УДК 504.064.36:574

Ю. А. Тунакова, А. Р. Галимова, А. А. Кулаков

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ИОНИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ВОДОПОДГОТОВКЕ

Ключевые слова: ионный обмен, емкость ионита, катионит, анионит, водоподготовка.

Представлены экспериментальные данные по изучению динамики ионного обмена на наиболее широко применяемых в водоподготовке ионитах КУ-2-8 и АВ-17-8, а также по изучению влияния скорости прохождения раствора через ионит на их сорбционные характеристики. Также изучено влияние концентрации исходного раствора на емкость ионита. Показано, что при увеличении скорости емкость ионита падает, а также емкость падает при уменьшении содержания анионов в растворе.

Keywords: ion exchange capacity of the resin, cationic, anionic, water treatment

Experimental data on the dynamics of ion exchange on the most commonly used in water treatment ion exchangers KU-2-8 AB-17-8, as well as on the influence of the speed of passage of the solution through the ion exchanger at their sorption characteristics. Also studied the effect of the concentration of the stock solution to the capacity of the ion exchanger. It is shown that an increase in speed of the ion exchanger capacity decreases, and the capacity decreases with decreasing content of anions in the solution.

Введение

В многих производственных процессах используется вода, содержащая минимальные количества солей, вплоть до сверхчистой, которая практически их не содержит. Вода, поступающая из сетей централизованного водоснабжения, содержит катионы металлов за счет вторичного загрязнения [1]. Обессоливание воды означает уменьшение содержания в ней растворенных солей. Нормами на питьевую воду предусмотрено, что их солесодержание должно быть менее 1 г/л, и лишь по специальному решению разрешается использовать воду с солесодержанием до 1,5 г/л.

Существуют несколько способов обессоливания: термический, ионообменный, мембранные, обратный осмос, электродиализ, комбинированные. Термический метод позволяет обессолить воду с любым солесодержанием. Для получения глубокообессоленной (деионизированной) воды используется как чисто ионообменная технология, так и ее комбинация с различными методами очистки, включающая обратный осмос. Также ионный обмен все чаще используется в бытовых фильтрах для доочистки водопроводной воды до нормативных значений [2].

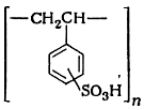
Ионный обмен для обессоливания используется наиболее часто как отработанный и надежный метод. Он представляет собой процессы обмена (перераспределения) ионов между электролитами с участием достаточно сложных молекул электролитов (в первую очередь, полиэлектролитов), а также образуемых ими структурных объединений, агрегатов и коллоидных частиц, называемых ионитами [3].

Иониты бывают неорганические (минеральные) и органические. Это могут быть природные или искусственно полученные вещества. Наибольшее практическое значение для очистки сточных вод и обессоливания воды имеют органические искусственные ионообменные смолы с развитой поверхностью. Синтетические ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные соединения, углеводородные радикалы которых образуют пространственную сетку с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами.

Экспериментальная часть

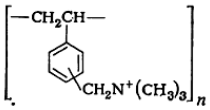
Объектом исследования служат чаще всего используемые в водоподготовке катионит КУ-2-8 и анионит АВ-17-8.

Катионит КУ-2-8 — самый распространенный отечественный ионит. Имеет гелевую структуру, является монофункциональным сильнокислотным сополимеризационным катионитом, содержащим один вид фиксированных ионов — сульфогруппы, присоединенные к ароматическим кольцам:



Получается сульфированием (серной или хлорсульфоновой кислотой) зерен сополимера стирола с 8 % ДВБ. Обладает высокой химической стойкостью к щелочам, кислотам и окислителям, высокой механической прочностью и термической (до 120°С в Н-форме) стойкостью, сохраняет высокие значения обменной емкости в широком интервале значений pH среды. Является действительно универсальным катионитом, способным с высокой эффективностью извлекать примеси катионов из водных растворов, при этом может работать как в солевой форме, так и в Н-форме, что выгодно отличает его от неорганических и многих органических катионитов. Практически не отравляется органическими соединениями, присутствующими в очищаемой воде, легко регенерируется растворами солей или кислот.

Анионит АВ-17-8 — сополимеризационный сильноосновный монофункциональный анионит гелевой структуры, содержащий четвертичные бензилтриметиламмониевые функциональные группы:



Получается путем хлорметилирования сополимера стирола с 8 % ДВБ с последующим аминированием триметиламином.

