

**ХІМІЯ ВЫСОКАМАЛЕКУЛЯРНЫХ ЗЛУЧЭННЯЎ**

УДК 541.183.12

*Е. Г. КОСАНДРОВИЧ, О. Н. ДОРОШКЕВИЧ***ВОЛОКНИСТЫЙ АМИНОКАРБОКСИЛЬНЫЙ СОРБЕНТ  
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ПРИМЕСЕЙ ДИОКСИДА СЕРЫ***Институт физико-органической химии НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 11.12.2012)*

Для очистки воздуха от примесей различной природы в последнее время активно используются волокнистые иониты [1–5]. Однако поиск новых волокнистых сорбентов с улучшенными свойствами до сих пор остается актуальным. Цель работы – исследование сорбционных свойств полученного нами аминокарбоксильного волокнистого ионита на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна в процессах поглощения диоксида серы из воздуха.

**Экспериментальная часть.** *Получение и подготовка волокнистого ионита.* Аминокарбоксильный волокнистый ионит получали на основе (ПАН) волокна Нитрон С (сополимер 92,5 % акрилонитрила, 6 % метилакрилата и 1,5% итаконовой кислоты) толщиной 3,3 dTex, эффективный диаметр филаментов 22 мкм производства Новополоцкого ПО «Полимир» (Беларусь) путем его обработки водным раствором этилендиамина (ЭДА), содержащем добавки гидроксиламина гидрохлорида ( $\text{GA}\cdot\text{HCl}$ ) [6]. После синтеза волокно извлекали из реактора, отмывали предварительно водой, затем 0,1 н. соляной кислотой, затем снова водой. После этого образец переводили в карбонатную форму обработкой 0,5 н. раствором карбоната натрия, после чего окончательно отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH (диапазон допустимых значений составлял 7,5–8,0). После отмывки полученное волокно сушили на воздухе при комнатных условиях до постоянной массы. Влажность материалов определяли гравиметрически по потере массы после высушивания при  $105\pm 5$  °С.

*Обменная емкость.* Обменную емкость определяли титриметрически: навеску образца массой 0,2–0,3 г заливали 20 мл 0,1 н. раствора NaOH на фоне 1 н. NaCl (катионообменная емкость,  $E_a$ ) или 0,1 н. раствором HCl на фоне 1 н. NaCl (анионообменная емкость,  $E_b$ ) и выдерживали в течение времени, гарантирующего наступление равновесия (~7 ч) при периодическом перемешивании. Затем отбирали аликвоту раствора и титровали раствором кислоты или щелочи соответственно с фиксацией точки эквивалентности по кислотно-основному индикатору (в нашем случае – смешанный индикатор, pH перехода 5,1). В отдельном эксперименте определяли количество хлорид ионов в образце, смывая его 0,5 н. раствором  $\text{KNO}_3$  и в последующем титруя аликвоту полученного раствора 0,03 н.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  в присутствии индикатора (дифенилкарбазон). Обменную емкость рассчитывали из количества титранта, используемого на нейтрализацию функциональных групп ионита с учетом количества хлорид ионов в образце. Ошибка в определении  $E_a$  и  $E_b$  составляет  $\pm 0,05$  мг-экв/г.

*Набухание в растворе NaCl.* Требуемое значение pH раствора создавалось смешиванием различных объемов 0,1 н. NaOH и 0,1 н. HCl (общий объем – 50 мл; масса ионита – 0,25 г), т. е. набухание измерено для водного раствора HCl–NaCl–NaOH с общей ионной концентрацией, практически равной 0,1 н., так как одновременная сорбция  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  незначительна. Значение набухания рассчитывали из разности масс сухого и отцентрифугированного (4000 об/мин, время – 15 мин) волокна.

*Сорбция SO<sub>2</sub>.* Исследование поглощения диоксида серы проводили на сорбционной установке, позволяющей проводить процесс в динамических условиях при различной толщине фильтрующего слоя и относительной влажности очищаемого воздуха. Методическое описание процедуры измерений и схема экспериментальной установки представлены в работе [7].

*Изопиестика.* Изопиестические кривые получены в статических условиях путем выдерживания образцов над растворами солей, создающими над поверхностью определенное значение относительной влажности (табл. 1) в течение периода времени, обеспечивающего наступление межфазного равновесия ( $\approx 20$  сут).

