

Учреждение образования
ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ПЛАТОНОВ А.П., КОВЧУР С.Г.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ
В РАСТВОРАХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Витебск
УО «ВГТУ»
2005

УДК 544

ББК 24.5

П-37

Рецензенты:

И.В. Пищ, доктор техн. наук, профессор УО «Белорусский государственный технологический университет».

П.Л. Фалюшин, доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник ГНУ «Институт проблем использования природных ресурсов и экологии» НАН Беларуси.

Рекомендована Советом Учреждения образования «Витебский государственный технологический университет».

Платонов А.П., Ковчур С.Г.

П-37. Исследование ионообменных процессов в растворах полиэлектролитов. – Витебск: УО «ВГТУ», 2005. – 117 с.

ISBN 985-481-020-8

В монографии рассматриваются закономерности ионообменных процессов с участием полистиролсульфонатов и солей поливинилбензилтриметиламмония. На основе изучения конформации молекул водорастворимых полиэлектролитов и исследования взаимодействия в смешанных растворах: полиэлектролит – низкомолекулярные электролиты предложено использовать сильные поликатиониты и полианиониты в качестве флокулянтов при водоподготовке на теплоэлектроцентралях. Разработана технология утилизации отходов ТЭЦ.

Для ученых, преподавателей, руководителей предприятий.



УДК 544

ББК 24.5

© Платонов А.П.,

Ковчур С.Г., 2005

© УО «ВГТУ», 2005

ISBN 985-481-020-8

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|-----|
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| ГЛАВА 1. КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ..... | 6 |
| ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТИОННЫХ ОБМЕНОВ С УЧАСТИЕМ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТОВ..... | 33 |
| ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АНИОННЫХ ОБМЕНОВ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПОЛИВИНИЛБЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ..... | 40 |
| ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ: ИОНИТ — СМЕШАННЫЙ РАСТВОР НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА..... | 45 |
| ГЛАВА 5. СОРБЦИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ИОНИТАМИ..... | 49 |
| 5.1. Количественное описание сорбции полистиролсульфокислоты ионитами..... | 49 |
| 5.2. Зависимость сорбции воды от ее активности в области, близкой к насыщению..... | 57 |
| ГЛАВА 6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЭЦ..... | 61 |
| 6.1. Полиэлектролиты – поверхностно-активные вещества..... | 61 |
| 6.1.1. Коагулянты и флокулянты..... | 62 |
| 6.2. Применение поликатионита в качестве коагулянта жидкого шлама ТЭЦ..... | 75 |
| 6.3. Утилизация отходов ТЭЦ..... | 79 |
| 6.4. Получение строительных пигментов из отходов ТЭЦ..... | 89 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 97 |
| ЛИТЕРАТУРА..... | 99 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ..... | 104 |

ВВЕДЕНИЕ

Полиэлектролитами называют вещества, молекулы которых в растворе диссоциируют с образованием полимерного иона и большого количества противоионов. Полимерный характер одного из ионов, образующихся при диссоциации, ответственен за основные свойства их растворов, резко отличающиеся от свойств растворов низкомолекулярных электролитов, и позволяющих рассматривать полиэлектролиты как отдельную группу веществ.

Ионный обмен из растворов, содержащих растворимые в воде полиэлектролиты, исследован недостаточно. Его изучение имеет важное значение для разработки теории ионного обмена. Возрастающее применение полиэлектролитов как флокулянтов, стабилизаторов, структурообразователей, поверхностно-активных веществ делает необходимым изучение ионного обмена в их растворах как возможного метода их очистки или коррекции состава.

Исследование свойств растворов полиэлектролитов – химических аналогов ионитов дает новые возможности для исследования взаимодействия противоионов с функциональными группами. Проведение таких исследований позволит глубже понять природу межмолекулярных взаимодействий в растворах полиэлектролитов и выяснить физические причины отклонений от идеальности. Многие свойства полиэлектролитов не зависят от химических свойств функциональных групп полииона и противоионов и обусловлены неспецифическими электростатическими взаимодействиями в системе: большой линейный полиион – коллектив малых ионов, находящихся в полярном растворителе.

Теория и практика ионообменных процессов на иснитах подробно исследованы в многочисленных классических работах ученых всемирно известной школы академика В.С. Солдатова. В этих работах ионный об-

мен на набухающих ионитах рассматривается как процесс, обладающий собственными термодинамическими особенностями, при котором гетерогенная химическая реакция раствора электролита с сетчатым ионитом сопровождается межфазным переносом растворителя /4/.

В то же время, ионный обмен на твердых обменниках в присутствии водорастворимых поликатионитов или полианионитов исследован недостаточно. В литературе мало работ, посвященных изучению ионного обмена на ионитах из смешанных растворов: полиэлектролит - низкомолекулярный электролит. Результаты таких исследований могут найти применение для интерпретации ионообменных процессов с участием полиэлектролитов, а также для проведения расчетов в области термодинамики ионного обмена.

Полиэлектролиты обладают свойствами поверхностно-активных веществ и применяются в качестве флокулянтов. Эффективность полиэлектролита как флокулянта определяется, в первую очередь, формой его молекулы, которая зависит в основном от концентрации полиэлектролита и присутствия в растворе низкомолекулярных электролитов. В связи с этим исследование закономерностей взаимодействия между водорастворимым полиэлектролитом и низкомолекулярным электролитом имеет практическое значение.

ГЛАВА 1. КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Водорастворимые полиэлектролиты, исследованные в настоящей работе, - соли полистиролсульфокислоты (${}^+P^-$) и поливинилбензилтриметиламмония (${}^+P^+$) (P^{\pm} относится к полииону) – являются химическими аналогами двух наиболее распространенных типов ионитов: сульфостирольных смол типа КРС, КУ-2, Дауэкс-50 и сильноосновных анионитов типа АРА, АВ-17, Дауэкс-1. Межионные взаимодействия в растворах полиэлектролитов и аналогичного строения ионитах имеют много общего. В то же время исследование полиэлектролитов в некоторых случаях представляет значительно больше возможностей по сравнению с изучением свойств ионообменных смол. Для полиэлектролитов легко реализовать состояние сильного разбавления, когда межцепными взаимодействиями можно пренебречь.

В растворах полиэлектролитов, даже содержащих сильные кислотные или основные функциональные группы, число осмотически активных частиц намного меньше общего числа противоионов /12/. Это означает, что большая часть противоионов прочно связана с полиионом электростатическими силами, что свидетельствует о неполной диссоциации молекул сильных полиэлектролитов.

Особенностью растворов полиэлектролитов является то, что даже при стремлении их концентрации к 0, степень диссоциации не стремится в отличие от обычных электролитов к 1, а стремится к некоторой предельной величине $\alpha_0 < 1$. Это обусловлено тем, что при бесконечном разбавлении раствора заряженные группы, расположенные на макроионе, не удаляются друг от друга. Полиионы создают вокруг себя сильное электрическое поле, являющееся суперпозицией вклада полей фиксированных зарядов, в результате чего потенциальная энергия низкомолекулярного иона, находящегося вблизи цепи, оказывается в несколько раз больше кине-

тической энергии его теплового движения. Поэтому к растворам полиэлектролитов неприменимы теории растворов низкомолекулярных электролитов в обычном виде.

Весь объем раствора полиэлектролита можно разделить на четыре области (рис. 1.1) /3/.

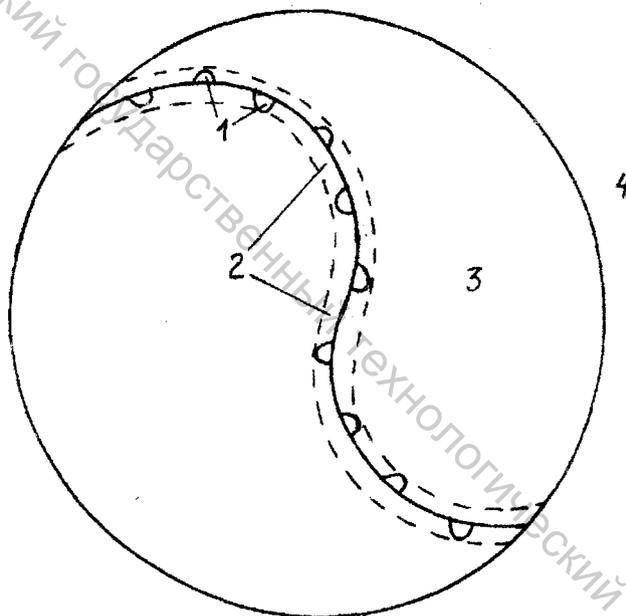


Рис. 1.1. Схема молекулы полиэлектролита (1—область, занимаемая противоионами; 2—цилиндрическая протяжённость вдоль цепи макроиона; 3—объём, занимаемый макроионом; 4—область вне макроиона).

Противоионы распределены по четырем областям. Противоионы в областях 1, 2, 3 делятся на две группы: полностью локализованные (Р-связывание) и противоионы, находящиеся вблизи макроиона и удерживаемые полем общего кулоновского потенциала, создаваемого полиионом (ψ -связывание). Можно предположить, что отношение между числом Р и

ψ -связей аналогично отношению между числом ионных пар и свободных ионов в растворах низкомолекулярных электролитов. В разбавленных растворах ($N < 0,1$ экв./л) число ψ -связей значительно превышает число R -связей. Равновесие между «свободными» и «связанными» противоионами определяет термодинамические свойства полиэлектролитов и оказывает влияние на конформацию их молекул. При увеличении суммарной весовой нормальности число ψ -связей резко уменьшается. В смешанном растворе полиэлектролита и низкомолекулярного электролита число ψ -связей также уменьшается /38/.

