

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

ФІЗИЧНАЯ ХІМІЯ
PHYSICAL CHEMISTRY

УДК: 541.183.12
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-7-17>

Поступила в редакцию 24.04.2018
Received 24.04.2018

**Е. Г. Косандрович, Т. А. Коршунова, Л. Н. Шаченкова,
О. Н. Якубель, Н. В. Вонсович**

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь*

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО
ВОЛОКНА НИТРОН С**

Аннотация. Получены новые волокнистые иониты путем каталитического аминирования нитрильных групп полиакрилонитрильного волокна тетраэтиленпентаамином и пентаэтиленгексаамином. На их основе получены хелатные иониты с аминодиацетатными функциональными группами. Методом потенциометрического титрования определены кислотно-основные параметры функциональных групп ионитов, полученных в оптимальных условиях: исходные полиамфолиты имеют высокую анионообменную емкость ($E_b = 4,5\text{--}5,5$ м-экв/г), распределенную между тремя видами групп с pK_a равными 3,3, 6,2 и 9,2, и катионообменную емкость $E_a \approx 1$ м-экв/г с $pK_a \approx 10,7$; хелатные иониты на их основе содержат три вида кислотных групп с $pK_a \approx 3,5, 6,0, 10,5$ и два типа анионообменных групп с $pK_a = 2,0$ и 6,0. Показана эффективность исходных полиамфолитов при очистке воздуха от примесей кислотной природы (на примере диоксида серы), хелатных ионитов – при очистке воды от ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: волокнистый ионит, полиамфолит, полиакрилонитрил, потенциометрическое титрование, сорбция, очистка, воздух, вода, диоксид серы, тяжелые металлы

Для цитирования. Получение новых ионитов на основе полиакрилонитрильного волокна Нитрон С / Е. Г. Косандрович [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 7–17. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-7-17>

E. G. Kosandrovich, T. A. Korshunova, L. N. Shachenkova, O. N. Yakubel, N. B. Vansovich

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**SYNTHESIS OF THE NEW ION EXCHANGERS BASED
ON POLYACRYLONITRILE FIBER NITRON C**

Abstract. New ion exchangers based on polyacrylonitrile fiber were obtained by catalytic amination of nitrile groups with tetraethylenepentamine and pentaethylenhexamine. Chelating ion exchangers with aminodiacetic functional groups were obtained on the base of these materials. The acid-base parameters of the functional groups of obtained ion exchangers were determined by potentiometric titration: initial polyampholytes have a high anion exchange capacity ($E_b = 4.5\text{--}5.5$ m-eq/g) distributed between three types of groups with pK_a equal to 3.3, 6.2 and 9.2, and a cation exchange capacity with $E_a \approx 1$ m-eq/g and $pK_a \approx 10.7$; chelating ion exchangers on their base contain three types of acid groups with pK_a approximately equal to 3.5, 6.0, 10.5 and two types of anion-exchange groups with pK_a equal to 2.0 and 6.0. Initial polyampholytes have a high efficiency in the processes of air purification from acidic impurities (experimental data for sulfur dioxide), chelating ion exchangers – in the processes of water purification from heavy metal ions.

Keywords: fibrous ion exchanger, polyampholite, polyacrylonitrile, potentiometric titration, sorption, purification, air, water, sulfur dioxide, heavy metals

For citation. Kosandrovich E. G., Korshunova T. A., Shachenkova L. N., Yakubel O. N., Vansovich N. B. Synthesis of the new ion exchangers based on polyacrylonitrile fiber Nitron C. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 1, pp. 7–17 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-1-7-17>

Введение. Устойчивый интерес к ионообменным волокнам, синтезируемым с использованием в качестве полимерной матрицы полиакрилонитрила (ПАН), обусловлен их высоким потенциалом при решении промышленных и экологических задач, в частности, в процессах сорбции различных компонентов из газовых и водных сред. Получаемые материалы относятся к группе полиамфолитов, содержащих в своем составе различные типы функциональных групп при их разном соотношении [1–11]. При этом волокнистые иониты обладают лучшими кинетическими характеристиками по сравнению с гранульными аналогами, что обусловлено их малым диаметром (десятки мкм) [3].

В серии работ [3, 12–16] представлены данные по изучению сорбционных свойств большой группы волокнистых ионитов с различными функциональными группами марки ФИБАН, полученными на основе ПАН волокна Нитрон С по отношению к ионам тяжелых металлов. Показано, что изученные иониты способны сорбировать ионы тяжелых металлов как по механизму катионного обмена, так и по механизму комплексообразования. Заполнение фазы ионита смесью катионов, их распределение по слою ионита одновременно зависят от нескольких факторов: концентрации ионов, ионной силы раствора, содержания ионов-комплексообразователей, количества и соотношения функциональных групп различной природы, а избирательность обмена может быть связана с коэффициентом поляризации, количественно характеризующим деформируемость катиона [3, 12, 13]. Проведенные в [3, 14–16] исследования показали, что самым эффективным является волокнистый сорбент ФИБАН X-1, обладающий высокой динамической емкостью, в особенности по ионам Pb^{2+} и Cu^{2+} . В работах [7, 17, 18] экспериментальные и теоретические исследования (с использованием квантово-химического моделирования) сорбции ионов переходных и тяжелых металлов ионитами ФИБАН К-4 и ФИБАН X-1 показали, что при одинаковом количестве связей «ион–функциональная группа» наиболее прочными являются комплексы с более ковалентными связями.

В предыдущих статьях [19, 20] нами были представлены данные по получению и исследованию физико-химических и сорбционных свойств волокнистых ионитов (анионитов и хелатных сорбентов на их основе) на основе ПАН волокна, содержащих в своей структуре функциональные группы с фрагментами этилендиамина (ЭДА), диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилтетраамин (ТЭТА). Данная статья является продолжением работ в области получения новых волокнистых ионитов и преследует цель получить новые волокнистые полиамфолиты и хелатообразующие иониты на их основе с использованием полиэтиленполиаминов с более высокой молекулярной массой (тетраэтиленпентаамин (ТЭПА) и пентаэтиленгексаамин (ПЭГА)), исследовать их кислотно-основные и сорбционные свойства.

Экспериментальная часть. Синтез ионитов. Иониты получали способом, предложенном в [21], путем аминирования ПАН волокна Нитрон С водными растворами аминов (ТЭПА или ПЭГА), содержащими катализатор – гидроксилламин гидрохлорид (ГАГ) (условия синтеза приведены в табл. 1). Хелатные иониты получали на основе образцов с высокой анионообменной емкостью (№ 8 и 17) путем их обработки водным раствором калиевой соли монохлоруксусной кислоты (условия: 95 °С, 6 ч, модуль 5). После синтеза волокно отмывали водой от избытка реакционного раствора и сушили на воздухе.