Т а б л и ц а 1. Используемые реагенты для поддержания постоянной влажности ( $t^0 = 25$  °С)

Вещество	Состояние	Активность воды, отн. ед.
NaOH	Твердое	0,03
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65 %-ный раствор	0,10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	58 %-ный раствор	0,20
CaCl <sub>2</sub>	Насыщенный раствор	0,35
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Насыщенный раствор	0,45
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Насыщенный раствор	0,53
NaNO <sub>2</sub>	Насыщенный раствор	0,65
NaCl	Насыщенный раствор	0,75
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Насыщенный раствор	0,80
KCl	Насыщенный раствор	0,84
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Насыщенный раствор	0,92
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10%-ный раствор	0,97
H <sub>2</sub> O	Дистиллированная вода	1,00

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 2 представлены данные о зависимости обменной емкости от условий синтеза ионитов. Как видно из представленных результатов, варьируя концентрации компонентов реакционной смеси, их соотношение и температуру синтеза, можно получать ионообменные материалы с различной емкостью и соотношением между карбоксильной и аминной составляющей обменной емкости. При этом особо следует отметить тот факт, что без совместного использования гидроксилamina и этилендиаминa невозможно получить ионообменные материалы при таком коротком времени синтеза (не более 4 ч) и невысоких температурах (до 95 °С) (табл. 2: образец № 8, 9). Из этого следует, что добавляемый к реакционной смеси гидроксилamin действует как катализатор.

Т а б л и ц а 2. Условия получения и характеристика волокнистых ионитов

Номер образца	Условия получения ионообменного волокна				Статическая обменная емкость ионита	
	ГАxHCl, мас.%	ЭДА, мас.%	время, ч	температура, °С	по кислотным группам, м-экв/г	по основным группам, м-экв/г
1	4,5	50	1,5	80	0,9	1,9
2	4,5	45	3,0	80	1,7	4,7
3	4,5	45	0,5	90	1,0	1,5
4	4,5	45	1,0	90	1,4	4,5
5	2,0	10	3,0	90	1,1	2,2
6	2,0	20	3,0	90	1,9	3,3
7	3,0	25	4,0	95	2,0	4,2
8	10,0	–	4,0	95	0,2	0,5
9	–	45	4,0	95	0,2	0,2

Наиболее перспективным образцом для использования в сорбционных процессах при очистке воздуха от кислых газов является материал № 7 (табл. 2), так как при невысоком содержании реагентов в реакционной смеси он обладает наилучшими емкостными характеристиками, свойства которого нами были исследованы далее.

На основании анализа кривой потенциметрического титрования установлено, что в исследуемом полимере содержатся два вида анионообменных групп ( $E_{b1} = 2,1$  м-экв/г;  $pK_{b1} = 10,14$ ;  $\Delta pK_{b1} = 1,0$ ;  $E_{b2} = 2,1$  м-экв/г;  $pK_{b2} = 5,1$ ;  $\Delta pK_{b2} = 1,0$ ) и карбоксильные группы, связанные во внутреннюю соль с аминогруппами ( $E_a = 2,0$  м-экв/г;  $pK_a = 10,34$ ;  $\Delta pK_a = 0,7$ ).

Результаты по исследованию набухания ионита представлены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, набухание ионита проходит через минимум в щелочной области (рН = 9,5–10,0;  $W = 1,5$  гН<sub>2</sub>О/г), что характерно для полиамфолитов с преобладанием анионообменных функциональных групп.

На рис. 2 представлены экспериментальные результаты по сорбции диоксида серы из воздуха при различной относительной влажности и толщине фильтрующего слоя 9 мм.

Критическая влажность, с которой полимер начинает активно сорбировать диоксид серы из воздуха, является ~65%. При этом даже при более высоких значениях относительной влажности ионит не реализует полную обменную емкость по аминогруппам, которая составляет 4,2 м-экв/г. Это связано с тем, что часть аминогрупп связана во внутреннюю соль с карбоксильными функциональными группами, присутствующими в полимере (емкость по карбоксильным группам составляет 2,0 м-экв/г). Исходя из имеющихся обменных емкостей, можно рассчитать, что «свободных» аминогрупп в ионите всего 2,2 м-экв/г, что хорошо коррелирует с полученными сорбционными данными (максимальная реализуемая сорбционная емкость при относительной влажности 80% составляет ~ 2,5 м-экв/г).

