

## УТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ СОРБЕНТІВ НА ОСНОВІ АНІОНООБМІННИХ СМОЛ, ЩО МІСТЯТЬ ГУМІНОВІ РЕЧОВИНИ

*У статті досліджено механізм взаємодії промислово поширених аніонообмінних смол з природними гуміновими речовинами за різних умов експлуатації. На основі одержаних даних показана можливість поверхневого або об'ємного поглинання гумінових речовин аніонообмінними смолами. Проведено порівняльний аналіз фізико-хімічних та сорбційних властивостей свіжих аніонообмінних смол та таких, що містять гумінові речовини. Дослідження показали, що відпрацьовані аніонообмінні смоли набувають властивостей контактних коагулянтів з утворенням гібридних сорбентів, ефективних для видалення з води сполук заліза.*

### Вступ

Відпрацьовані аніонообмінні смоли (аніоніти) є джерелом багатотонних промислових відходів для країн з розвинутою системою електростанцій, в тому числі для України.

Відпрацьовані аніоніти непридатні для застосування у процесах глибокої демінералізації води з таких причин:

- робоча обмінна ємність відпрацьованих іонітів на 2–20 % нижча за ємність їх товарних форм;
- для пострегенераційного промивання таких іонітів необхідно використовувати значно більше очищеної води;
- застосування таких аніонітів у процесах демінералізації не дозволяє досягти нормованих показників якості очищеної води.

Поступовий прояв вказаних ефектів зумовлений переважно взаємодією аніонітів з природними гуміновими речовинами, що призводить до їх, так званого, отруєння [7, 11].

Окрім процесів демінералізації, отруєння аніонітів відбувається при їх застосуванні в процесах очищення природної води від органічних домішок [3]. Для цього використовуються як низько-, так і високоосновні аніоніти – «скавенджери». Такі технології передбачають можливість багаторазового режиму експлуатації з регенерацією іонітів розчином хлориду натрію або одноразового – при застосуванні відповідних аніонітів у побутових фільтрах для доочистки водогінної води.

Як показали наші попередні дослідження, відпрацьовані аніоніти одночасно із втратою основних обмінних властивостей, набувають підвищену сорбційну спорідненість до іонів перехідних металів, особливо міді та заліза [7]. От-

же, відпрацьовані аніонообмінні смоли можуть розглядатися як сорбційні матеріали з набутими властивостями або гібридні сорбенти [5].

У науковій літературі містяться суперечливі дані щодо механізму взаємодії гумінових речовин з аніонітами. З низки джерел відомо, що сорбція гумінових речовин проходить за іонообмінним механізмом [8]. В той же час встановлено, що у діапазоні нейтральних рН гумінові речовини поглинаються переважно внаслідок фізичної адсорбції [1]. Значно впливає також основність аніонообмінної смоли: сорбція гумінових речовин сильноосновними аніонітами проходить здебільшого за іонообмінним механізмом, а у випадку слабоосновних переважає фізична адсорбція [10, 11]. Існують дані щодо залежності механізму сорбційної взаємодії гумінових речовин з аніонітами від фракційного розподілу гумінових речовин [6]. Автори [4] зазначають, що здатність аніонообмінних смол поглинати гумінові речовини прямо пропорційно залежить від інтенсивності негативного заряду молекул гумінових речовин та обернено пропорційно – від їх молекулярної маси.

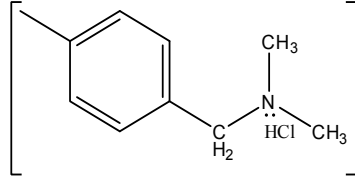
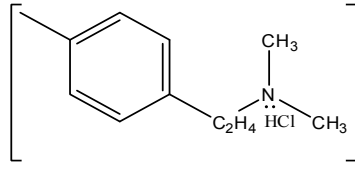
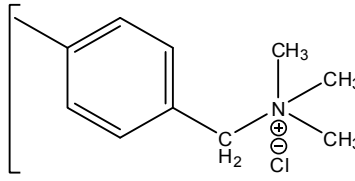
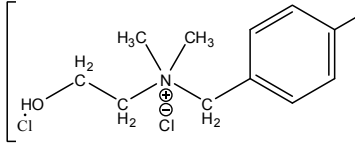
Проте існуючих на сьогодні даних недостатньо для чіткого розуміння причин зміни характеристик відпрацьованих аніонітів та пояснення набуття ними нових властивостей.