Конформация молекул водорастворимых полиэлектролитов в основном зависит от их концентрации, степени заряженности, присутствия низкомолекулярных электролитов. До сих пор считалось, что конформационные свойства молекул полиэлектролитов обусловлены кулоновским взаимодействием, действующим между одноименно заряженными звеньями цепи. Если такое взаимодействие превосходит вандерваальсово взаимодействие между звеньями цепи, молекула полиэлектролита принимает вытянутую форму. В работе /34/ сделана попытка построения модели молекулы полиэлектролита, учитывающей не только короткодействующие взаимодействия, но и дальнедействующие электростатические взаимодействия, а также взаимодействия, обусловленные наличием противоионов. В работах /9, 11, 13/ показано, что в разбавленном растворе полиэлектролита существует линейная зависимость размеров от степени полимеризации макромолекулы. Такие представления являются верными только в том случае, когда макромолекула находится в бесконечно разбавленном растворе.

При конечных концентрациях полимера в растворе расстояние между концами полиэлектролитной цепи R определяется как электростатическим отталкиванием между заряженными звеньями, так и осмотическим давлением противоионов, распределенных внутри эффективного объема

макромолекулы («связанных» противоионов) /34/. Сила осмотического давления противоионов зависит от доли противоионов, находящихся внутри клубка макромолекулы. Теоретическое расстояние R между концами цепи будет выше, если учитывать осмотическое давление. В реальных системах, при конечных концентрациях полимера, расстояние между концами полиэлектролитной цепи изменяется в пределах от $R_{\text{эл.-ст.}}$ до $R_{\text{осм.+эл.-ст.}}$.

Существует две точки зрения на характер связи между противоионом и полиионом: связь в ионной атмосфере и связь посредством образования ионных пар /3, 5/. Экспериментально два типа связи можно различить, изучая коллигативные свойства растворов полиэлектролита с различными противоионами.

Степень связывания ионов щелочных металлов в полистиролсульфонатах /12/ находится в соответствии с кулоновским взаимодействием гидратированных ионов с $-\text{SO}_3^-$ - группой: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, $r_{\text{Li}^+} = 4,65 \text{ \AA}$, $r_{\text{K}^+} = 2,55 \text{ \AA}$. Степень связывания противоионов полиионом с позиций теории образования ионных пар определяется размером заряженной группы полииона, радиусом гидратированного и дегидратированного противоиона, а также энергией гидратации противоиона. Теории, рассматривающие связывание противоионов только в ионной атмосфере полииона, плохо согласуются с опытными данными. Большинство исследователей считает, что наиболее приемлема концепция образования ионных пар.

Концепции ионной атмосферы и ионной пары взаимно дополняют друг друга. Ни одна из них не является универсальной для всей области концентраций. При больших концентрациях раствора на ионную пару оказывают влияние электрические ионные атмосферы других молекул, при разбавлении раствора это влияние уменьшается, в этом случае более приемлема концепция образования ионных пар. Физическая картина в

растворах полиэлектролитов гораздо более сложна, чем любая идеализированная модель. В каждой из перечисленных теорий ионного связывания используются различные модели молекул полиэлектролитов: сферические и цепные. Концепция связывания в ионной атмосфере подразумевает, что полиэлектролит имеет сферическую конфигурацию, т.е. полиион имеет форму клубка (гипотетической сферы), которая проницаема для растворителя и простого электролита, а фиксированные заряды полииона равномерно распределены по всей сфере, причем распределение противоионов описывается уравнением Пуассона-Больцмана. Авторы работы [9] полагают, что влияние электростатического потенциала полииона на противоион не подчиняется теории Дебая-Хюккеля и рассматривают поверхность сферы полииона как полупроницаемую мембрану, вдоль которой устанавливается потенциал Доннана:

$$\psi_d = \psi_{in} - \psi_{out}, \quad (1.1)$$

где ψ_{in} , ψ_{out} – потенциал внутри и вне сферы.

Однако, существование потенциала Доннана через гипотетическую полиионную мембрану не согласуется с представлением о полной локальной электронейтральности внутри и вне сферы полииона. Эта модель пригодна только для тех условий, когда потенциал Доннана мал.

Осава [3] предложил теорию для сферической модели молекулы полиэлектролита, которая не использует приближение Дебая-Хюккеля и потенциал Доннана. Эта теория предполагает, что полиэлектролитные растворы проявляют характерные особенности, связанные с электролитической диссоциацией и ассоциацией. Теории, использующие приближение Дебая-Хюккеля, неприменимы из-за высокого электрического потенциала макроиона. В этой работе на основании решения уравнения Пуассона-Больцмана для полиэлектролитов высказана идея об ионной фиксации

противоионов. Автор полагает, что потенциал макромолекулы обусловлен не только макроионом, но и «свободными» противоионами. Однако, и эта теория только качественно согласуется с экспериментом. В работе /3/ отмечается, что для описания свойств полистиролсульфонатов наиболее подходит стержнеобразная модель. Маринский и Редди полагают, что теоретические модели должны разрабатываться для предельно разбавленных растворов полиэлектролитов, поскольку при этом можно пренебречь межцепным взаимодействием между макромолекулами.

Уравнение Дебая-Хюккеля широко используется в теории неполимерных электролитов /15/. Оно приводит к хорошо известному эффекту дебаевской экранировки кулоновского потенциала /19/. В теории полиэлектролитов уравнение Дебая-Хюккеля используется, когда заряды на полиионе расположены не достаточно плотно. Для сильно заряженных полиэлектролитов это уравнение несправедливо вблизи полииона. Вместе с тем, при достаточном удалении от полииона уравнение Дебая-Хюккеля применимо. Однако, для нахождения потенциала вдали от сильно заряженного полииона необходимо знать граничные условия, где уравнение применимо. Поэтому, до тех пор, пока истинный вид граничных условий не найден, подход, основанный на использовании уравнения Дебая-Хюккеля, не конструктивен для нахождения потенциала даже вдали от полииона, так как дает его значение с точностью до неизвестного постоянного множителя. Надежный способ обойти эту трудность был предложен Мэннингом /19/. Идея теории Мэннинга состоит в том, чтобы использовать внутренне непротиворечивое уравнение Дебая-Хюккеля, а граничные условия получать исходя из представления о конденсации противоионов на полиионе. Представление о конденсации является наиболее плодотворной физической идеей во всей теории полиэлектролитов. Эта идея восходит к Онзагеру, который рассуждал следующим образом.

Рассмотрим отрицательно заряженный полиион в виде бесконечно тонкой прямолинейной нити с плотностью заряда e/b , где b – длина отрезка нити, на котором сосредоточен заряд e . Подвижные ионы считаем точечными зарядами. Пусть r – расстояние от нити до ближайшего противоиона. Для достаточно малых r электростатическая энергия этого противоиона определяется незранированным кулоновским потенциалом нити:

$$U(r) = 2 \cdot q \cdot \ln r. \quad (1.2)$$

Вклад в полный статинтеграл от конфигураций, в которых ближайший противоион находится на расстоянии от нити $r \leq r_0$, а все остальные мобильные ионы на расстояниях, больших r_0 , с точностью до конечного множителя можно записать в виде:

$$Z = \int_0^{r_0} e^{-u(r)} \cdot r \cdot dr = \int_0^{r_0} r^{1-2q} \cdot dr. \quad (1.3)$$

При $q \geq 1$ интеграл расходится на нижнем пределе. Из этого факта Онзагер, а вслед за ним и Мэннинг сделали вывод, что при линейной плотности заряда на полиионе, такой, что $q > 1$, противоионы должны «конденсироваться» на полиионе, уменьшая тем самым плотность его заряда до критической величины, отвечающей $q = 1$. Исходя из этих соображений Мэннинг предложил следующую процедуру для расчета потенциала вокруг полииона. Потенциал рассчитывается на основании уравнения Дебая-Хюккеля с граничным условием на поверхности полииона:

$$U'(a) = \frac{2 \cdot q^*}{a}, \quad (1.4)$$

$$q^* = q, \quad q < 1, \quad q^* = 1, \quad q \geq 1, \quad (1.5)$$

где a – цилиндрический радиус молекулы полиэлектролита.

Случай $q < 1$ сводится к традиционной теории Дебая-Хюккеля и отвечает случаю слабо заряженного полииона, а если $q > 1$ – случаю сильно заряженного полииона. Привлекательной стороной теории Мэннинга является ее физическая прозрачность и возможность получения простых явных выражений, так как используется линейное уравнение потенциала. Противоионы, окружающие полиион, распадаются на две фазы: одни «осаждаются» на поверхность полииона, другие образуют вокруг него диффузное облако.

В цепной модели молекулы полиэлектролита, предложенной Качальским и Лифсоном [1, 3, 6] полагается, что электростатическое взаимодействие, вносящее изменение в свободную энергию системы, одинаково между ионогенными группами в цепи полимера. Расчет электростатического взаимодействия между зарядами цепи рассматривается как функция расстояния между концами цепи. Это расстояние определяется при условии равновесия между электростатическим отталкиванием ионизированных групп и силами сжатия. В качестве отсчетного состояния выбран раствор с аналогичными частицами, но не имеющими зарядов. Такой выбор вместо бесконечного разбавления обусловлен тем, что электростатическое взаимодействие в макромолекуле не исчезает с разбавлением и раствор не становится «идеальным». Однако, эта теория мало пригодна для описания термодинамических свойств противоионов в присутствии низкомолекулярного электролита.

