



УДК 541.61:544.169

Сорбция токсичных органических и неорганических соединений композитами с нанодисперсными оксидами железа в матрицах полистирольных сорбентов

Лубенцова К.И., Пастухов А.В., Даванков В.А., Китаева Д.Х.,
Каранди И.В., Ильин М.М.

*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук, Москва*

Поступила в редакцию 1.04.2015 г.

Исследуются композитные материалы на основе различных типов промышленных сверхсшитых полистирольных сорбентов и стирол-дивинилбензолных анионитов с нанодисперсными магнитными оксидами (магнетит), либо оксигидроксидами железа. Введение в полимерные сорбционные материалы магнетита придает сорбентам магнитные свойства, а оксигидроксида железа - селективность по отношению к неорганическим ионам: фосфатам, хроматам, катионам свинца, кадмия, меди, железа, алюминия.

Ключевые слова: сверхсшитый полистирол, аниониты, композиционные сорбенты, оксиды железа, сорбция, фосфаты, хроматы, свинец, кадмий, медь, железо, алюминий

Sorption of toxic organic and inorganic compounds by composite materials with nanodispersed iron oxides in polystyrene matrixes

Lubentsova K.I., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Kitaeva D.Kh.,
Karandi I.V., Ilyin M.M.

Institute of Organo-Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow

Composite materials have been examined, based on commercial hypercrosslinked polystyrene sorbents and styrene-divinylbenzene anion exchangers impregnated with nanodispersed iron oxides or hydroxyoxides. Introduction of magnetite provides the polymeric adsorbing materials with magnetic properties, whereas introduction of hydroxyoxides imparts selectivity with respect to inorganic ions – phosphates, chromates, cations of lead, cadmium, copper, iron, alumina.

Key words: hypercrosslinked polystyrene, anion exchangers, composition sorbents, iron oxides, sorption, phosphates, chromates, lead, cadmium, copper, iron, alumina

Введение

Получение новых эффективных сорбентов имеет первостепенное значение для решения экологических проблем, связанных с повышенным содержанием рьяда

токсичных соединений в природных водах, используемых в системах водоснабжения городов и в рыбо-хозяйственных предприятиях. В промышленно-развитых регионах вопрос усовершенствования сорбционных технологий водоочистки особенно актуален. В системах водоподготовки в основном используются сорбенты неорганического происхождения, в частности активированный уголь, однако, в настоящее время более перспективным является применение гранулированных полимерных сорбентов и композитов на их основе. Среди большого числа известных полимерных сорбентов в этом плане особое место занимают сверхсшитые полистирольные сорбенты, разработанные в ИНЭОС РАН в самом начале 70-х годов и выпускаемые в настоящее время в промышленном масштабе (фирма «Purolite») [1, 2]. Интерес к этим первым нанопористым полимерным материалам определяется в первую очередь широкими возможностями их практического применения в качестве высокоэффективных сорбентов для выделения и разделения огромного числа органических и неорганических соединений, как в научных исследованиях, так и в производственных процессах [3]. Сверхсшитые полистиролы обладают уникальными физическими свойствами и отличаются развитой *нанопористой* структурой и необычно высокой подвижностью полимерной сетки. Устойчивая ажурная нанопористая и, в то же время, подвижная структура сверхсшитых полистиролов является «идеальной» матрицей для формирования в ней различных нанокластеров неорганической и органической природы. Такие нанокпозиционные материалы могут отличаться уникальными оптическими, магнитными, каталитическими и другими свойствами. В частности, актуальным является разработка эффективных магнитных сорбентов для удаления высокотоксичных соединений с использованием метода магнитной сепарации [4, 5]. Наноккомпозиты, сочетающие в себе особые свойства стабильных наночастиц и наиболее ценные свойства самой матрицы сверхсшитых полистиролов – структурную подвижность, высокую проницаемость и сорбционную емкость – могут оказаться весьма перспективными для удаления летучих органических и неорганических соединений (в том числе радиоактивных). В частности, создание магнитных сорбентов обосновано технологической простотой полного удаления отработанных сорбентов после поглощения ими высокотоксичных и радиоактивных соединений из сильно загрязненных (в том числе, механическими частицами) сред. Процесс получения таких специальных композитных сорбентов методом химического осаждения магнитных оксидов железа технологически не сложен, что позволит получать композиты-сорбенты в любых требуемых количествах.

