способности сорбента к восстановлению сорбционных свойств после одного цикла сорбция–десорбция.

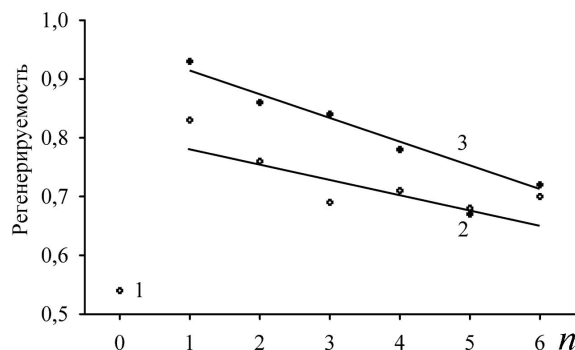


Рис. 5. Способность сорбентов к регенерации раствором NaOH (5 % мас.) после сорбции арсенат-ионов (раствор — 100 мг/л As(V) и 0.1 М KCl): 1 — SBR-P; 2 — SBR-P + Fe₂O₃ + ZrO₂; 3 — SBR-P + ZrO₂.

Эксперименты показали, что исходная органическая смола Dowex SBR-P после установления сорбционного равновесия сорбент–раствор регенирируется на 54 %. Регенерацию сорбентов с введением оксида циркония и одновременно оксидов железа и циркония можно проводить растворами гидроксида и хлорида натрия. При этом происходит восстановление до 90 % емкости, что позволяет их использовать в многоцикловых режимах эксплуатации. Установлено, что сорбенты с оксидом железа (III) (независимо от количества введений) теряют сорбционную способность уже после первой регенерации.

ВЫВОДЫ. Исследовано влияние введения в полимерную матрицу оксидов железа и циркония на сорбционные свойства композиционного материала по отношению к анионам мышьяка. Показано, что наиболее перспективными представляются образцы органо-неорганических сорбентов, содержащих гидроксид циркония или его смесь с гидроксидом железа. Так, при введении оксида циркония значение обменной емкости достигает 13 мг/г уже при первом введении. При одновременном введении оксидов железа и циркония сорбционная емкость несколько больше (около 15 мг/г), однако для этих образцов наблюдается некоторое ухудшение кинетики поглощения и степени регенерируемости.

Важным явлением при сорбции на синтезированных композиционных материалах является синергизм полимерной составляющей и неорганической компоненты. Так, введение неорганической компоненты в поры гранулы позволяет достичь более высоких неаддитивных значений сорбционной емкости, чем они могли бы быть в случае суммирования емкости полимерной матрицы и емкости неорганической компоненты. Исходная смола при pH 7 поглощает около 1 мг/г арсенат-ионов, синтезированный диоксид циркония (содержащий 35.5 % структурированной воды) при тех же условиях — 6.8 мг/г, тогда как композиционный органо-неорганический материал — около 15 мг/г.

РЕЗЮМЕ. На основі органічного аніоніту Dowex SBR-P і сполук цирконію (IV) та заліза (III) синтезовано композиційні органо-неорганічні іонообмінні матеріали та вивчено їх сорбційні властивості по відношенню до аніонів миш'яку (V). Досліджено вплив концентрації миш'яку у вихідному розчині та кислотності середовища на сорбційну ємність сорбентів. Показано, що в нейтральному та лужному середовищах вихідний аніоніт SBR-P є малоєфективним. Введення гідратованих оксидів цирконію (IV) та заліза (III) збільшує діапазон ефективної дії сорбентів до лужних середовищ і значно підвищує селектив-

ність сорбції іонів миш'яку (V) при поглинанні з розчинів, що містять велику кількість хлорид-іонів.

Ключові слова: органо-неорганічні сорбенти, оксид заліза, оксид цирконію, аніони арсену, селективність.

SUMMARY. Composite organic-inorganic ion-exchange materials including organic anion exchanger Dowex SBR-P and zirconium (IV) and iron (III) compounds were synthesized and their sorption properties in relation to anions of arsenic (V) were studied. We investigated the effect of the concentration of arsenic in the initial solution and the effect of acidity on the sorption capacity of the sorbents. It is shown that in the neutral and alkaline media source anion exchange resin SBR-P is ineffective. Introduction of the hydrated oxides of zirconium (IV) and iron (III) increases the effective range of action of sorbents to alkaline media and significantly improves the selectivity of the sorption of arsenic (V) from solutions containing a large amount of chloride ions.

Keywords: organo-inorganic adsorbents, ferrum oxide, zirconium oxide, arsenic anions, selectivity.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Apello T.* Seminar Utrecht 29 November 2006. -Netherlands National Committee of the IAH.
2. *WHO.* 2003. Arsenic in Drinking-water. -Geneva : World Health Organization, 2003.
3. *Inamuddin Khan A.A., Alam M.M.* // React. Funct. Polym. -2005. -**63**, № 2. -P. 119.
4. *Sundarama Sairam C., Meenakshi S.C.* // J. Colloid Interface Sci. -2009. -**333**, № 4. -P. 58—62.
5. *Mehta S.K., Malik A.K., Singh B., Rao A.L.J.* // Talanta -2005. -**67**, № 6. -P. 725.
6. *Gomez-Romero P.* // Adv. Materials. -2001. -**13**, № 3. -P. 15.
7. *Hussam A., Munir A.K.M.* // J. Env. Sci. Health. A. -2007. -**42**, № 1. -P. 1869—1878.
8. *Ion Exchange Resin.* Engineering information. Dowex SBR-P. Dow Liquid Separation.
9. *Коломиец Е.А., Беляков В.Н., Пальчик А.В., Василюк С.Л.* // Прикладная физико-неорганическая химия. -Симферополь: ДИАЙПИ, 2013. -С. 305.
10. *ГОСТ 2642.2-86.* Методы определения изменения массы при прокаливании.

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

Поступила 21.04.2015