

УДК

РАВНОВЕСИЕ СОРБЦИИ ФУЛЬВОКИСЛОТ ПРИРОДНЫХ ВОД АНИОНИТАМИ

© 2003 г. Г.В. Славинская, В.Ф. Селеменев, Н.С. Кузнецова,
А.Н. Пономарев*, А.А. Мерзликина*

Воронежский государственный университет
* ОАО Молочный комбинат "Воронежский"

Исследовано поглощение фульвокислот природных вод анионитами разного типа в статических условиях при изменении условий проведения сорбционного процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК) – высокомолекулярные соединения, состоящие из конденсированного ароматического ядра и периферических цепочек. В качестве функциональных содержат карбоксильные и аминогруппы и являются амфолитами [1-3]. Они окрашивают природные воды в желтый цвет. При хлорировании образуют канцерогенные продукты [4]. Присутствие ГК и ФК мешает получению высокоомной воды [5-6]. Кроме того, они отравляют ионообменные материалы [7-8]. Указанные и другие обстоятельства явились обоснованием необходимости их извлечения из воды, что осуществляют разными способами, в том числе методом препаративной хроматографии с использованием пористых анионитов. Так как ФК всегда в 10÷30 раз больше, чем ГК, данная работа посвящена исследованию сорбции анионитами именно ФК для выявления условий, при которых сорбционная емкость сорбентов, и, следовательно, продолжительность фильтроцикла, максимальны.

Работ, в которых бы изучалось влияние различных параметров на сорбцию собственно гумусо-

вых соединений, очень мало [9-11]. Некоторые закономерности взаимодействия ионообменников со слабыми электролитами, к каковым относятся ГК и ФК, известны [12]. Однако класс гумусовых кислот отличается от соединений, сорбция которых обсуждалась ранее, многими параметрами: сложностью структуры, многоосновностью, амфотерностью, разбросом фракционного состава и молекулярной массы, сочетанием ароматического конденсированного ядра и азотсодержащих алифатических цепочек и др. В связи с этим аниониты и гумусовые кислоты образуют очень сложную систему. Поэтому априори переносить выявленные относительно довольно простых соединений закономерности на процесс сорбции гумусовых кислот представляется неправомерным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фульвокислоты выделены из невской воды. Деминерализация проведена по разработанной нами методике. Изучены физико-химические свойства ФК: определен элементный состав препаратов (содержание С – 42÷49; N – 1.9÷2.4; O – 43÷48, H – 4÷6 %); найдено общее количество кислотных групп (7.25÷9.50 мэкв·г⁻¹ в разных препа-

Таблица 1

Параметры уравнения Фрейндлиха при сорбции фульвокислот анионитами разного типа

Анионит	r_0 , см	Влагосодержание, г H ₂ O·г ⁻¹	α	β	a (± 2), мг·г ⁻¹
АВ-17-2П-ОН	0.063	3.12	0.59	10.4	144
АВ-17-2П-С1	0.063	2.40	0.63	6.7	
ИА-1-С1	0.088	3.13	0.65	7.9	162
ИА-1-ОН	0.088	2.83	0.89	1.9	119
ИА-3-С1	0.088	1.10	0.62	11.8	
ИА-3-ОН	0.088	0.95	0.72	4.7	
АНТ-511-С1	0.038	1.31	0.58	9.0	130
АНТ-511-ОН	0.038	1.13	0.79	3.3	122

ратах); установлено присутствие фракций с молекулярной массой 8900 и 6400; выявлено три типа кислотных групп с pK_a в воде 4.3; 8.0 и 9.3.

В качестве сорбентов ФК испытаны пористые конденсационные и полимеризационные аниониты, синтезированные на основе сополимеров стирола и дивинилбензола (АВ-17-П, АНТ-511), метафенилендиамина и фенола (ИА-1-н), полиэтиленполиаминов и эпихлоргидрина (ЭДЭ-10П), акриловой кислоты (АМ-7) и других с функциональными группами разной степени ионизации.

Образцы анионитов (табл. 1) кондиционировали попеременной кислотной-щелочной обработкой до выравнивания оптической плотности ($\lambda=205$ нм, длина кюветы – 100 мм) дистиллята до и после пропускания через колонку с насадкой. Стабилизация ИК спектров анионитов являлась критерием завершения их отмывки от примесей.