Известно использование неорганических сорбентов, импрегнированных дисперсными частицами магнетита, для удаления алкилфенолов из водных растворов [6]. Синтезированы также многие ферромагнитные полимерные композиты с наполнителями в виде наноразмерных частиц Co [7], NiO [8], γ -Fe₂O₃ [9], Fe₃O₄ [10]. Такие наногетерогенные полимерные композиты можно получить либо восстановлением соответствующих ионов металлов, либо химическим осаждением магнитных оксидов железа в нанопорах полимеров, как в нанореакторах. Так, например, магнитные полимерные наноккомпозиты получены осаждением магнетита в полимерных сульфокатионитах: гелевых Diphonix (фирма «EichromeInd.»), C-100 (фирма «Purolite») или макропористого C-145 (фирма «Purolite»), как описано в работе [11]. Такие полимерные композиты могут использоваться для удаления ионов меди и цинка из разбавленных водных растворов [12]. Показана эффективность применения магнитных полимеров акриламида с частицами магнетита для очистки сточных вод, загрязненных ионами кобальта и никеля [13]. Магнетит особенно эффективен при удалении ионов мышьяка из воды

[14]. Получение и исследование свойств гидрофильных магнитных полимеров на основе катионитов - полистирольного и полиакриламидных латексов описано в работе [15].

Магнитные оксиды железа в смеси с другими оксидами (FeO , SiO_2 и др.) используются для эффективного удаления методом магнитной сепарации радиоактивных стронция и цезия из водных суспензий (1 масс. %) глины или почвы [16].

Введение оксигидроксидов железа в поры сверхсшитых полистирольных сорбентов позволяет получать композитные сорбенты, сочетающие уникальные сорбционные свойства сверхсшитых полистиролов (поглощение органических соединений различных классов) и селективность сорбции определенных неорганических ионов (например, фосфатов, арсенатов, ионов тяжелых металлов), характерную для оксигидроксидов железа. Оксиды железа, инклюдированные в микропоры сверхсшитых полистиролов, а также в макропоры промышленных ионитов, являются наноразмерными образованиями с высокой химической активностью поверхностных функциональных групп. Известно, что дисперсные оксиды железа хорошо сорбируют некоторые неорганические анионы в результате образования комплексных соединений на поверхности частиц. Так, например, на гидратированных оксидах железа сорбируются фосфат- и арсенат-анионы [17-19]. Эти исследования важны, т.к. применение фосфорных удобрений в огромных количествах в некоторых регионах приводит к значительному превышению допустимых норм содержания фосфатов в водных источниках питьевой воды. Наиболее подробно исследования сорбции различных неорганических ионов на оксигидроксидах железа описаны в работах [20-23]. Механизм сорбции неорганических ионов на поверхности оксигидроксидов металлов обсуждается в работах [23, 24].

В отличие от известных композитов с оксидами железа на основе неорганических пористых материалов, в данном исследовании в качестве пористой матрицы используются различные по своей химической природе и по размеру пор полимерные сорбенты, а именно, промышленные сверхсшитые полистиролы, мезопористый полидивинилбензолный сорбент и макропористые аниониты на основе сополимеров стирола.

Эксперимент

В качестве исходных сорбентов для получения композитов были использованы промышленные марки бипористых сверхсшитых полистирольных сорбентов MN100, MN270, MN200, MN202 и MN600 («Purolite»), мезопористый полидивинилбензолный сорбент XAD-4 («Rohm&Haas»), макропористые аниониты - сильноосновный A500PS и слабоосновный A100 («Purolite»). По данным производителя [2] микропористый сорбент MN270 отличается минимальным количеством крупных (более 100 нм) и средних пор размером от 10 до 100 нм. Сорбенты MN200 и MN202 (являются аналогами, хотя и несколько различаются деталями пористой структуры) имеют наряду с микропорами крупные транспортные поры от 100 нм. Сохраняя такую бипористую структуру, полимерный сорбент MN600 отличается от своего предшественника MN200 тем, что дополнительно имеет небольшое количество карбоксильных групп, являясь, таким образом, слабокислым катионитом.

Для получения композитных сорбентов в микро- и (или) макропоры исходных пористых полимеров, либо полимерных анионитов методом химического осаждения вводили магнитные оксиды железа, либо оксигидроксиды железа. В соответствии с методикой [25] композитные сорбенты получены щелочным осаждением оксидов железа из раствора солей железа (II) и (III) (соотношение $Fe^{+2} : Fe^{+3} = 1:2$), либо раствора железа (III), заполняющего внутреннее пространство и поры исходных полимерных сорбентов.