Недостаточно устойчив к действию высоких (>90°С) температур и ионизирующих излучений при дозах 10^7—10^8 рад. Нагревание и облучение сопровождается измельчением зерен, уменьшением набухаемости, деградацией и дезаминированием функциональных групп. При 18-20°С устойчив к действию разбавленных кислот, щелочей и окислителей. В ОН-форме способен поглощать углекислый газ из воздуха, поэтому его следует держать в герметически закрытой таре под слоем воды или хранить в солевой (хлоридной) форме.

Высокая основность ОН-формы обеспечила ее широкое применение в водоподготовке для удаления из воды ионов слабых кислот (угольной, кремниевой), для глубокого обессоливания воды и конденсатов в фильтрах смешанного действия совместно с катионитом КУ-2-8. Гидроксидная и солевая формы все шире применяются в гидрометаллургии для регенерации отходов, очистки сточных вод от анионных примесей (в том числе анионных комплексов цветных и редких металлов), в химической и фармацевтической промышленности для очистки различных веществ и в других процессах анионного обмена [4].

Рассмотрим подробнее механизм процесса ионного обмена. Ионный обмен происходит в эквивалентных отношениях и в большинстве случаев является обратимым. Реакции ионного обмена протекают вследствие разности химических потенциалов обменивающихся ионов. В общем виде эти реакции можно представить в виде [3]:

$$mA + R_mB \leftrightarrow mRA + B \qquad (1)$$

где А – ион из жидкой фазы; В – противоион ионита; R – функциональная группа ионита; m – заряд противоиона В.

Реакция идет до установления ионообменного равновесия. Скорость установления равновесия зависит от внешних и внутренних факторов: гидродинамического режима жидкости, концентрации обменивающихся ионов, структуры зерен ионита, его проницаемости для ионов [3].

Скорость ионного обмена определяется самой медленной из стадий – диффузией в пленке либо диффузией в зерне ионита. Химическая реакция ионного обмена происходит быстро и не определяет суммарную скорость процесса [5].

Анализ ионного обмена удобнее проводить в критериальных соотношениях. Процессы, происходящие при ионном обмене наиболее полно характеризуются числом Био, критерием Рейнольдса, числом Нуссельта и числом Прандтля.

Число Био́ (Bi) — один из критериев подобия стационарного тепло- и массообмена между нагретым или охлажденным телом и окружающей средой.

$$Bi = \beta r_0/(K_\Gamma D) \qquad (2)$$

β – коэффициент массоотдачи от поверхности тела к окружающей среде; r_0 – радиус зерна ионита; K_Γ - константа Генри; D – коэффициент массопроводности материала тела.

Число Нуссельта (Nu) — один из основных критериев подобия процессов, характеризующий соотношение между интенсивностью тепло- и массообмена за счёт конвекции и интенсивностью тепло- и массообмена за счёт тепло- или массопроводности (в условиях неподвижной среды).

$$Nu_э = \beta d_э/D \qquad (3)$$

$d_э$ - эквивалентный диаметр зерна ионита (равен двум r_0).

Критерий Рейнольдса характеризует отношение сил инерции к силам вязкости в потоке:

$$Re_э = \psi d_э/\upsilon \qquad (4)$$

ψ – характерная скорость течения жидкости; υ – динамический коэффициент вязкости или просто вязкость жидкости. Величина υ зависит от природы жидкости, ее агрегатного состояния, температуры и практически не зависит от давления в широком диапазоне его изменения. Чем больше υ, тем больше вязкость жидкости.

Критерий Прандтля определяется природой жидкости, ее агрегатным состоянием и температурой. Диффузионный критерий Прандтля $Pr_D = \upsilon/D$ представляет собой отношение молекулярного коэффициента кинематической вязкости к молекулярному коэффициенту диффузии [6].

При концентрации вещества в сточных водах менее 0,003 моль/л, или, точнее, при Bi<<1, скорость обмена определяется диффузией ионов через пленку жидкости (пленочная кинетика). При концентрации 0,1 моль/л (или Bi>>1) скорость процесса определяется диффузией ионов внутрь зерна (гелевая кинетика). В области концентраций 0,003 – 0,1 моль/л определяющими являются оба вида диффузии.