Определение параметров кислотности и набухания. Для изучения кислотно-основных свойств полученные образцы переводили в H^+ – Cl^- -форму обработкой в колоночных условиях 0,5 н. раствором соляной кислоты, после чего окончательно отмывали дистиллированной водой до pH 3,2–3,5. После отмывки полученные образцы сушили на воздухе при комнатных условиях до постоянной массы. Содержание воды в воздушно-сухом ионите определяли гравиметрически по потере массы после высушивания в течение 4 ч при температуре 105 ± 5 °С.

Обменную емкость (ОЕ) 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. раствора HCl на фоне 1 н. NaCl (анионообменная емкость, E_b) и выдерживали в течение времени, гарантирующего наступления равновесия (~16 ч) при периодическом перемешивании. Затем отбирали аликвоту раствора и титровали раствором кислоты или щелочи соответственно с фиксацией точки эквивалентности по кислотно-основному индикатору (бромфеноловый синий, pH пере-

хода 3,0–4,6). В отдельном эксперименте определяли количество хлорид-ионов в образце, вытесняя его 0,1 н. раствором HNO_3 и в последующем титруя аликвоту полученного раствора 0,03 н. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии индикатора (дифенилкарбазон) [22]. Обменную емкость рассчитывали из количества титранта, израсходованного на нейтрализацию функциональных групп ионита с учетом количества хлорид-ионов в образце. Ошибка в определении E_a и E_b составляет $\pm 0,05$ м-экв.

Кислотно-основные свойства изучены методом потенциометрического титрования, изложенным в [23], с использованием многих навесок на фоне 1М KCl . В герметичные сосуды помещали отдельные навески ионита массой 0,5 г, заливали 30 мл 1М раствора KCl и определенное количество 1М раствора титранта – KOH или HCl . Сосуды плотно закрывали крышками, чтобы избежать попадания углекислого газа из воздуха. Равновесие устанавливалось в течение 5 ч при постоянном перемешивании. Затем ионит отделяли от раствора центрифугированием в течение 20 мин при 4000 об/мин. С помощью стеклянного электрода на рН-метре Hanna (модель рН 213) определяли рН раствора. Сорбированные ионитом ионы K^+ и Cl^- элюировали 0,1 н. раствором азотной кислоты. В собранном элюате содержание вытесненных ионов хлора определяли меркуриметрическим методом [22], а ионов калия – методом капиллярного электрофореза на приборе КАПЕЛЬ–104Т. Способ интерпретации полученных результатов и разделения функциональных групп на виды подробно изложен в работе [24].

Эксперименты по определению набухания проводили весовым методом: набухший в растворе ионит центрифугировали в лабораторной центрифуге (4000 об/мин) в течение 20 мин. Значение набухания ($W_{\text{H}_2\text{O}}$, г/г) рассчитывали как отношение массы воды к массе сухого ионита.

Сорбция ионов тяжелых металлов. Для исследования поглощения катионов тяжелых металлов из модельных растворов, содержащих Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} при концентрации каждого в растворе 4×10^{-2} м-экв/дм³, на фоне ионов Ca^{2+} с концентрацией 4 м-экв/дм³, использовали сорбционную установку, позволяющую проводить процесс в колоночных динамических условиях при различной толщине фильтрующего слоя и скорости пропускания потока жидкости. Детальное описание процедуры измерений, параметры экспериментальной установки и условия проведения процесса сорбции приведены в [25].

Сорбция диоксида серы. Для изучения сорбционных свойств в процессах очистки воздуха от диоксида серы образцы переводили в гидрокарбонатную форму обработкой 0,5 н. раствором гидрокарбоната калия и окончательной отмывкой 0,001 н. раствором KHCO_3 до рН 8. Исследование поглощения SO_2 проводили на сорбционной установке, позволяющей проводить процесс в динамических условиях, при различной относительной влажности очищаемого воздуха. Методическое описание процедуры измерений и схема экспериментальной установки представлены в работе [26].

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены данные о свойствах полученных полиамфолитов при различных концентрациях реагентов. Из представленных данных видно, что при отсутствии ГАГ в реакционной смеси невозможно получить иониты с использованием в качестве аминирующего агента таких высокомолекулярных аминов, как ТЭПА и ПЭГА. Добавляемый к реакционной смеси ГАГ действует как катализатор (каталитическое действие гидроксил-амин на реакцию взаимодействия нитрильных групп полиакрилонитрила с аминами также подтверждается авторами [27]) и даже при невысоком его содержании (1 мас.%) в результате синтеза можно получить иониты с достаточно хорошей обменной емкостью (около 2 м-экв/г по аминогруппам). Увеличение концентрации катализатора в сочетании с увеличением концентрации полиэтиленполиаминов приводит к получению сорбентов с высокой анионообменной емкостью, превышающей 5 м-экв/г.

Практический интерес представляло исследование динамики накопления обменной емкости (в качестве примера выбран состав реакционной смеси образца № 8 из табл. 1). Полученные результаты представлены в табл. 2. Видно, что после первоначального резкого увеличения (1–4 ч) емкостей наблюдается снижение скорости накопления E_a и E_b , что подтверждается практически одинаковыми характеристиками образцов после синтеза в течение 6 и 8 ч.

Т а б л и ц а 1. Состав реакционной смеси и свойства полученных ионитов

Table 1. The composition of the reaction mixture and properties of the obtained ion exchangers (Synthesis conditions: temperature 95 °C, duration 8 h, reactor module 5)

Номер образца	Концентрация амина, мас. %	Концентрация ГАГ, мас. %	E_a , м-экв/г	E_b , м-экв/г	W_{H_2O} , г/г
Амин – ТЭПА					
1	10	0	0,0	0,0	–
2	30	0	0,0	0,0	–
3	50	0	0,0	0,0	–
4	10	1	0,7	1,9	0,38
5	30	1	0,6	2,5	0,39
6	50	1	1,9	2,6	0,37
7	10	3	1,5	3,8	0,60
8	30	3	1,1	4,7	0,68
9	50	3	1,2	5,1	0,65
Амин – ПЭГА					
10	10	0	0,0	0,0	–
11	30	0	0,0	0,0	–
12	50	0	0,0	0,0	–
13	10	1	0,9	1,9	0,36
14	30	1	0,9	2,5	0,42
15	50	1	0,8	2,0	0,37
16	10	3	1,8	3,8	0,58
17	30	3	1,1	4,9	0,71
18	50	3	1,4	5,4	0,65

Пр и м е ч а н и е. Условия синтеза: температура 95 °C, продолжительность 8 ч, модуль реактора 5.