Методика проведения эксперимента. Набухшие иониты фракционировали мокрым рассевом через стандартный набор сит. После перевода в нужную ионную форму доводили до воздушно-сухого состояния. Аниониты на фенольной основе типа ИА-н хранили под слоем воды, так как при высыхании они необратимо теряют способность к набуханию. Перед взятием навесок избыток воды удаляли на фильтре Шотта № 2 в течение 3 мин водоструйным насосом (средняя квадратичная ошибка навески 0.1 %). Для получения одной экспериментальной точки на изотерме сорбции отбирали по 6 навесок анионита: три приводили в контакт с раствором ФК (100 см³), две помещали в бюксы для определения влагосодержания, шестую заливали деионатом с последующим использованием фильтрата в качестве эталона сравнения при измерении оптической плотности раствора ($\lambda=250$ нм) для нахождения $C_{ФК}$.

Вид противоиона – весьма важный фактор при сорбции ФК, так как он определяет степень ионизации функциональных групп анионита и, следовательно, количество воды в твердой фазе и реакцию среды раствора набухания. В литературе по вопросу влияния вида противоиона на сорбируемость гумусовых кислот полиэлектролитами нет единого мнения.

Зависимость сорбции анионитами фульвокислот от их содержания в растворе устанавливали методом переменных концентраций. В качестве примера на рис. 1 приведены изотермы сорбции ФК анионитами разного типа.

Порядок расположения кривых на рис. 1 свидетельствует о более высоком родстве к фульвокислотам высокоосновных анионитов в ОН⁻, низкоосновного – в С1-форме. Изотермы сорбции аппроксимируются уравнением Фрейндлиха [13]: $a=\beta C_p^\alpha$, где коэффициент β – поглощение при $C_p=1$; он представляет особый интерес, потому что характеризует органомкость анионита при малых концентрациях сорбтива в воде, что важно в практическом аспекте. Параметры изотерм сорбции приведены в табл. 1, в которой показана также величина поглощения ФК при одинаковой для всех анионитов концентрации раствора $C_p = 100$ мг·дм⁻³.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что наибольшей сорбционной емкостью по ФК обладает анионит ИА-1 на фенольной основе. При низких концентрациях сорбтива преимущество имеет анионит АВ-17-2П. Это вытекает из сравнения коэффициентов β . Удовлетворительная способность к поглощению ФК обнаружена у анионита АНТ-511. Сообразуясь с результатами эксперимента, в дальнейшем использовали аниониты высокоосновные в ОН⁻, низкоосновные – в С1⁻ форме.

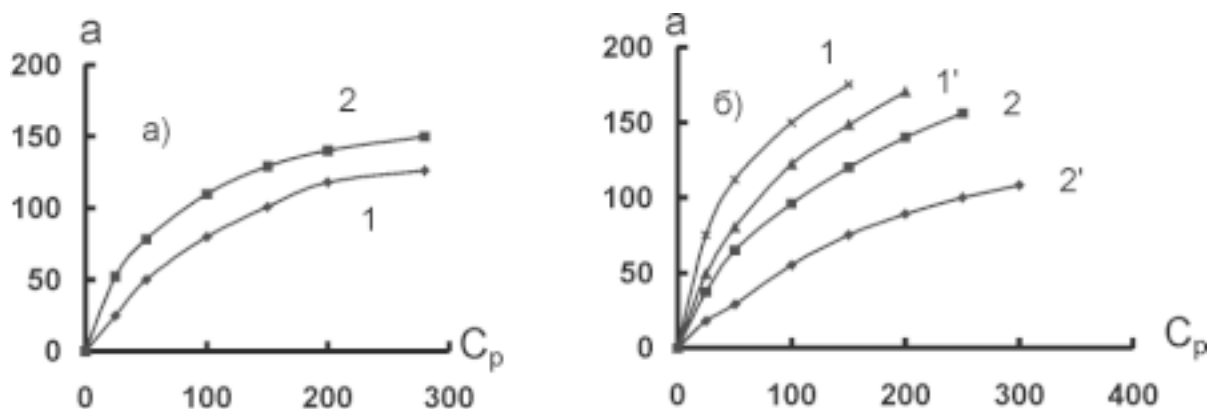


Рис. 1. Изотермы сорбции ФК анионитом ИА-4 (а) в ОН (1) и С1(2) форме и анионитами АВ-17-2П (1, 1') и АВ-17-10П (2, 2') в ОН (1,2) и С1 (1', 2') форме

