

Е.А. Тиньгаева

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

М.В. Зильберман

УралНИИ «Экология» (г. Пермь)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА

Разработан способ получения гранулированных композиционных сорбентов, включающих в себя активную неорганическую составляющую и полимерное связующее. Получен ионообменный материал, обладающий высокой гидромеханической устойчивостью, способный решать многие технологические задачи.

Отличительными свойствами неорганических сорбентов являются высокая селективность, термическая и радиационная устойчивость, благодаря которым они могут широко применяться для извлечения компонентов из водных сред с целью их утилизации или очистки сточных вод и технологических растворов [1–6].

Их успешное использование во многом определяется не только химическими свойствами, но и гидромеханической устойчивостью гранулятов. Как правило, для неорганических ионообменных материалов обеспечение достаточной гидромеханической устойчивости достигается за счет создания композиционных материалов [1].

Известны способы получения сорбентов осаждением активной составляющей на пористом угле, коксе, целлюлозе, бумаге, торфе, кварцевом порошке, сополимере стирола с дивинилбензолом [1, 2, 3]. Гранулированным носителем может служить делигнифицированная древесная мука, лавсан, органические смолы [1, 3, 4]. Нанесение сорбента на носитель можно проводить в статических условиях [3] либо во вращающемся аппарате-смесителе [5].

Высокая механическая устойчивость материала обеспечивается, как правило, за счет значительного снижения доли активной составляющей в сорбционном материале. К недостаткам тонкослойных сорбентов относятся также низкая насыпная масса, длительность процесса

получения, необходимость специального оборудования, сложность технологии, малый выход продукта.

Известны способы получения сульфидных и ферроцианидных сорбентов путем совместного осаждения коагулятов сульфида или ферроцианида переходного металла и силикагеля с последующим высушиванием и декрипацией [6]. Недостаток этого способа состоит в относительно низком выходе кондиционного продукта.

Анализ литературных данных по технологии полимерных материалов [7] и представлений о механизме возникновения напряжений в гранулятах ионообменных материалов [8] привел к выводу о возможности использования в качестве инертной составляющей сорбента органического полимера.

В настоящей работе изложены основы разработанного нами способа изготовления органо-минеральных сорбентов и приведены результаты изучения некоторых свойств полученных ионообменных материалов.

Экспериментальная часть. Суспензия, содержащая раствор полимера в органическом растворителе и растворы неорганических солей в органическом растворителе или воде, диспергируется в осадитель. Отверждение полимера достигается за счет вымывания растворителя из капли суспензии, что близко к известному «мокрому» методу формования синтетических и искусственных волокон. Отметим, что применение данного способа обеспечивает совмещение процессов отверждения композиции и формования гранул.

В качестве органического связующего был использован ацетат целлюлозы. Он хорошо растворим в органических растворителях, достаточно прочен к истиранию и нетоксичен.

В качестве осадителя применялась вода. Это накладывало определенные ограничения на выбор растворителя для полимера – этот растворитель не должен был образовывать с водой расслаивающиеся системы. В качестве растворителей, удовлетворяющих этим требованиям, были опробованы диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА) и уксусная кислота.

Синтез сорбента включает в себя следующие стадии:

1. Приготовление растворов 1 и 2. Раствор 1 представляет собой насыщенный раствор хлорида кадмия в ДМФА или другом растворителе (при синтезе гидроксида кадмия), либо сульфида натрия (при синтезе сульфидных сорбентов или ферроцианида калия (при получении ферроцианидов)).

Раствор 2 готовят следующим образом: к раствору ацетата целлюлозы в гидрофильном растворителе приливают растворенный в воде (при синтезе гидроксидов и сульфидов) и в органическом растворителе (при получении ферроцианидов) второй неорганический реагент (гидроксид натрия, хлорид кадмия или меди, соответственно), взятый в стехиометрическом соотношении. Объем воды, в котором растворен неорганический реагент, определяется соотношением H_2O : полимер, равно $0,7-2,2$.

2. Смешение растворов 1 и 2 непосредственно перед гранулированием до полной гомогенизации.

3. Диспергирование суспензии в воду любым известным способом.

4. Отделение гранул от жидкой фазы. При получении ферроцианидов гранулы обрабатывают раствором восстановителя.

5. Сушка гранулята.

В результате получают готовый продукт с размерами гранул $0,2-2,0$ мм.

Условия синтеза были оптимизированы в ходе экспериментов, при которых оценивались сорбционные характеристики полученных материалов, а также их гидромеханическая устойчивость (ГМУ).