Также обращает на себя внимание тот факт, что при увеличении толщины фильтрационного слоя повышается степень реализации обменной емкости ионита по сорбируемому компоненту (для относительной влажности 80% при толщине 6 мм сорбционная емкость составляет 2,25 м-экв/г, а при 9 мм – 2,65 м-экв/г). Из эмпирического уравнения Шилова для режима параллельного переноса фронта сорбции [8, 9] следует, что в слое сорбента имеется участок с неиспользованной статической активностью слоя  $h$ . Это та зона, в которой происходят процессы массообмена. При одинаковых условиях проведения процесса сорбции она является характеристической для определенного вида ионита и в нашем случае должна быть одинаковой при обеих толщинах филь-

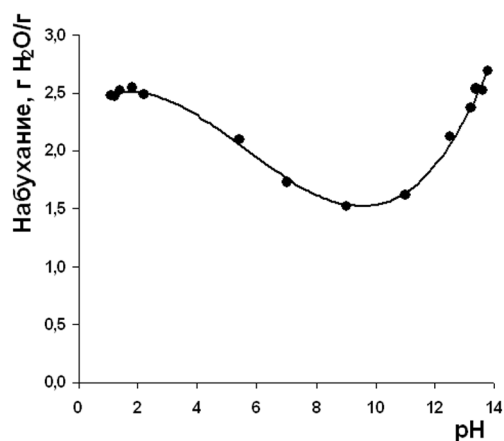


Рис. 1. Набухание ионита ( $E_a = 2,0$  м-экв/г;  $E_b = 4,2$  м-экв/г) в зависимости от рН равновесного раствора

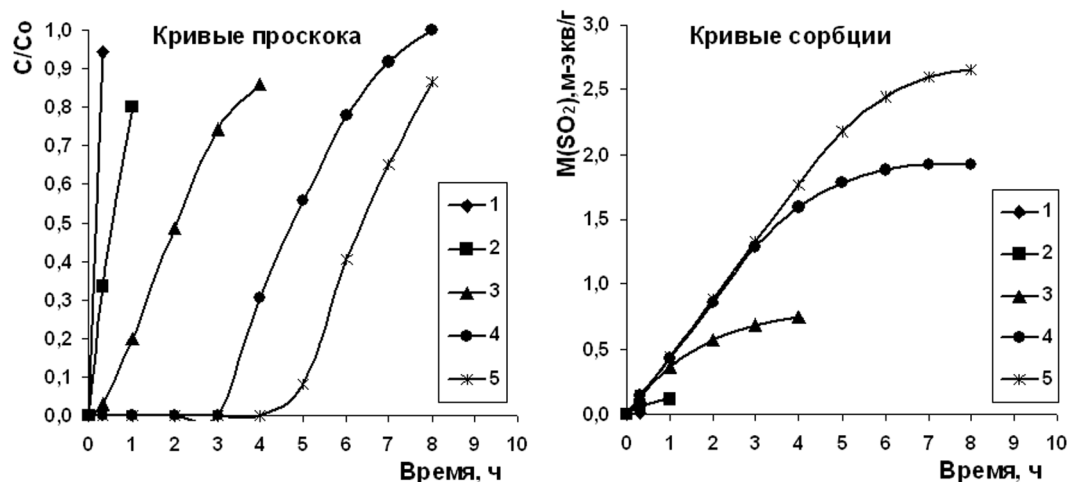


Рис. 2. Кривые проскока и сорбции диоксида серы при различной относительной влажности (%): 1 – 40; 2 – 50; 3 – 60; 4 – 70; 5 – 80. Условия эксперимента: температура – 20 °С; скорость фильтрации – 0,08 м/с; исходная концентрация SO<sub>2</sub> – 33–35 мг/м<sup>3</sup>; толщина фильтрационного слоя – 9 мм

