

УДК 66.081.4:546.4

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА С РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТНЫМИ СОМОНОМЕРАМИ

В. А. ОГОРОДНИКОВ, Л. А. ЩЕРБИНА⁺, В. М. ЧИКУНСКАЯ

Могилевский государственный университет продовольствия, пр. Шмидта, 3, 212027, г. Могилёв, Беларусь

На кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Могилёвского государственного университета продовольствия проводятся исследования по созданию материалов на основе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила (АН) с различными кислотными сомономерами и исследованию их свойств.

Цель данной работы – сравнительное изучение сорбционной активности полимерных материалов на основе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, содержащих в качестве ионогенных компонентов 2-акриламид-2-метилпропансульфонокислоту (АМПС), акриловую (АК) и итаконовую (ИтК) кислоты.

В ходе исследований работу ионообменного аппарата непрерывного действия моделировали методом последовательных погружений (ячеистая модель). Также сорбцию изучали в динамическом режиме, пропуская через колонку с ионообменным материалом 0,1 N раствор сульфата цинка с постоянной скоростью.

Проведено изучение сорбции ионов цинка, а также в ряде экспериментов ионов кальция и магния материалами на основе поли[АН-со-АМПС], поли[АН-со-АК] и поли[АН-со-ИтК]. Показано, что снижение pH от 6,0 до 4,0 приводит к существенному уменьшению сорбции ионов металлов из растворов с низкими концентрациями (0,001–0,01 моль-экв/дм³) всеми исследованными материалами. Такое поведение характерно для карбоксильных ионитов, но не является типичным для сорбентов, содержащих сульфогруппы. Сделано предположение, что протонирование азотсодержащих групп в кислых средах может оказывать негативное влияние на сорбционные характеристики ионитов на основе поли[АН-со-АМПС]. Отмечено, что сорбция ионов цинка из 0,1 N раствора ZnSO₄ ионитом на основе поли[АН-со-АМПС], может в несколько раз превышать теоретически возможную ионообменную ёмкость этого материала.

Ключевые слова: акрилонитрил, 2-акриламид-2-метилпропансульфонокислота, акриловая кислота, итаконовая кислота, сополимеры, иониты, сорбция

ION-EXCHANGE PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON FIBRE-FORMING ACRYLONITRILE COPOLYMERS WITH VARIOUS ACID COMONOMERS

V. A. OGORODNIKOV, L. A. SHCHERBINA⁺, V. M. CHYKUNSKAYA

Mogilev State University of Food Technologies, Shmidt Avenue, 3, 212027, Mogilev, Belarus

At the Department of Chemical Technology of Macromolecular Compounds of the Mogilev State University of Food Technologies, the research work aimed at the creation of materials based on the fiber-forming copolymers of acrylonitrile (AN) with various acid comonomers and their properties investigation is carried out.

The purpose of this paper is a comparative study of the sorption activity of polymeric materials based

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: htvms@tut.by

on fiber-forming copolymers of acrylonitrile containing 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS), acrylic acid (AA) and itaconic (ItA) acid as ionogenic components.

In the course of the research, the functioning of ion-exchange apparatus in continuous mode was modeled by the method of consecutive immersions (cellular model). In some experiments, sorption was studied in a dynamic mode, and 0.1 N zinc sulfate solution was filtered at a constant rate through a column with ion-exchange material.

The study of zinc ions sorption, as well as in some experiments the study of calcium and magnesium ions sorption was carried out on the materials based on poly[AN-co-AMPS], poly[AN-co-AA] and poly[AN-co-ItA]. It was found that the pH decrease from 6.0 to 4.0 leads to a significant decrease in the sorption of metal ions from solutions with low concentrations (0.001–0.01 N) by all investigated materials. This behavior is typical for carboxylic ion-exchangers, but is not typical for sorbents containing sulphonic-acid groups. The assumption is made that protonation of nitrogen-containing groups of the ion-exchangers based on poly[AN-co-AMPS] has a negative effect on sorption characteristics of these materials in acidic solutions. It was shown that the sorption of zinc ions from 0.1 N ZnSO₄ solution by ion-exchangers based on poly [AN-co-AMPS] may several times exceed the theoretically possible ion-exchange capacity of this material.

Keywords: acrylonitrile, 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid, acrylic acid, itaconic acid, copolymers, ion exchangers, sorption

Введение

Защита окружающей среды от загрязнения отходами производства, в частности, соединениями тяжелых металлов, предполагает разработку эффективных способов очистки промышленных выбросов. Высокой эффективностью характеризуются сорбционные методы очистки, которые к тому же являются наиболее экологичными методами [1], перспективными для создания малоотходных технологий. Использование ионообменных сорбентов позволяет обеспечить глубокую очистку сточных вод и вернуть металлы в производственный цикл в необходимой химической форме [2]. Поэтому в промышленно развитых странах мира исследованиям в области разработки и применения полимерных хемосорбционных материалов уделяется большое внимание [3], причём одной из важнейших задач в области высокомолекулярных соединений является синтез ионитов с заданными свойствами [4].

Важнейшей сферой применения ионообменных материалов была и остаётся водоподготовка. Вместе с тем сфера использования ионитов постоянно расширяется: опреснение солёных вод, очистка промышленных сточных вод, очистка пищевых продуктов, неорганических и органических кислот и оснований, медпрепаратов, разделение и концентрирование ионов металлов в гидрометаллургии [5].

В процессах подготовки технологической воды для нужд энергетики, фармацевтической, микробиологической, электронной промышленности широко применяются синтетические гранульные ионообменные материалы [6]. Вместе с тем гранульные иониты по сравнению с волокнистыми аналогами имеют более низкие кинетические характеристики сорбции и ряд других недостатков, в частности, разрушение гранул вследствие механических и осмотических воздействий [5, 7]. Использование волокнистых ионитов позволяет обеспечить высокую

скорость ионообменного процесса, которая за счёт сокращения диффузионного пути может быть в десятки раз больше, чем у обычных гранульных сорбентов с диаметром частиц от 0,25 до 1 мм [8]. Кроме того, ионообменники в виде волокон характеризуются более высокой, чем гранульные материалы, механической и осмотической устойчивостью и меньшим сопротивлением фильтрующего слоя потоку раствора [8]. Тем не менее, применение волокнистых ионитов удачно дополняет, а вовсе не исключает использование гранульных сорбентов. Например, применение гранульных ионообменных материалов целесообразно [9] для грубой очистки, а их волокнистых аналогов — для доочистки и тонкой очистки производственных сточных вод.