В настоящее время нет универсальной теории, удовлетворительно описывающей поведение полиэлектролитов. Зависимость характеристической вязкости полиэлектролитов от их молекулярной массы показывает, что молекулы полиэлектролита даже при максимальных степенях ионизации представляют собой не жесткие стержни, а сильно набухшие клубки. Термодинамическая теория конформационных свойств молекул полиэлек-

тролитов подтверждает, что электростатические силы отталкивания не способны превратить клубкообразную макромолекулу в стержнеобразную. Электростатическое отталкивание одноименно заряженных групп может привести к некоторому изменению конформационных свойств макромолекул, прежде всего, к увеличению их объема в растворе. Теории, характеризующие молекулу полиэлектролита как сферическую или как цепочкообразную структуру, не могут полностью описать свойства полиэлектролита, поскольку макромолекула всегда имеет промежуточную форму, являющуюся суперпозицией двух указанных форм. При увеличении концентрации возрастает вклад сферической формы, увеличивается симметрия поля, создаваемого полиионом, а при разбавлении растет вклад цепной формы.

Важную информацию о конформации макромолекул можно получить, изучая осмотические свойства и вязкость растворов полиэлектролитов в зависимости от концентрации, pH среды, молярной массы, температуры. Хотя осмометрия и вискозиметрия усредняют определяемые характеристики по ансамблю молекул. Основным свойством растворов полиэлектролитов, дающим богатую информацию о их строении и поддающемуся простому расчёту из различных экспериментальных данных, является осмотический коэффициент ϕ . Он определяется как отношение осмотического давления Π раствора полиэлектролита к гипотетическому осмотическому давлению идеального раствора такой же концентрации.

$$\Pi = \nu \cdot n \cdot \phi \cdot K \cdot T, \quad (1.6)$$

где ν – число осмотически активных частиц, на которое распадается структурная единица полиэлектролита, n – концентрация полиэлектролита (число молекул в единице объема). Основное преимущество метода прямой осмометрии заключается в том, что другие коллигативные свойства

растворов полиэлектролитов являются мерой суммы концентраций всех растворенных веществ, а осмотическое давление является мерой концентрации только тех растворенных веществ, которые не проникают через полупроницаемую мембрану [12].

Главным фактором, определяющим величину осмотического коэффициента, является плотность электрических зарядов вдоль цепи полимера, причем подобно коэффициенту активности противоионов, ϕ понижается с увеличением плотности заряда на полиионе. Большинство исследователей считают, что коллигативные свойства растворов полиэлектролитов не зависят от их молекулярной массы. Осмотические коэффициенты полиэлектролитов (рис. 1.2, 1.3) рассчитывались из величин осмотического давления (Приложения 1, 2).

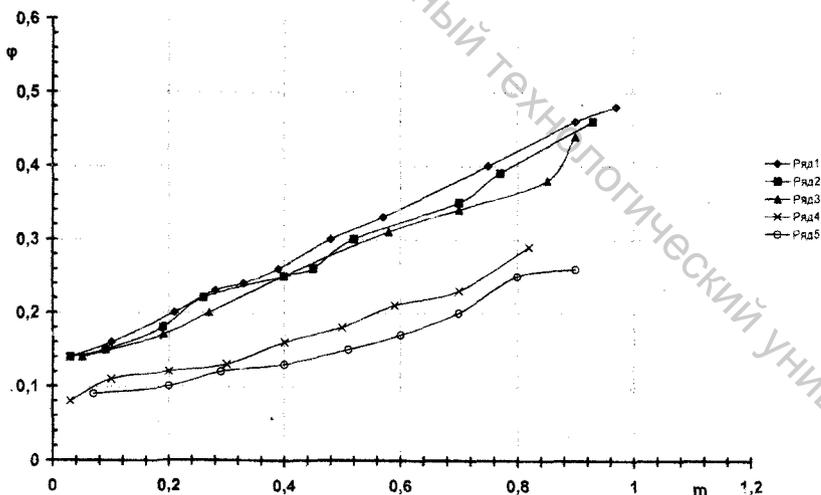


Рис. 1.2. Осмотические коэффициенты полистиролсульфонатов в зависимости от моляльности (1 – H^+ , 2 – Na^+ , 3 – K^+ , 4 – Mg^{2+} , 5 – Ca^{2+}).

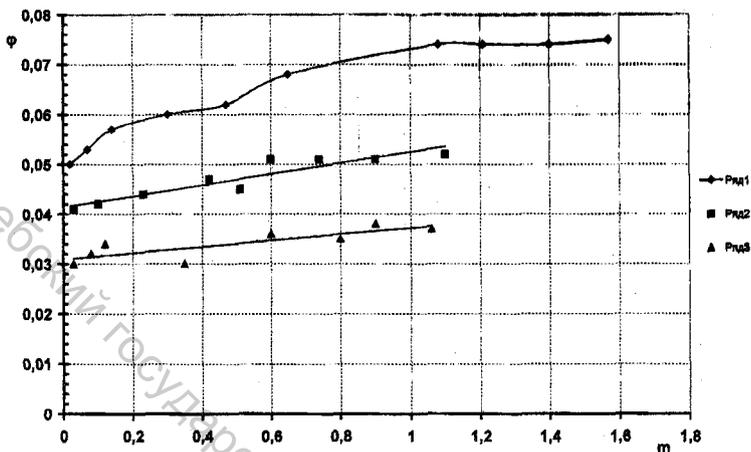


Рис. 1.3. Осмотические коэффициенты солей поливинилбензилтри-метиламмония в зависимости от моляльности (1 – Cl^- , 2 – NO_3^- , 3 – SO_4^{2-}).

Из приведенных на рис. 1.2 данных можно сделать следующие выводы:

1. Осмотические коэффициенты для всех ионных форм в области изученных концентраций меньше 1.

2. Минимальным значениям ϕ соответствует меньшая гидратируемость катиона, а, следовательно, его более сильное взаимодействие с сульфогруппой полианиона.

3. Осмотические коэффициенты полиэлектролита с двухвалентными противоионами примерно в два раза ниже, чем эти же величины для одновалентных противоионов.

4. Осмотические коэффициенты стремятся к одинаковым величинам для противоионов одинакового заряда.

5. Осмотические коэффициенты увеличиваются с ростом концентрации полиэлектролита.

6. Осмотическое поведение полистиролсульфонатов при бесконечном разбавлении целиком определяется электростатическими взаимодействиями.

Растворы солей IP^+ обладают существенно иными свойствами (рис. 1.3). Взаимодействие ионов с поликатионом носит в значительной степени специфический характер. Это взаимодействие сильнее, чем взаимодействие катионов такого же заряда с полианионом. Оно отлично от кулоновского взаимодействия точечных зарядов или шарообразных заряженных частиц. Возможной причиной этого является несферическая экранировка заряда атома азота функциональной группы поликатиона углеродными радикалами, вследствие чего анион, взаимодействующий с функциональной группой поликатиона, способен приближаться к электрическому центру функциональной группы на расстояние, меньшее формального радиуса фиксированной группы.

Коэффициент активности γ может быть рассчитан из зависимости осмотического коэффициента растворителя g (или осмотического коэффициента ϕ) от концентрации. Осмотический коэффициент растворителя g определяется двояко:

$$g = \frac{\Pi}{\Pi_i}, \quad (1.7)$$

$$\Pi = -g \cdot \frac{R \cdot T}{\bar{V}_w} \cdot \ln x_w, \quad (1.8)$$

где \bar{V}_w и x_w – парциальный мольный объем и мольная доля растворителя. Экспериментально определяется только величина Π . Π_i зависит от выбранного определения идеальной системы. В литературе по полиэлектролитам Π_i определяется как осмотическое давление раствора гипотетиче-

ского не диссоциирующего низкомолекулярного вещества, концентрация которого равна числу молей n_p мономерных звеньев полиэлектролита в литре раствора (на 1 кг растворителя)

$$\Pi_i = n_p \cdot R \cdot T \cdot (1 + P), \quad (1.9)$$

где P – степень полимеризации.

При этом получается, что g при бесконечном разбавлении раствора стремится к величине $g_0 < 1$.

С другой стороны, известно соотношение между коэффициентом активности растворителя и его осмотическим коэффициентом:

$$g - 1 = \frac{\ln \gamma_w}{\ln x_w}, \quad (1.10)$$

Из которого следует, что если при разбавлении g не стремится к 1, то γ_w также не должен стремиться к 1. При описании растворов полиэлектролитов желательно использовать тот же выбор отсчетного ($\gamma_w = 1$) и стандартного ($a_w = 1$) состояний растворителя, который используется в теории растворов обычных электролитов. В качестве такого состояния выбирается чистый растворитель.

Уравнение для расчета коэффициента активности γ можно получить комбинированием уравнения Гиббса-Дюгема для раствора полиэлектролита:

$$55,51 \cdot d \ln a_w + \nu \cdot \alpha_i \cdot d \ln a = 0 \quad (1.11)$$

и уравнения

$$\ln a_w = - \frac{\nu \cdot \alpha_i \cdot g \cdot m}{55,51} \quad (1.12)$$

где α_i – предельная степень диссоциации, m – моляльность.