Характеристика образцов анионита АВ-17П

Анионит	ПОЕ, мг-экв·г ⁻¹	Количество функциональных групп, мг-экв·г ⁻¹		Влагоемкость, г Н ₂ О·г ⁻¹
		-N ⁺ (СН ₃) ₃	-NH ₂ ; =NH	
АВ-17-2П	4.53	2.98	1.55	3.44
АВ-17-10П	3.04	2.22	0.82	1.34

Судя по положению изотерм сорбции фульвокислот анионитами на основе сополимера стирола и дивинилбензола АВ-17-2П и АВ-17-10П, содержащих 2 и 10 % кросс-агента, с уменьшением степени сшитости матрицы органоемкость образца возрастает. Однако следует отметить, что при уменьшении доли ДВБ изменяются важные физико-химические характеристики образцов (табл. 2).

В данном случае фактором влияния могут быть не только разные величины ПОЕ и соотношение групп разной степени ионизации, но и содержание растворителя в анионите, которое обуславливает транспорт частиц сорбтива в твердой фазе.

Представлялось целесообразным выяснить, в какой мере влияет гранулометрический состав на сорбционную емкость анионитов. Влияние степени дисперсности на органоемкость объясняется

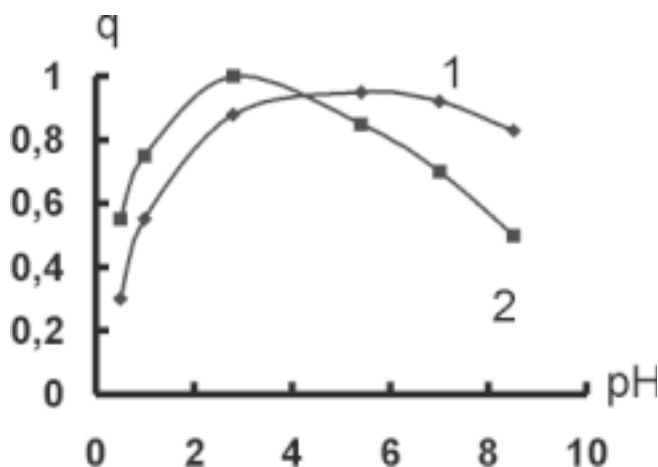


Рис. 2. Зависимость эффективности сорбции фульвокислот анионитами АВ-17-2П (1) и ИА-3 (2) от pH (q — доля сорбции от ее максимального значения для каждого анионита)

не только тем, что увеличивается площадь поверхности с доступными сорбционными центрами — с уменьшением размера частиц сокращается диффузионный путь сорбтива от периферии к центру. Коэффициенты уравнения Фрейндлиха при сорбции ФК анионитами представлены в табл. 3.

Судя по величине коэффициента β , размеры зерна низкоосновного анионита мало влияют на сорбцию из разбавленных растворов ФК. В таких же условиях поглотительная способность высокоосновного анионита при переходе от фракции зерен 0.037 см к фракции 0.062 см уменьшается почти в 3 раза. Следовательно, для практики гранулометрический состав низкоосновного анионита фенольного типа не играет большой роли, в то время как наличие в загрузке крупных частиц высокоосновного полимеризационного анионита значительно снизит органоемкость адсорбера.

Установлено влияние температуры на органоемкость анионитов. От температуры зависит состояние воды. При нагревании системы изменяются степень гидратации полиэлектролита, противоиона и сорбтива, доля ионизированных молекул последнего и другие параметры. Увеличение размера частиц сорбтива за счет гидратации должно снижать его транспортные возможности как во внешнем растворе, так и в растворе набухания в фазе ионита. В то же время тепловое расширение воды и ослабление водородных связей между ее молекулами должно облегчать миграцию частиц в системе. Поэтому диффузионные параметры сорбции определяются преобладающим влиянием одного из этих обстоятельств.