Эффективность применения ионного обмена во многом определяется правильным выбором сорбентов, который, в свою очередь, обусловлен физико-химической природой ионита и природой сорбируемых веществ. Свойства синтезируемого ионита в конечном счёте во многом определяются свойствами полимерной матрицы, причём высокими эксплуатационными показателями по динамической обменной емкости и осмотической стойкости обладают сорбенты на основе акрилонитрила [3]. Полиакрилонитрил (ПАН) считается одним из важнейших и перспективнейших волокнообразующих полимеров из-за таких свойств, как высокая прочность, стойкость к истиранию, биостойкость, стойкость, применимость для широкого спектра химических модификаций. В виде мембран и волокон он широко используется, например, в процессах ультрафильтрации [5, 10]. Применение и разработка ионообменных материалов на основе полиакрилонитрила достаточно широко освещается в специальной литературе [3, 4, 5, 9, 11, 12, 13], причём можно выделить следующие тенденции развития: придание новых свойств этим материалам, совершенствование технологии синтеза, расширение сферы их использования. В частности, для

ряда областей науки и техники определённый интерес представляют смешанные ионообменники-композиты с полимерной матрицей на основе акрилонитрила и неорганических солей в качестве ионогенных групп [12, 13].

Для получения хемосорбционных волокон применяют следующие методы: формование волокон из смесей волокнообразующих полимеров с неволокнообразующими, содержащими ионогенные группы; синтез волокнообразующих сополимеров, содержащих функционально-активные группы, и получение из них волокон; введение функционально-активных групп в волокно по реакциям в цепях полимера; модифицирование волокон путем прививочной полимеризации ионогенных и неионогенных мономеров с последующим полимераналогичным превращением привитых цепей [14].

Полимераналогичные превращения полиакрилонитрила широко используются для получения аминокарбоксильных ионообменных материалов, применяемых в газо- и водоочистке [15]. В частности, налажено малотоннажное промышленное производство таких коммерческих волокнистых сорбционных материалов, как «ВИОН», «ФИБАН», «АКВОЛЕН» [15].

Метод получения волокнистых сорбентов сополимеризацией мономеров, один из которых содержит ионообменные группы, характеризуется простотой технологического процесса и возможностью регулирования состава сополимера, что, несомненно, является его главным преимуществом. Этот метод получения хемосорбционных волокон нашел широкое применение и опытно-промышленную реализацию [14].

На кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Могилевского государственного университета продовольствия при сотрудничестве и поддержке завода «Полимир» ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк) — крупнейшего на постсоветском пространстве производителя полиакрилонитрильных волокон — ведутся научно-исследовательские и опытные работы, направленные на поиск путей снижения ресурсо- и энергозатрат при производстве волокнистых материалов на основе сополимеров акрилонитрила, на создание новых ассортиментов такой продукции и повышение ее конкурентоспособности на мировом рынке [16]. Пред-

варительные результаты исследований по созданию материалов на основе волокнообразующих сополимеров АН с различными кислотными сомономерами и изучение свойств этих материалов, показали, что высокой сорбционной активностью могут обладать иониты на основе сополимеров АН, содержащие в качестве ионогенного компонента АМПС.

Цель работы — сравнительное изучение сорбционной активности полимерных материалов на основе волокнообразующих сополимеров акрилонитрила, содержащих в качестве ионогенных компонентов АМПС, АК и ИтК кислоты.

Материалы и методы исследования

Ионогенные сополимеры акрилонитрила поли[АН-со-АМПС], поли[АН-со-АК] и поли[АН-со-ИтК] синтезировали методом гомофазного свободнорадикального синтеза в 51,5% водном растворе роданида натрия на установке, представляющей собой реактор идеального смешения непрерывного типа. Иницирование полимеризации проводили динитрилом азобисизомасляной кислоты. Химический состав сополимеров анализировали по содержанию азота (методом Кьельдаля), а также по результатам сорбции кислотными сомономерами основного красителя (метиленовый голубой). Прядильный раствор обезвоздушивали, подвергали деиономеризации и использовали для формования гранулированных и волокнистых материалов (рис.1).

Диаметр гранул в воздушно-сухом состоянии составлял приблизительно 1 мм. Этот же прядильный раствор использовали для формования «мокрым» методом волокон на основе сополимеров поли[АН-со-АМПС] линейной плотностью 0,33 текс. Особенностью ионитов на основе поли(АН-со-АМПС), содержащих более 15% АМПС, является их способность многократно обратимо переходить из воздушно-сухого в гель-состояние.

В большинстве экспериментов ионообменные свойства волокнообразующих ионогенных полимеров изучали на гранулированных материалах как модельных объектах полимерной основы волокнистых структур. В ряде опытов (материалы на основе сополимеров поли[АН-со-АМПС]) сорбционную активность гранульных ионитов сравнивали с их волокнистыми аналогами.

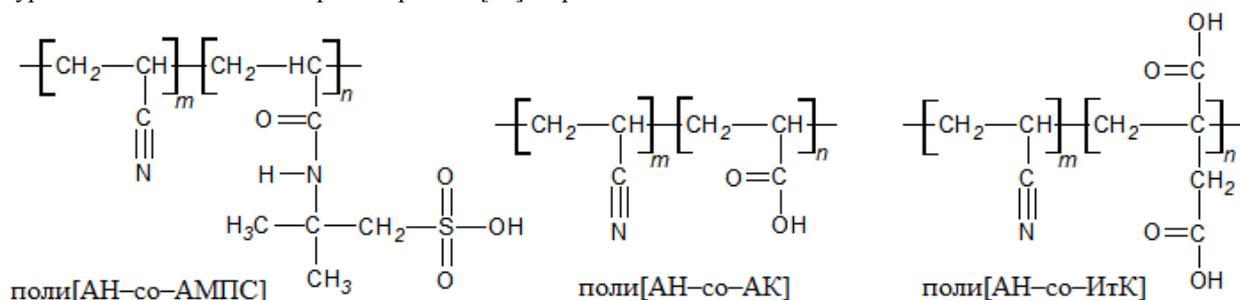


Рисунок 1 — Химические формулы структурных звеньев полимеров
Fig. 1 — Chemical formulas of structural units of polymers

Хемосорбционный материал переводили в H^+ -форму обработкой сорбента 1 N раствором HCl в течение двух суток. Переведенный в H^+ -форму материал промывали дистиллированной водой до полного удаления кислоты. При экспериментальном определении статической обменной ёмкости (СОЕ) учитывали особенность ионитов на основе поли[АН-со-АМПС], заключающуюся в том, что в кислой среде атомы азота могут протонироваться, что приводит к связыванию HCl при подготовке ионита к эксперименту. Это взаимодействие протекает обратимо, потому связанный HCl удаляли длительной промывкой ионообменного материала дистиллированной водой в проточном режиме. Только после этого определяли СОЕ по сульфогруппам.