Интегрируя по m от $m = 0$, где $g = 1$, $\phi = \phi_0 = \nu \alpha_i$, до m получаем:

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma_0} = g - 1 + \int_0^m \frac{g-1}{m} \cdot dm \quad (1.13)$$

или

$$\ln \frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{\phi - \phi_0}{\phi_0} + \int_0^m \frac{\phi - \phi_0}{\phi_0} \cdot \frac{dm}{m} \quad (1.14)$$

Часто для расчета коэффициентов активности полиэлектролитов из осмотических коэффициентов в литературе используется уравнение Робинсона и Стокса, справедливое для растворов электролитов. В этом уравнении второе слагаемое $\int_0^m \frac{\phi-1}{m} \cdot dm$ в случае раствора полиэлектролита становится несобственным расходящимся интегралом, поскольку при $m \rightarrow 0$, $\phi \rightarrow \phi_0 \ll 1$. Начиная с некоторых значений m , результаты расчетов γ полиэлектролитов по уравнению Робинсона и Стокса практически перестают зависеть от осмотических свойств раствора и само уравнение теряет физический смысл. Поэтому расчет коэффициентов активности полиэлектролитов проведен по уравнению (1.13) или эквивалентному уравнению (1.14). Величины γ в зависимости от концентрации полиэлектролита представлены на рис. 1.4, 1.5. Наиболее существенные закономерности в изменении величин γ от различных переменных имеют много общего с за-

кономерностями в зависимостях $\phi = \phi(m)$, что вполне естественно, т.к. γ и ϕ являются различными способами выражения неидеальности раствора.

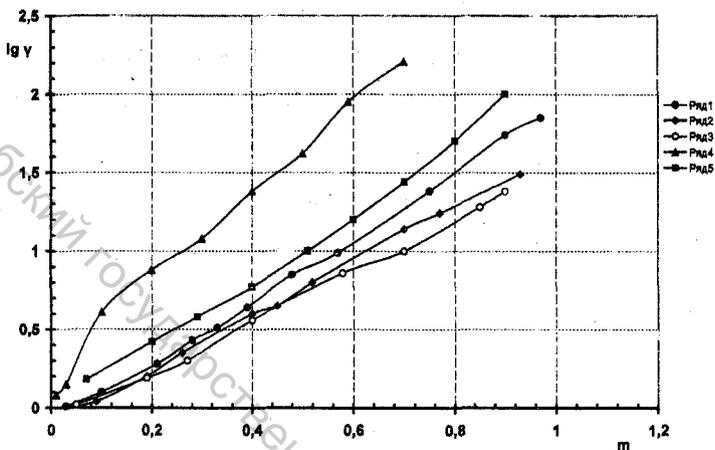


Рис. 1.4. Коэффициенты активности полистиролсульфонатов (1 – H^+ , 2 – Na^+ , 3 – K^+ , 4 – Mg^{2+} , 5 – Ca^{2+}).

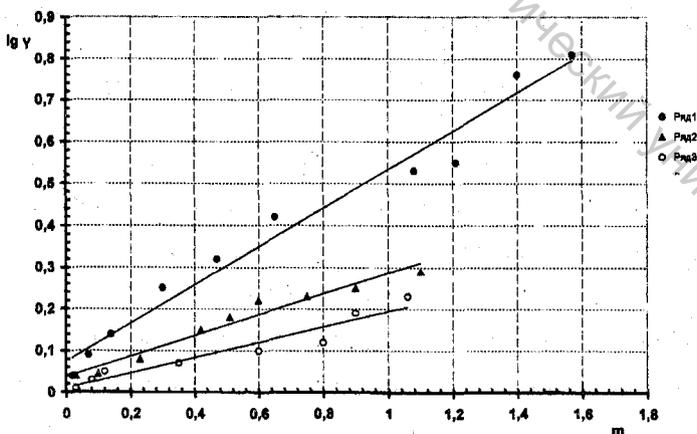


Рис. 1.5. Коэффициенты активности солей поливинилбензилтриметиламмония (1 – Cl^- , 2 – NO_3^- , 3 – SO_4^{2-}).

Физический смысл величин активности, осмотических коэффициентов и коэффициентов активности полиэлектролитов сложен и существенно отличается от смысла этих величин для низкомолекулярных веществ. Кроме самого факта полимерности растворенного вещества, сложность вызывается тем, что в результате неполной диссоциации полиэлектролита в растворе присутствуют три вида физически идентифицируемых фрагментов, образующихся при диссоциации: противоионы (например, заряженные положительно), заряженные мономерные звенья (-), недиссоциированные ионные пары (+/-), образованные противоионом и заряженным мономерным звеном макромолекулы. Химическая природа и относительное количество каждого вида частиц вносит свой вклад в общие величины активностей, коэффициентов активности и осмотических коэффициентов.

Для установления связи между осмотическим коэффициентом растворителя и его составляющими, общее осмотическое давление раствора представим в виде суммы гипотетических парциальных давлений частиц:

$$\Pi = \Pi_+ + \Pi_- + \Pi_{+/-} \quad (1.15)$$

Применяя к каждому из слагаемых уравнение

$$\Pi = g \cdot \nu \cdot \alpha_i \cdot m \cdot R \cdot T, \quad (1.16)$$

после преобразования получим:

$$g = g_+ \cdot \frac{\nu \cdot \alpha_i}{\left(\nu \cdot \alpha_i + \frac{1}{P}\right)} + g_- \cdot \frac{\nu \cdot \alpha_i}{\left(\nu \cdot \alpha_i + \frac{1}{P}\right)} + g_{+/-} \cdot \frac{(1 - \alpha_i)}{\left(\nu \cdot \alpha_i + \frac{1}{P}\right)} \quad (1.17)$$

Это уравнение применимо для любых степеней полимеризации P (включая $P=1$, т.е. мономеры) и любых степеней диссоциации, включая $\alpha_i=0$, т.е. недиссоциированные вещества.

При $P \gg 1$:

$$\phi = \nu \cdot \alpha_i \cdot g_+ + \nu \cdot \alpha_i \cdot g_- + (1 - \alpha_i) \cdot g_{+/-} \quad (1.18)$$

Основное влияние на рост ϕ с увеличением концентрации оказывает последний член уравнения (1.18), поскольку величина α_i мала.

Представив свободную энергию смеси частиц (+), (-), (+/-), как сумму свободных энергий каждого вида частиц:

$$G = G_+ + G_- + G_{+/-} \quad (1.19)$$

можно установить связь между ионными и общими активностями и коэффициентами активности:

$$G = G^\circ - RT \ln a \quad (1.20)$$

$$G_+ = G_+^\circ - \nu \cdot \alpha_i \cdot RT \ln a_+ \quad (1.21)$$

$$G_- = G_-^\circ - \nu \cdot \alpha_i \cdot RT \ln a_- \quad (1.22)$$

$$G_{+/-} = G_{+/-}^\circ - (1 - \alpha_i) \cdot RT \ln a_{+/-} \quad (1.23)$$

$$a = a_+^{\nu \cdot \alpha_i} \cdot a_-^{\nu \cdot \alpha_i} \cdot a_{+/-}^{1 - \alpha_i} \quad (1.24)$$

$$\gamma = \gamma_+^{\nu \cdot \alpha_i} \cdot \gamma_-^{\nu \cdot \alpha_i} \cdot \gamma_{+/-}^{1 - \alpha_i} \quad (1.25)$$

Как и в случае осмотических коэффициентов, рост γ с концентрацией раствора определяется величиной последнего сомножителя.

Отклонение полиэлектролитов от идеального поведения зависит в основном от начальной степени диссоциации и, если она не слишком велика, от свойств недиссоциированной части макромолекулы. В этом можно убедиться, если рассмотреть свойства изученных полиэлектролитов с использованием теории, базирующейся на представлении об исключенном объеме [12]. В этом случае отклонения от идеальности выражаются через вириальные коэффициенты.

$$\Pi = R \cdot T \cdot \left[\frac{C}{M} + \sum_{n \geq 2} (n-1) B_n C^n \right], \quad (1.26)$$

где C – весовая концентрация полиэлектролита.

Ограничиваясь областью концентраций, в которой достаточно применения только второго вириального коэффициента B_2 , можно установить связь между B и ϕ :

$$\phi = \frac{1}{P} + \frac{B_2 \cdot m \cdot M^2}{P^2}, \quad (1.27)$$

где P – степень полимеризации, M – мольная масса полимера, m – концентрация мономерных звеньев (моль/кг растворителя). Вторые вириальные коэффициенты для полимеров определяются геометрической формой их молекул в растворе. Для полимеров, молекулы которых имеют форму длинных стержней, вторые вириальные коэффициенты имеют величину порядка 10^{-6} л/г², для полимеров с гибкими макромолекулами $B_2 = 10^{-7}$ л/г², а для твердых шарообразных молекул $B_2 = 10^{-8}$ л/г². Сопоставление полученных нами величин осмотических коэффициентов с величинами ϕ , вычисленными из уравнения (1.27), показывает, что полистиролсульфонаты

ведут себя подобно стержнеобразным молекулам, в то время как соли поливинилбензилтриметиламмония по свойствам ближе к шарообразным молекулам или молекулам с гибкими цепями в хорошем растворителе. Такое поведение хорошо согласуется с обычным представлением о строении растворов полиэлектролитов.