Коэффициенты диффузии ионов в смоле имеет порядок 10^{-6}-10^{-9} см^2/с, а в воде 10^{-4}-10^{-5} см^2/с. Коэффициент диффузии снижается при увеличении размера гидратированных ионов в растворе и росте заряда обменивающихся противоионов смолы. Для внешнедиффузионной области при значениях числа $Re_э$ от 2 до 30 для расчета коэффициента массоотдачи может быть использована следующая зависимость [3]:

$$Nu_э = 0{,}725\ Re_э^{0,47} Pr_D^{1/3} \qquad (5)$$

Для анализа диффузионного переноса ионов и определения лимитирующей стадии используется соотношения [7], преобразованные для нашей физической модели.

Как было сказано ранее, лимитирующими процессами могут быть либо диффузия ионов через пограничную пленку ионита, либо диффузия ионов внутрь зерна.

Скорость диффузионного переноса ионов через пленку, отнесенная к единице поверхности, выражается уравнением:

$$r_п = -D_п \frac{\Delta C}{\delta} \qquad (6)$$

где $D_п$ – коэффициент диффузии ионов через пленку; δ – толщина пограничного слоя жидкости; ΔC – движущая сила процесса, равная

$$\Delta C = C_{Aж} - C_{Aт} \quad (7)$$

$C_{Aж}$ и $C_{Aт}$ – концентрация реагента А в объеме жидкости и у твердой поверхности (на границе раздела фаз).

Подставив значение ΔС из уравнения (7) в уравнение (6), находим:

$$r_п = - \quad (C_{Aж} - C_{Aт}) = - \beta ж \, (C_{Aж} - C_{Aт}) \quad (8)$$

где βж – коэффициент скорости массоотдачи в жидкой фазе.

Скорость диффузионного переноса ионов внутри зерна ионита, отнесенная к единице поверхности, выражается уравнением:

$$r_з = -D_з \frac{\Delta C}{\omega} \quad (10)$$

где $D_з$ – коэффициент диффузии внутри зерна ионита; ω – расстояние от границы раздела фаз до зоны ионного обмена; ΔС – движущая сила процесса, равная

$$\Delta C = C_{Aт} - C_{Aз} \quad (11)$$

$C_{Aт}$ и $C_{Aз}$ – концентрация реагента А у твердой поверхности (на границе раздела фаз) и в зоне химической реакции.

Подставив значение ΔС из уравнения (11) в уравнение (10), находим:

$$r_з = - \quad (C_{Aт} - C_{Aз}) \quad (12)$$

При прохождении воды через колонку, заполненную ионитом с постоянной скоростью раствора с постоянной концентрацией скорость диффузионного переноса частиц $r_п$ не меняется. В это же время зона химической реакции ионного обмена постепенно перемещается вглубь зерна ионита, то есть происходит фронтальное продвижение зоны реакции внутрь частицы. То есть ω возрастает, следовательно, скорость диффузионного переноса ионов внутрь зерна $r_з$ падает.

Пропускали раствор меди с концентрацией 0,0036 моль/л через 2 г катионита КУ-2-8 при постоянной скорости. Каждые 50 мл раствора, вышедшего через колонку с катионитом отбирали в различные колбы и определяли в них содержание ионов меди. Определили зависимость количества поглощенных ионов меди от объема пропущенного через катионит раствора. Результаты представлены графически на рис.1.

В начале процесса ионного обмена, когда ионит новый или после регенерации (прямолинейная область I, рис.1), зона химической реакции ионного обмена находится вблизи поверхности зерна ионита, т.е. $r_з > r_п$, лимитирующим является процесс диффузии ионов через пограничный слой жидкости (пленочная кинетика, B<<1). Это происходит потому, что пройдя пограничный слой и перейдя через границу раздела фаз в зерно смолы, ионам меди не нужно диффундировать далеко вглубь зерна смолы к ионообменным функциональным группам. Имеется много свободных функциональных групп около поверхности раздела фаз.

Со временем по мере фронтального продвижения зоны реакции вглубь зерна (область II) значение скорости диффузии внутри зерна становиться меньше скорости диффузии в пленке ($r_з > r_п$), лимитирующим становиться процесс диффузии внутри зерна ионита (гелевая кинетика, B>>1). По мере постепенного возрастания значения ω процесс поглощения ионов ионитом замедляется, что видно из графика (рис.1).