Теоретическое значение СОЕ рассчитывали исходя из композиционного состава ионообменного материала. Для экспериментального определения СОЕ навеску сорбента в H^+ -форме массой 1 г в пересчете на сухой материал заливали 100 см³ раствора, содержащего 0,1 моль/дм³ NaOH и 1 моль/дм³ NaCl, и оставляли на 2 суток. Ёмкость ионита определяли титрованием избытка щёлочи, оставшейся после реакции нейтрализации, 0,1 N раствором HCl. Для всех изученных ионитов теоретически рассчитанные и экспериментально определённые величины СОЕ практически совпали.

В большинстве экспериментов по сорбции в качестве модельного катиона использовали ион Zn^{2+} . В ряде случаев изучали сорбцию ионов кальция и магния с целью сопоставления сорбционной активности изучаемого материала по отношению к ионам разных металлов. В ходе исследований работу ионообменного аппарата непрерывного действия моделировали методом последовательных погружений (ячеистая модель). Для изучения сорбционной активности материалов на основе поли[АН-со-АМПС], поли[АН-со-АК], поли[АН-со-ИтК] образцы сорбентов в H^+ -форме массой 1,00 г (в пересчёте на воздушно-сухое состояние) заливали 200 см³ раствора $ZnSO_4$ (в ряде опытов $CaCl_2$ и $MgCl_2$) с известными концентрацией и рН (первое погружение гранулята в рабочий раствор). После наступления равновесия определяли равновесные значения рН и концентрации ионов металла в растворе. Затем ионит извлекали из этого раствора, переносили в новый сосуд и заливали свежей порцией (200 см³) того же исходного раствора (второе погружение); после установления равновесия снова измеряли равновесные параметры системы. Эту процедуру повторяли (третье и последующие погружения) до тех пор, пока рН исходного раствора над ионообменным материалом переставал изменяться. Таким образом, каждое погружение соответствует обработке ионита 200 см³ раствора. В отличие от сорбции в динамическом режиме, при котором результат опыта во-многом будет определяться дисперсностью сорбента и диффузионными процессами, данная методика эксперимента позволяет оценить сорбционную активность мате-

риала, независимо от размеров гранул или толщины ионообменных волокон.

В нескольких опытах сорбцию проводили в динамическом режиме, пропуская через колонку с ионообменным материалом на основе сополимеров поли[АН-со-АМПС] 0,1 N раствор сульфата цинка с постоянной скоростью (2 см³/мин), которую задавали с помощью перистальтического насоса и контролировали по расходомеру. Количество сорбированного цинка устанавливали, анализируя концентрацию ионов цинка в растворе на входе и выходе ионообменной колонки.

Концентрацию ионов металла в растворах во всех экспериментах варьировали в диапазоне 0,001–0,1 моль-экв/дм³; её определяли методом комплексометрического титрования; рН растворов измеряли с помощью стеклянного электрода; в качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод в насыщенном при 25 °С растворе KCl.

По окончании эксперимента ионит регенерировали соляной кислотой, промывали дистиллированной водой и сушили при комнатной температуре до постоянной массы. Результаты регенерации также использовали для оценки количества сорбированного цинка.

Очевидно, что эффективность сорбции определяется не только свойствами ионообменного материала, но и природой сорбируемых ионов. Так, например, характеристики сорбции аквакатионов металлов и анионных гидроксокомплексов могут существенно отличаться, поэтому при изучении сорбционных свойств ионообменных материалов необходимо учитывать распределение химических форм сорбируемых элементов в водных растворах с учётом таких факторов, как сольватация, гидролиз, комплексообразование. Для прогнозирования возможных химических форм, в которых металл может находиться в растворе при заданных условиях, в настоящей работе были использованы программы физико-химического моделирования «Visual Minteq» [17] и «Hydra-Medusa» [18].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полученные экспериментальные результаты показывают, что время достижения сорбционного равновесия между раствором и гранульным сорбентом для материалов с 20 и 25% содержанием одного и того же кислотного сомономера одинаково при одинаковой дисперсности ионообменного материала (рис. 2).

Скорость достижения равновесия существенно зависит от природы кислотного сомономера. Из представленных на рис. 1 данных видно, что быстрее всего (в течение 40 мин) равновесие в системе «раствор–ионит» устанавливается в экспериментах с материалами на основе поли[АН-со-АМПС]. Больше всего времени (не менее 6 ч) для достижения равновесия требуется сополимерам на основе поли[АН-со-АК].

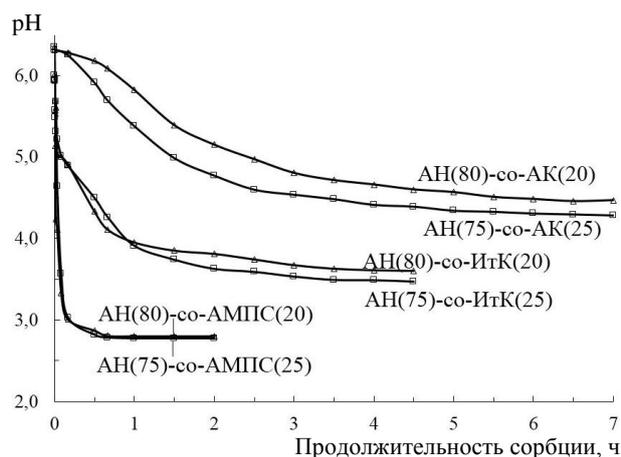


Рисунок 2 — Время достижения сорбционного равновесия между 0,01 N раствором $ZnSO_4$ с исходным pH 6,0 и материалами на основе поли[АН-со-АМПС], поли[АН-со-АК] и поли[АН-со-ИтК] при первом погружении

Fig. 2 — Time to achieve the sorption equilibrium between 0.01 N $ZnSO_4$ solution with the initial pH 6,0 and materials based on poly[AN-co-AMPS], poly[AN-co-AA] and poly[AN-co-ItA] at first immersion

При исследовании сорбционных свойств ионообменного волокна на основе поли[АН(76)-со-АМПС(24)], состав которого близок к составу соответствующих гранульных материалов равновесная величина pH раствора устанавливалась приблизительно за 1 мин.

Иониты на основе поли[АН-со-АМПС] практически полностью (90% от СОЕ и выше) насыщаются цинком за 4 погружения в 0,01 М раствор $ZnSO_4$, что соответствует обработке ионообменного материала 800 см^3 раствора (рис. 3, а), причём материал на основе поли[АН(75)-со-АМПС(25)] сорбирует более 85% цинка уже во время первого погружения.

Аналогичные результаты наблюдали и при изучении процесса сорбции ионов цинка из 0,1 N раствора $ZnSO_4$ волокнистыми ионитами на основе поли [АН(76)-со-АМПС(24)] в Na^+ - и H^+ -формах: практически полное насыщение сорбента ионами металла (выше 95% от СОЕ) достигается при первом погружении при модуле ванны 100.