Т а б л и ц а 2. Зависимость обменной емкости и величины набухания от времени при получении ионита на основе ПАН волокна: аминирование раствором ТЭПА 30 % с добавлением 3 % ГАГ при 95 °C, модуль 5

Table 2. The dependence of the exchange capacity and the swelling on time under obtaining ion exchanger based on PAN fiber: amination with 30 % TEPA solution with the addition of 3 % HAH at 95 °C, module 5

Номер образца	Время, ч	E_a , м-экв/г	E_b , м-экв/г	W_{H_2O} , г/г
19	1,5	0,7	1,9	0,36
20	4	1,1	3,7	0,60
21	6	1,2	4,6	0,62
22	8	1,1	4,7	0,68

Для последующего алкилирования калиевой солью монохлоруксусной кислоты (взятой в количестве двукратного избытка по отношению к анионообменной емкости обрабатываемого ионита) выбраны образцы № 8 и 17 (табл. 1), что обусловлено их высокой обменной емкостью по аминогруппам и неплохими механическими характеристиками. В результате проведения модификации получены новые хелатные иониты, содержащие в своей структуре аминодиацетатные функциональные группы. Данным материалам присвоены численные коды № 23 ($E_a = 3,9$ м-экв/г, $E_b = 1,9$ м-экв/г) и № 24 ($E_a = 3,8$ м-экв/г, $E_b = 2,0$ м-экв/г). Катионообменная емкость (E_a) образцов увеличилась в ~ 3,5 раза, а анионообменная (E_b) – уменьшилась в 2,5 раза по сравнению с исходными полиамфолитами. Катионная емкость хелатных ионитов примерно вдвое больше анионной емкости, что согласуется со структурой аминодиацетатных групп и может свидетельствовать о том, что азот этой группы, образованный на стадии аминирования, являлся первичным.

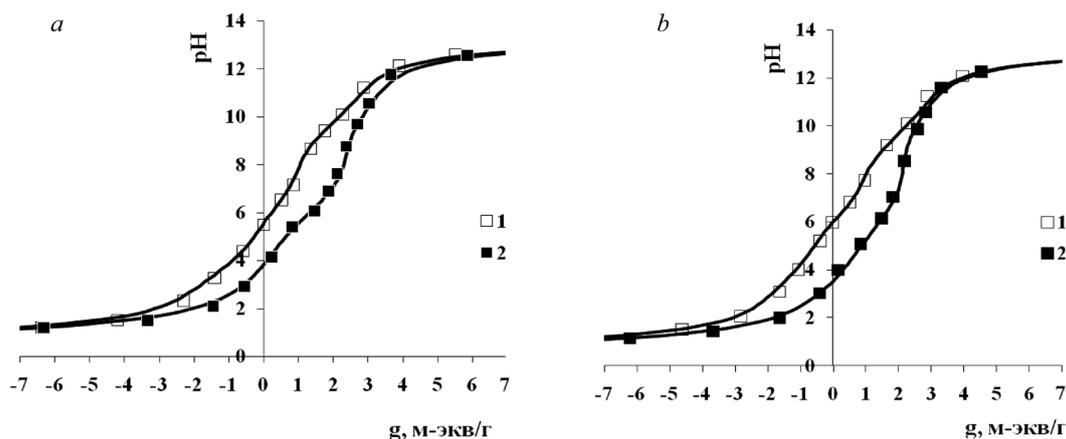


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования полиамфолитов № 8 (1, *a*) и № 17 (1, *b*), а также хелатных ионитов на их основе № 23 (2, *a*) и № 24 (2, *b*). Символы – экспериментальные точки; линии – расчетные кривые с параметрами, указанными в табл. 3

Fig. 1. Potentiometric titration curves of the polyampholytes № 8 (1, *a*) and № 17 (1, *b*) and the chelating ion exchangers based on them № 23 (2, *a*) and № 24 (2, *b*). Symbols are experimental points; lines are calculated curves with parameters in Table 3

Для характеристики кислотно-основных свойств полученных ионитов мы исследовали эти образцы методом потенциметрического титрования. На рис. 1 представлены кривые потенциметрического титрования (КПТ) полиамфолитов № 8 и 17, а также хелатных ионитов на их основе № 23 и 24.

Во всех случаях КПТ характеризуются малым числом точек перегиба, что не позволяет определить области нейтрализации для каждого индивидуального вида групп и соответственно найти количество таких групп и их кислотную силу. Поэтому наряду с измерением pH равновесного раствора в каждой точке титрования было определено содержание ионов титранта (K^+ и Cl^-) в фазе ионита. Зависимость количества сорбированных ионов хлора от pH равновесного раствора отражает процесс нейтрализации анионообменных групп, а ионов калия – катионообменных групп. С помощью компьютерной программы проанализирована каждая из зависимостей (на рис. 2 в качестве иллюстрации представлены данные для полиамфолита № 8 и хелатного ионита на его основе № 23, так как для пары ионитов № 17 и 24 они практически идентичны) и определены кислотно-основные свойства (количество, тип и кислотность функциональных групп) каждого ионита (табл. 3).

Таким образом, для полиамфолитов № 8 и 17 выявлено по три типа анионообменных групп с pK_a приблизительно равными 3,3, 6,2 и 9,2 и по одному виду катионообменных групп с $pK_a \approx 10,7$. В результате алкилирования в фазе ионита идентифицируются новые катионообменные группы с pK_a равными 3,5 и 6,0, а количество видов аминокроп уменьшилось.

Полученные новые волокнистые иониты перспективны для очистки воздушных и водных сред. В связи с этим нами проведены эксперименты по сорбции диоксида серы из воздуха и извлечению ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} при концентрации каждого $4 \cdot 10^{-2}$ м-экв/дм³ на фоне ионов Ca^{2+} с концентрацией 4 м-экв/дм³) из воды.

На рис. 3 представлены данные по сорбции SO_2 полиамфолитами № 8 и 17. Хелатные иониты № 23 и 24 не исследовались в газосорбционных процессах, так как ранее нами было установлено [19], что такого рода иониты, содержащие в своей структуре аминодицетатные функциональные группы, непригодны для использования в процессах очистки воздуха, что обусловлено более сильным взаимодействием их функциональных групп с молекулами воды.