Рассмотрим теперь зависимость коэффициентов активности полиэлектролитов от концентрации (рис. 1.4-1.5). Обращает на себя внимание очень большие и резко возрастающие величины γ для полистиролсульфонатов. Чтобы найти причины такого явления, обратимся к уравнению, связывающему вклады различных составляющих с общим коэффициентом активности полиэлектролита:

$$\gamma = \gamma_+^{v\alpha_i} \cdot \gamma_-^{v\alpha_i} \cdot \gamma_{+/-}^{(1-\alpha_i)} \quad (1.28)$$

Некоторые свойства γ непосредственно следуют из этого уравнения, если $\alpha_i \ll 1$. При этом условии величины γ должны определяться только последним сомножителем. При типичных экспериментальных величинах $v\alpha_i = 0,14$, для величин γ_+ , равных 0,1; 1; 10, $\gamma_+^{v\alpha_i}$ будет равен 0,72; 1; 1,38, т.е. этот множитель довольно близок к 1 и мало меняется даже при изменении $\gamma_+^{v\alpha_i}$ на 2 порядка. В случае же $v\alpha_i = 0,05$, типичного для солей ΓP^+ , величины $\gamma_-^{v\alpha_i}$ при таких же γ соответственно равны 0,89; 1; 1,12, т.е. незначительно изменяются с изменением γ . При отсутствии диссоциации ($\alpha=0$):

$$\gamma = \gamma_{+/-} \quad (1.29)$$

т.е. отклонение полиэлектролитов от идеального поведения зависит в основном от начальной степени диссоциации и, если она не слишком велика,

от свойств недиссоциированной части макромолекулы. Найденные величины γ фактически являются отношениями коэффициентов активности при концентрации m к их значениям при $m = 0$. Последние приняты равными 1. В этом состоянии степень диссоциации полиэлектролита равна α . Следовательно, при таком выборе отсчетного состояния γ почти целиком определяется величиной $\gamma_{+/-}$, независимо от величин γ_+ и γ_- (при $\alpha \ll 1$). Связь между вторым вириальным коэффициентом и коэффициентом активности выражается уравнением:

$$\frac{1}{M} \cdot \frac{\partial \ln \gamma}{\partial C} = \sum_{n \geq 2} n \cdot (n-1) \cdot B_n \cdot C^{n-1} \quad (1.30)$$

при $n = 2$

$$\ln \gamma = 2 \cdot M \cdot B_2 \cdot C = \frac{2 \cdot M^2 \cdot B_2 \cdot m}{P} \quad (1.31)$$

Большой исключенный объем в растворах полиэлектролитов сам по себе является важнейшей причиной отклонения их от идеальности даже в отсутствие каких-либо взаимодействий в растворе. Растворы макромолекул неидеальны уже потому, что размеры молекул растворенного вещества и растворителя резко различны. Степень отклонения от идеальности может уменьшаться при ассоциации макромолекул, приводящей к уменьшению исключенного объема. В случае рассматриваемых полиэлектролитов возможно взаимное отталкивание одноименно заряженных полиионов. Следствием этого должен быть резкий рост γ с увеличением концентрации, что вызвано увеличением относительной доли исключенного объема. В то же время, при высоких концентрациях полимера рост γ с концентрацией меньше предсказываемого по уравнению (1.31). Это характерно для

ассоциации макромолекул или переплетения их цепей, что выражается в уменьшении исключенного объема.

Как отмечалось выше, важную информацию о конформации макромолекул можно получить, изучая вязкость растворов полиэлектролитов /7, 8/. Для изучения вязкости использовались следующие полиэлектролиты: полистиролсульфокислота (НР) и хлорид поливинилбензилтриметиламмония (СІР). Полистиролсульфокислота получена сульфированием полистирола с мольной массой, равной 200000. Степень сульфирования составила практически 100 %. Очистка НР осуществлялась с помощью диализа через целлофановую полупроницаемую мембрану, а также пропусканием через катионит КРС в Н⁺-форме. Средняя мольная масса СІР составила 120000, степень аминирования – 0,95. Очистка полиэлектролита осуществлялась с помощью диализа. Для окончательной очистки поликатионит пропускали через колонку с анионитом в СІ-форме. Концентрирование растворов проводилось их упариванием при 50 °С. На рис. 1.6 приведена зависимость вязкости полиэлектролитов от концентрации /39/.

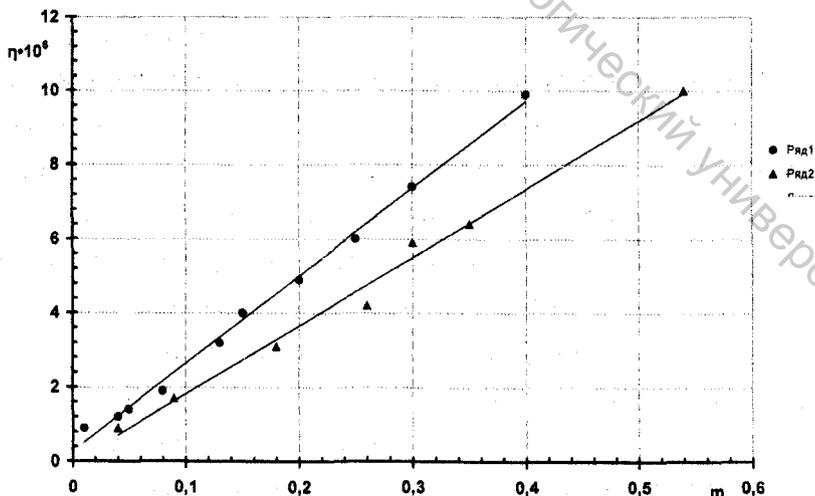


Рис. 1.6. Вязкость растворов при 25 °С, м²/с (1 – НР, 2 – СІР).

С увеличением концентрации полиэлектролитов удельная вязкость возрастает по прямолинейному закону, что связано с увеличением содержания макромолекул в единице объема, а также с возникновением надмолекулярных образований и ассоциатов. Существенное влияние на структурно-механические свойства полиэлектролитов оказывают рН среды и температура.

Вязкость водных растворов полиэлектролитов в зависимости от рН среды проходит через максимум. В слабокислой среде преобладают электростатические силы отталкивания, свернутая молекула стремится выпрямиться, вязкость возрастает. Максимум должен наблюдаться при полной нейтрализации полиэлектролита, однако, это не соответствует рН=7. Вязкость растворов с повышением температуры уменьшается, что связано с разрушением ассоциатов и надмолекулярных структур.

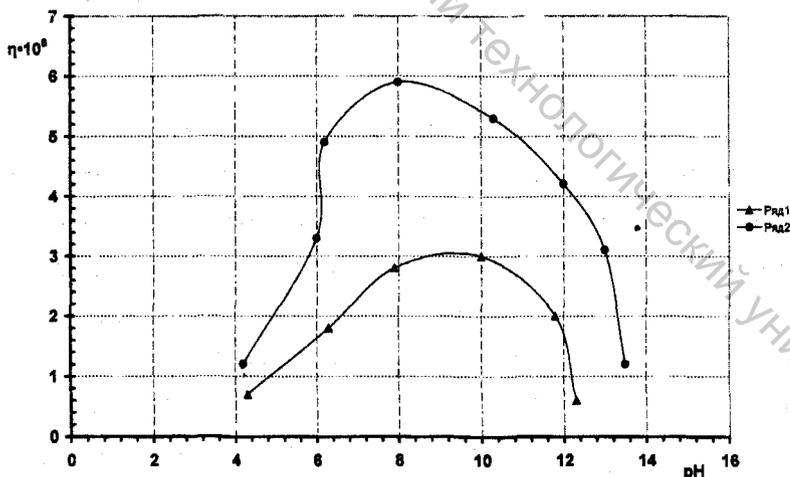


Рис. 1.7. Влияние рН среды на вязкость ($\text{м}^2/\text{с}$) водных растворов полиэлектролитов (1 – HP, 2 – CIP, концентрация – 0,5 %).

Характерной особенностью изученных полиэлектролитов является увеличение приведенной вязкости по мере разбавления раствора (рис. 1.8).

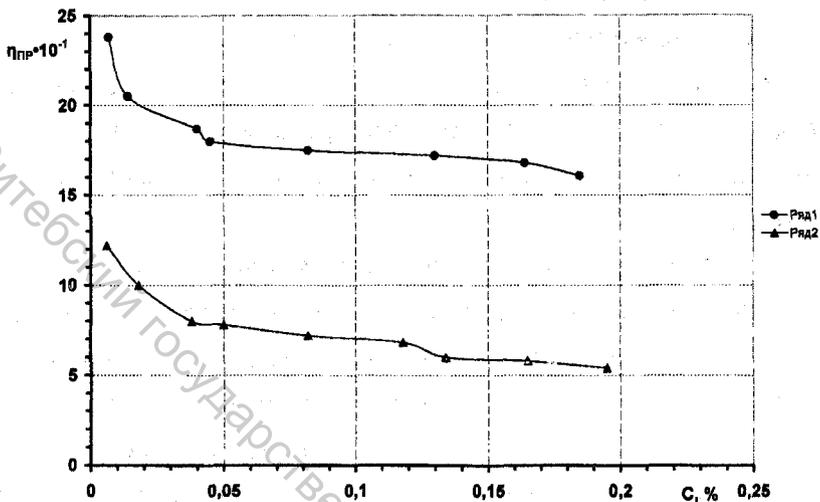


Рис. 1.8. Зависимость приведённой вязкости растворов полиэлектролитов от концентрации (1 – НР, 2 – СІР).