Таблица 1. Свойства композитных сорбентов

Сорбент	Fe, масс.%	Оксиды железа		d, г/см ³	S _{in} , м ² /см ³	(PO ₄) ³⁻ , мг/см ³
		масс.%	об.%			
MN270	-	-	-	0.60	780	6.6
MN270-Im	11	14	2.7	0.70	800	-
MN270-IIIm	19	25	5.5	0.80	740	-
MN270-Io	17	29	8.1	0.85	50	16.2
MN200	-	-	-	0.48	530	8.2
MN200-Im	12	17	2.6	0.58	530	11.0
MN200-IIIm	20	31	5.9	0.70	600	21.0
MN200-Io	17	30	6.5	0.67	470	20.1
MN200-IIo	26	46	12.0	0.87	570	22.6
MN202	-	-	-	0.52	390	10.4
MN202-Im	12	16	2.9	0.64	340	-
MN202-IIIm	20	32	6.8	0.77	380	-
MN202-Io	16	33	8.4	0.78	470	20.3
MN600	-	-	-	0.54	380	17.3
MN600-Im	11	17	3.1	0.66	350	-
MN600-IIIm	19	30	6.5	0.78	440	-
MN600-Io	13	34	9.1	0.82	330	27.1
MN100	-	-	-	0.48	430	13.0
MN100-Io	19	41	10.7	0.81	570	28.4
XAD-4	-	-	-	0.52	460	14.0
XAD4-Im	10	13	2.2	0.61	400	-
XAD4-IIIm	17	26	5.1	0.72	430	-
XAD4-Io	18	34	9.1	0.82	490	27.9
A500PS	-	-	-	0.64	-	12.8
A500-Im	15	25	5.8	0.85	-	16.2
A500-IIIm	24	36	10.0	1.00	-	14.0
A500-Io	21	39	13.0	1.04	-	27.0
A500-IIo	30	45	16.9	1.16	-	41.8
A100	-	-	-	0.58	-	8.7
A100-IIIm	25	41	11.1	0.98	-	13.7
A100-Io	26	47	16.5	1.09	-	37.1
A100-IIo	30	54	22.4	1.27	-	26.7

Обозначение композитов: «исходный полимер-Im или -Io» – сорбенты с магнитными оксидами железа и оксигидроксидами железа соответственно, полученные при однократном осаждении оксидов; «исходный полимер-IIIm или -IIo» – сорбенты с магнитными оксидами железа и оксигидроксидами железа, соответственно, полученные при двукратном осаждении оксидов в тех же условиях. Свойства композитов приведены в табл. 1 (d – плотность гранул, S_{in} – внутренняя

удельная поверхность, определенная по термодесорбции азота, метод БЭТ, $(\text{PO}_4)^{3-}$ - максимальная сорбция ионов $(\text{PO}_4)^{3-}$ в статических условиях при исходной концентрации $(\text{PO}_4)^{3-}$ в растворе 10 г/л).

Методом рентгено-флуоресцентного анализа определено содержание элементного железа как в композитах с магнитными оксидами, так и в композитах с оксигидроксидами железа (табл. 1). При исследовании магнитных сорбентов методом рентгенофазового анализа установлено, что в порах композитов иммобилизована нанокристаллическая фаза магнетита Fe_3O_4 [26]. При исследовании микроструктуры магнитных полимеров методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в частности композита MN200-Пм на основе сверхсшитого полистирола бипористого типа, установлено, что в полимерной матрице сформированы наноразмерные частицы оксидов железа радиусом 3.4 нм, а в композитах MN202-Пм, MN270-Пм, XAD-4-Im – радиусом 4.9, 4.1 и 1.8 нм соответственно [27]. Размер наночастиц оксигидроксида железа в композитных сорбентах оказался значительно меньше – около 0.6 нм. Методом сканирующей электронной микроскопии каких-либо крупных агломератных образований оксидов железа в магнитных сорбентах не выявлено.

Введение оксидов железа привело к закономерному увеличению кажущейся плотности образцов композитов. Вместе с тем, оксиды железа занимают очень небольшой объем в пористой структуре сорбента, поэтому суммарный объем пор меняется мало, и сохраняется весьма большая внутренняя удельная поверхность (табл. 1). Исключением является композит MN270-Ю на основе микропористого сорбента MN-270, в котором нанодисперсные оксигидроксиды железа, по-видимому, плотно заполнили систему микропор, либо закупорили каналы между микрополостями.

Методики анализа

Сорбция паров органических соединений. Для изучения процессов поглощения паров токсичных соединений, в частности органических соединений различных классов, были проведены кинетические сорбционные эксперименты в статических условиях для насыщенных паров соединений при 20-25°C. Навески исследуемых полимерных материалов (0.3-0.5 г) помещались в небольшие цилиндрические контейнеры из нержавеющей металлической сетки размером 10 мм в диаметре и высотой 20 мм, с ячейками 0.2 мм. Контейнер, закрепленный проволокой с крючком в пустотелой пробке, помещали в коническую колбу над слоем органического растворителя. Через определенные промежутки времени контейнер извлекали, помещали в бюкс, взвешивали и возвращали в колбу. Величины сорбции паров, полученные по увеличению массы сорбентов, при поглощении растворителей из фазы насыщенных паров пересчитаны в объемы конденсированной фазы.

Сорбция фенола из водных растворов. Для исследования поглощения фенола использовали водный раствор фенола с концентрацией 393 мг/л, pH=6; сорбцию в статических условиях проводили из 25 мл раствора 4 часа при 28°C и перемешивании 180 об. Значения максимальной сорбции фенола исследуемыми сорбентами и композитами определяли методом жидкостной хроматографии (колонка Halo C18, 254 нм, элюент $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O} = 1/1$, 0.5 мл/мин, время удерживания фенола 4.6 мин).