Анализ результатов по сорбции SO_2 позволяет сделать вывод о том, что полученные полиамфолиты эффективно сорбируют диоксид серы из воздуха в широком диапазоне относительной влажности, при этом характер сорбционных кривых и реализуемая емкость по диоксиду серы практически совпадают, независимо от типа аминирующего агента (ТЭПА или ПЭГА). Критической влажностью, с которой полученные материалы проявляют сорбционную активность по отношению к SO_2 , является 60–65 %, что хорошо коррелирует с полученными ранее данными

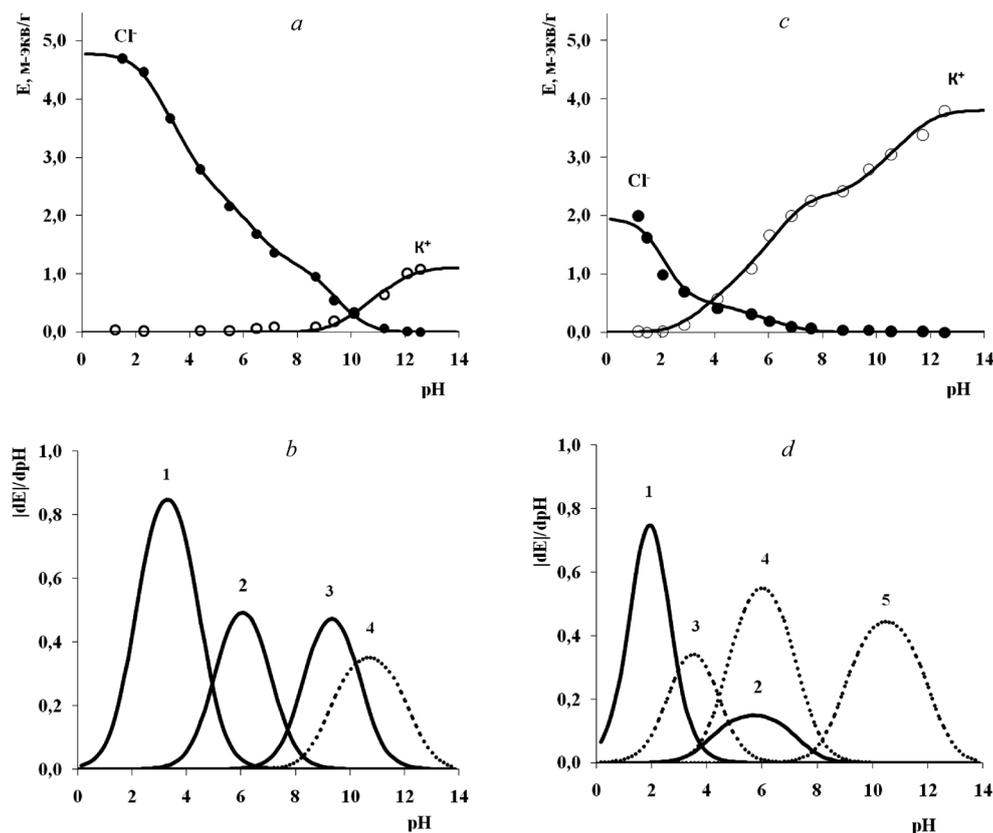


Рис. 2. Зависимость количества поглощенных ионов фонового электролита от pH равновесного раствора для полиамфолита № 8 (a) и хелатного ионита на его основе № 23 (c), а также дифференциальные кривые титрования с идентификацией отдельных функциональных групп (образец № 8 – b; образец № 23 – d; сплошная линия – анионообменные группы; пунктирная линия – катионообменные группы)

Fig. 2. Dependence of the amount of absorbed ions of background electrolyte on pH of the equilibrium solution for the polyampholyte № 8 (a) and the chelating ion exchanger № 23 (c); differential titration curves with the identification of individual functional groups are presented (sample № 8 – b, sample № 23 – d; firm line – anion exchange groups, dotted line – cation exchange groups)

для ионитов на основе этилендиамина (ЭДА) [28], также содержащие в своей структуре функциональные группы с первичным и вторичным азотом. Это обусловлено одинаковой способностью поглощать пары воды ионитами (одинаковый вид изоэнтальпических кривых) с однотипным строением функциональных групп. Так, для ионита с ЭДА установлено, что при критической влажности 60–65 % в полимере находится около 2 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. Очевидно, что такие же закономерности наблюдаются и для ионитов с ТЭПА и ПЭГА.

Т а б л и ц а 3. Параметры кислотности полиамфолитов № 8 и 17 (табл.1) и хелатных ионитов на их основе № 23 ($E_a = 3,9$ м-экв/г, $E_b = 1,9$ м-экв/г) и № 24 ($E_a = 3,8$ м-экв/г, $E_b = 2,0$ м-экв/г)

Table 3. Acidity parameters of polyampholytes № 8 and 17 (Table 1) and chelating ion exchangers based on them № 23 ($E_a = 3.9$ m-eq/g, $E_b = 1.9$ m-eq/g) and № 24 ($E_a = 3.8$ m-eq/g, $E_b = 2.0$ m-eq/g)

Номер образца	Номер группы	Тип группы	E^* , м-экв/г	pK_a	ΔpK^{**}
8	1	An	2,32	3,3	1,0
	2	An	1,25	6,2	0,8
	3	An	1,20	9,3	0,8
	4	Kt	1,10	10,7	1,4

Номер образца	Номер группы	Тип группы	E^* , м-экв/г	pK_a	ΔpK^{**}
23	1	An	1,44	2,1	0,2
	2	An	0,50	5,7	1,6
	3	Kt	0,80	3,5	0,6
	4	Kt	1,56	6,0	1,1
	5	Kt	1,44	10,5	1,5
17	1	An	2,10	3,3	1,4
	2	An	1,40	6,2	0,5
	3	An	1,41	9,2	1,0
	4	Kt	1,02	10,6	1,5
24	1	An	1,80	2,1	0,9
	2	An	0,22	6,0	1,2
	3	Kt	1,00	3,8	0,9
	4	Kt	1,14	6,0	1,0
	5	Kt	1,63	10,9	1,9

* В зависимости от типа группы, ее обменная емкость (E , м-экв/г) является E_a (тип группы «Kt») или E_b (тип группы «An»).