Резкий рост приведённой вязкости с уменьшением концентрации можно объяснить преобладающим действием электростатических сил отталкивания, в результате макромолекулы приобретают линейную форму, а при увеличении концентрации молекулы полиэлектролитов имеют форму спутанного клубка, и приведённая вязкость уменьшается [42].

Дополнительную информацию о взаимодействии в растворах полиэлектролитов даёт зависимость активности растворителя (воды) от её мольной доли. На рис. 1.9 представлены диаграммы $a_w = f(1 - x_w)$. Активность воды рассчитывалась по уравнению:

$$\lg a_w = -0,00782 \cdot \phi \cdot m. \quad (1.32)$$

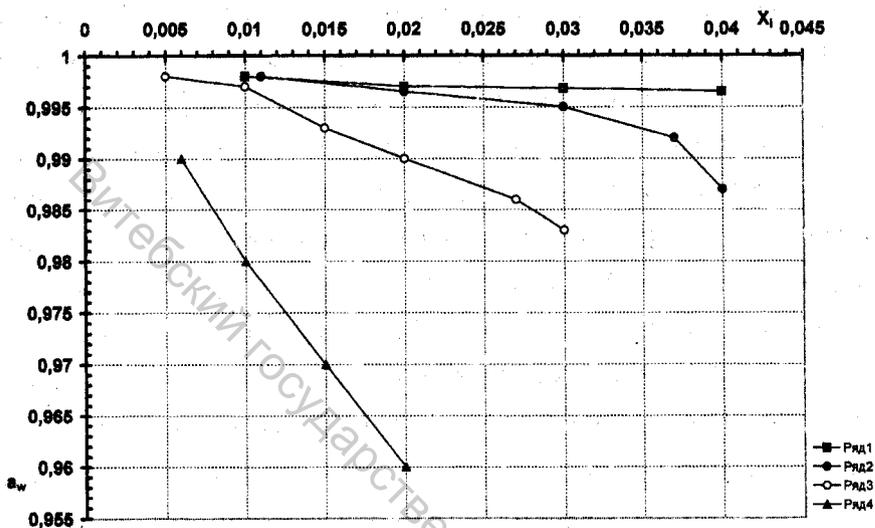


Рис. 1.9. Активность растворителя в системе полиэлектролит–вода ($1 - B_2 = 10^{-7}$ л/г², 2 – ClP, 3 – HP, 4 – HCl).

Из рисунка видно, что в области малых концентраций полиэлектролитов наблюдаются сильные положительные отклонения от идеальности. Такое поведение совершенно не характерно для растворов электролитов. Положительные отклонения тем больше, чем меньше степень диссоциации полиэлектролитов и чем меньше энергия гидратации противоионов. Положительные отклонения от идеальности вызываются эффектом исключенного объема, выражающимся в том, что эффективный объем пространства, доступный для движения молекул воды, меньше геометрического объема. На рис. 1.9 показаны кривые $a_w = f(1 - x_w) = f(x_i)$ для типичных электролитов и полимера с $B = 10^{-7}$ л/г². Видно, что поведение полиэлектролита промежуточно. При низких концентрациях полиэлектролит влияет на активность воды также, как неионизированный полимер.

С увеличением концентрации уменьшается исключенный объем за счет переплетения цепей полимера. С другой стороны, возрастает доля молекул воды, гидратирующих полиэлектролит. Поэтому поведение полиэлектролита начинает приближаться к поведению обычных электролитов.

Представляет интерес сравнить активность растворителя в растворах полиэлектролитов с аналогичной величиной для слабо сшитых полиэлектролитов, содержащих 1 % ДВБ. Для этого необходимо выбрать одинаковое состояние сравнения для слабо сшитых ионитов и полиэлектролитов. В качестве такого состояния можно выбрать бесконечно разбавленные растворы полиэлектролитов, в которых принимаем: $\gamma = \gamma_0 = 1$. При выборе общего отсчетного состояния для слабо сетчатых ионитов и полиэлектролитов расчет a_w для ионитов должен проводиться по формуле:

$$\lg a_w = -0,00782 \cdot \phi \cdot m + \frac{0,00782 \cdot \Pi}{R \cdot T}, \quad (1.33)$$

где Π – осмотическое давление раствора полиэлектролита в такой же ионной форме, как и ионит с 1 % ДВБ при $m = m_0$, т.е. в этом случае $a_w \neq 1$ при $m = m_0$. Такая корректировка величины a_w позволяет сравнивать активность растворителя в ионитах и в полиэлектролитах.

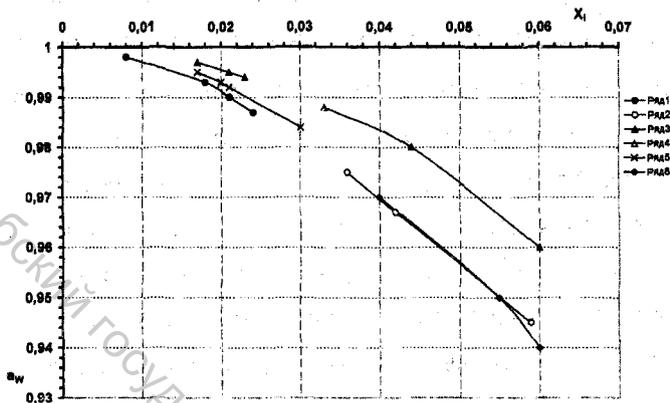


Рис. 1.10. Активность растворителя в системах: полиэлектролит-вода (1,3,5), ионит КРС×1-вода (2,4,6), (1,2 – Н⁺-форма; 3,4 – К⁺-форма; 5,6 – Са²⁺-форма).

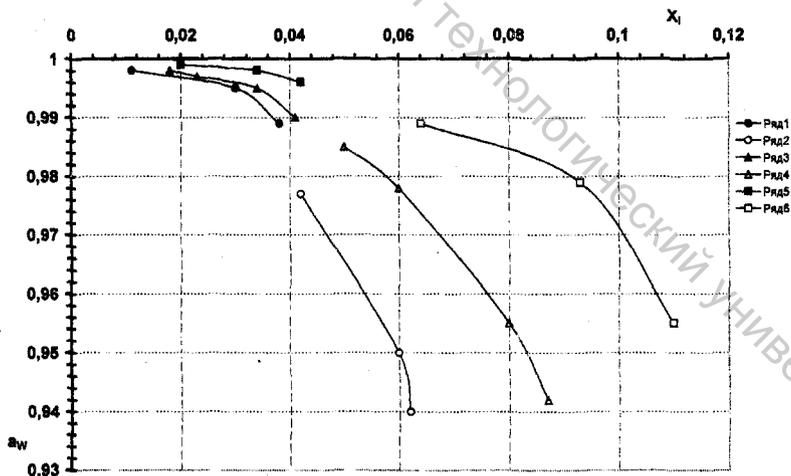


Рис. 1.11. Активность растворителя в системах: полиэлектролит-вода (1,3,5), ионит АРА×1-вода (2,4,6), (1,2 – ОН⁻-форма; 3,4 – Cl⁻-форма; 5,6 – Br⁻-форма).

Результаты расчета приведены на рис. 1.10-1.11, откуда видно, что величины a_w для слабо сшитых ионитов и полиэлектролитов лежат на одной кривой для каждой ионной формы, что подтверждает гипотезу Грегора: активность растворителя не зависит от сетчатости равновобухших ионитов одинаковой природы (при небольшом содержании дивинилбензола).

Таким образом, для построения модели молекулы полиэлектролита необходимо учесть не только короткодействующие взаимодействия, но и дальнедействующие электростатические взаимодействия, а также взаимодействия, обусловленные наличием противоионов, что является сложной, но решаемой задачей. Структура молекул полиэлектролитов зависит также от присутствия низкомолекулярных электролитов. В связи с этим представляет интерес изучить закономерности ионообменных процессов с участием полиэлектролитов и низкомолекулярных электролитов.

ГЛАВА 2. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТИОННЫХ ОБМЕНОВ С УЧАСТИЕМ ПОЛИСТИРОЛСУЛЬФОНАТОВ

Изучались обмены типа:



R – символ сетчатого, P – растворимого полиэлектролита.

В качестве объектов исследования выбраны: сульфостирольные иониты КРСх4п, КРСх8п и полистиролсульфоукислота НР. Закономерности катионных обменов изучены на примере ионообменных процессов: $Ca^{2+} - H^+$, $Ca^{2+} - Na^+$, $Ca^{2+} - K^+$ из растворов НР и НСl при 25 °С. Соли щелочных металлов получены обработкой кислоты гидроксидами соответствующих металлов до рН = 7, а соль кальция – обработкой НР карбонатом кальция до рН = 6. Ионы водорода анализировались алкалиметрически, ионы кальция – с помощью комплексонометрического титрования с индикатором эриохром черныи. Ионный обмен изучался в статических условиях при 25 °С. Серию навесок ионита в H^+ , Na^+ , K^+ - формах помещали в колбы на 50 мл и заливали исследуемыми растворами с постоянной ионной силой, но различной концентрацией замещающих ионов. После достижения равновесия из раствора для анализа отбирались аликвотные части. Учитывая эквивалентность обмена, концентрации ионов в твердой фазе рассчитывали по результатам анализа внешнего раствора, в котором при известной емкости и навеске ионита достаточно определить концентрацию только одного из взаимодействующих ионов.

