

Anna TOKARSKA  
Ida MAŁOPOLSKA  
Jolanta WARCHOŁ  
Politechnika Rzeszowska

## SORPCJA PLUTONU I AMERYKU NA ŻYWICY POLIAMINO-EPICHLOROHYDRYNOWEJ

Praca stanowi przegląd literatury na temat sorpcji jonów metali ciężkich i pierwiastków radioaktywnych z roztworów wodnych na żywicach poliamino-epichlorohydrynowych (PE). Przedstawiono syntezę żywicy poliamino-epichlorohydrynowej (PE) oraz jej formy magnetycznej. Scharakteryzowano ich właściwości sorpcyjne i możliwość zastosowania do usuwania plutonu i ameryku.

### 1. Wprowadzenie

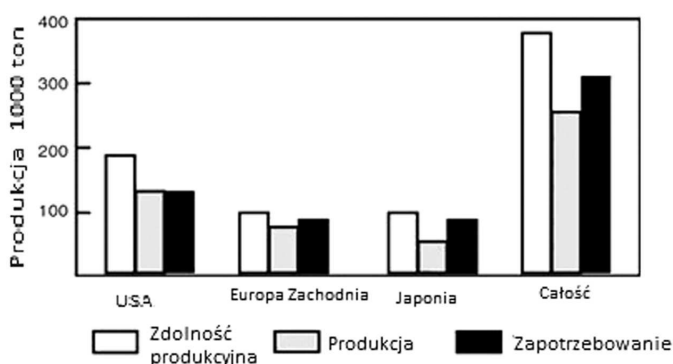
Wśród zanieczyszczeń antropogenicznych występujących w wodach naturalnych szczególnie uciążliwe są metale ciężkie i pierwiastki radioaktywne. Działają szkodliwie na organizmy żywe, zakłócają równowagę biologiczną środowiska wodnego i utrudniają oczyszczanie wody. Do tej grupy metali zalicza się pluton i ameryk.

Pluton występuje w zewnętrznych warstwach Ziemi w ilościach śladowych w rudach uranu (izotop  $^{239}\text{Pu}$ ). Ilości rzędu ton wytwarza się w reaktorach jądrowych.  $^{239}\text{Pu}$  jest stosowany jako materiał rozszczepialny w reaktorach i bombach jądrowych, a w niewielkich ilościach jako źródło promieniowania  $\alpha$  w przyrządach izotopowych. Pluton jest srebrzystobiałym metalem. Jest aktywny chemicznie: utlenia się na powietrzu, rozkłada wodę, rozpuszcza się w kwasach. Ze względu na silną emisję promieniowania  $\alpha$  pluton i jego związki są substancjami zabójczymi. Dopuszczalne stężenie plutonu w wodzie i powietrzu jest około miliona razy mniejsze od dopuszczalnego stężenia najsilniejszych trucizn nieorganicznych.

Ameryk również jest srebrzystobiałym, kowalnym metalem. Jednak w porównaniu z plutonem nie występuje w przyrodzie. Został wytworzony sztucznie w wyniku bombardowania uranu cząstkami  $\alpha$ . Ilości rzędu ułamków grama otrzymuje się w reaktorach jądrowych. Ameryk jest pierwiastkiem aktywnym chemicznie: reaguje energicznie z wodorem, w powietrzu się utlenia. Izotop

<sup>241</sup>Am jako źródło promieniowania  $\alpha$  jest stosowany do leczenia nowotworów tarczycy oraz w przyrządach izotopowych [12]. Nawet minimalne stężenie metali toksycznych w organizmie powoduje zaburzenia metaboliczne, zmniejszenie wydolności organizmu, osłabienie procesów immunologicznych i enzymatycznych, co w rezultacie prowadzi do wielu chorób, a nawet może stać się przyczyną śmierci [16].

Sorpcja jest jedną z nielicznych metod zapewniających selektywne usunięcie metali ciężkich, nawet tych występujących w ilościach śladowych. powszechnie stosowanym sorbentem jest węgiel aktywny. Na rysunku 1. przedstawiono podaż/popyt węgla aktywnego w trzech głównych regionach świata (dane z 1996 r.) [9]. Jak widać, zapotrzebowanie na WA przewyższa jego produkcję. Światowa produkcja węgla aktywnych może nie zaspokoić wzrastającego rynkowego zapotrzebowania na adsorbenty węglowe.