Метою нашого дослідження є вивчення механізму змін характеристик аніонітів та набуття ними нових властивостей під впливом гумінових речовин, сорбованих за різних експлуатаційних умов.

### Матеріали і методи дослідження

Для дослідження були обрані чотири промислово поширені стиролдивінілбензолні аніо-

Таблиця 1. Характеристика зразків аніонообмінних смол

Марка смоли	Основність	Поруватість	Будова функціональних груп	Гранулометричний тип
Dowex MWA-1	Низько-основна	Макропориста		Полідисперсний
Dowex 66	Низько-основна	Макропориста		Полідисперсний
Dowex Marathon 11	Високо-основна I типу	Гелева		Монодисперсний
Dowex Mono A2-500	Високо-основна II типу	Гелева		Монодисперсний

нообмінні смоли різної пористої структури, основності та гранулометричного типу (табл. 1).

Зразки відпрацьованих аніонітів були одержані на електростанціях, що використовують як вихідну воду ресурси басейну ріки Дніпро, а також з побутових фільтрів, що були застосовані для доочистки водогінної води міст Києва та Дніпропетровська. Відповідно до умов експлуатації відпрацьовані аніоніти поділяються на два типи.

Відпрацьовані аніонообмінні смоли першого типу (Тип-1) застосовувалися у процесах промислової водопідготовки на стадії демінералізації попередньо підготовленої за традиційними методами води [3]. Накопичення гумінових речовин відбувалося у багаторазовому режимі сорбція-регенерація лужним розчином. Перманганатна окиснюваність вихідної води становила 5–10 мг-О<sub>2</sub>/л.

Відпрацьовані аніоніти другого типу (Тип-2) застосовувалися у процесах побутової водопідготовки на стадії видалення з води природних органічних речовин. Перманганатна окиснюваність вихідної води становила 4–8 мг-О<sub>2</sub>/л. Період обробки становив 1–3 місяці. Регенерація аніонітів у технологічному циклі не проводилася.

Вміст гумінових речовин у відпрацьованих аніонітах визначали шляхом обробки зразків лужним розчином NaCl за методикою, описаною в [7], та розраховували за формулою:

$$\bar{C}_{ГР} = \frac{C_{ГР} \cdot V_p}{V_{ан}}$$

де  $C_{ГР}$ , мг-О<sub>2</sub>/мл – концентрація гумінових речовин у лужно-сольовому розчині, встановлена за перманганатною окиснюваністю;  $V_p$ , мл – об'єм розчину для аналізу, що контактував з аніонітом;  $V_{ан}$ , мл – об'єм відпрацьованого аніоніту, у якому визначався вміст гумінових речовин.

Результати визначень наведені на рис. 1.

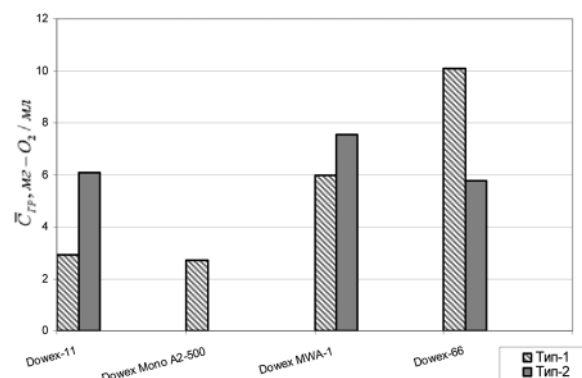


Рис. 1. Вміст гумінових речовин (ГР) у зразках відпрацьованих аніонітів

Сорбція сполук заліза свіжими і відпрацьованими аніонітами вивчали у динамічних умовах. 1000 питомих об'ємів розчину солі заліза (II) з концентрацією 6,0 мг/л пропускали через колон-

ку, завантажену 10 см<sup>3</sup> аніоніту, зі швидкістю 20 об./об.:год.