Сорбция неорганических ионов из водных растворов. Динамику сорбции фосфат-анионов и катионов алюминия из низко концентрированных растворов гидрофосфата натрия Na_2HPO_4 ($(\text{HPO}_4)^{2-}$ 20 мг/л, pH=7.7) или сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Al^{3+} 1.3 мг/л) изучали в динамических условиях на композитных

сорбентах с оксигидроксидами железа. Использовали микроколонку (FiltrationColumn, USA) длиной 55 мм (внутр. диаметр 5.8 мм), объем насадки 1.1 см³ (BV – рабочий объем колонки). Раствор в колонку подавался плунжерным насосом («Micropump MC-706», Чехословакия) со скоростью 90-100 BV/час. Концентрацию фосфат-ионов в растворах после сорбции определяли по методике [28], катионов алюминия - по методике ГОСТ 18165-89. Оптическую плотность раствора определяли при 890 нм и 525 нм на спектрофотометре «Unico».

Для определения величин сорбции других неорганических ионов на исследуемых композитах использовался статический метод. Влажные навески сорбентов (около 0.3 г) помещали в конические колбы, вводили 15 мл раствора соответствующей соли, закрывали силиконовой пробкой и встряхивали в термостатируемом шейкере при 28°C в течение 4 часов (150-180 об/мин). Раствор отфильтровывали от сорбента и определяли концентрацию ионов-сорбатов.

Концентрацию фосфатных ионов в растворе тринатрийфосфата ((PO₄)³⁻ 10 г/л, pH=13) после сорбции в статических условиях определяли методом титрования. Отбирали пробу раствора после сорбции (0.7 мл), вводили ее в хроматографическую колонку объемом 15.7 см³, заполненную сильно-основным анионитом А-500PS в ОН форме («Purolite»), медленно пропускали через колонку 40 мл воды (фосфатные ионы обменивались на ионы ОН) и титровали этот объем фильтрата 0.01 н раствором HCl. Рассчитывали концентрацию гидроксил-ионов и эквивалентное количество фосфат-ионов в растворе после сорбции.

Для исследования поглощения ионов свинца и кадмия использовали раствор динитрата свинца и сульфата кадмия с концентрацией катионов 0.23 г/л, pH=5. Определение концентраций растворов для расчета максимальной сорбции катионов проводилось методом вольтамперометрии на полярографе ПЛС-2А по методике ГОСТ 31866-2012. Для исследования поглощения хромат-ионов, катионов алюминия, железа и меди использовали водные растворы хромата натрия («Acros»), сульфата алюминия («Acros»), трихлорида железа FeCl₃ («Acros»), сульфата меди с концентрацией катионов 0.67, 0.3, 0.11 и 0.3 г/л соответственно, pH=5. Массовую концентрацию хрома (VI), алюминия, меди и железа в растворах после сорбции определяли фотометрическим методом (ГОСТ Р 52962-2008, ГОСТ 18165-89, ГОСТ 4388-72, [29]).

Обсуждение результатов

1. Сорбция токсичных органических соединений композитными сорбентами

Для оценки эффективности сорбции токсичных органических соединений магнитными полимерными композитами были использованы наиболее распространенные и широко применяемые в промышленности органические растворители. Практически любой растворитель является токсичным веществом и его максимально полное удаление из воздуха производственных помещений просто необходимо в целях сохранения здоровья работающих во вредных условиях.

В данной работе оценивалась сорбционная способность магнитных композитов не только по отношению к жидким органическим соединениям, но главным образом по их способности к поглощению насыщенных паров (при 20-25°C) этих соединений. Прежде всего, необходимо было сопоставить два метода сорбции жидкости и насыщенных паров этих жидкостей. Сравнение для воды, этанола и толуола показало, что максимальные количества сорбатов, поглощаемых гранульным композитным материалом, мало отличаются (в пределах ошибки

эксперимента) для процесса сорбции из жидкой или насыщенной парообразной фазы данных растворителей, поэтому для остальных органических соединений использовали метод сорбции насыщенных паров (табл. 2). Для выяснения влияния неорганической фазы на сорбционную емкость композитов сравнивали массы сорбатов на единицу объема (сухих) сорбентов, а не на единицу массы сорбентов, поскольку при осаждении оксидов железа в порах полимеров значительно увеличивается масса сорбента, а его объем не меняется. При этом объем пор композита уменьшается не более чем на 5 % за счет появления неорганической фазы (табл. 1). Установлено, что сорбционная емкость по диоксану снижается на 7 и 13 % только для композитов на основе MN-270 и XAD-4. Для остальных композитов наблюдалось увеличение сорбционной емкости по диоксану от 2 до 18 % (MN-202-II и MN-200-II соответственно) (табл. 2). Для всех композитов максимальное количество поглощенного диоксана остается на высоком уровне - от 0.4 до 0.7 г/см³. При поглощении паров растворителей других классов наблюдалось некоторое снижение сорбционной емкости композитных сорбентов, но не более чем на 20 %. Уменьшение сорбционной емкости композитов, по-видимому, вызвано блокированием небольшой части самых малых пор в этих сорбентах. Анализ кинетических кривых сорбции показал, что для композитов групп MN-270 и MN-600 максимальное количество сорбата достигается немного быстрее (1 день), чем на других сорбентах (2-3 дня). При этом общее количество сорбируемого диоксана несколько выше для микропористых композитов группы MN-270, а меньше всего, хотя и ненамного, для группы карбоксилсодержащих MN-600. Необходимо также отметить важное обстоятельство - остальные растворители поглощаются композитами группы MN-270 практически в том же количестве, что и диоксан, тогда как в других группах сорбентов диоксан поглощается в заметно меньшем количестве по сравнению с остальными растворителями (табл. 2). При этом лидером по количеству сорбируемых растворителей является группа композитов на основе бипористого MN-200.