Сорбция полиэлектролитов ионитами не учитывалась, поскольку принято считать, что полиэлектролиты практически не поглощаются ионитами. В особенности это полагается справедливым для сорбции полиэлек-

тролитов, полиион которых заряжен одноименно с матрицей ионита (глава 5).

На основании экспериментальных данных рассчитывался коэффициент избирательности k_X :

$$k_X = \frac{\bar{X}_1^{1/z_1} \cdot X_2^{1/z_2}}{\bar{X}_2^{1/z_2} \cdot X_1^{1/z_1}}, \quad (2.1)$$

где X_i и \bar{X}_i - относительная эквивалентная доля иона в растворе и в фазе ионита.

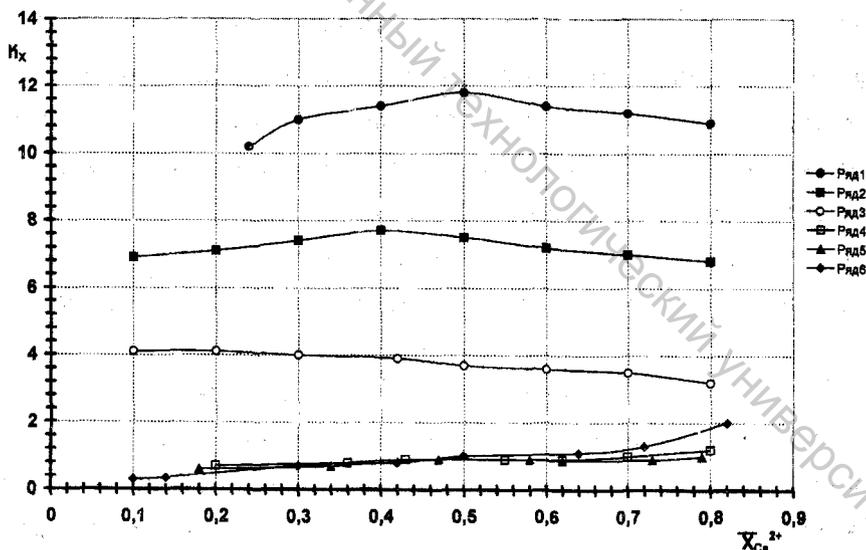


Рис. 2.1. Зависимость $k_X = f(\bar{X}_{Ca^{2+}})$, $CaCl_2-HCl$ (1-3); CaP_2-NP (4-6)

при различных постоянных общих нормальностях N : 1,4- $N = 0,025$; 2,5- $N = 0,05$; 3,6- $N = 0,1$; ионит КРС×4.

Из рис. 2.1 следует, что имеется существенное различие в зависимостях $k_x = f(\bar{X}_{Ca})$ при обмене из растворов низкомолекулярных электролитов и полиэлектролитов. В первом случае избирательность уменьшается с ростом суммарной концентрации электролитов в водной фазе, так как фаза ионита насыщается, а во втором – практически от нее не зависит. Отсутствие в случае полиэлектролита ясно выраженной зависимости избирательности от концентрации означает, что его разбавление не вызывает пропорционального изменения активности способных к обмену катионов. Коэффициент избирательности не характеризует энергию связи иона с ионитом. Между концентрационной константой \tilde{K}_m и коэффициентом избирательности k_x существует следующее уравнение связи [4]:

$$\tilde{K}_m = k_x \cdot \left(\frac{Z_1 \cdot \bar{C}_1 + Z_2 \cdot \bar{C}_2}{Z_1 \cdot C_1 + Z_2 \cdot C_2} \right)^{1/2_1 - 1/2_2}, \quad (2.2)$$

где Z и C – заряд и мольная концентрация обменивающихся ионов.

Наиболее просто k_x и \tilde{K}_m связаны тогда, когда избирательность изучается из растворов с постоянной суммарной весовой нормальностью. При обмене двухвалентного иона на одновалентный:

$$k_x = \tilde{K}_m \cdot \frac{\bar{N}^{1/2}}{N^{1/2}}, \quad (2.3)$$

где N и \bar{N} – суммарная нормальность в растворе и в фазе ионита.

На основании полученных данных рассчитывалась кажущаяся константа обмена ионов между полиэлектролитом и низкомолекулярным электролитом \tilde{K}_S^p :

$$\tilde{K}_S^P = \frac{\tilde{K}_P^r}{\tilde{K}_S^r} = \frac{\gamma_{HP(NaP, KP)}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}}, \quad (2.4)$$

где \tilde{K}_P^r - кажущаяся константа обмена между ионитом и раствором полиэлектролита; \tilde{K}_S^r - кажущаяся константа обмена между ионитом и раствором низкомолекулярного электролита; γ - коэффициент активности полистиролсульфонатов (Приложение 3).

На рис. 2.2 представлены зависимости $\tilde{K}_S^P = \frac{\gamma_{HP}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}} = \frac{\gamma_{NaP}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}} = \frac{\gamma_{KP}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}}$ от со-

отношения содержания противоионов при различных постоянных суммарных весовых нормальностях.

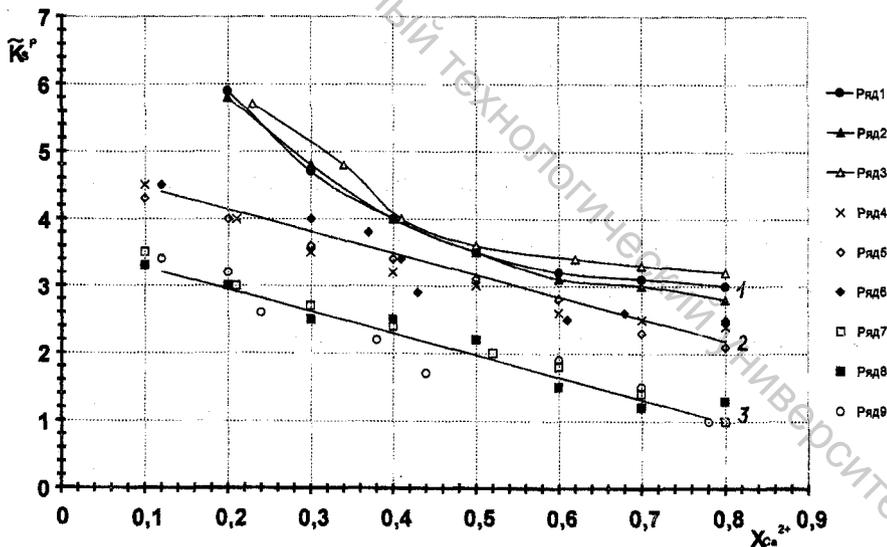


Рис. 2.2. Зависимость $\tilde{K}_S^P = f(X_{Ca^{2+}})$, (ряд 1,2,3) обмен $Ca^{2+}-H^+$; (ряд 4,5,6) обмен $Ca^{2+}-Na^+$; (ряд 7,8,9) обмен $Ca^{2+}-K^+$; 1-N = 0,025; 2-N = 0,05; 3-N = 0,1.

Зависимость $\tilde{K}_S^P = f(x_{Ca^{2+}})$ почти одинакова для обмена различных одновалентных катионов. Величина \tilde{K}_S^P растет с разбавлением раствора. Обмены $HP \rightleftharpoons CaP_2$, $NaP \rightleftharpoons CaP_2$, $KP \rightleftharpoons CaP_2$ проходят с увеличением энтропии, поскольку возрастает вклад глобулярной формы молекулы полиэлектролита. Поэтому первые порции двухвалентного катиона оказывают значительно большее влияние на структуру полимерной цепи, чем последующие.

Используя величину \tilde{K}_S^P , можно рассчитать коэффициенты активности полистиролсульфонатов в смешанных формах с помощью уравнения Гиббса-Дюгема:

$$\ln \gamma_{Ca^{2+}} = - \int_0^1 \frac{x_{i^*}}{x_{Ca^{2+}} + \frac{1}{2} x_{i^*}} d \ln \frac{\gamma_{i^*}}{\gamma_{Ca^{2+}}^{1/2}} \quad (2.5)$$

$$\ln \gamma_{i^*} = \int_0^1 \frac{2x_{Ca^{2+}}}{2 \cdot x_{Ca^{2+}} + x_{i^*}} d \ln \frac{\gamma_{i^*}}{\gamma_{Ca^{2+}}^{1/2}}, \quad (2.6)$$

где $i^* = H^+, Na^+, K^+$.

На рис. 2.3 приведены зависимости $\gamma_i = f(x_i)$.