Внутрішню структуру зразків зерен аніонітів вивчали за допомогою стереомікроскопії із застосуванням мікроскопу SteREO Discovery.V20 Carl Zeiss.

Структурні зміни поверхні зерен аніонітів вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії на мікроскопі типу ESEM. Для визначення елементного складу було застосовано рентгенофлуорисцентний аналіз з використанням спектрометра EDAX.

Коефіцієнт гідрофільності поверхні зерен свіжих та відпрацьованих аніонітів визначали за теплою змочування водою та неполярним розчинником (бензолом) за методикою [9].

### Результати та їх обговорення

Для виявлення причин зміни характеристик відпрацьованих аніонообмінних смол було проведено порівняльне дослідження механізму сорбції гумінових речовин аніонітами різних типів та за різних експлуатаційних умов.

На макрофотографіях свіжого та відпрацьованих за різних умов зразків макропористих слабоосновних аніонітів Dowex MWA-1 та Dowex 66 (рисунки 2 та 3) видно, що у випадку тривалої експлуатації на стадії демінералізації води в режимі сорбція-регенерація поглинання гумінових речовин проходить рівномірно в усьому об'ємі зерна, а у випадку безрегенераційної експлуатації накопичення гумінових речовин проходить переважно на поверхні.

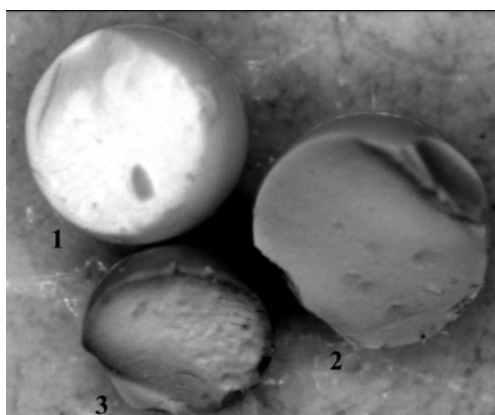


Рис. 2. Свіжий (1) та відпрацьовані Тип-1 (2) та Тип-2 (3) зразки макропористого аніоніту Dowex MWA-1

На відміну від макропористих аніонітів, сорбція гумінових речовин гелевими відбувається за об'ємним механізмом не залежно від умов експлуатації, про що свідчать макрофотографії свіжого та відпрацьованих за різних умов зразків сильноосновних аніонітів Dowex Marathon 11 та Dowex Mono A2-500 (рисунки 4 та 5).

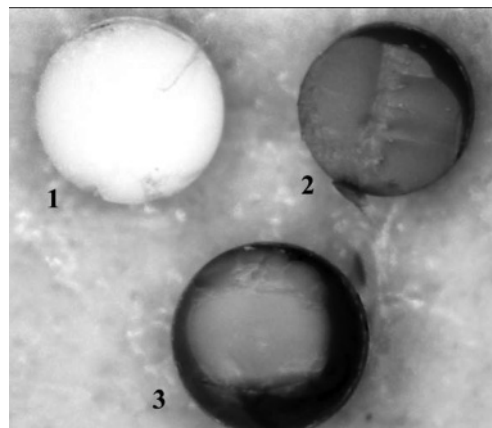


Рис. 3. Свіжий (1) та відпрацьовані Тип-1 (2) та Тип-2 (3) зразки макропористого аніоніту Dowex 66