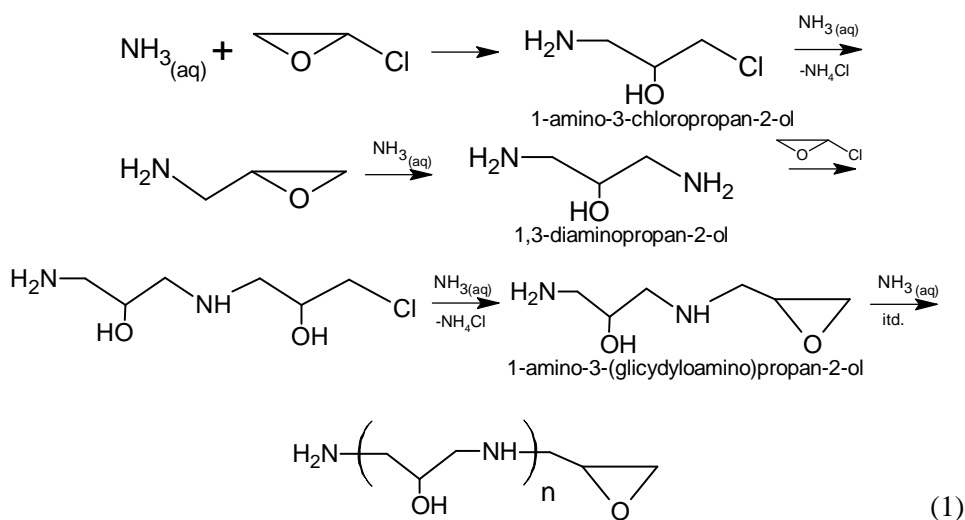


Rys. 1. Podaż/popyt węgla aktywnego w trzech głównych regionach świata

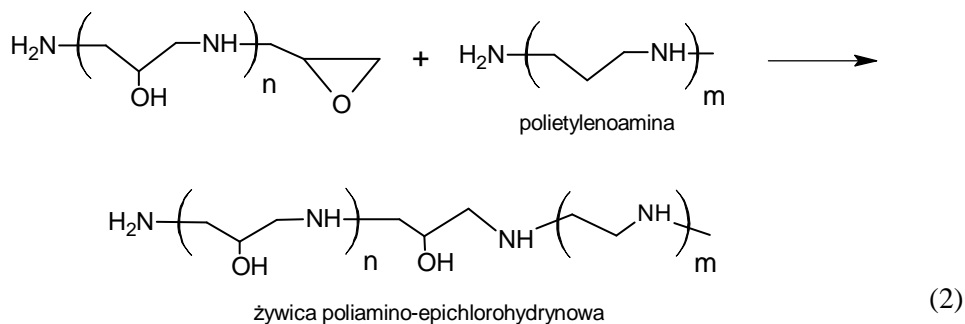
Należy również dodać, że WA jest stosunkowo drogi i mało selektywny. Dlatego też poszukuje się alternatywnych sorbentów, które charakteryzują się wysoką selektywnością, tak aby sorpcja zanieczyszczeń zachodziła bez naruszenia naturalnej równowagi jonowej wody. Ich zastosowanie jest uzasadnione, jeśli bilans kosztów ich wytworzenia, aplikacji i utylizacji wykaże rzeczywisty zysk. W ostatnich latach ukazało się kilka publikacji przeglądowych dotyczących możliwości praktycznego wykorzystania wielu materiałów sorpcyjnych, zarówno naturalnych, jak i syntetycznych [1, 8, 14]. Ich zastosowanie do sorpcji wybranych zanieczyszczeń jak dotąd znajduje się w obszarze badań naukowych.