Сорбционная активность карбоксильных ионитов по отношению к ионам цинка не столь велика: количество цинка, сорбированного материалами на основе поли[АН-со-АК] и поли[АН-со-ИтК] при первом погружении сорбентов в 0,01 N раствор $ZnSO_4$, составляет около 10% и 40% соответственно от величины СОЕ. Для полного насыщения этих сорбентов цинком требуется гораздо большее число погружений (рис. 3, б и 3, в), чем в опытах с материалами на основе поли[АН-со-АМПС] (рис. 3, а).

На рис. 4 показано изменение равновесных значений pH растворов в ходе опыта. Очевидно, что чем ниже концентрация раствора, тем большее число погружений потребуется для достижения максимально возможной величины сорбции при заданном pH рабочего раствора. Этот эффект особенно отчётливо наблюдается при сорбции ионов цинка из 0,001 N раствора $ZnSO_4$ с pH 6,0 карбоксильными ионитами

на основе поли[АН-со-АК] и поли[АН-со-ИтК] (рис. 4, б и 4, в), которые имеют более высокую величину СОЕ по сравнению с материалом на основе поли[АН-со-АМПС]. В отличие от карбоксильных ионитов динамика насыщения цинком материалов на основе поли[АН-со-АМПС], содержащих сульфогруппы, меньше зависит от концентрации раствора и pH (рис. 4, а). Увеличение концентрации раствора до 0,1 моль-экв/дм³ способствует более быстрому насыщению ионитов цинком.

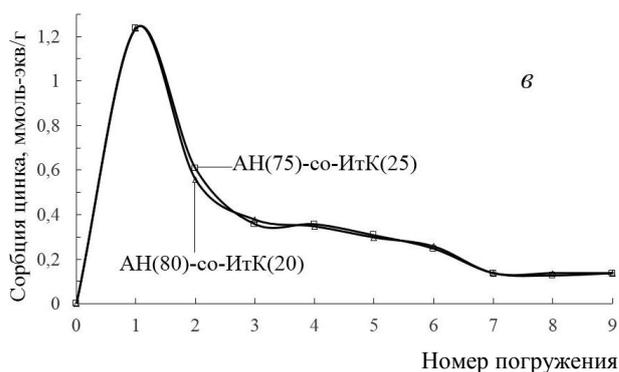
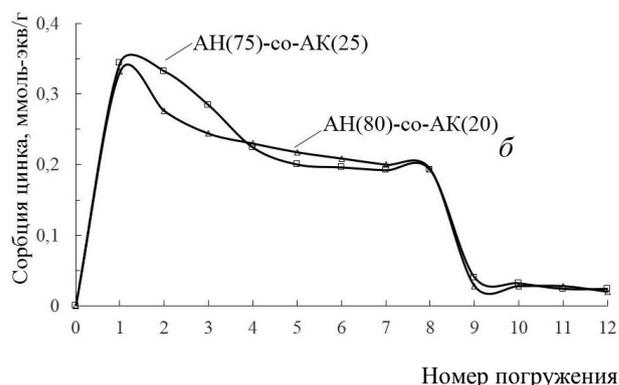
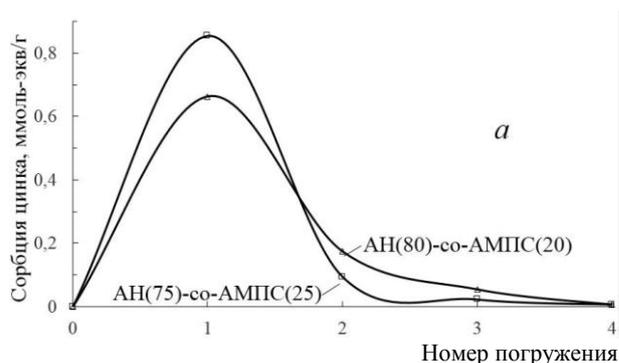


Рисунок 3 — Сорбция ионов цинка из 0,01 N раствора $ZnSO_4$ с pH 6,0 материалами на основе поли[АН-со-АМПС] (а), поли[АН-со-АК] (б), поли[АН-со-ИтК] (в)

Fig. 3 – Zinc ions sorption from 0.01 N $ZnSO_4$ solution with pH 6.0 by materials based on poly[AN-co-AMPS] (a), poly [AN-co-AA] (b), poly [AN-co-ItA] (v)

Более быстрое достижение равновесия между карбоксильными ионитами и раствором $ZnSO_4$ с pH 4,0 (рис. 4, б, в) можно объяснить подавлением диссоциации карбоксильных групп с увеличением кислотности среды и ухудшением сорбции.

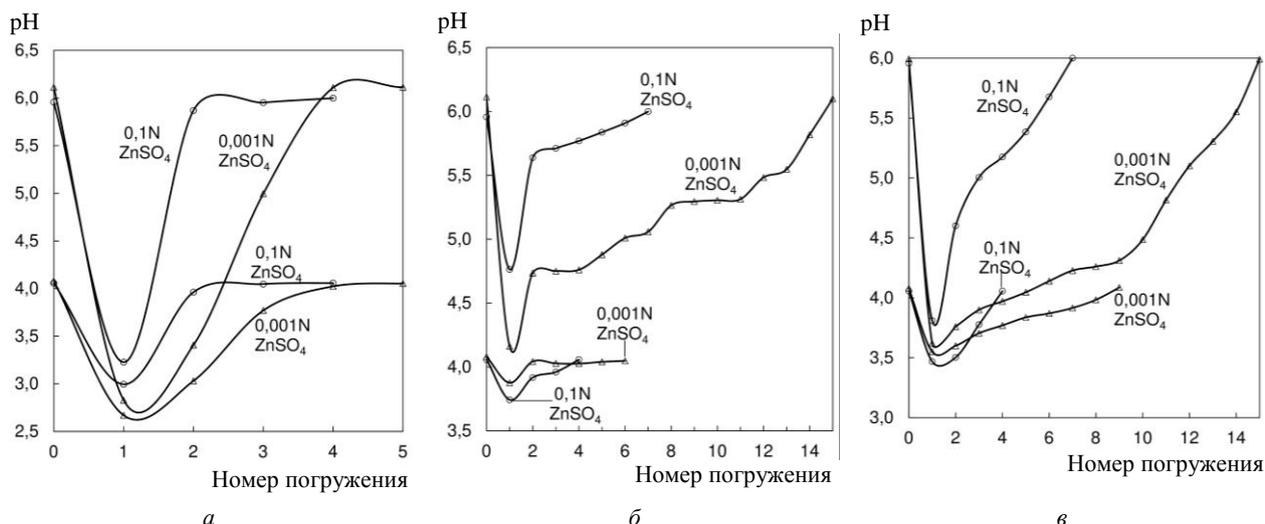
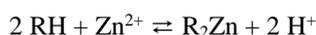


Рисунок 4 — Изменение равновесных значений pH при погружении ионитов на основе поли[АН(80)–со–АМПС(20)] (а), поли[АН(80)–со–АК(20)] (б), поли[АН(80)–со–ИтК(20)] (в), в 0,001 N и 0,1 N растворы $ZnSO_4$ с исходными значениями pH 4,0 и 6,0
 Fig. 4 — Change in equilibrium pH values of 0.001 N and 0.1 N $ZnSO_4$ solutions with initial pH 4.0 and 6.0 during consecutive immersions of the ion-exchangers based on poly[AN(80)–co–AMPS(20)] (a), poly[AN(80)–co–AA(20)] (b), poly[AN(80)–co–ItA(20)] (c)

Более быстрое достижение равновесия между карбоксильными ионами и раствором $ZnSO_4$ с pH 4,0 (рис. 4, б, в) можно объяснить подавлением диссоциации карбоксильных групп с увеличением кислотности среды и ухудшением сорбции.