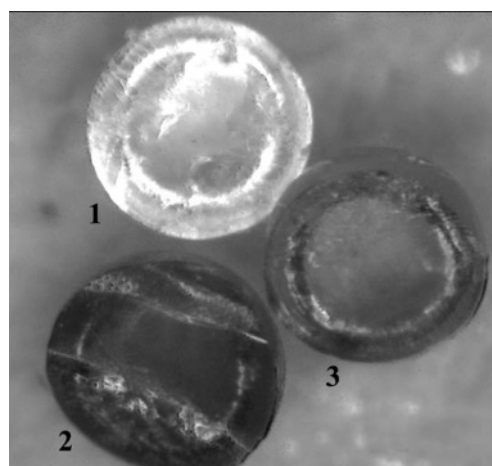


Рис. 4. Свіжий (1) та відпрацьовані Тип-1 (2) та Тип-2 (3) зразки гелевого аніоніту Dowex Marathon 11

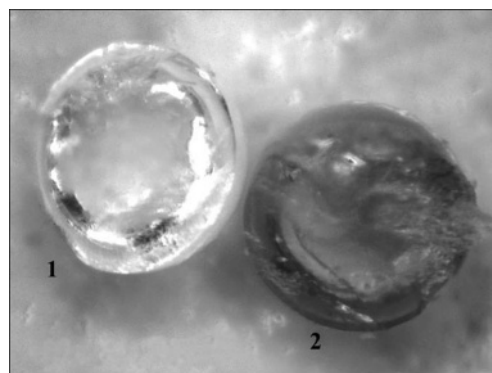


Рис. 5. Свіжий (1) та відпрацьований Тип-1 (2) зразки гелевого аніоніту Dowex Mono A2-500

Для оцінки характеру зміни властивостей поверхні аніонітів під впливом гумінових речовин було проведено експерименти з визначення ступеня її гідрофільності. Результати, одержані для зразків аніоніту Dowex MWA-1, показали, що ступінь гідрофільності поверхні відпрацьованих аніонітів зростає порівняно зі свіжими в такій послідовності:

свіжі (0,87) < Тип-1 (1,12) < Тип-2 (1,38).

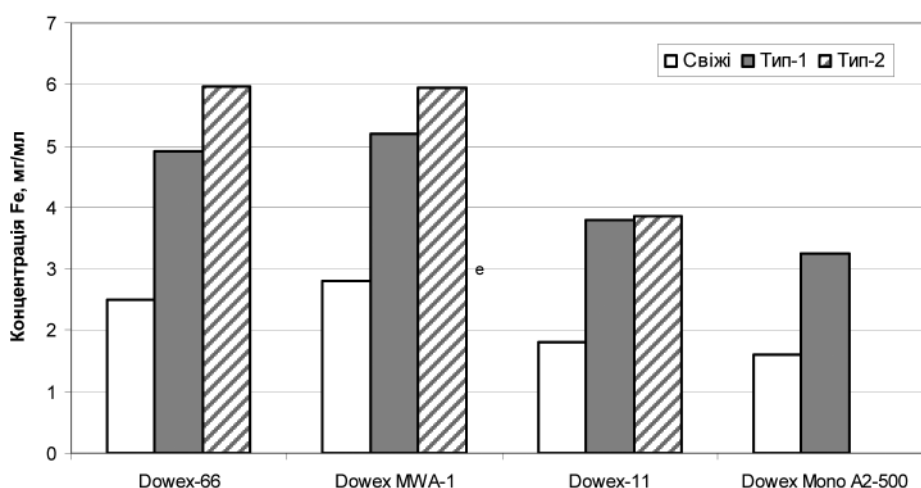


Рис. 6. Сорбція сполук заліза свіжими та відпрацьованими аніонітами

Це свідчить про зменшення поверхневого натягу на границі розділення фаз у випадку присутності гумінових речовин у фазі аніоніту, що в свою чергу може суттєво вплинути на сорбційну здатність аніонітів щодо іонів, схильних до гідратування. З метою перевірки цього припущення було проведено дослідження сорбції заліза свіжими і відпрацьованими аніонітами (рис. 6).