Таблица 2. Максимальное поглощение паров органических растворителей сорбентами

Сорбент	толуол, г/см ³	дихлорэтан, г/см ³	этилацетат, г/см ³	диоксан	
				г/см ³	см ³ /см ³
MN270	0.69(0.72)*	0.95	0.68	0.75	0.73
MN270-Im	0.64	0.91	0.66	0.73	0.71
MN270-IIIm	0.56	0.83	0.59	0.67	0.65
MN200	0.81(0.80)	1.13	0.80	0.44	0.43
MN200-Im	0.63	0.91	0.65	0.50	0.48
MN200-IIIm	0.64	0.90	0.65	0.51	0.49
MN202	0.68(0.71)	1.02	0.67	0.59	0.57
MN202-Im	0.70	1.03	0.72	0.51	0.49
MN202-IIIm	0.65	0.94	0.67	0.58	0.56
MN600	0.67(0.67)	1.00	0.70	0.43	0.42
MN600-Im	0.62	0.91	0.65	0.44	0.42
MN600-IIIm	0.60	0.86	0.63	0.47	0.45
XAD-4	0.66(0.69)	0.96	0.69	0.76	0.74
XAD-4-Im	0.56	0.83	0.59	0.66	0.64
XAD-4-IIIm	0.56	0.81	0.59	0.65	0.63

* - поглощение жидкости

Композитные сорбенты также как и исходные полимеры хорошо поглощают органические соединения из разбавленных водных растворов, в частности фенол (табл. 3). Введение нанодисперсных оксигидроксидов железа привело к небольшому увеличению количества сорбируемого фенола.

Таблица 3. Максимальная сорбция фенола композитными сорбентами в статических условиях (исходная концентрация фенола 393 мг/л)

Сорбент	Фенол, мг/см ³	Сорбент	Фенол, мг/см ³
MN200	54.9	MN100	55.1
MN200-Іо	60.0	MN100-Іо	67.3
MN200-ІІо	62.3		
MN600	46.3	XAD-4	31.6
MN600-Іо	51.1	XAD-4-Іо	34.6

2. Сорбция ионов неорганических соединений из водных сред композитными сорбентами с оксигидроксидами железа

Введение оксигидроксидов железа в пористые полимеры различного типа, в том числе в полимерные аниониты, позволяет получать композитные сорбенты, проявляющие селективность по отношению к определенным ионам неорганических соединений. Для выявления роли иммобилизованных наночастиц оксидов железа были проведены сравнительные исследования поглощения фосфат-, хромат-анионов и катионов металлов исходными сорбентами и композитами на их основе.

Сорбция фосфат-ионов. Сорбция фосфат-анионов в статических условиях с использованием термостатируемого шейкера из растворов Na₃PO₄ различной концентрации выявила наиболее удобную для работы концентрацию раствора – 10 г/л (в пересчете на (PO₄)³⁻). По кинетическим кривым сорбции фосфат-ионов определены значения максимальной сорбции ионов (PO₄)³⁻ для исследуемых сорбентов и композитов (табл. 1). Установлено, что сорбционная емкость композитных сорбентов по отношению к фосфат-ионам значительно увеличилась - в 2-4 раза. Наиболее перспективными, по-видимому, являются композиты на основе промышленных анионитов А500, А100 с оксигидроксидами железа (табл. 1).

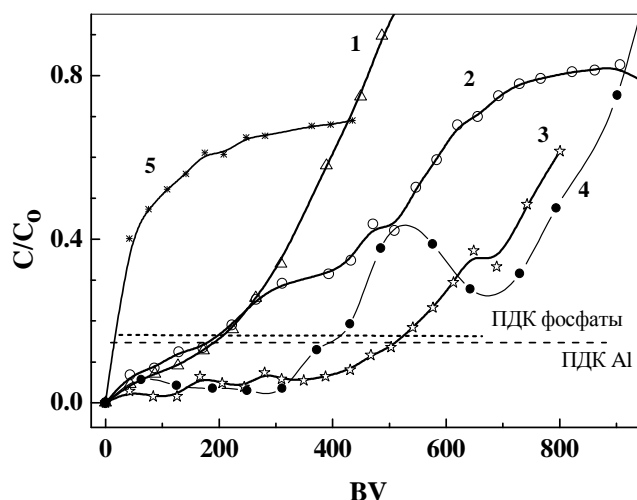


Рис. 1. Сорбция в динамических условиях анионов (HPO₄)²⁻ из водного раствора Na₂HPO₄ ((HPO₄)²⁻, 20 мг/л) анионитом А500PS (1), композитом Ferrix А33 (2), композитами А500PS-Іо (3) и MN-200-Іо (5) и катионов Al³⁺ из водного раствора Al₂(SO₄)₃·18H₂O (Al³⁺, 1.3 мг/л) композитом MN-600-Іо (4)

