УДК 677.4

**Ф.Ф.БЕЗДУДНЫЙ, С.В.БУРИНСКИЙ**

*Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна*

# РАЗРАБОТКА МАЛОГАБАРИТНЫХ МОДУЛЕЙ ЗАМКНУТОГО ВОДОПОТРЕБЛЕНИЯ, ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И СЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ НИХ

Разработаны селективные волокнистые сорбенты хрома (6+) и меди с высокой обменной емкостью и удовлетворительной химической стойкостью. С фирмой «Экополимер» заключен хозяйственный договор (контракт) на поставку партии сорбента.

Are developed selective fibrous sorbents chromium (6+) and cuprum with high exchange capacity and satisfactory chemical stability. With firm «Ecopolymer» the economic contract on delivery of a party sorbents is made.

**Актуальность проблемы.** Защита водной среды от вредных веществ является одной из актуальных проблем современности. Водоемы и канализационные системы промышленных центров страны загрязняются соединениями хрома, меди, цинка, никеля и кадмия. Для снижения вредного воздействия на природную окружающую среду используются реагентный способ, электро- и гальванокоагуляция, мембранные технологии. Однако только при использовании хемосорбционных процессов удается приблизиться к уровню ПДК в сточных водах. При этом можно использовать не только ионообменные смолы, но и волокна – сорбенты. Последние обладают удельной поверхностью, превосходящей активную поверхность ионообменных смол более чем на два порядка [2]. Массоперенос между компонентами жидкой фазы и активными группами волокнистых сорбентов в этом случае также примерно на два порядка выше, благодаря чему количественно улавливаются ионы даже из сильно разбавленных растворов [1, 3, 4].

Наиболее трудная задача – создать сорбенты, способные не только полностью поглощать из промывных растворов соединения хрома (6+), но и сохранять сорбционные свойства в окислительной среде при длительной эксплуатации.

**Цель и задачи проекта**. Для разработки высокоселективных и химически стабильных волокнистых сорбентов соединений хрома (6+) и меди проведены экспериментальные исследования по химической модификации и прививкам соединений, придающих волокну (нитрон) способность многократно и полно извлекать даже из сильно разбавленных растворов соединения хрома (6+) и меди, концентрировать их в ограниченном объеме фильтра для получения элюатов, состав и концентрация которых позволяют их повторно использовать. Кроме того, важно, чтобы емкость сорбента при длительной эксплуатации изменялась незначительно.

**Методы исследований и полученные результаты.** В качестве объектов исследования выбрано волокно нитрон 0,333 текс Саратовского ПО «Нитрон». В полимерный состав волокна вводили основные группы, способные селективно поглощать соединения хрома (6+), используя методы полимераналогичных превращений и прививки.

Волокно нитрон подвергалось действию компонентов реакционной смеси, содержащей водные растворы гексаметилендиамина (ГМДА), гидроксиламина (ГА), гидразинсульфата (ГС) и гидроксида натрия (ГН). Первый из реагентов (ГМДА) – дол-

жен обеспечивать модифицированным волокнам способность поглощать соединения хрома (6+). Выбор этого реагента обусловлен возможностью образования межмолекулярных сшивок при его взаимодействии с амидоксимными группами волокна. Как мы предполагали, такой сорбент хрома должен обеспечить большую устойчивость к окисляющему действию бихромат-ионов и хромовому ангидриду. Присутствие в реакционной смеси ГА обусловлено его высокой реакционной способностью к нитрильным группам. Образующиеся в тонкой структуре волокна в присутствии ГА амидоксимные группы вызывают набухание, повышают активность нитрильных групп и приводят к реакциям аминирования с ГМДА. ГС в составе реакционной смеси контролирует гидролитическую устойчивость волокна при накоплении в его структуре ионогенных групп и образует межмолекулярные сшивки. Гидроксид натрия выполняет роль регулятора pH среды, которая должна быть в пределах 10-11.

Исследование закономерностей модификации волокна нитрон в такой реакционной смеси показало, что изменение концентрации ГМДА от 3 до 7 % приводит к увеличению массы от 50 до 63 % и $СОЕ_{HCl}$ от 3,0 до 3,4 ммоль/г. Прочность и эластические показатели модифицированных волокон (АН-3) хорошие. Увеличение концентрации ГА от 0,5 до 5 % вызывает рост массы волокна с 41 до 63 % и $СОЕ_{HCl}$ от 3,1 до 4,1 ммоль/г. Изменение в реакционной смеси содержания ГС и NaOH соответственно от 1 до 9 и от 0,5 до 5,5 % сопровождалось изменением массы в пределах 90 и 55 % и $СОЕ_{HCl}$ от 2,9 до 3,6 ммоль/г. Активный рост обменной емкости имел место лишь при увеличении продолжительности обработок до 3 ч, когда $СОЕ_{HCl}$ достигала 4,0 ммоль/г.