Одержані дані показали, що сорбційна спорідненість до сполук заліза характерна як для свіжих, так і для відпрацьованих аніонітів. Однак за присутності гумінових речовин кількість сорбованого заліза суттєво збільшується. Загальна тенденція свідчить про кращі сорбційні властивості щодо заліза слабоосновних макропористих аніонітів порівняно з сильноосновними гелевими. В цілому приріст сорбції зростає у ряду:

свіжий аніоніт < Тип-1 < Тип-2.

Такі результати цілком узгоджуються з попереднім припущенням щодо гідрофілізації поверхні аніонообмінних смол гуміновими речовинами.

Як свідчить рис. 7, сорбція сполук заліза відбувається виключно на поверхні зерна аніоніту, незалежно від того чи присутні та як саме утримуються (об'ємно або поверхнево) в зерні гумінові речовини, що дає підстави вважати властивості поверхні ключовим фактором при обґрунтуванні функціональної придатності відпрацьованих аніонообмінних смол.

Дані рентгенофлуорисцентного аналізу (рис. 8) підтверджують, що поверхневий характер сорбції сполук заліза свіжими та відпрацьованими аніонітами однаковою мірою властивий макропористим та гелевим аніонітам.

Як видно з макрофотографій, представлених на рисунку 9, поверхня гранули свіжого аніоніту вкрита невпорядкованим рухомих шаром сполук

заліза, в той час як на поверхні модифікованих гуміновими речовинами аніонітів утворюється впорядковане щільне покриття.

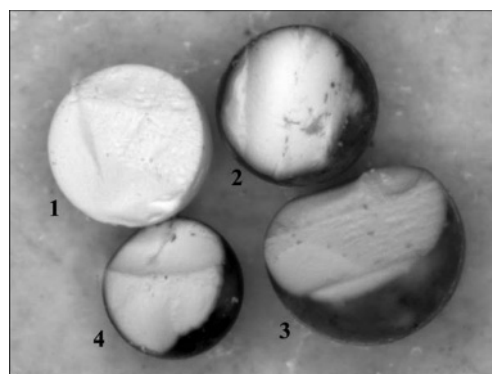


Рис. 7. Свіжий (1) та залізовмісні зразки аніоніту Dowex MWA-1: свіжий (2), Тип-1 (3), Тип-2 (4)