** ΔpK – разность pK_a при полной и нулевой степени нейтрализации ионита.

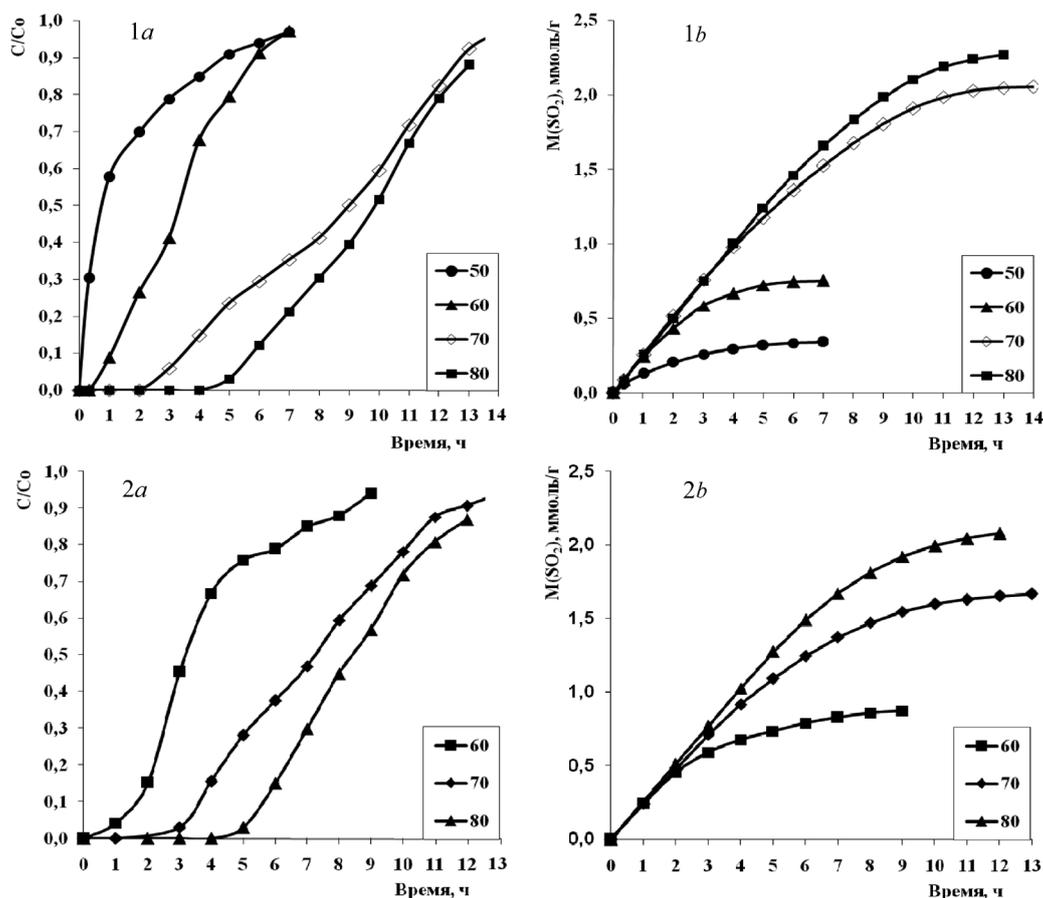


Рис. 3. Кривые просочка (a) и сорбции (b) диоксида серы на волокнистых полиамфолитах № 8 (1; аминирующий агент ТЭПА; $E_a = 1,1$ м-экв/г, $E_b = 4,7$ м-экв/г) и № 17 (2; аминирующий агент ПЭГА; $E_a = 1,1$ м-экв/г, $E_b = 4,9$ м-экв/г) при различной относительной влажности воздуха. Условия эксперимента: температура – 20–22 °С, скорость фильтрации – 0,08 м/с; исходная концентрация SO_2 – 34–36 мг/м³; толщина фильтрационного слоя – 6 мм

Fig. 3. Sulfur dioxide breakthrough (a) and sorption (b) curves on fibrous polyampholites № 8 (1; TEPA is aminating agent; $E_a = 1.1$ m-eq/g, $E_b = 4.7$ m-eq/g) and № 17 (2; PEHA is aminating agent; $E_a = 1.1$ m-eq/g, $E_b = 4.9$ m-eq/g) at different relative air humidity. Experiment conditions: temperature – 20–22 °C, air flow velocity – 0.08 m/s; initial SO_2 concentration – 34–36 mg/m³; filtration layer thickness – 6 mm

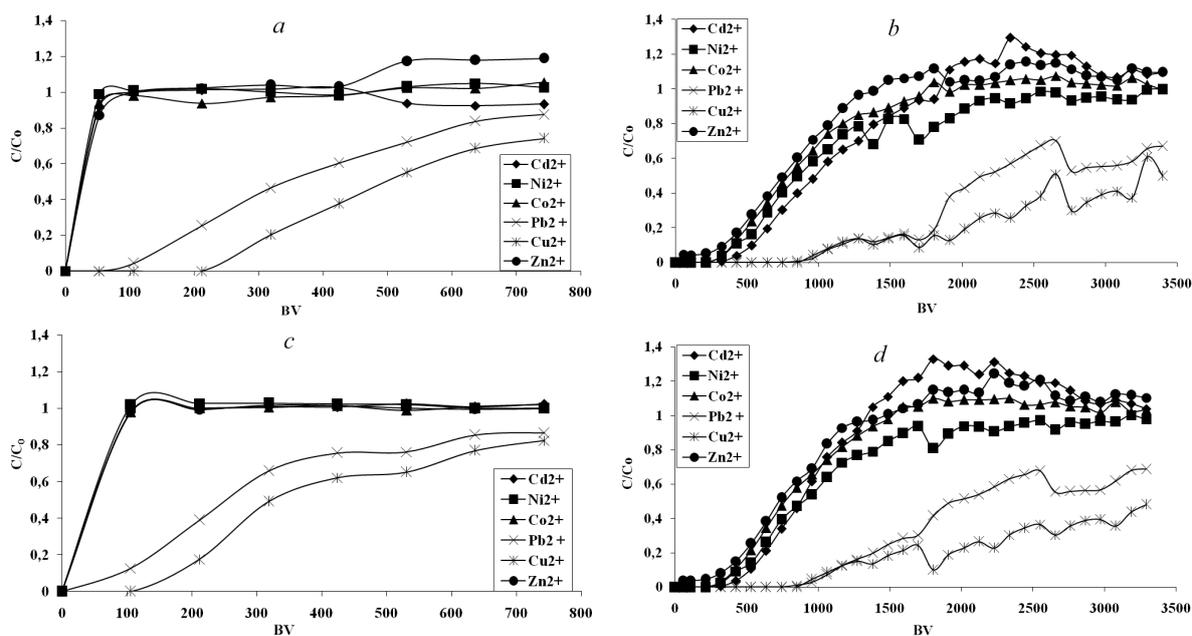


Рис. 4. Кривые проскока ионов тяжелых металлов через слой полиамфолитов № 17 (a) и № 8 (c), и хелатных ионитов на их основе № 24 (b) и № 23 (d) как функция пропущенного объема раствора: BV – объем фильтрационного слоя (объем слоя ионита – $9,4 \text{ cm}^3$); волны на кривых связаны с остановкой эксперимента на ночь или выходные дни