Обращает на себя внимание тот факт, что после первого погружения ионитов в H^+ -форме в рабочие растворы с pH 6,0 и концентрацией ионов цинка 0,1 и 0,001 моль-экв/л равновесное значение pH для 0,001 N раствора оказывается меньше, чем для 0,1 N раствора (рис. 4), хотя анализ сорбционного равновесия



в соответствии с принципом Ле-Шателье показывает, что увеличение концентрации ионов Zn^{2+} в рабочем растворе должно приводить к более сильному подкислению. Одной из возможных причин наблюдаемого явления может быть уменьшение концентрации цинка в форме ионов Zn^{2+} и увеличение содержания других несорбируемых форм цинка при возрастании концентрации сульфата цинка в рабочем растворе. Результаты расчёта содержания различных форм цинка в водных растворах сульфатов с использованием программы физико-химического моделирования «Visual Minteq» [17] (рис. 5) показывают, что в 0,1 N растворе $ZnSO_4$ содержание ионов Zn^{2+} в растворе не превышает 60%.

Согласно расчётам, выполненным с использованием программы «Hydra/Medusa» [18], содержание ионов Zn^{2+} в 0,1 N растворе сульфата цинка при pH 3,0–6,0 ещё меньше: не выше 30% от общей концентрации различных форм цинка (рис. 6). Аналогичный расчёт для 0,001 N раствора $ZnSO_4$ показал, что при pH < 6 мольная доля ионов Zn^{2+} составляет не менее 90%. Другие цинксодержащие частицы, присутствующие в 0,1 N растворе (недиссоциированные молекулы $ZnSO_4$, и комплексные ионы $[Zn(SO_4)_2]^{2-}$), не

будут сорбироваться катионитами. По этой причине сорбционная активность ионообменного материала в заданном растворе не будет однозначно определяться общей концентрацией растворённого электролита. Вероятно, кислотность раствора может также уменьшаться вследствие образования гидросульфат-ионов при взаимодействии ионов H^+ , выделяющихся в раствор в результате ионообменного процесса, с ионами SO_4^{2-} . Следует заметить, что в аналогичных экспериментах по сорбции ионов магния из 0,1 N и 0,001 N растворов $MgCl_2$ ионообменными материалами на основе поли[АН(75)–со–АК(25)] и поли[АН(75)–со–ИтК(25)] характер изменения pH при первом погружении отличался от результатов, полученных в опытах с растворами сульфата цинка (табл. 1). Расчёты с использованием программы «Hydra/Medusa» показывают, что магний в этих растворах находится только в виде ионов Mg^{2+} .

Мольная доля

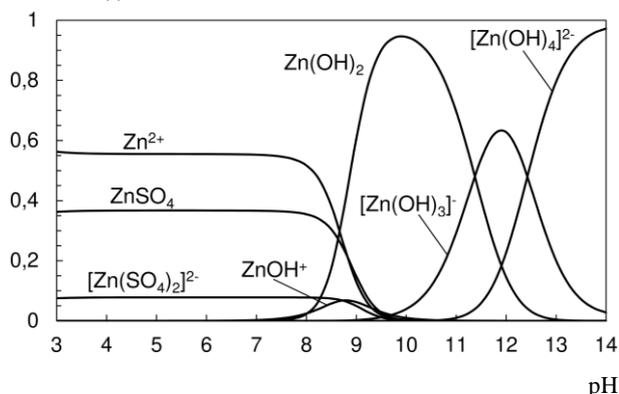


Рисунок 5 — Прогноз содержания различных форм цинка в 0,1 N растворе $ZnSO_4$ согласно расчётам с использованием программы «Visual Minteq»

Figure 5 — Forecast of the content of various zinc forms in 0.1 N $ZnSO_4$ solution according to calculations using the program «Visual Minteq»

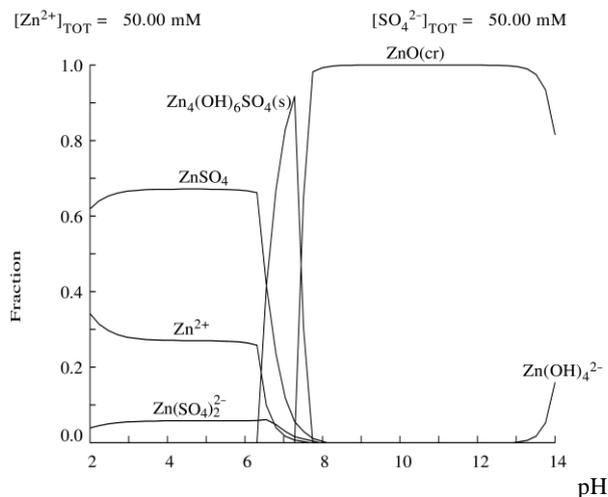


Рисунок 6 — Прогноз содержания различных форм цинка в водных растворах сульфатов согласно расчётам с использованием программы «Hydra/Medusa»

Fig. 6 — Forecast of the content of various zinc forms in 0.1 N ZnSO₄ solution according to calculations using the program “Hydra/Medusa”

Анализ влияния pH на количество сорбированного цинка, показывает, что снижение pH от 6,0 до 4,0 (рис. 7) приводит к существенному

уменьшению сорбции цинка из растворов с низкими концентрациями (0,001–0,01 N) всеми исследованными материалами, что объяснимо для карбоксилсодержащих сорбентов (поли[АН–со–АК] и поли[АН–со–ИтК]). Однако такое поведение нехарактерно для сульфокатионитов.

Таким образом, свойства материалов на основе поли[АН–со–АМПС] похожи на свойства карбоксильных ионитов: уменьшение pH от 6,0 до 4,0 приводит к снижению сорбции цинка из 0,01 N раствора сульфата цинка материалом на основе поли[АН–со–АМПС] более чем в 2 раза (рис. 7, а). Увеличение концентрации ZnSO₄ до 0,1 моль-экв/дм³ компенсирует неблагоприятный эффект снижения сорбции при уменьшении pH (рис. 7).