Для оценки возможности практического использования композитных сорбентов для удаления из воды избыточного содержания фосфатов исследовали динамику сорбции фосфат-ионов (рис. 1) из раствора гидрофосфата натрия ($(\text{HPO}_4)^{2-}$, 20 мг/л) при высокой скорости потока. Установлено, что при скорости пропускания рабочего раствора 90 BV/час, требуемой технологией водоочистки на колонках, композит на основе анионита A500PS проявляет хорошую способность к поглощению фосфат-анионов, очищая 530 BV до уровня ПДК (кривая 3). В этом отношении, данный композит существенно лучше выпускаемого для этих целей фирмой «Purolite» композитного сорбента с оксидами железа Ferrix (рис. 1).

Сорбция катионов свинца, кадмия, алюминия, железа, меди и хромат-анионов. Сорбция катионов свинца, кадмия, алюминия, железа, меди и хромат-анионов $(\text{CrO}_4)^{2-}$ на сверхсшитых полистиролах и композитах исследовалась статическим методом из растворов солей металлов с концентрацией катионов свинца и кадмия 0.23 г/л, меди 0.3 г/л, железа 0.12 г/л, алюминия 0.4 г/л, хромат-ионов 0.67 г/л (табл. 4). Установлено, что сорбция этих ионов композитами на основе сверхсшитых полистиролов значительно повышается по сравнению с сорбцией исходными полимерами - максимально в 8 раз для катионов свинца, в 5.4 раза для катионов алюминия, в 5-7 раз для катионов меди и железа и в 16 раз для катионов кадмия, как это видно, например, для MN200-Ю (табл. 4). Особенно резко увеличилась сорбция катионов на композите MN600-Ю.

Сорбционная емкость композитов по отношению к катионам тяжелых металлов и хромат-анионам в статических условиях (не более 15 мг/см³) существенно уступает статической обменной емкости обычных полимерных катионитов и анионитов. Это связано с тем, что в композитах содержится лишь небольшое количество способной к ионному обмену активной неорганической фазы - около 10 % от общего объема (табл. 1). При расчете количества сорбата на единицу объема собственно фазы оксидов в композите величина сорбции катионов металлов, например, для композита MN600-Ю при сорбции ионов свинца или алюминия достигает уже значительных величин - 150 и 110 мг/см³ соответственно. Однако, основное преимущество композитных сорбентов, содержащих оксигидроксиды железа, должно заключаться в селективности сорбции малых концентраций тяжелых ионов на фоне существенно больших концентраций ионов щелочных и щелочноземельных металлов, присутствующих в природных водах.

Таблица 4. Максимальная сорбция катионов и анионов композитными сорбентами в статических условиях

Сорбент	Pb ²⁺ мг/см ³	Cd ²⁺ мг/см ³	Al ³⁺ мг/см ³	Fe ³⁺ мг/см ³	Cu ²⁺ мг/см ³	(CrO ₄) ²⁻ мг/см ³
MN200	3.1	0.6	4.2	0	1.9	1.4
MN200-Ю	9.7	9.8	7.4	1.1	6.5	4.4
MN200-Юо	9.6	7.7	11.7	6.9	7.6	5.8
MN200-Юм	5.6	0.2	5.4	4.6	3.7	1.2
MN600	1.9	5.0	2.3	0	2.1	1.0
MN600-Ю	15.4	15.4	12.4	2.1	11.3	2.5
MN100	4.5	0.5	6.4	4.3	3.0	3.0
MN100-Ю	9.2	6.7	13.9	6.4	9.3	4.9
XAD-4	0.3	3.9	0.5	0.2	0.4	1.4
XAD-4-Ю	1.9	3.1	2.6	2.1	1.7	3.4

Табл. 4 выявляет селективность композитов на основе MN200 и MN600 по токсичным ионам свинца, кадмия и меди по сравнению с ионами трехвалентного железа. В то же время трехвалентные ионы алюминия сорбируются всеми композитными сорбентами, за исключением композита с магнитными оксидами железа, так же хорошо, как и двухвалентные ионы тяжелых металлов. Возможность эффективного удаления ионов алюминия из разбавленных водных растворов проиллюстрирована на примере композита MN-600-Ю, активно сорбирующего в динамических условиях катионы алюминия (рис. 1). До уровня ПДК (0.2 мг/л) очищается 500 колоночных объемов воды при скорости потока 100 BV/час.