Fig. 4. Curves of heavy-metal ions breakthrough through the layer of the polyampholytes № 17 (a) and № 8 (c), and the chelating ion exchangers № 24 (b) and № 23 (d) as a function of the passed volume of the solution: BV – Bed Volume (volume of filtration layer – 9.4 cm^3); waves on the curves are dealing with stopping of the experiment for the night or the weekend

Полученные полиамфолиты практически полностью реализует свою обменную емкость по аминок группам при относительной влажности 80 % и более, что свидетельствует о их практической применимости в процессах очистки воздуха от кислотных загрязнений в качестве активной насадки промышленных воздухоочистных установок или в средствах индивидуальной защиты органов дыхания человека, где требуются материалы, работающие при повышенных влажностях очищаемого воздуха.

Из данных по сорбции ионов тяжелых металлов (рис. 4, a и c) видно, что ПАН, аминированный раствором ТЭПА или ПЭГА, обладает некоторой селективностью по отношению к ионам Pb^{2+} и Cu^{2+} , остальные металлы этими полиамфолитами практически не поглощаются. При переходе к алкилированным образцам вид выходных кривых сорбции ионов тяжелых металлов претерпевает значительные изменения (рис. 4, b и d). Зависимости $C/C_0 = f(BV)$ для обоих образцов имеют схожий характер, обусловленный практически одинаковой обменной емкостью и одинаковым строением функциональных групп. Видно, что кривые сорбции имеют хорошо сформированные участки, соответствующие полному удалению ионов Pb^{2+} и Cu^{2+} из раствора, проскок которых наступает после пропускания ~ 8 л раствора (соответствует ~ 900 объемам фильтрующего слоя), что свидетельствует о значительно большей прочности комплексов Pb^{2+} и Cu^{2+} с функциональными группами в фазе ионита. Для остальных ионов указанные величины составляют от 2 до 3 л (200–300 объемов). Исключением являются ионы Zn^{2+} , проскок которых наблюдается уже в первой порции выходящего раствора.

Основываясь на полученных данных, можно построить следующий ряд селективности для изученных катионов: $\text{Pb}^{2+} \cong \text{Cu}^{2+} \gg \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+}$. Обращает на себя внимание тот факт (рис. 4, b и d), что для ряда катионов (Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) наблюдается максимум на кривых $C/C_0 = f(BV)$, C/C_0 становится больше 1, что означает превышение концентрации этих ионов в выходящем растворе по сравнению с исходным раствором. Это обусловлено частичным вытеснением поглощенных катионов более селективно сорбирующимися в соответствии с предложенным ранее рядом селективности. Анализируя имеющиеся в литературе данные [29, 30], можно сказать, что полученные хелатные иониты не уступают по сорбционным характеристикам в процессах очистки воды от ионов тяжелых металлов имеющимся на рынке продуктам.

Заклучение. Синтезированы новые иониты на основе полиакрилонитрильного волокна путем каталитического аминирования нитрильных групп ТЭПА и ПЭГА. Подобраны оптимальные соотношения исходного амина и катализатора (30 и 3 мас.%). На основе образцов с высокой анионообменной емкостью (4,7 и 4,9 м-экв/г) получены хелатные иониты с аминодиацетатными функциональными группами. Исследованы их кислотно-основные и сорбционные характеристики. На основании данных по поглощению диоксида серы показана практическая применимость полиамфолитов, содержащих в своей структуре функциональные группы с фрагментами ПЭГА и ТЭПА, для очистки воздуха от примесей кислотной природы. Полученные на их основе хелатные иониты способны эффективно очищать воду от ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} при концентрации каждого $4 \cdot 10^{-2}$ м-экв/дм³ на фоне ионов Ca^{2+} с концентрацией 4 м-экв/дм³).