## 2. Synteza żywicy poliamino-epichlorohydrynowej (PE)

Proces syntezy żywic epichlorohydrynowych składa się z dwóch etapów [2]: syntezy polimeru amina-epichlorohydryny – etap I, oraz syntezy żywicy poliamino-epichlorohydrynowej (PE) – etap II. Etap I przeprowadza się w kolbie trójszyjnej wyposażonej w mieszadło mechaniczne, termometr oraz wkraplacz. Do wodnego roztworu amoniaku dodaje się kroplami epichlorohydrynę. Ze względu na egzotermiczny charakter reakcji roztwór ten utrzymuje się w temperaturze ok. 90°C. W wyniku reakcji tworzy się przezroczysty polimer, który należy schłodzić do temperatury otoczenia [3, 6, 7, 10, 11]:



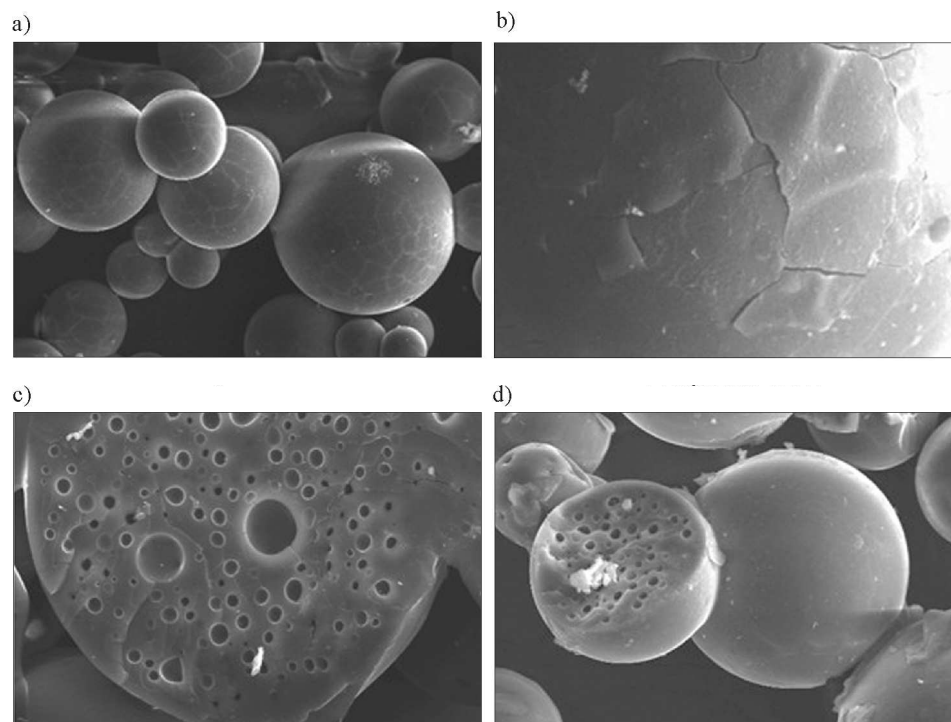
W etapie II następuje reakcja wytworzonego w etapie I polimeru z polietylenoaminą. Proces ten przeprowadza się w kolbie wyposażonej w czasę grzejną, termometr, mieszadło mechaniczne, chłodnicę zwrotną oraz skraplacz. W czasie trwania reakcji dodaje się toluen wraz ze środkiem powierzchniowo czynnym (np. Aerosol GPG) i epichlorohydrynę. Proces prowadzi się przez 4,5 h, aż do usunięcia nadmiaru wody. W tym czasie podnosi się temperaturę mieszaniny do 85°C. Produktem syntezy jest żywica poliamino-epichlorohydrynowa (PE) powstająca według reakcji [3, 6, 7, 10, 11]:



Możliwe jest, że w dalszym etapie syntezy zachodzi częściowe sieciowanie cząsteczek żywicy.

### 3. Charakterystyka żywicy poliamino-epichlorohydrynowej

Żywica poliamino-epichlorohydrynowa (PE) występuje w postaci granulek o średnicach 0,063-0,125 mm [3, 6, 7]. Na rysunku 2. przedstawiono zdjęcia



Rys. 2. Zdjęcia skaningowe żywicy PE w różnych przybliżeniach; powiększenie: a) 1:200, b) 1:2000, c) 1:400, d) 1:400

granulek żywicy PE wykonane mikroskopem skaningowym SEM JEOL 840A z przystawką OXFORD ISIS 300. Żywica charakteryzuje się regularnym, sferycznym kształtem. W stanie suchym (rys. 2a) ziarna żywicy mają gładką powierzchnię zewnętrzną, natomiast w stanie wilgotnym powierzchnia jest popękana (rys. 2b) [10, 11]. Powierzchnia wewnętrzna żywicy (rys. 2c, d) jest mocno porowata, zatem proces sorpcji zachodzi głównie na powierzchni wewnętrznej kanałów sorpcyjnych.