Определение емкостных, кинетических и прочностных характеристик органо-минеральных сорбентов проводилось с применением методов атомно-адсорбционного и химического анализа. Оценку гидромеханической устойчивости (ГМУ) проводили по известной методике [9].

Емкость ферроцианидных материалов определяли из $0,01$ М раствора $CsCl$. Сорбцию меди на гидроксидных и сульфидных сорбентах проводили из раствора $CuSO_4$ с концентрацией меди $1,23$ г/дм³.

В таблице приведены сорбционные и прочностные характеристики сорбентов, полученных предложенным способом в сравнении с характеристиками известных сорбентов того же класса.

Сравнительная характеристика сорбентов

Неорганическая основа	Раствор 1	Раствор 2	Доля полимера, %	Сорбционная емкость		ГМУ, %
				мгМе/г сорбента	мгМе/г неорг.осн.	
CdS	[10]		0	402	402	75
CdS	Na_2S + ДМФА	$CdCl_2$ + H_2O	92	154	1931	90
$Cd(OH)_2$	[1]		0	502	502	55
$Cd(OH)_2$	$CdCl_2$ + ДМФА	$NaOH$ + H_2O	93	190	2505	87
ФОЦCu	[11]		0	74	74	60
ФОЦCu	$K_3Fe(CN)_6$ + ДМФА	$CuCl_2$ +ДМФА	96	67	1675	90

Из таблицы видно, что предложенный способ позволяет получить сорбенты с повышенной на 15–20 % гидромеханической устойчивостью. Сорбционная емкость в расчете на неорганическую основу в 4–22 раза превышает емкость сорбента того же класса без органической добавки.

Предложенный способ обеспечивает получение сорбентов на основе различных классов неорганических соединений по более универсальной технологии, способных решать многие технологические задачи.

Список литературы

1. Неорганические сорбенты: каталог-справочник / Перм. политехн. ин-т. – Пермь, 1988. – Вып. 1.
2. Волошенко Л.Л., Зайцев Б.А., Малинина Е.И. Технология приготовления неорганических сорбентов путем нанесения сорбирующего вещества на гранулированные носители // Химия и технология неорганических сорбентов: межвуз. сб. науч. тр. / Перм. политехн. ин-т, 1979. – С. 71–74.
3. Бетенеков Н.Д., Егоров Ю.В., Пузако В.Д. Применение тонкослойных неорганических сорбентов в гидрометаллургии и радиохимии // Химия и технология неорганических сорбентов: межвуз. сб. науч. тр. / Перм. политехн. ин-т. – Пермь, 1980. – С. 115–120.
4. Исследование сорбционных свойств органоминеральных сорбентов, содержащих двуокись титана / Н.А. Коркина, В.М. Гелис, В.В. Милютин, Р.А. Пензин, М.В. Зильберман // Химия и технология неорганических сорбентов: межвуз. сб. науч. тр. / Перм. политехн. ин-т. – Пермь, 1989. – С. 130–134.
5. Бетенеков Н.Д. Опыт получения тонкослойных сульфидных сорбентов в промышленных условиях // Химия и технология неорганических сорбентов: тез. докл. IX сем. / Перм. политехн. ин-т. – Пермь, 1985. – С. 33–34.
6. Козлова Г.А., Вольхин В.В., Зильберман М.В. Получение и свойства композиционных сорбентов, включающих ферроцианиды переходного металла и силикагель // Химия и технология неорганических сорбентов: межвуз. сб. науч. тр. / Перм. политехн. ин-т. – Пермь, 1979. – С. 95–97.
7. Папков С.П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. – М.: Химия, 1971. – 363 с.

8. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 303 с.

9. Мамонов О.В., Пащенко В.Н., Козлова Г.А. Об измерении механической прочности гранулированных дисперсий // Химия и технология неорганических сорбентов: межвуз. сб. науч. тр. / Перм. политехн. ин-т. – Пермь, 1977. – С. 76–81.

10. Калинин Н.Ф. Гранулированные сульфиды и их применение // Химия и технология неорганических сорбентов: межвуз. сб. науч. тр. / Перм. политехн. ин-т. – Пермь, 1980. – С. 112–114.

11. Шульга Е.А., Вольхин В.В. Ионнообменные свойства гранулированных ферроцианидов некоторых элементов // Редкие щелочные элементы: межвуз. сб. науч. тр. / Перм. политехн. ин-т. – Пермь, 1969. – С. 331–336.

Получено 2.06.2011