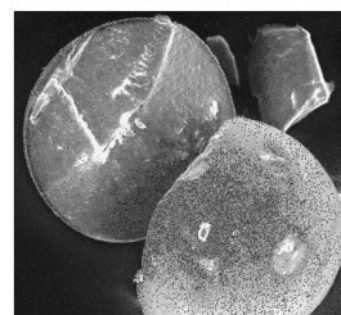
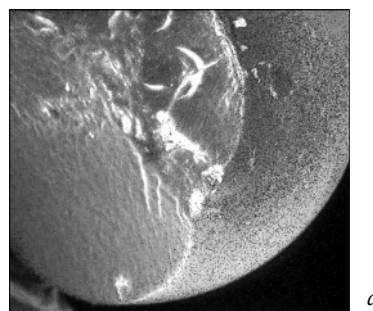
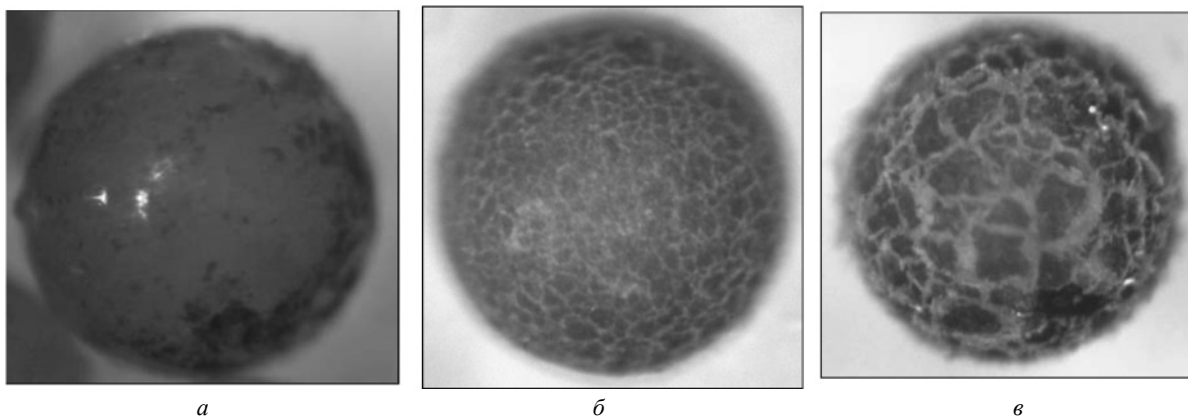
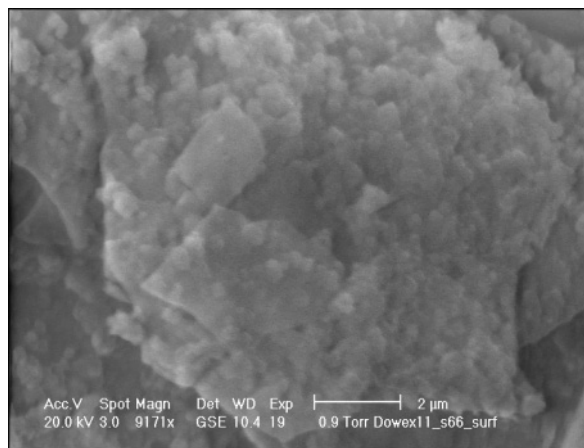


Рис. 8. Карта елементного розподілу Fe на поверхні зразків: (а) Тип-1 Dowex MWA-1 та (б) Тип-2 Dowex Marathon 11



**Рис. 9.** Формування сорбційних структур на поверхні зразка гелевого аніоніту Dowex Marathon 11: *a* – свіжий зразок; *б* – Тип-1; *в* – Тип-2



**Рис. 10.** Пластівці гідроксиду заліза на поверхні зразка Тип-2 Dowex Marathon 11

Для визначення форми присутності заліза на поверхні аніонітів були проведені дослідження із застосуванням скануючої електронної мікроскопії. Представлена на рис. 10 фотографія осаду сполук заліза на поверхні аніоніту, імпрегнованого гуміновими речовинами, дозволяє припустити, що утворена структура є характерною для флокул гідроксиду заліза (III), що цілком ймовірно, якщо розглядати процес сорбції як контактну коагуляцію на поверхні зерна аніоніту з проміжним окисненням двовалентного заліза. Таке припущення також підтверджується інформацією про зміну гідрофільних властивостей поверхні аніонітів під впливом гумінових речовин.

### Висновки

Порівняльне дослідження властивостей аніонітів, отруєних гуміновими речовинами у різних процесах водопідготовки, показало, що сорбція гумінових речовин на макропористих низькоосновних аніонітах може проходити як в об'ємі, так і на поверхні зерна у випадку багатоциклового та одноциклового режимів експлуатації, відповідно. В той же час на гелевих високоосновних аніонітах сорбція гумінових речовин проходить в об'ємі гранули незалежно від режиму експлуатації. Це пов'язане з осмотичними властивостями аніонітів та різницею механізму взаємодії гумінових речовин з аніонітами різної основності.

Одночасно встановлено, що присутність гумінових речовин у фазі аніоніту в усіх випадках призводить до гідрофілізації його поверхні.

Як показали результати квантово-фізичних методів дослідження, сорбція заліза в усіх зразках аніонітів відбувається виключно на поверхні зерен з утворенням шару осаду гідроксиду заліза, щільність та однорідність якого зростає за наявності гумінових речовин. Тобто, зміни характеристик поверхні аніонітів, викликані присутністю гумінових речовин, призводять до набуття ними властивостей контактних коагулянтів, що сприяє підвищенню ефективності сорбції іонів заліза з водних розчинів.