Рис. 1 - Динамика поглощения ионов меди катионитом по времени

Далее процесс поглощения ионов меди ионитом прекращается, несмотря на то, что обменная емкость ионита еще не исчерпана. То есть при данных условиях ионного обмена ионы поглощаемого вещества не могут проникнуть к свободным функциональным группам в центре ионита, а все доступные группы уже заняты. Наступает равновесие процесса диффузии ионов вглубь зерна с процессом вымывания этих ионов потоком раствора.

Далее нами проводилось исследование влияния скорости прохождения раствора через ионит на его емкостные характеристики.

К числу основных характеристик ионитов относится обменная емкость, которая показывает поглотительную способность ионитов и определяется числом эквивалентов ионов, поглощаемых единицей массы или объема ионита.

Для определения влияния скорости прохождения раствора через ионит на емкость ионита был проведен ряд экспериментов. Через колонку, заполненную катионитом, был пропущен раствор соли меди, а через анионит пропускали растворы бихромат-иона. При этом эксперимент проводился несколько раз с изменение скорости прохождения раствора при прочих разных условиях. На выходе из колонки отбирались пробы и определялось содержание ионов меди и бихромат-ионов в очищенной воде. Результаты представлены графически на рис. 2-3.

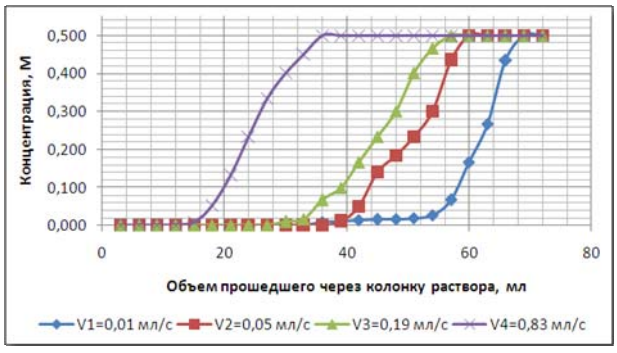


Рис. 2 - Динамика выхода ионов меди (II) из колонки с катионитом КУ-2-8

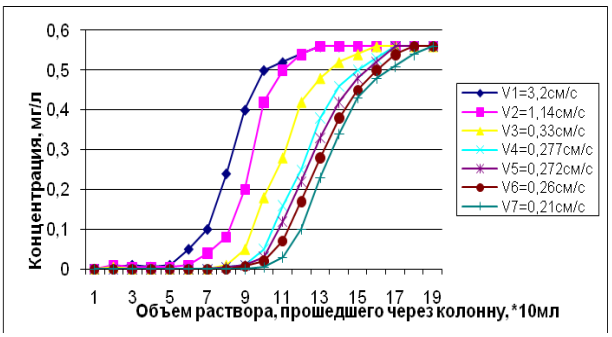


Рис. 3 - Динамика выхода бихромат-ионов из колонки с анионитом АВ-17-8

Изменение скорости в несколько раз оказывает влияние на вид и наклон s-образной кривой нарастания концентрации по мере заполнения колонки ионами. То есть скорость протекания раствора через ионообменную колонну влияет на обменную емкость катионита. Из экспериментов видно, что рабочая динамическая обменная емкость ($ДОЕ_{раб}$) катионита в зависимости от скорости течения воды меняется от 155 до 400 г-экв/м^3. А $ДОЕ_{раб}$ анионита в зависимости от скорости потока раствора в колонне меняется от 190 до 300 г-экв/м^3 анионита. По данным производителя динамическая обменная емкость (ДОЕ) ионообменной смолы КУ-2-8 - не менее 520 г-экв/м^3, а ДОЕ смолы АВ-17-8 - не менее 690 г-экв/м^3. Таким образом, при проектировании и расчетах ионообменных фильтров для водоподготовки необходимо учитывать, что на практике поглотительная способность ионитов не соответствует данным, указанным в паспорте, и тем меньше этого значения, чем больше скорость движения очищаемой воды через слой ионита.

Это происходит потому, что рабочие процессы ионного обмена протекают в неравновесных условиях. Эффективность использования ионита характеризуется рабочей обменной емкостью, значение которой зависит от технологического режима проведения процесса [8]. В паспортных данных указываются значения ДОЕ, определяемые при наиболее благоприятных динамических условиях ионного обмена (минимальная скорость течения жидкости, оптимальные значения температуры и pH). То есть указывается максимально возможная рабочая обменная емкость ионита. На практике условия процесса ионного обмена отличаются от оптимальных, поэтому значения $ДОЕ_{раб}$ меньше данных, указанных в документах ионита.