#### 4. Magnetyczna żywica poliamino-epichlorohydrynowa (MPE)

Istnieje możliwość syntezy żywicy poliamino-epichlorohydrynowej o właściwościach magnetycznych (MPE). W tym celu do reakcji syntezy dodaje się ferryt (aktywowany magnetyt), który przyłącza się do zewnętrznej powierzchni ziaren żywicy [3, 6, 7, 13]. Ze względu na synergizm pomiędzy zewnętrznym polem magnetycznym a właściwościami jonowymiennymi żywicy, żywica MPE skuteczniej usuwa aktywnowce i metale ciężkie (kobalt, miedź, arsen, chrom, srebro, ołów, rtęć, kadm itp.) niż żywica PE [3, 6, 7]. Wykazano, że zastosowanie do syntezy związków o mieszanych wartościowościach tlenków żelaza lub ferrytów zwiększa efektywność usuwania metali ciężkich i zawiesin z roztworów wodnych [6, 7]. Magnetyt ( $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ ) lub ferryt żelaza ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) są minerałami, które naturalnie występują w przyrodzie, można je również syntezować [13]. Ze względu na wyjątkową strukturę chemiczną ferryty mogą zawierać jeden lub więcej atomów żelaza, które częściowo są wymienne na jony obecne w roztworze zewnętrznym [6, 7]. W ten sposób sorbent nie tylko pełni funkcję matrycy magnetycznej, ale także jest aktywnym sorbentem zanieczyszczeń [13].

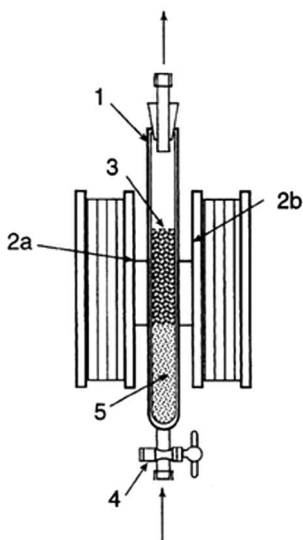
Wytworzone przez matrycę pole magnetyczne jest stosunkowo słabe (0,3 Tesla), jednak zdolność sorpcyjna względem plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) i ameryku ( $^{241}\text{Am}$ ) jest pięciokrotnie większa niż przy braku pola magnetycznego [3, 6, 7, 13]. Uważa się, że usuwanie jonów zachodzi według mechanizmu wysoko gradientowej separacji (HGMS).

W metodzie HGMS używa się nierdzewnej waty stalowej do utworzenia matrycy magnetycznej w zasięgu pola prądu, przez które przepływa roztwór zawierający rozdzielane składniki. Cząstki ferromagnetyczne lub paramagnetyczne przesuwają się w kierunku rosnącego gradientu magnetycznego i są przyciągane do siatki ze stali nierdzewnej znajdującej się pod napięciem. Diamagnetyczne materiały przemieszczają się zaś w kierunku malejącego gradientu magnetycznego i są zasadniczo odpychane od siatki. Aby ten mechanizm mógł być zastosowany do usuwania jonów metali ciężkich, do roztworu należy dodać środki strącające lub kłaczkujące (flokulanty). Wytworzone cząstki będą wtedy wystarczająco duże, aby separacja była wydajna. Ponieważ ferryty są rozpusz-

czalne tylko w mocnych kwasach, metoda HGMS może być używana do oczyszczania ścieków zasadowych [3, 13].