Заключение

Для композитов на основе сверхсшитых полистиролов преимуществом по сравнению с используемыми в технологии водоподготовки сорбентами и ионитами является их исключительно высокая сорбционная активность по отношению ко всей гамме токсичных органических веществ (пестицидов, углеводов и т.д.), загрязняющих природные воды. Таким образом, перспективность разработанных композиционных материалов заключается в возможности комплексной очистки вод с максимальным удалением как токсичных органических, так и вредных неорганических соединений, в первую очередь ионов тяжелых металлов. Такие композитные сорбенты могут быть рекомендованы к применению и в коллективных системах водоподготовки, и в системах водоочистки индивидуального пользования.

Список литературы

1. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // *Reactive Polymers*. 1990. Vol. 13. pp. 27-43.
2. Hypersol-Macronet™ Sorbent Resins, Purolite Technical Bulletin, The Purolite Company, UK, 1995, 11 p.
3. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. *Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Synthesis, Properties, Structure, and Application*. Elsevier, 2010. ISBN 13:978-0-444-53700-3. 672 p.
4. Пастухов А.В., Даванков В.А., Лубенцова К.И. и др. // *Журн. физ. химии*. 2013. Т. 87. № 10. С. 1721-1727.
5. Pastukhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V. et al. // *J. Pol. Res.* 2014. Vol. 21. No 406. DOI 10.1007/s10965-014-0406-7.
6. Komarek K., Safarikova M., Hubka T. et al. // *Chromatographia*. 2009. Vol. 69. No 1/2. pp. 133-137.
7. Leslie-Pelesky D.L., Zhang X.Q., Ricke R.D. // *J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 79. No 8. pp. 5312-5314.
8. Castro C., Millan A., Palacio F. // *J. Mater. Chem.* 2000. No 10. pp. 1945-1947.
9. Niznansky D., Viart N., Rehspringer J.L. // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 1997. No 8. pp. 615-618.
10. Marchessault R.H., Ricard S., Rioux P. // *Carbohydr. Res.* 1992. Vol. 224. pp.133-139.
11. Cumbal L., Greenleaf J., Leun D., SenGupta A.K. // *React. Funct. Polymers*. 2003. Vol. 54. pp. 167-180.
12. Leun D., SenGupta A.K. // *Environ. Sci. Technol.* 2000. Vol. 34. No 15. pp. 3276-3282.
13. Kaminski M.D., Nunez L. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. Vol. 194. pp. 31-36.
14. Yavuz C.T., Mayo J.T., William W.Yu. et al. // *Science*. 2006. Vol. 314. No 5801. pp. 964-967.
15. Sauzedde F., Elaissari A., Pichot C. // *Colloid Polym. Sci.* 1999. Vol. 277. No 9. pp. 846-855.
16. Macasek F., Bartos P. // *J. Rad. Nucl. Chem.* 2000. Vol. 246. No 3. pp. 565-569.
17. Spiteri C., Van Cappellen P., Regnier P. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72. No 14. pp. 3431-3445.
18. Dzombak D.A., Morel F. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide*. 1990. Wiley-Interscience. New York. 393 p.

19. Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S. // *Environ. Sci. Technol.* 1998. Vol. 32. No 16. pp. 2383-2388.
20. Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 5. С. 779-789.
21. Печенюк С.И. // *Успехи химии.* 1992. Т. 61. № 4. С. 711-733.
22. Печенюк С.И., Семушина Ю.П. // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 81. № 8. С. 1473-1478.
23. Печенюк С.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, № 3. С. 380-429.
24. Hiemstra T., Van Rjemsdijk W.H. // *J. Colloid Interface Sci.* 1996. Vol. 179. pp. 488-508.
25. Пастухов А.В., Никитин Н.В., Даванков В.А. Способ получения полимер-неорганических композитных сорбентов. Патент RU 2527217 С1, 27.12.2012, В01J 20/30, В01J 20/02, В01J 20/26.
26. Пастухов А.В., Даванков В.А., Волков В.В. и др. // *Изв. РАН. Сер. физическая.* 2009. Т. 73. № 4. С. 496-498.
27. Пастухов А.В., Даванков В.А. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2011. Т. 75. № 9. С. 1320-1322.
28. Басова Е.М., Иванов В.М. // *Вест. Моск. универ. Сер. 2. Химия.* 2012. Т. 53. № 3. С. 165-180.
29. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. М., Бином. 2007. 711с.