Список использованных источников

1. Зверев, М. П. Хемосорбционные волокна / М. П. Зверев. – М.: Химия, 1981. – 192 с.
2. Волокна с особыми свойствами / под общ. ред. Л. А. Вольфа. – М.: Химия, 1980. – 240 с.
3. Chemically active textile materials as efficient means for water purification / V. S. Soldatov [et al.] // *Desalination*. – 1999. – Vol. 124, № 1–3. – P. 181–192. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(99\)00103-4](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(99)00103-4)
4. Soldatov, V. S. Syntheses and the main properties of FIBAN fibrous ion exchangers / V. S. Soldatov // *Solvent extraction and ion exchange*. – 2008. – Vol. 26, № 5. – P. 457–513. <https://doi.org/10.1080/07366290802301358>
5. Kosandrovich, E. G. Fibrous ion exchangers / E. G. Kosandrovich, V. S. Soldatov // *Ion exchange technology I: theory and materials* / ed. by Inamuddin [et al.]. – London, 2012. – P. 299–371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
6. Egava, Hiroaki. Syntheses of acid cation exchangers fibrous with carboxylic groups / Hiroaki Egava // *Chem. Soc. Jap. Ind. Chem.* – 1966. – Vol. 68, № 7. – P. 1304–1306.
7. Синтез аминокарбоксильных ионитов на основе полиакрилонитрильного волокна / И. О. Мельников [и др.] // *Вода: Химия и экология*. – 2015. – № 6. – С. 29–38.
8. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин. – М.: Наука, 1984. – 171 с.
9. Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers / R. Koivula [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2000. – Vol. 56, № 1. – P. 93–108. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(00\)00077-3](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(00)00077-3)
10. Yoshioko, T. Studies of polystyrene-based ion exchange fiber III. A novel Fiber-form chelating exchanger and its adsorption properties for heavy-metal ions / T. Yoshioko, M. Shimamura // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1985. – Vol. 58, № 9. – P. 2618–2625. <https://doi.org/10.1246/bcsj.58.2618>
11. Дятлова, Н. И. Комплексы и комплексонаты металлов / Н. И. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
12. Сравнительная оценка волокнистых карбоксильных ионитов как средств очистки воды от ионов тяжелых металлов / А. А. Шункевич [и др.] // *ЖПХ*. – 2004. – Т. 77, № 2. – С. 253–258.
13. Сорбция ионов тяжелых металлов ионообменными волокнистыми материалами ФИБАН / Т. Н. Омельченко [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 1999. – № 3. – С. 63–67.
14. Хелатные сорбенты для очистки воды / В. И. Грачек [и др.] // *Экология и промышленность России*. – 2005. – № 1. – С. 25–27.
15. Сорбционное концентрирование тяжелых металлов из растворов их солей волокнистым хелатообразующим сорбентом ФИБАН X-1 / Л. А. Орловская [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2002. – № 4. – С. 22–26.
16. Орловская, Л. А. Аналитические свойства сорбента ФИБАН X-1 и его применение для сорбционного концентрирования ионов переходных металлов при анализе водопроводной воды / Л. А. Орловская, В. С. Солдатов, А. А. Шункевич // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2004. – № 4. – С. 100–104.
17. Взаимосвязь селективности сорбции ионов тяжелых металлов иминодиацетатными группами ионитов и структуры ион-полимерных комплексов / В. М. Зеленковский [и др.] // *Докл. Нац. акад. наук Беларусі*. – 2007. – Т. 51, № 6. – С. 63–67.
18. Зеленковский, В. М. Квантово-химическое моделирование сорбции ионов свинца, никеля и кальция привитым сополимером полиакриловой кислоты и полипропилена / В. М. Зеленковский, Т. В. Безъязычная, В. С. Солдатов // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2009. – № 4. – С. 10–14.
19. Хелатные иониты на основе полиакрилонитрильного волокна с аминодиацетатными функциональными группами / Е. Г. Косандрович [и др.] // *Химия и технология новых веществ и материалов: сб. науч. тр. Вып. 4. / Ин-т физ.-орг. химии НАН Беларусі; ред. кол. В. С. Солдатов [и др.]. – Минск, 2014. – С. 262–281.*
20. Каталитический способ получения полиамфолитов на основе полиакрилонитрильного волокна / П. В. Нестеронко [и др.] // *Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2014. – № 4. – С. 80–87.
21. Способ получения волокнистого полиамфолита: пат. 15904 Респ. Беларусі: МПК С 08 J 5/20 (2006.01), D 01 F 11/06 (2006.01) / В. С. Солдатов, Е. Г. Косандрович, Д. Е. Мицкевич, А. В. Жилинская, Е. М. Полховский, дата публ.: 30.06.2012.
22. Бабко, А. К. Количественный анализ / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М.: ГНТИ хим. лит-ры, 1956. – 736 с.

23. Soldatov, V. S. Potentiometric titration of ion exchangers / V. S. Soldatov // *React. and Funct. Polym.* – 1998. – № 38. – P. 73–112. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2)
24. Нестеронок, П. В. Метод определения параметров кислотности полиамфолитов / П. В. Нестеронок, В. С. Солдатов // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2013. – № 2. – С. 31–36.
25. Железосодержащий волокнистый сорбент для очистки питьевой воды от арсенит- и арсенат-ионов / Д. Е. Мицкевич [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2009. – № 4. – С. 21–29.
26. Косандрович, Е. Г. Сорбция аммиака из воздуха волокнистым сульфокатионитом ФИБАН К-1 / Е. Г. Косандрович, В. С. Солдатов // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2004. – №3. – С. 95–98.
27. Механизм каталитического влияния гидроксилamina на реакцию полиакрилонитрила с азотсодержащими основаниями / Д. А. Гафурова [и др.] // *Журн. физ. химии.* – 2014. – Т. 886, № 11. – С. 1851–1854. <https://doi.org/10.7868/s0044453714110089>.
28. Косандрович, Е. Г. Волокнистый аминокарбоксильный сорбент для очистки воздуха от примесей диоксида серы / Е. Г. Косандрович, О. Н. Дорошкевич // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2014. – № 1. – С. 91–95.
29. Сорбция никеля (II) и кобальта (II) из аммонийных растворов волокнистым ионитом с иминодиацетатными группами / В. С. Солдатов [и др.] // *Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук.* – 2010. – № 3. – С. 64–69.
30. Yavorava, V. Evaluation of different adsorbents for copper removal from cobalt electrolyte / V. Yavorava, M. Kotze, D. Auerswald // *Base Metals Conference 2013 / The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.* – Johannesburg, 2013. – P. 283–297.