Zwiększenie efektywności procesu uzyskuje się poprzez zastąpienie ferrytu żywicą MPE. Nieregularna powierzchnia ziaren żywicy MPE umożliwia swobodne przemieszczanie cząstek koloidalnych. Gdy magnes jest włączony, cząstki magnetytu ulegają indukcji, wytwarzając pole lub wywołując lokalne momenty magnetyczne. Jeśli siła magnetyczna jest większa od sił ruchów Browna, van der Waalsa, elektrostatycznych czy lepkości, wytworzone pole przyciąga cząstki. Jeśli pole magnetyczne jest wyłączone, nanocząstki są uwalniane i ulegają w roztworze rozproszeniu pod wpływem ruchów termicznych [3, 13].

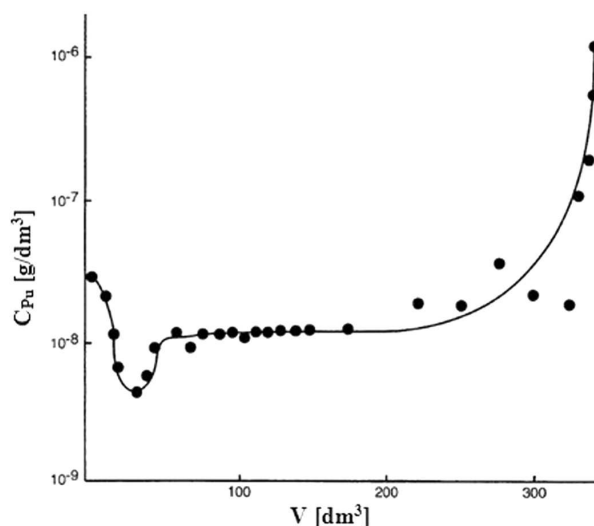
Na rysunku 3. przedstawiono schemat instalacji do sorpcji aktywnowców na żywicy MPE i PE. Szklana kolumna (1) wypełniona jest nierdzewną watą stalową (3), która jest nieprzepuszczalna dla ziaren żywicy MPE, a jest przepuszczalna dla cieczy. Kolumna umieszczona jest pomiędzy powierzchniami biegunów elektromagnesu (2a, b). Roztwór zawierający jony plutonu i ameryku podawany jest od dołu za pomocą pompy ciśnieniowej. Przed umieszczeniem w kolumnie granulki żywicy MPE aktywowano roztworem  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  i  $\text{NaOH}$ . Największą efektywność usuwania plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) uzyskano w zakresie pH 11,0-13,5 [3, 6, 7]. Wraz ze wzrostem odczynu pH do 6,9 zwiększa się ujemny ładunek magnetytu (punkt izoelektryczny). W punkcie tym dodatnie i ujemne ładunki cząsteczek równoważą się wzajemnie. Cząsteczki nie poruszają się w żadnym kierunku po umieszczeniu w polu elektrycznym. Po obniżeniu pH poniżej punktu izoelektrycznego ładunek powierzchniowy magnetytu staje się dodatni i następuje uwalnianie kationów [6, 7].



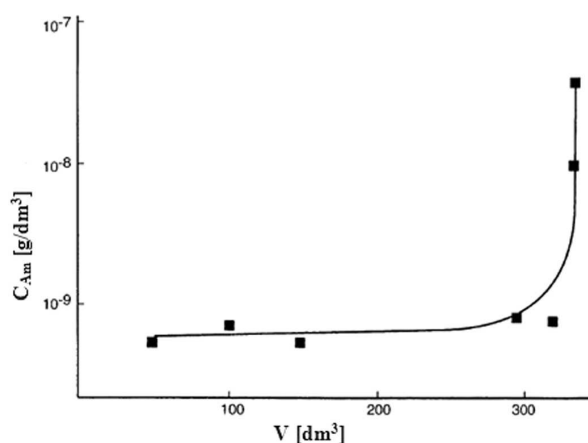
Rys. 3. Schemat instalacji do sorpcji aktywnowców na żywicy MPE i PE; 1 – szklana kolumna, 2a, b – elektromagnesy, 3 – nierdzewna wata stalowa, 4 – zawór, 5 – żywica MPE

Po zakończczeniu procesu sorpcji ziarna żywicy MPE mogą być oczyszczone i ponownie wykorzystane. W tym celu granulki MPE traktuje się kwasem mineralnym, aby zmienić znak na dodatni. Stwierdzono, że efektywność regeneracji zależy od rodzaju zastosowanego kwasu mineralnego [6, 7].