Далее мы проводили исследование влияния концентрации раствора на емкость ионита. Был проведен ряд экспериментов по определению количества поглощенных ионов анионитом АВ-17-8, при условии изменения концентрации фосфат-иона (1;1.5; 2; 3 и 3,6 ммоль/л) очищаемого раствора при прочих равных условиях. Результат представлен в виде графика (рис.4).

График соответствует изотерме адсорбции Ленгмюра, основными чертами которого являются резкий рост начального наклона, который снижается с ростом концентрации, т.к. уменьшается количество свободных центров адсорбции на поверхности сорбента. Эта изотерма свидетельствует о высоком сродстве сорбента с веществом при ограниченном числе функциональных групп. Сорбция носит мономолекулярный характер.

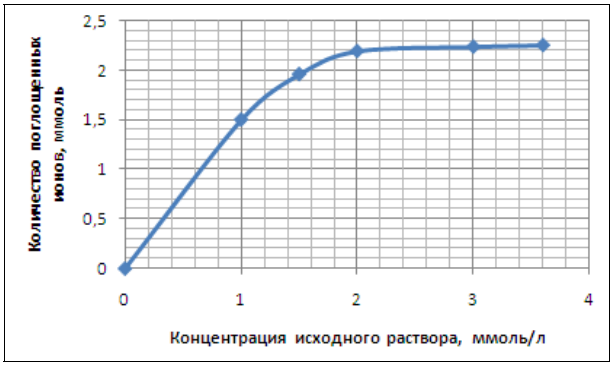


Рис. 4 – Зависимость количества поглощенных ионитом ионов от концентрации исходного раствора

Из графика видно, что при уменьшении содержания анионов в растворе количество поглощенных ионов падает. Это объясняется тем, что образование аквокомплексов (гидратация ионов) в значительной степени влияет на сорбируемость ионов на ионитах. Чем электроотрицательнее анион An^-, тем активнее он вступает в водородную связь с молекулами воды и образует тем более устойчивый анионный аквокомплекс. Повышение устойчивости аквокомплексов тем заметнее, чем больше разбавлен раствор. Этим явлением можно объяснить уменьшение степени сорбции ионов с разбавлением раствора (наличие так называемых пороговых концентраций ионов, ниже которой их сорбция на ионитах резко ухудшается) [4].

Проведенные исследования ионного обмена при различных внешних условиях показали, что при проектировании и эксплуатации ионообменных фильтров необходимо учитывать количественный состав очищаемой жидкости, а также скорость прохождения раствора через иониты. Так увеличение скорости прохождения раствора через ионит уменьшает время контакта ионита с раствором, поэтому рабочая обменная емкость ионита уменьшается. А также поглотительная способность ионита резко уменьшается при снижении содержания ионов в растворе ниже пороговой концентрации, обусловленной образованием устойчивых аквокомплексов ионов.

Литература

1. Ю.А. Тунакова, А.Р. Галимова, Ю.А. Шмакова. *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 19, 76-79 (2012);
2. Ю.А. Тунакова, А.Р. Галимова, Ю.А. Шмакова. *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 19, 83-86 (2012);
3. Ю.А. Кокотов. *Иониты и ионный обмен*. Химия, Ленинград, 1980. 152 с.;
4. А. Аширов. *Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов*. Химия, Ленинград, 1983. 295 с.;

5. А.И. Радионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочешников. *Техника защиты окружающей среды: Учебник для вузов*. Химия, Москва, 1989. 512с.;
6. О.С. Сергель. *Прикладная гидрогазодинамика: Учебник для авиационных вузов*. Машиностроение, Москва, 1981. 374 с.;
7. А.Г. Амелин, А.И. Малахов, И.Е. Зубова. *Общая химическая технология*. Химия, Москва, 1977. 400 с.;
8. А.В. Новиков. *Улучшение качества природных и очистка сточных вод: учебное пособие*. *Ч.1*. ТГТУ, Тверь, 2006. 112 с.

© Ю. А. Тунакова – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, juliaprof@mail.ru; **А. Р. Галимова** – асс. каф. общей химии и экологии КНИТУ им. А.Н. Туполева – КАИ; **А. А. Кулаков** – канд. биол. наук, доц. той же кафедры.