Как видно из данных, представленных на рис. 7, а, сорбция ионов цинка из 0,1 N раствора ZnSO₄ ионитом на основе поли[АН(80)–со–АМПС(20)], содержащим сульфогруппы, в несколько раз превышает теоретически возможную ионообменную ёмкость этого материала. Этот эффект наблюдали во всех опытах по сорбции ионов цинка из 0,1 N раствора сульфата цинка, но особенно отчетливо он проявляется в динамических экспериментах (рис. 8).

Таблица 1 — Сопоставление результатов изменения pH при первом погружении ионитов на основе поли[АН(75)–со–АК(25)] и поли[АН(75)–со–ИтК(25)] в 0,001 N и 0,1 N растворы MgCl₂ и ZnSO₄

Table 1 — Comparison of pH change results for the first immersion of the ion exchangers based on poly[AN(75)–со–AA(25)] and poly[AN(75)–со–ItA(25)] in 0.001 N and 0.1 N solutions of MgCl₂ and ZnSO₄

Материал	Сорбция ионов магния			Сорбция ионов цинка		
	N (Mg ²⁺)	Начальная величина pH	Равновесная величина pH	N (Zn ²⁺)	Начальная величина pH	Равновесная величина pH
поли[АН(75)–со–АК(25)]	0,001	5,0	3,8	0,001	6,0	4,2
	0,1		3,65	0,1		4,8
поли[АН(75)–со–ИтК(25)]	0,001	5,0	3,6	0,001	6,0	3,6
	0,1		3,15	0,1		3,8

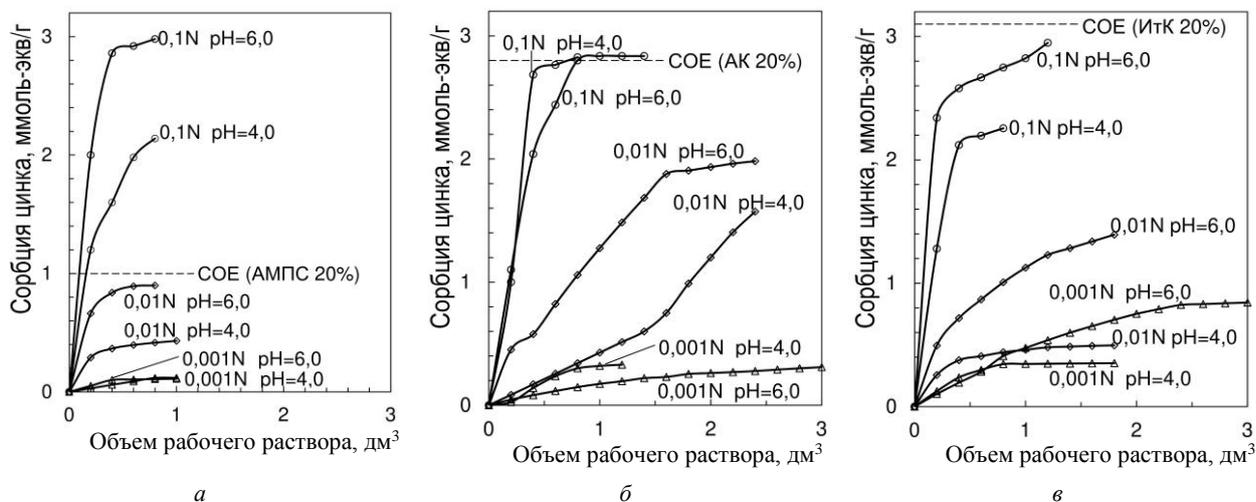


Рисунок 7 — Сорбция ионов цинка из 0,001 N и 0,1 N растворов сульфата цинка с исходным pH 4,0 и 6,0 ионитами на основе поли[АН(80)–со–АМПС(20)] (а), поли[АН(80)–со–АК(20)] (б), поли[АН(80)–со–ИтК(20)] (в)

Fig. 7 — Sorption of zinc ions from 0.001 N and 0.1 N solutions of zinc sulfate with initial pH of 4.0 and 6.0 by ion-exchangers based on poly[AN(80)–со–АМПС(20)] (a), poly[AN(80)–со–AA(20)] (b), poly[AN(80)–со–ItA(20)] (c)

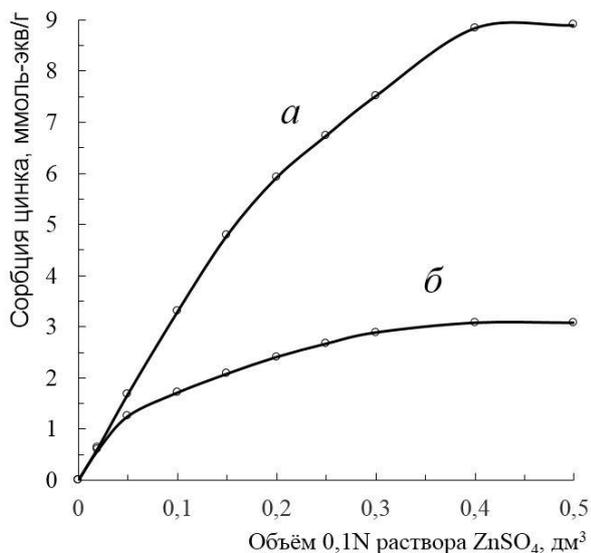


Рисунок 8 — Количество цинка, сорбированного ионитами на основе поли[АН(76)–со–АМПС(24)] из 0,1 N раствора ZnSO₄ в динамическом режиме: а – гранулят; б – волокно

Fig. 8 — The amount of zinc sorbed by ion exchangers based on poly[AN(76)–co–AMPS(24)] from 0.1 N ZnSO₄ in dynamic mode: а – granular material; б – fibrous material

Теоретически, в качестве одной из возможных причин сверхэквивалентной сорбции можно было бы рассматривать донорно-акцепторное взаимодействие ионов цинка, с атомами азота амидных групп полимера. На возможность таких взаимодействий с участием ионов d-металлов однозначно указывают авторы работ [19, 20].

Попытка полной регенерации соляной кислотой ионитов на основе поли[АН–со–АМПС], сорбировавших сверхэквивалентное количество цинка, не была успешной: количество десорбированного цинка составило около 1 ммоль-экв/г, что сопоставимо с величиной COE ионообменного материала по сульфогруппам. Следует заметить, что по мнению авторов работы [20] такое поведение характерно для хелатообразующих смол. «Прочность связи ионов металлов с функциональными группами в обычных ионитах не превышает 8–12 кДж/моль, тогда как в хелатообразующих смолах она составляет 60–100 кДж/моль. Отметим, что именно это обстоятельство часто приводит к необходимости прибегать к полному разрушению анализируемого объекта, например, сжиганию смолы перед аналитическим определением сорбированных элементов из-за практической невозможности их элюирования» [20]. Однако величину сверхэквивалентной сорбции (около 9 ммоль-экв/г) невозможно объяснить донорно-акцепторным взаимодействием ионов металла только с амидными группами, содержание которых в полимере составляет около 1 ммоль-экв/г. Объяснить в данном случае сверхэквивалентную сорбцию образованием комплексных соединений в фазе ионита можно, лишь допустив гипотетическую возможность участия в этом процессе нитрильных групп, содержание которых составляет около 15 ммоль-экв/г.