Na rysunkach 4. i 5. przedstawiono wyniki sorpcji plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) i ameryku ( $^{241}\text{Am}$ ) na żywicy MPE w warunkach przepływowych. Początkowe stężenie plutonu przed procesem wynosiło  $1,28 \cdot 10^{-4} \text{ g/dm}^3$ , a ameryku  $3,57 \cdot 10^{-7} \text{ g/dm}^3$ . Efektywność usuwania plutonu wynosiła 99,98%, natomiast ameryku 99,8% [3, 6, 7].

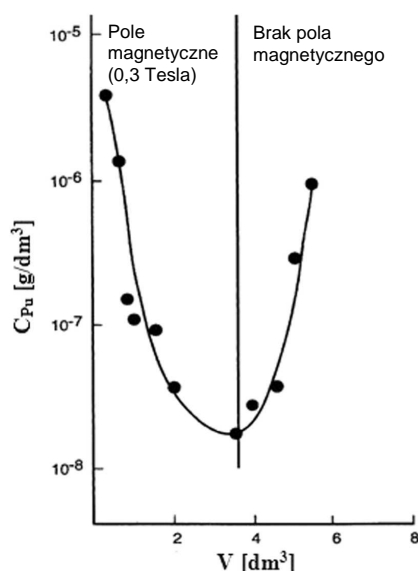


Rys. 4. Krzywa przebiecia złoza uzyskana dla sorpcji plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) na żywicy MPE

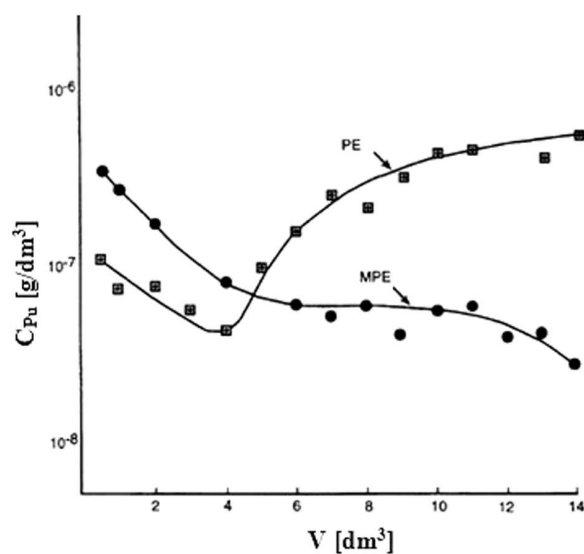


Rys. 5. Krzywa przebiecia złoza uzyskana dla sorpcji ameryku ( $^{241}\text{Am}$ ) na żywicy MPE

Na rysunku 6. porównano efektywności usuwania plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) na żywicy MPE w obecności pola magnetycznego i przy jego braku. Początkowo pod wpływem pola magnetycznego następuje stopniowy wzrost efektywności usuwania plutonu. Po przepuszczeniu przez kolumnę ok.  $4 \text{ dm}^3$  roztworu wyłączono pole magnetyczne, co skutkowało gwałtownym spadkiem pojemności sorpcyjnej żywicy MPE [3, 6, 7].



Rys. 6. Porównanie efektywności usuwania plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) na żywicy MPE w obecności pola magnetycznego i przy jego braku



Rys. 7. Porównanie efektywności usuwania plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) na żywicach PE i MPE w obecności pola magnetycznego



Rysunek 7. przedstawia porównanie efektywności usuwania plutonu ( $^{239}\text{Pu}$ ) na żywicach PE i MPE w warunkach przepływowych, w obecności pola magnetycznego (0,3 T). Jak widać z przebiegu krzywych, obie żywice początkowo usuwają pluton z porównywalną efektywnością. Po przepuszczeniu przez kolumnę ok. 4 dm<sup>3</sup> roztworu z prędkością 2,1 m/h ilość plutonu w wycieku z kolumny wypełnionej żywicą PE zaczyna wzrastać. Natomiast w przypadku żywicy MPE obserwuje się ciągle obniżanie stężenia plutonu [3, 6, 7].