Проводили также модификацию волокна нитрон в ванне, содержащей только водные растворы ГМДА и ГА, которую проводили в течение 3 ч при температуре 95-98 °С. Получаемые волокна условно обозначили как АН-3М. Результаты опытов свидетельствуют о том, что обменная емкость получаемых волокон при изменении концентрации ГМДА от 3 до 7 % находится в пределах 3,5-3,9 ммоль/г, а прирост массы – от 75 до 118 %. Рост концентрации ГА в реакционной смеси с 1 до 3 % увеличивал $СОЕ_{HCl}$ с 3,1 до 4,0 ммоль/г и приращение массы волокон до 100 %.

Для определения СОЕ полученных волокон по хрому (6+) сорбцию вели из раствора бихромата калия концентрацией 200 мг/л. Как оказалось, волокно АН-3М сорбирует хрома в 2-3 раза больше и быстрее, что является следствием меньшего числа сшивок.

Изменение состава реакционной смеси благоприятно сказалось на показателях прироста массы и сорбции волокон. Получаемые волокна имели значительную усадку на 30-40 % и несколько худшие физико-механические показатели. Такие волокна можно использовать в резаном виде в виде движущейся сорбирующей пульпы и в составе объемно-пористых упругих материалов.

Исследования стабильности показателей обменной емкости в растворах бихромата калия (100 мг/л $K_2Cr_2O_7$ в 0,01 н растворе HCl фотоколориметрическим методом на микроколориметре МКМФ-1) показали, что во втором цикле сорбции-регенерации величина обменной емкости снижалась сначала на 30 %, потом на 10 %. Начиная с 4-го цикла снижения емкости не наблюдалось.

Проведены предварительные исследования процесса получения волокон типа АН-1М (гидролиз нитрильных групп волокна нитрон в среде гидроксида натрия, прививка глицидилметакрилата в присутствии окислительно-восстановительной системы и обработка диэтиламином). Как удалось выяснить, причинами прежних неудач в попытках воспроизвести данный способ получения волокнистых сорбентов хрома явились разные физические состояния исходных волокон, подвергаемых модификации (ранее использовали невысушенное гель-волокно), а также состав окислительно-восстановительной системы. Замена последней (проводится патентование) позволила добиться воспроизводимости проводимых опытов, а также

получить волокнистый сорбент (АН-1М), обладающий удовлетворительной динамической обменной емкостью до 50 мг/г по хрому (6+) и, главное, неизменностью этого значения в течение 10 циклов сорбции-десорбции и длительного (в течение трех недель) контакта волокна с раствором бихромата калия различной концентрации. Обменная емкость волокон, равная 40-50 мг/г, удовлетворяет требованиям промышленности.

**Использование результатов в промышленности и системе образования.** Обменная емкость волокон АН-1М, АН-3 и АН-3М по хрому (6+) ниже 50 ммоль/г и их химическая стабильность удовлетворяют требованиям промышленности. Получены заказы на их наработку в виде опытных партий для оснащения малогабаритных модулей замкнутого водопотребления, локальной очистки промывных сточных вод от соединений тяжелых металлов.

Результаты исследований использованы при чтении курсов «Химия, технология и оборудование производства химических волокон» и «Промышленная экология производства химических волокон», студенты выполняют УНИРС, курсовые и дипломные работы по данной тематике; разработан также раздел методических указаний по количественному определению хрома в водных средах.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. *Буринский С.В*. Волокнистые сорбенты для локальной очистки промывных растворов от соединений тяжелых металлов // Хим. волокна. 1996. № 6.

2. *Зверев М.П.* Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981.

3. *Burinskiy S*.Units for water purification from chrome-, copper-, zinc-, nickel- end cadmium ions for galvanic shops // Seminar problems of environmental pollution. 2003. March 26-28, Lahti Materials.

4. Dynamics of Non-Ferrous and Heavy Metals Sorption by Fibrous Sorbents / S.Burinski, E.Turkhin, A.Lyssenko, A.Pastukhov // 7 th. International Conference on Fundamentals of Adsorption. Nagasaki. 2001. May 20-25.