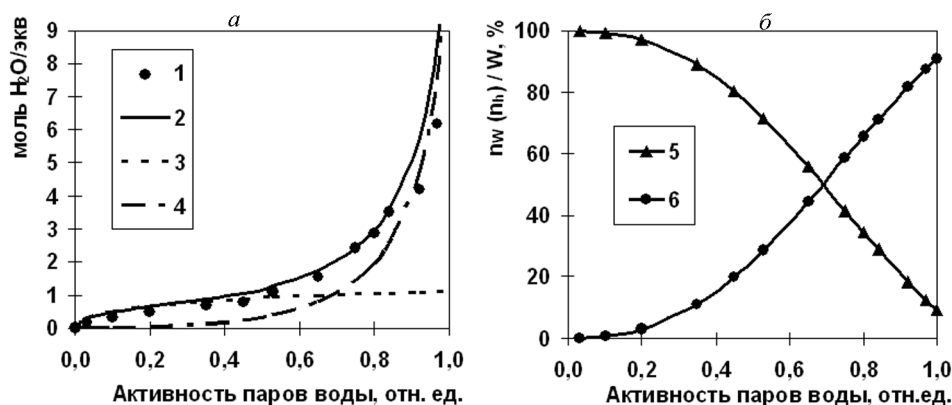


Рис. 3. Изопиестическая кривая ионита в  $\text{Na}^+ - \text{CO}_3^{2-}$  форме ( $E_a = 2,0$  м-экв/г;  $E_b = 4,2$  м-экв/г): 1 – экспериментальные данные; 2 – расчетная (по изопиестическому уравнению [10]) кривая общего содержания воды в полимере (параметры уравнения:  $q_1 = 0,5$ ;  $K_1 = 5,0$ ;  $q_2 = 1,0$ ;  $K_2 = 2,0$ ;  $m = 1,5$ ); 3 – расчетное содержание гидратной воды; 4 – расчетное содержание свободной воды; 5 – процентное соотношение между количеством гидратной воды и общим количеством воды в полимере; 6 – процентное соотношение между количеством свободной воды и общим количеством воды в полимере

трационных слоев (6 и 9 мм). Однако процентное соотношение между величиной  $h$  и общей толщиной фильтрационного слоя в случае 6 мм выше, чем при 9 мм, что и обуславливает отмеченный в самом начале факт увеличения сорбционной емкости при повышении толщины слоя сорбента.

Анализируя изопиестическую кривую (рис. 3) и сопоставляя данные с результатами по сорбции  $\text{SO}_2$  можно сказать, что при критической влажности 65% в полимере находится около двух молекул воды на одну функциональную группу и именно с этого значения в фазе ионита начинает в значительных количествах появляться свободная вода (т. е. вода, не входящая в состав гидратных структур), что и обуславливает начало активного поглощения диоксида серы из воздуха.

При появлении сорбционной активности у материала (рис. 3, б) количество свободной воды в полимере составляет около 50% от ее общего содержания.

С использованием уравнения Шилова и соотношения Майкелса [8, 9] нами рассчитана длина зоны массопередачи ( $L_0$ ) для полученного материала в устойчивой области сорбции (при относительной влажности 80%). Проведенные расчеты свидетельствуют о том, что при имеющихся условиях проведения процесса сорбции  $L_0 = 2,2$  мм. Значения такого порядка характерны для волокнистых ионитов и, по крайней мере, на порядок меньше, чем для гранульных ионитов.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что новым способом ускоренного синтеза волокнистого полиамфолита получен сорбент, который применим для очистки воздуха от примесей кислотной природы при повышенных относительных влажностях (не менее 65–70%), при этом реализуемая сорбционная емкость по извлекаемому компоненту составляет около 2,5 м-экв/г.

## Литература

1. Ling Da-ren, Wu Guo-qi // Jiangsu Shiyou Huagong Xueyuan Xuebao. 2002. Vol. 14, N 1. P. 24–26.
2. Abdulkhakova Z. Z., Sochilin V. E., Zverev M. P. // Fibre chemistry. 2000. V. 32, N 5. P. 374–376.
3. Wasag H., Guz L., Sobczuk H., Czerwinski J., Kujawska J. // Materials of III ogolnopolski kongres inzynierii srodowiska, 13–17 september, 2009, Lublin, Poland, 2009. Vol. 2, N 59. P. 247–253.
4. Sugo Takanobu // Kuki Seijo to Kontamineshyon Kontororu Kenkyu Taikai Yokoshu. 2003. Vol. 21. P. 23–26.
5. Zagrodni A. A. Ion Exchange Materials: Properties and Applications. Elsevier Ltd., Oxford, 2007.
6. Патент РБ 15904.
7. Косандрович Е. Г., Солдатов В. С. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 3. С. 95–98.
8. Серпионова Е. Н. Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высшая школа, 1969.
9. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1973.
10. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G. // Recent advances in Ion Exchange Theory and Practice (Proceedings of IEX2008), Fitzwilliam College, Cambridge. 9–11 July 2008. 2008. P. 103–110.

*E. G. KOSANDROVICH, O. N. DOROSHKEVICH*

**FIBROUS AMINO CARBOXYLIC SORBENT FOR AIR PURIFICATION  
FROM SULFUR DIOXIDE**

**Summary**

Fibrous amino carboxylic sorbent with cationic exchange capacity of 2.0 m-eq/g and anionic exchange capacity 4.2 m-eq/g has been prepared by new accelerating method from industrial polyacrylonitrile Nitron C fiber. Physical chemical and sorption properties of this material were investigated. It has been determined that: 1) polymer contains two kinds of anion exchange groups with different basicity; 2) swelling of ion exchanger have minimum at pH 9,5–10,0 ( $W = 1,5 \text{ gH}_2\text{O/g}$ ); 3) critical relative humidity is  $\sim 65 \%$ ; 4) maximum sorption capacity on sulfur dioxide is  $\sim 2.5 \text{ m-eq/g}$ ; 5) length of mass transfer zone is 2.2 mm.