## 5. Podsumowanie

Żywice poliamino-epichlorohydrynowe stosowano już w latach 50. XX w. Wykorzystywano je w przemyśle papierniczym do obniżenia higroskopijności papieru [4]. Obecnie trwają badania nad możliwością zastosowania żywic poliamino-epichlorohydrynowych (PE) do usuwania metali ciężkich i pierwiastków radioaktywnych z roztworów wodnych. Poddanie żywicy działaniu pola magnetycznego (MPE) w znacznym stopniu poprawia efektywność sorpcji Pu i Am [3, 6, 7, 13].

Zastosowanie żywicy do oczyszczania wody przeznaczonej do celów pitnych wymaga uzyskania od instytucji upoważnionych do oceny jakości towarów odpowiednich atestów. Epichlorohydryna jest bowiem substancją toksyczną, silnie drażniącą i uczulającą. Jest prawdopodobnie rakotwórcza dla ludzi (grupa 2A wg IARC) [5]. Maksymalna dopuszczalna zawartość epichlorohydryny w wodzie wynosi 0,10 µg/dm<sup>3</sup>. Wartość ta odnosi się do stężenia pozostałości monomeru w wodzie, obliczonego zgodnie ze specyfikacjami maksymalnego uwalniania z odpowiedniego polimeru w kontakcie z wodą [15].

## Literatura

1. Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M., Adrian D.D.: A review of potentially low-costs sorbents for heavy metals, *Water Research*, no 33(11), 1999, s. 2469-2479.
2. Bower B.K.: Process for making epichlorohydrin resins, United States Patent, no 5,714,552, February 3, 1998.
3. Ebner A.D., Ritter J.A., Ploehn H.J., Kochen R.L., Navratil J.D.: New magnetic field-enhanced process for the treatment of aqueous wastes, *Separation Science and Technology*, no 34(6&7), 1999, s. 1277-1300.
4. Fischer S.A., Grinstein R.H.: Wet strength resin composition and method of making same, United States Patent 5,120,773, June 9, 1992.
5. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/volume71.pdf>.
6. Kochen R.L., Navratil J.D.: Method for regenerating magnetic polyamine-epichlorohydrin resin, United States Patent, no 5,652,190, July 29, 1997.
7. Kochen R.L., Navratil J.D.: Removal of radioactive materials and heavy metals from water using magnetic resin, United States Patent, no 5,595,666, January 21, 1997.

8. Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., W.H, Babel S.: Comparisons of low-costs adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *Science of the Total Environment*, no 366(2-3), 2006, s. 409-426.
9. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.: *Activated carbon*, Oxford 2006, s. 465
10. Matejko P.: Usuwanie arsenu z roztworów wodnych przy użyciu żywicy poliamino-epichlorohydrynowej, Rzeszów 2008 (praca niepublikowana).
11. Matejko P.: Usuwanie boru z roztworów wodnych przy użyciu żywicy poliamino-epichlorohydrynowej, Rzeszów 2008 (praca niepublikowana).
12. Mercik A., Mercik S.: *Słownik pierwiastków chemicznych*, Racibórz 1994, s. 26-27, 154-155.
13. Navratil J.D., Cotton G.B., Bradley Eldredge H.: Magnetic adsorption method for treatment of metal contaminated aqueous waste, Presented at Waste Management '99 Conference, Tucson, Arizona 1999.
14. Petrus R., Warchoń J.: Tanie sorbenty używane do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych, *Ecological Chemistry and Engineering*, no 7(7), 2000, s. 763-772.
15. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. z 2010 r. Nr 72, poz. 466).
16. Seńczuk W.: *Toksykologia współczesna*, Warszawa 2005/2006, s. 362

## **SORPTION OF PU AND AM ONTO POLYAMINO-EPICHLOROHYDRINE RESIN**

### **A b s t r a c t**

The synthesis of both polyamine-epichlorohydrin resin (PE) and its magnetic form (MPE) has been presented. The sorption property of obtained materials as well as their application to removal of radionuclides of plutonium and americium has been explained. Subjecting the resin to a magnetic field significantly improves the efficiency of plutonium and americium sorption. However, using the resin in water treatment processes requires the suitable attestation from institutions, which are empowered to assess the quality of the goods.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w kwietniu 2011 r.*