Таким чином, результати дослідження свідчать про можливість створення на основі відпрацьованих аніонообмінних смол нових функціональних матеріалів – гібридних сорбентів з властивостями контактних коагулянтів.

*Роботу виконано в рамках спільного українсько-німецького гранту  
«Створення нових поліфункціональних матеріалів  
на основі відпрацьованих іонообмінних смол»*

1. Bolto B. Removal of natural organic matter by ion exchange / B. Bolto, D. Dixon, R. Eldridge, S. King, K. Linge. // *Water Research*. – 2002. – № 36. – P. 5057–5065.
2. Boyer T. H. A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions / T. H. Boyer, P. C. Singer, // *Water Research*. – 2006. – № 40 (15). – P. 2865–2876.
3. Cheremisinoff N. P. Handbook of water and wastewater treatment technologies / N. P. Cheremisinoff // Butterworth Heinemann – Pollution Engineering. – 2002. – P. 268.
4. Cornelissen E. R. Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions / E. R. Cornelissen, N. Moreau et al. // *Water Research*. – 2008. – № 42. – P. 413–423.
5. DeMarco M. J. Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent / Matthew J. DeMarco; Arup K. SenGupta; John E. Greenleaf // *Water research*. – 2003. – № 37. – P. 164–176.
6. Mitchenko A. The efficiency of the humic compounds removal from tap water by sorbents with various nature. / A. Mitchenko, F. Frimmel et al. // Abstracts of the 2<sup>nd</sup> International Conference «Interfaces Against Pollution»/ – Miskole, Hungary. – 2002. – 140 p.
7. Mitchenko T. Development of Novel Multifunctional Sorbents on a Basis of Ion Exchange Resins Exhausted in Processes of Water Demineralization / T. Mitchenko, N. Makarova, H. Schevchuk // Proceedings of The 4<sup>th</sup> International Conference on Ion Exchange. – Japan, 2007. – P. 558–563.
8. Tan, Y. Dissolved organic matter removal and disinfection by-products formation control using ion exchange / Y. Tan, J. E. Kilduff, M. Kitis, T. Karanfil // *Desalination*. – 2005, № 176. – P. 189–200.
9. Болдог Й. Й. Методичні вказівки до лабораторних робіт з курсу «Поверхневі явища та дисперсійні системи» / Й. Й. Болдог, О. В. Чвірук та ін. – К. : НТУУ «КПІ», 2000. – С. 29–31.
10. Гончарук В.В. Современные проблемы технологии подготовки питьевой воды. / В. В. Гончарук, Н. А. Клименко, Л. А. Савчина и др. // *Химия и технология воды*. – 2006. – Т. 28. № 1. – С. 3–39.
11. Славинская Г. В. Фульвокислоты природных воды / Г. В. Славинская, В. Ф. Селеменев // Воронежский государственный университет. – 2001. С. 63–90.

Z. Maletskyi, T. Mitchenko, N. Makarova, W. Hoell

## FORMATION AND PROPERTIES OF HYBRID SORBENTS BASED ON ANION EXCHANGE RESINS

*Sorption ability aimed to humic compounds has been researched for wide range of anion exchange resins in different conditions. It was estimated that highest affinity to humic compounds is inherent for macroporous weakly basic anion exchange resins of styrenedivinylbenzene matrix type.*

*Two different sorption mechanisms have been found depending on nature of humic compounds and sorption contact time. In case of small humic fraction predominance and long contact time homogeneous bead volume sorption was observed, while in case of large humic fractions and comparatively short contact time only surface mechanism exhibited.*

*Performed research shown that there is actual possibility for development of new polyfunctional sorption materials based on anion exchange resins exhausted in water demineralization processes.*