Исследования, проведенные нами ранее, и сведения, почерпнутые в литературе, показали, что

Таблица 3

Параметры уравнения Фрейндлиха при сорбции фульвокислот пористыми анионитами разной степени дисперсности

Анионит	Противоион	r_0 , см	β	α
ИА-3	Сl ⁻	0.019	13.15	0.65
ИА-3	Сl ⁻	0.037	11.75	0.62
ИА-3	Сl ⁻	0.062	8.32	0.61
АВ-17-2П	ОН ⁻	0.037	10.48	0.59
АВ-17-2П	ОН ⁻	0.062	2.75	0.79

Параметры уравнения Фрейндлиха при сорбции фульвокислот анионитами при разной температуре

Анионит	T=20 °C		T=8 °C	
	β	α	β	α
ИА-3-С1	11.75	0.62	4.7	0.70
АВ-17-2П-ОН	10.48	0.59	3.16	0.76

нагревание раствора увеличивает сорбцию некоторых органических веществ. Так, в [10] установлено, что емкость поглощения анионитом ИА-1 полярных органических соединений – красителей бромфенолового синего и эозина, а также гуминовых кислот торфа, возрастает с повышением температуры. Этот факт объясняют увеличением подвижности сорбируемых веществ и возрастанием доступности отдельных функциональных групп сорбента, которые находятся в сильно сшитых участках гетерогенной матрицы. Кроме того, при повышении температуры, по мнению авторов [10], нивелируется энергетическая неравноценность функциональных групп.

Для выяснения степени влияния температуры на сорбционную емкость анионитов получены изотермы сорбции ФК при 8 и 20 °C. Из приведенных в табл. 4 значений коэффициентов следует, что повышение температуры в одинаковой мере увеличивает сорбцию ФК из разбавленных растворов как высокоосновным, так и низкоосновным анионитами.

Исследование влияния pH раствора на сорбцию ФК анионитами представляет большой теоретический и практический интерес: варьируя этот параметр, можно переводить ФК в состояние, наиболее удобное для сорбции. Эксперименты проведены на анионитах разных марок в статических условиях при поглощении ФК из растворов с концентрацией от 27 до 83 мг·дм⁻³. Характерный вид зависимости сорбции ФК от pH показан на примере анионитов ИА-3 и АВ-17-2П (рис. 2).

Она, как оказалось, имеет максимум: в случае низкоосновных анионитов при pH 2÷4, высокоосновных – 2÷7. На основании выявленной закономерности дана рекомендация о месте расположения анионитов – сорбентов органических веществ в технологической схеме обессоливания воды: анионит низкоосновный должен располагаться после Н-катионитового фильтра, а высокоосновный будет эффективен в любом месте – как после Н-, так и после ОН-фильтров. Однако при выборе марки сорбента следует учесть, что сорбционная емкость поликонденсационных ани-

онитов на основе фенола выше таковой у полимеризационных анионитов на основе стирола и дивинилбензола. Поэтому последние можно использовать при невысоком содержании в воде гумусовых веществ.

ВЫВОДЫ

Показано, что увеличение степени дисперсности сорбента, повышение температуры, уменьшение pH раствора способствуют росту сорбционной емкости анионитов, как и их перевод в наиболее ионизированную ионную форму.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Josephson I. Humic substances // Environ. Sci. and Technol. 1982. V. 16. № 1. P. 20-22.
2. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды // Киев: Наук. думка, 1980. Т. 1. 680 с.
3. Шевченко М.А. Органические вещества в воде и методы их удаления. Киев: Наук. думка, 1966. 135 с.
4. Славинская Г.В. Влияние хлорирования на качество питьевой воды // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 11. С. 1013-1022.
5. Янсен С. Влияние органических веществ на процесс обессоливания воды. М.: Химия, 1961. 20 с.
6. Федосеев Б.С., Федотова В.А. Влияние качества исходной воды ХВО на тепловой режим ТЭС // Теплоэнергетика. 1987. № 9. С. 41-44.
7. Славинская Г.В., Шапошник В.А., Пилкина О.И. Изменение свойств анионообменной мембраны МА-40 в водных растворах фульвокислот // Химия и технология воды. 1989. Т.11. № 9. С. 813-816.
8. Saint-Léon R. de. Pollution des échangeurs d'ions, restauration de leurs propriétés // Terres et eaux. 1969. V.22. № 60. P. 28-30.
9. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. М.: Химия, 1980. 256 с.
10. Вакуленко В.А., Кузнецова Е.П., Самборский И.В. Некоторые закономерности сорбции органических веществ полярного характера ионосорбентами типа ИА-1 // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд. Воронеж. ун-та. 1973. Вып. 8. С. 58-61.

11. *Маляренко В.В.* Природа функциональных групп и сорбционное взаимодействие гуминовых веществ в водной среде // *Химия и технология воды*. 1994. Т. 19. № 16. С. 592-606.

12. *Гельферих Ф.* Иониты. М.: ИИЛ, 1962. 490 с.

13. *Фридрихсберг Д.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.