References

- Davankov V.A., Tsyurupa M.P., *Reactive Polymers*, 1990, Vol. 13, pp. 27-43.
- Hypersol-Macronet™ Sorbent Resins, Purolite Technical Bulletin, The Purolite Company, UK, 1995, 11 p.
- Davankov V.A., Tsyurupa M.P. *Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Synthesis, Properties, Structure, and Application.* Elsevier, 2010. ISBN 13:978-0-444-53700-3. 672 p.
- Pastuhov A.V., Davankov V.A., Lubencova K.I. et al., *Zhurn. fiz. Himii*, 2013, Vol. 87, No 10, pp. 1721-1727.
- Pastukhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V. et al., *J. Pol. Res.*, 2014, Vol. 21, No 406,. DOI 10.1007/s10965-014-0406-7.
- Komarek K., Safarikova M., Hubka T. et al., *Chromatographia*, 2009, Vol. 69, No 1/2., pp.133-137.
- Leslie-Pelesky D.L., Zhang X.Q., Ricke R.D., *J. Appl. Phys.*, 1996, Vol. 79, No 8, pp. 5312-5314.
- Castro C., Millan A., Palacio F., *J. Mater. Chem.*, 2000, No 10, pp. 1945-1947.
- Niznansky D., Viart N., Rehspringer J.L., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 1997, No 8, pp. 615-618.
- Marchessault R.H., Ricard S., Rioux P., *Carbohydr. Res.*, 1992, Vol. 224, pp.133-139.
- Cumbal L., Greenleaf J., Leun D., SenGupta A.K., *React. Funct. Polymers.*, 2003, Vol. 54, pp. 167-180.
- Leun D., SenGupta A.K., *Environ. Sci. Technol.*, 2000, Vol. 34, No 15, pp. 3276-3282.
- Kaminski M.D., Nunez L., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, Vol. 194, pp. 31-36.
- Yavuz C.T., Mayo J.T., William W.Yu. et al., *Science*, 2006, Vol. 314, No 5801, pp. 964-967.
- Sauzedde F., Elaissari A., Pichot C., *Colloid Polym. Sci.*, 1999, Vol. 277, No 9, pp. 846-855.
- Macasek F., Bartos P., *J. Rad. Nucl. Chem.*, 2000, Vol. 246, No 3, pp. 565-569.
- Spiteri C., Van Cappellen P., Regnier P., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, Vol. 72, No 14, pp. 3431-3445.
- Dzombak D.A., Morel F. *Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide.* 1990. Wiley-Interscience. New York.
- Manning B.A., Fendorf S.E., Goldberg S., *Environ. Sci. Technol.*, 1998, Vol. 32, No 16, pp. 2383-2388.
- Pechenjuk S.I., Kuz'mich L.F., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 5, pp.779-789.
- Pechenjuk S.I., *Uspehi himii.* 1992, Vol. 61, No 4, pp. 711-733.

22. Pechenjuk S.I., Semushina Ju.P., *Zhurn. fiz. Himii*, 2006, Vol. 81, No 8, pp. 1473-1478.
23. Pechenjuk S.I., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 3, pp. 380-429.
24. Hiemstra T., Van Rjemsdijk W.H., *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, Vol. 179, pp. 488-508.
25. Pastuhov A.V., Nikitin N.V., Davankov V.A. Sposob poluchenija polimer-neorganicheskikh kompozitnykh sorbentov (A method of producing a polymer-inorganic composite sorbents). Patent RU 2527217 C1, 27.12.2012, B01J 20/30, B01J 20/02, B01J 20/26.
26. Pastuhov A.V., Davankov V.A., Volkov V.V. et al., *Izv. RAN. Ser. fizicheskaja*. 2009, Vol. 73, No 4, pp. 496-498.
27. Pastuhov A.V., Davankov V.A., *Izv. RAN. Ser. fiz.*, 2011, Vol. 75, No 9, pp. 1320-1322.
28. Basova E.M., Ivanov V.M., *Vest. Mosk. univ. Ser. 2. Himija*, 2012, Vol. 53, No 3, pp. 165-180.
29. Marchenko Z., Bal'cezhak M. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize (Methods spectrophotometry in the UV and visible region in inorganic analysis). M., Binom. 2007. 711 p.

Лубенцова Ксения Игоревна – аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

Пастухов Александр Валерианович – д.х.н., в.н.с., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

Даванков Вадим Александрович – д.х.н., профессор, зав. лаб. стереохимии сорбционных процессов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

Китаева Динара Хасановна – ст. научн. сотр., к.х.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

Каранди Ирина Васильевна – ст. научн. сотр., к.х.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

Ильин Михаил Михайлович – ст. научн. сотр., к.х.н., Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва

Lubentsova Kseniya. I. – postgraduate student, Nesmeyanov – Institute of Organo – Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow

Pastukhov Alexander V. – Dr. Sci., Nesmeyanov - Institute of Organo – Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow, avpast@gmail.com

Davankov Vadim A. – Dr. Sci., professor, head of the laboratory of Nesmeyanov - Institute of Organo – Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow

Kitaeva Dinara Kh. – Ph. D, senior scientific worker of Nesmeyanov – Institute of Organo-Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow

Karandi Irina V. – Ph. D, senior scientific worker of Nesmeyanov – Institute of Organo - Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow

Ilyin Mikhail M. – Ph. D, senior scientific worker of Nesmeyanov – Institute of Organo-Element Compounds Russian Academy of Sciences, Moscow