Следует заметить, что при изучении сорбции ионов кальция материалами на основе поли[АН–со–АМПС], поли[АН–со–АК] и поли[АН–со–ИтК] сверхэквивалентная сорбция не отмечена (табл. 2).

Таблица 2 — Результаты сорбции ионов кальция из 0,1 N раствора CaCl₂ ионообменными материалами на основе поли[АН–со–АМПС], поли[АН–со–АК] и поли[АН–со–ИтК]

Table 2 — Results of sorption of calcium ions from 0.1 N CaCl₂ solution by ion-exchange materials based on poly[AN–co–AMPS], poly[AN–co–AA] and poly[AN–co–ItA]

pH	Степень заполнения ионита ионами Ca ²⁺ (отношение сорбции к COE)						
	АМПС 25%	АМПС 30%	АК 20%	АК 25%	АК 30%	ИтК 20%	ИтК 25%
4	0,90	0,92	0,82	0,82	0,78	0,68	0,86
6	0,92	0,93	0,83	0,87	0,78	0,70	0,90

Другой (более вероятной) причиной аномально высокой сорбции может быть образование в фазе ионита нерастворимых соединений цинка. Расчёты физико-химических равновесий, выполненных с помощью программы «Hydra/Medusa» [18] (рис. 5) указывают на возможность образования структур типа Zn₄(OH)₆SO₄ при pH, несколько большем, чем 6, что не исключает образования осадка малорастворимых основных солей цинка в фазе ионита.

Выводы

На основе сополимеров АН и АМПС, АК, ИтК кислоты получены модельные волокнистые и гранульные ионообменные материалы и исследованы сорбционные свойства этих материалов. Результаты проведенных исследований показали, что ионообменные материалы на основе сополимеров поли[АН–со–АК] и поли[АН–со–ИтК] являются типичными карбоксильными сорбентами. Иониты на основе поли[АН–со–АМПС], содержащие сульфогруппы, проявляют в кислых растворах свойства нехарактерные для сульфокатионитов, и их поведение в процессах сорбции отчасти напоминает поведение карбоксильных сорбентов. Сделано предположение, что это связано с наличием у данных сорбентов амидных групп, способных взаимодействовать по донорно-акцепторному механизму и с ионами цинка, и с ионами водорода. Протонирование амидных групп в кислых средах, в принципе, может снижать показатели сорбционной активности этих материалов из-за взаимодействия протонированных амидных групп с сульфогруппами. Существенный теоретический и практический интерес представляет явление сверхэквивалентной сорбции ионов цинка материалами на основе поли[АН–со–АМПС]. Изучение особенностей сорбционного поведения этих материалов может быть перспективным для создания селективных ионитов со специфической активностью.

Обозначения

AK(x) — акриловая кислота (x%); АМПС(y) — 2-акриламид-2-метилпропансульфокислота (y%); АН(z) — акрилонитрил (z%); ИТК(w) — итаконовая кислота (w%); ПАН — полиакрилонитрил; СОЕ — статическая обменная ёмкость.

Литература

1. Филатова Е. Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 2. С. 97–109.
2. Пимнева Л. А. Очистка сточных вод от токсичных тяжелых металлов // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 2. С. 99–101.
3. Балановский Н. В., Аверина Ю. М., Ободовский А. С., Черденченко А. Г. Использование модификаторов дисперсионной среды при синтезе сополимеров на основе акрилонитрила // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, № 2. С. 99–100.
4. Туробжонов С. М., Абдуалипова Н. М., Назирова Р. А. Получение новых аминокарбоксильных амфолитов с заранее заданными свойствами // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences, 2016, no 3–4, pp. 51–55.
5. Manisha Jassal, Sankha Bhowmick, Sukalyan Sengupta, Prabir K. Patra, Douglas I. Walker. Hydrolyzed Poly(acrylonitrile) Electrospun Ion-Exchange Fibers // Environmental Engineering Science, 2014, vol. 31, no 6, pp. 288–299. doi: 10.1089/ees.2013.0436.
6. Бильдюкевич А. В., Солдатов В. С. Новые реакционноспособные и функциональные полимеры: разработка и внедрение // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук, спецвыпуск. 2007. С. 105–118.
7. Yavorava V., Kotze M. Ion exchange technology for the efficient recovery of precious metals from waste // Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2014, vol. 114, no 2, pp. 173–181.
8. Soldatov V. S. Syntheses and the Main Properties of Fiban Fibrous Ion Exchangers. Solvent Extraction and Ion Exchange, 2008, vol. 26, no. 5, pp. 457–513. doi: 10.1080/07366290802301358.
9. Зверев М. П. Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 192 с.
10. Chiu H. T., Lin J. M., Cheng T. H., Chou S. Y. Fabrication of electrospun polyacrylonitrile ion-exchange membranes for application in lysozyme // eXPRESS Polymer Letters, 2011, vol. 5, no 4, pp. 308–317. doi: 10.3144/expresspolymlett.2011.31
11. Soldatov V., Pawłowski L., Shunkevich A., Wassag H. New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers. Lublin, 2004. 127 p.
12. Ahmad M. M., Siddiqui W. A., Khan T. A. Synthesis, Ion Exchange Properties and Analytical Application of New Hybrid Cation Exchanger: Acrylonitrile Tin(IV)Tungstophosphate. Oriental Journal of Chemistry, 2010, vol. 26, no 2, pp. 429–435.
13. El-Shorbagy M. M., El-Sadek A. A. Ion Exchange Kinetics of some Heavy Metals from Aqueous Solutions onto Poly (Acrylic Acid-Acrylonitrile) Potassium Titanate. Arab Journal of Nuclear Science and Applications, 2012, vol. 45, no. 3, pp. 90–99.
14. Кудёлко Ю. Н. Разработка процессов сорбции ионов металлов функционально-активными группами хемосорбционных волокон на основе привитых сополимеров: дис. канд. тех. наук: 05.17.06. М., 2015. 136 с.
15. Нестеронко П. В. Протолитические свойства аминокарбоксильных полиамфолитов на основе модакриловой полимерной матрицы // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2014. № 4. С. 72–79
16. Осипенко О. Н. Анализ процесса получения сополимеров акрилонитрила в растворителях // Сборник научных работ студентов Республики Беларусь «НИРС 2011». Минск, 2012. С. 197–201.
17. Visual MINTEQ ver. 3.1 // Visual MINTEQ. 2013. [Электронный ресурс]. URL: <http://vminteq.lwr.kth.se/> (дата доступа: 05.03.2018).
18. Medusa: Chemical Equilibrium Diagrams. Software description.