References

1. Zverev M. P. *Chemisorption fibers*. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 192 p. (in Russian).
2. Vol'f L. A., Emets L. V., Kostrov Yu. A. [et al.]. *Fibers with special properties*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. – 240 p. (in Russian).
3. Soldatov V. S., Shunkevich A. A., Elinson I. S., Johann J., Iraushek H. Chemically active textile materials as efficient means for water purification. *Desalination*, 1999, vol. 124, no. 1–3, pp. 181–192. [https://doi.org/10.1016/s0011-9164\(99\)00103-4](https://doi.org/10.1016/s0011-9164(99)00103-4)
4. Soldatov V. S. Synthesis and the main properties of FIBAN fibrous ion exchangers. *Solvent extraction and ion exchange*, 2008, vol. 26, no. 5, pp. 457–513. <https://doi.org/10.1080/07366290802301358>
5. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Fibrous ion exchangers. *Ion exchange technology I: theory and materials*. London, GB, 2012, pp. 299–371. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1700-8_9
6. Egava Hiroaki. Syntheses of acid cation exchangers fibrous with carboxylic groups. *Journal of the Chemical Society of Japan: Industrial chemistry section*, 1966, vol. 68, no. 7, pp. 1304–1306.
7. Melnikov I. O., Podobedov R. E., Kosandrovich E. G., Korshunova T. A., Soldatov V. S. Synthesis of aminocarboxylic ion exchangers based on polyacrylonitrile fiber. *Voda: Khimiya i ekologiya = Water: Chemistry and Ecology*, 2015, no. 6, pp. 29–38 (in Russian).
8. Myasoedova G. V., Savvin S. B. *Chelate-forming sorbents*. Moscow, Nauka Publ., 1984. 171 p. (in Russian).
9. Koivula R., Lehto J., Pajo L., Gale T. and Leinonen H. Purification of metal plating rinse waters with chelating ion exchangers. *Hydrometallurgy*, 2000, vol. 56, no. 1, pp. 93–108. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(00\)00077-3](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(00)00077-3)
10. Yoshioko T., Shimamura M. Studies of polystyrene-based ion exchange fiber III. A novel Fiber-form chelating exchanger and its adsorption properties for heavy-metal ions. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1985, vol. 58, no. 9, pp. 2618–2625. <https://doi.org/10.1246/bcsj.58.2618>
11. Dyatlova N. I., Temkina V. Ya., Popov K. I. *Complexes and complexonates of metals*. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 544 p. (in Russian).
12. Shunkevich A. A., Martsinkevich R. V., Medyak G. V., Sokol V. P., Filanchuk L. P., Soldatov V. S. Comparison of fibrous carboxylic ion exchangers in water treatment to remove heavy metal ions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004. vol. 77, no. 2, pp. 249–253. <https://doi.org/10.1023/b:rjac.0000030360.94615.a7>
13. Omelchenko T. N., Elinson I. S., Martinovich V. I., Soldatov V. S., Tsygankov V. I. Sorption of heavy metals ions by ion-exchange fibrous materials FIBAN. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 1999, no. 3, pp. 63–67 (in Russian).
14. Grachek V. I., Shunkevich A. A., Martsinkevich R. V., Soldatov V. S. New Chelate Sorbents for Water Purification. *Ekologiya i promyshlennost Rossii = Ecology and industry of Russia*, 2005, no. 1, pp. 25–27 (in Russian).
15. Orlovskaya L. A., Kremko L. M., Shunkevich A. A., Soldatov V. S. Sorption concentrating of heavy metals from their salt solutions by the fibrous chelating sorbent FIBAN X-1. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2002, no. 4, pp. 22–26 (in Russian).
16. Orlovskaya L. A., Soldatov V. S., Shunkevich A. A. Analytical properties of FIBAN X-1 sorbent and its application for concentrating sorption of transitional metal ions in tap water analysis. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2004, no. 4, pp. 100–104 (in Russian).
17. Zelenkovskii V. M., Orlovskaya L. A., Soldatov V. S., Vasong G. Correlation of the selectivity sorption of heavy metal ions by iminodiacetate groups of ion-exchanges and the structure of ion-polymer complexes. *Doklady Natsional'noy akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2007, vol. 51, no. 6, pp. 63–67 (in Russian).

18. Zelenkovskii V. M., Bezyazychnaya T. V., Soldatov V. S. Quantum-chemical modeling of the sorption of lead, nickel and calcium ions by the graft copolymer of polyacrylic acid and polypropylene. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2009, no. 4, pp. 10–14 (in Russian).
19. Kosandrovich E. G., Korshunova T. A., Doroshkevich O. N., Kashinsky A. V., Shachenkova L. N., Leshkevich A. O., Zelenkovskii V. M., Soldatov V. S. Chelate ion exchangers based on polyacrylonitrile fibers with aminodiacetate functional groups. *Khimiya i tekhnologiya novykh veshchestv i materialov: sbornik nauchnykh trudov = Chemistry and technology of new substances and materials: collection of scientific works*, Minsk, 2014, iss. 4, pp. 262–281 (in Russian).
20. Nesteronok P. V., Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Korshunova T. A. Catalytic method for synthesis of polyampholytes from polyacrylonitrile fiber. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no. 4, pp. 80–87 (in Russian).
21. Soldatov V. S., Kosandrovich E. G., Mitskevich D. E., Zhilinskaya A. V., Polkhovskii E. M. *Method for preparation of fibrous polyampholyte*. Patent no. 15904 BY, 2012 (in Russian).
22. Babko A. K., Pyatnitskii I. V. *Qualitative analysis*. Moscow, State scientific and technical publishing the chemical literature, 1956. 736 p. (in Russian).
23. Soldatov V. S. Potentiometric titration of ion exchangers. *Reactive and Functional Polymers*, 1998, no. 38, pp. 73–112. [https://doi.org/10.1016/s1381-5148\(98\)00018-2](https://doi.org/10.1016/s1381-5148(98)00018-2)
24. Nesteronok P. V., Soldatov V. S. A method for determination of polyampholytes acidity parameters. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2013, no. 2, pp. 31–36 (in Russian).
25. Mitskevich D. E., Soldatov V. S., Sokol V. P., Mazol O. L. Iron-containing fibrous sorbent for purification of drinking water from arsenite and arsenate ions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2009, no. 4, pp. 21–29 (in Russian).
26. Kosandrovich E. G., Soldatov V. S. Ammonia sorption from air by FIBAN K-1 fibrous sulphonic cation exchanger. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2004, no. 3, pp. 95–98 (in Russian).
27. Gafurova D. A., Shakhidova D. N., Mukhamediev M. G., Mukhamedov G. I. Mechanism of catalytic influence of hydroxylamine on the reaction of polyacrylonitrile with nitrogen-containing bases. *Zhurnal fizicheskoy khimii = Russian Journal of Physical Chemistry*, 2014, vol. 88, no. 11, pp.1851–1854. <https://doi.org/10.7868/S0044453714110089> (in Russian).
28. Kosandrovich E. G., Doroshkevich O. N. Fibrous amino carboxylic sorbent for air purification from sulfur dioxide. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2014, no. 1, pp. 91–95 (in Russian).
29. Soldatov V. S., Zelenkovsky V. M., Mosunova N. V., Sosinovich Z. I. Sorption of nickel (II) and cobalt (II) from ammonium solutions by fibrous ion exchanger with iminodiacetate groups. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2010, no. 3, pp. 64–69 (in Russian).
30. Yahorava V., Kotze M., Auerswald D. Evaluation of different adsorbents for copper removal from cobalt electrolyte. *Base Metals Conference 2013*. Johannesburg, ZA, 2013, pp. 283–297.

Информация об авторах

Косандрович Евгений Генрихович – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб., Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by

Коршунова Татьяна Александровна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Шаченкова Лариса Николаевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: sln13102005@mail.ru

Якубель Ольга Николаевна – мл. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: niolda69@yandex.ru

Вонсович Наталия Васильевна – мл. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: natasha_ya_vonsovich@tut.by

Information about the authors

Evgeni G. Kasandrovich – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Laboratory, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kosandrovich@ifoch.bas-net.by

Tatiana A. Korshunova – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

Larisa N. Shachenkova – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sln13102005@mail.ru

Volga N. Yakubel – Junior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: niolda69@yandex.ru

Nataliya V. Vansovich – Junior Researcher, Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natasha_ya_vonsovich@tut.by