2013. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.kth.se/che/medusa/> (дата доступа: 05.03.2018).

19. Бычовская Г. И. ИК спектральное исследование природы сорбции ионов переходных металлов волокнистым хемосорбентом ВИОН АН-1 // Сорбционные и хроматографические процессы, 2008. Т. 8. Вып. 3. С. 487–491.
20. Данилин Л. Д. Ионнообменные тонкопленочные сорбенты для концентрирования элементов в рентгенофлуоресцентном анализе // Рос. хим. журнал. (Журнал Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева), 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 64–72.

References

1. Filatova E. G. Obzor tekhnologiy ochistki stochnykh vod ot ionov tyazhelykh metallov, osnovannykh na fiziko-khimicheskikh protsessakh [Wastewater treatment from heavy metal ions, based on the physico-chemical processes. Review]. *Izvestiya VUZov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology], 2015, no. 2. pp. 97–109.
2. Pimneva L. A. Ochistka stochnykh vod ot toksichnykh tyazhelykh metallov [Waste water treatment from toxic heavy metals]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* [Modern high technologies], 2013, no. 2, pp. 99–101.
3. Balanovskiy N. V., Averina Yu. M., Obodovskiy A. S., Cherednichenko A. G. Ispol'zovanie modifikatorov dispersionnoy sredy pri sinteze sopolimerov na osnove akrilonitrila [The use of different compounds to modify the properties of the dispersion medium for synthesis of copolymers based on acrylonitrile]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Journal Advances in Chemistry and Chemical Technology], 2016, vol. 30, no. 2. pp. 99–100.
4. Turobzhonov S. M., Abdutalipova N. M., Nazirova R. A. Poluchenie novykh aminokarboksil'nykh amfolitov s zaranee zadannymi svoystvami [Synthesis of new aminocarboxylic ampholytes with predetermined properties]. *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*, 2016, no. 3–4, pp. 51–55.
5. Manisha Jassal, Sankha Bhowmick, Sukalyan Sengupta, Prabir K. Patra, Douglas I. Walker. Hydrolyzed Poly(acrylonitrile) Electrospun Ion-Exchange Fibers. *Environmental Engineering Science*, 2014, vol. 31, no. 6, pp. 288–299. doi: 10.1089/ees.2013.0436.
6. Bil'dyukevich A. V., Soldatov V. S. Novye reaktsionnosposobnye i funktsional'nye polimery: razrabotka i vnedrenie [New reactive and functional polymers: development and implementation] *Vestsi NAN Belarusi. Ser. khim. navuk, spetsvypusk* [Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series, special issue], 2007, pp. 105–118.
7. Yavorava V., Kotze M. Ion exchange technology for the efficient recovery of precious metals from waste. *Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 2014, vol. 114, no. 2, pp. 173–181.
8. Soldatov V. S. Syntheses and the Main Properties of Fiban Fibrous Ion Exchangers. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2008, vol. 26, no. 5, pp. 457–513. doi: 10.1080/07366290802301358.
9. Zverev M. P. *Khemosorbtsionnye volokna* [Chemisorption fibers]. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 192 p.
10. Chiu H. T., Lin J. M., Cheng T. H., Chou S. Y. Fabrication of electrospun polyacrylonitrile ion-exchange membranes for application in lysozyme. *EXPRESS Polymer Letters*, 2011, vol. 5, no. 4, pp. 308–317. doi: 10.3144/expresspolymlett.2011.31
11. Soldatov V., Pawłowski L., Shunkevich A., Wassag H. *New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers*. Lublin, 2004, 127 p.
12. Ahmad M. M., Siddiqui W. A., Khan T. A. Synthesis, Ion Exchange Properties and Analytical Application of New Hybrid Cation Exchanger: Acrylonitrile Tin(IV)Tungstophosphate. *Oriental Journal of Chemistry*, 2010, vol. 26, no. 2, pp. 429–435.
13. El-Shorbagy M. M., El-Sadek A. A. Ion Exchange Kinetics of some Heavy Metals from Aqueous Solutions onto Poly (Acrylic Acid-Acrylonitrile) Potassium Titanate. *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, 2012, vol. 45, no. 3, pp. 90–99.
14. Kudelko Yu. N. Razrabotka protsessov sorbstii ionov metallov funktsional'no-aktivnymi gruppami khemosorbtsionnykh volokon na osnove privitykh sopolimerov. Diss. kand. tekhn. nauk

- [Development of processes of sorption of metal ions by functionally active groups of chemisorption fibers based on graft copolymers. Ph.D. tech. sci.diss.]. Moscow, 2015, 136 p.
15. Nesteronok P. V. Protoliticheskie svoystva aminokarboksil'nykh poliamfolitov na osnove modakrilovoy polimernoy matritsy [Protolytic properties of aminocarboxylic polyampholytes based on modacryl polymeric matrix]. *Vestsi NAN Belarusi. Ser. khim. navuk.* [Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series], 2014, no. 4, pp. 72–79.
 16. Osipenko O. N. Analiz protsessa polucheniya sopolimerov akrilonitrila v rastvoritelyakh [Analysis of the process of obtaining copolymers of acrylonitrile in solvents]. *Sbornik nauchnykh rabot studentov Respubliki Belarus' «NIRS 2011»*. Minsk, 2012. pp. 197–201.
 17. Visual MINTEQ ver. 3.1. Visual MINTEQ. 2013 Available at: <http://vminteq.lwr.kth.se/> (accessed: 5 March 2018).
 18. Medusa: Chemical Equilibrium Diagrams. Software description. 2013. Available at: <http://www.kth.se/che/medusa/> (accessed 5 March 2018).
 19. Bychkovskaya G. I. IK spektral'noe issledovanie prirody sorbtzii ionov perekhodnykh metallov voloknistym khemosorbentom VION AN-1. [IR spectral study of sorption nature of transition-metal ions by fibrous chemisorbent of VION AN-1]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatographic processes], 2008, vol. 8, no. 3. pp. 487–491.
 20. Danilin L. D. Ionoobmennye tonkoplenochnye sorbenty dlya kontsentrirvaniya elementov v rentgenofluoresstentnom analize [Ion-exchange thin-film sorbents for concentrating elements in X-ray fluorescence analysis]. *Ros. khim. zhurnal (Zhurnal Ros. khim. obshchestva im. D. I. Mendeleeva)*. [Journal of the Russian Chemical Society named after D. I. Mendeleev], 2001, vol. XLV, no. 5–6, pp. 64–72.

Поступила в редакцию 06.03.2018

© В. А. Огородников, Л. А. Щербина, В. М. Чикунская, 2018