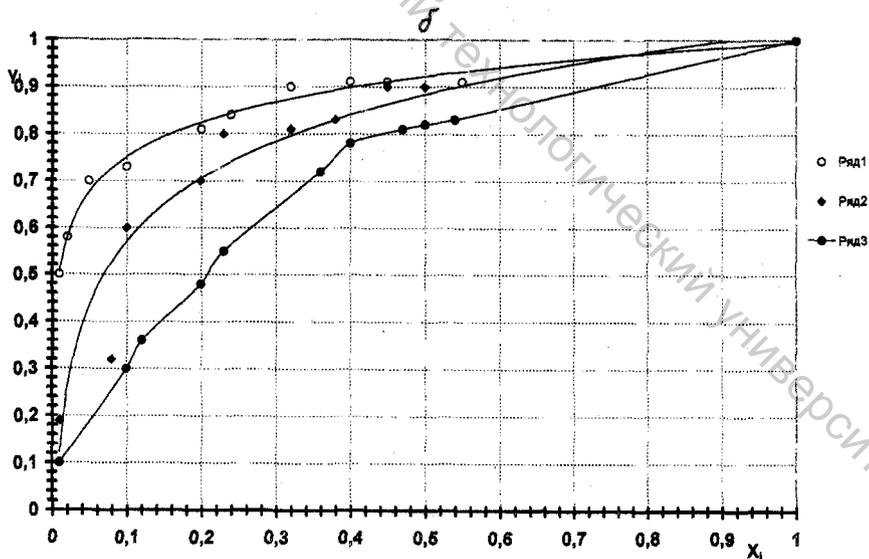
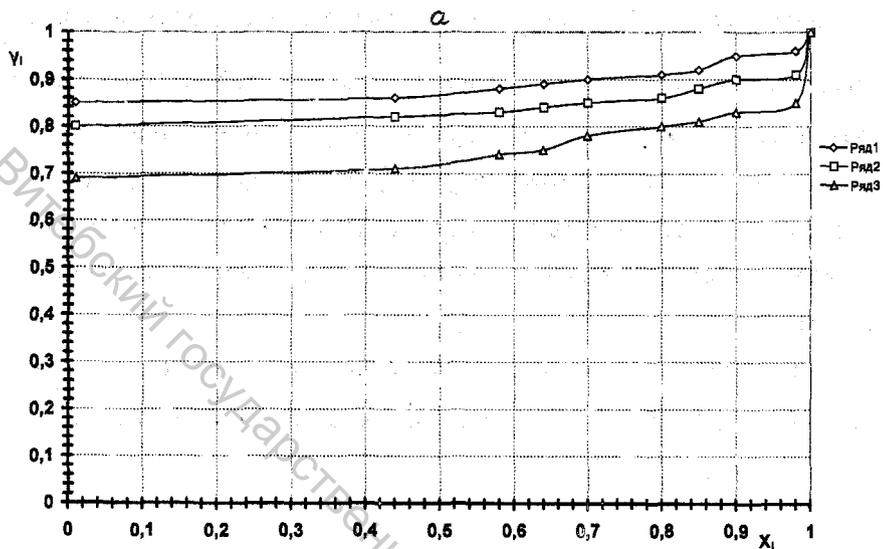


Рис. 2.3. а – зависимость $\gamma_i = f(X_i)$, где $i = H^+, Na^+, K^+$;

б – зависимость $\gamma_{Ca^{2+}} = f(X_{Ca^{2+}})$; 1 – $N = 0,25$; 2 – $N = 0,05$;

3 – $N = 0,1$.

Из рисунка следует: $\gamma_{N=0,025} > \gamma_{N=0,05} > \gamma_{N=0,1}$.

Величина $\gamma_{Ca^{2+}}$ возрастает значительно быстрее, чем γ_{H^+} . С увеличением $x_{Ca^{2+}}$ усиливается межцепное взаимодействие в растворе, и двухзарядный противоион подвергается воздействию электрического поля, создаваемого несколькими полианионами, т.е. происходит глобулизация молекул полиэлектролита ионом Ca^{2+} . Различный ход кривых (рис. 2.3) приводит к тому, что величина \tilde{K}_S^P , численно равная отношению коэффициентов активности полистиролсульфонатов, сильно зависит от степени замещения в системах $HP - CaP_2$, $NaP - CaP_2$, $KP - CaP_2$. \tilde{K}_S^P быстро уменьшается с увеличением $x_{Ca^{2+}}$ (рис. 2.2).

Сильное сродство HP к двухвалентным ионам позволяет использовать полистиролсульфоокислоту в качестве элюента для вытеснения из ионитов сильно сорбирующихся ионов. В обычных аналитических работах в качестве элюентов для катионитов применяются растворы соляной кислоты. На рис. 2.4 приведены интегральные кривые элюирования иона Ca^{2+} 0,5 н. растворами HCl и HP, колонка 1x9, 1; $v = 0,3$ мл/мин, ионит KPCx4.

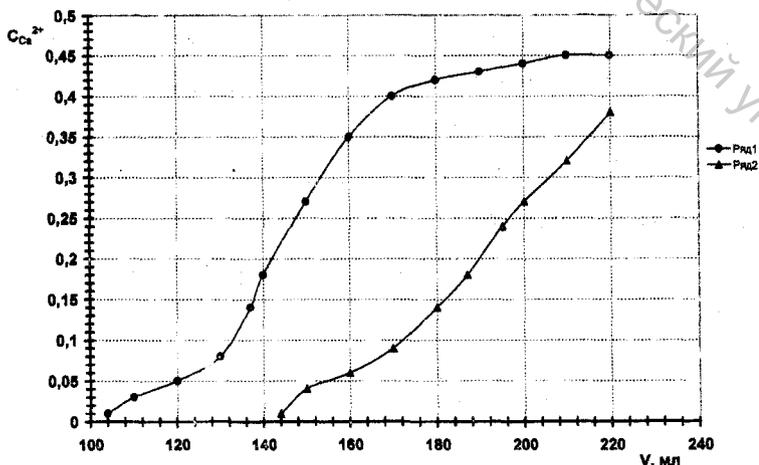


Рис. 2.4. Элюирование иона Ca^{2+} (1 – HP, 2 – HCl).

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АНИОННЫХ ОБМЕНОВ ИЗ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ПОЛИВИНИЛБЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ

В качестве водорастворимого полиэлектролита использовался хлорид поливинилбензилтриметиламмония (СІР). Концентрирование растворов СІР проводилось их упариванием при 50 °С. В качестве анионита применялись сильноосновные аниониты АРА-8п, АРА-12п. Обменная емкость (Г) анионита определялась путем вытеснения из навески ионита СІ - иона 1 М раствором КNO₃. Ионы СІ анализировались меркуриметрически. Величина Г для АРА-8п и АРА-12п в СІ - форме составила 3,5 мг-экв./г и 3,4 мг-экв./г, а набухание: 0,85±0,05 г воды / г смолы и 0,65±0,05 г воды / г смолы соответственно.

Изучен обмен ионов $NO_3^- - Cl^-$, $SO_4^{2-} - Cl^-$, $PO_4^{3-} - Cl^-$ из растворов СІР, а также из растворов низкомолекулярных электролитов при 25 °С. Обмены изучались при различной постоянной общей концентрации поликатиона и при изменяющемся соотношении обменивающихся анионов. Учитывая, что полиион полиэлектролита заряжен одноименно с матрицей ионита, можно считать, что полиэлектролит практически не поглощается ионитом [13, 14]. Вся разница в избирательности обмена из растворов полиэлектролитов и электролитов вызвана свойствами фазы раствора, которые определяются коэффициентами активности обменивающихся ионов. При одинаковых составах ионита, кажущаяся константа гомогенного обмена анионов между полиэлектролитом и низкомолекулярным электролитом \tilde{K}_S^P (глава 2):

$$\tilde{K}_S^P = \frac{\tilde{K}_S^r}{\tilde{K}_P^r} = \frac{\gamma_{2P}^{1/z_2}}{\gamma_{1P}^{1/z_1}}, \quad (3.1)$$

где \tilde{K}'_S - кажущаяся константа обмена между ионитом и раствором низкомолекулярного электролита, \tilde{K}^P_S - кажущаяся константа обмена между ионитом и раствором полиэлектролита, γ_{IP} - коэффициенты активности противоионов в растворе полиэлектролита. Сравнительное исследование избирательности обмена в растворах низкомолекулярных электролитов, с известными коэффициентами активности, и полиэлектролитов дает возможность рассчитать соотношение коэффициентов активности противоионов в растворах полиэлектролитов (Приложение 4). На рис. 3.1-3.3 представлены зависимости $\tilde{K}^P_S = f(x_i)$ для обменов $NO_3^- - Cl^-$, $SO_4^{2-} - Cl^-$, $PO_4^{3-} - Cl^-$. Наблюдается значительная селективность поглощения иона NO_3^- полиэлектролитом. Причина заключается в образовании более прочных ионных пар поликатиона с ионом NO_3^- , чем с анионом Cl^- . Это вызвано более сильным электростатическим взаимодействием иона NO_3^- с несферической бензилтриметиламмониевой группой и меньшей гидратируемостью иона NO_3^- .

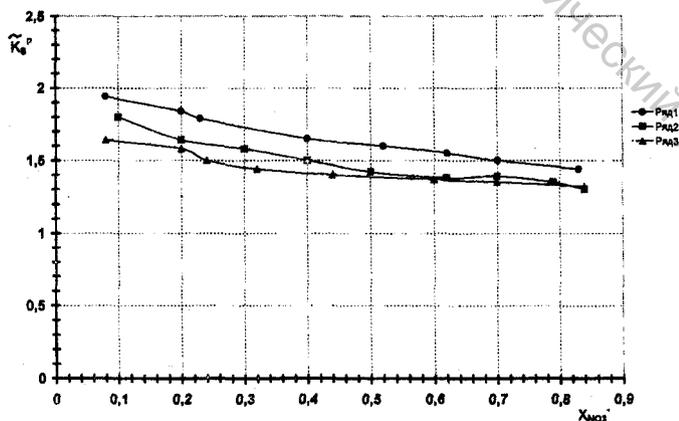


Рис. 3.1. Зависимость $\tilde{K}_S^P = f(X_{NO_3})$ для обмена $P^+NO_3^- - P^+Cl^-$;

1-N = 0,025; 2-N = 0,05; 3-N = 0,1.

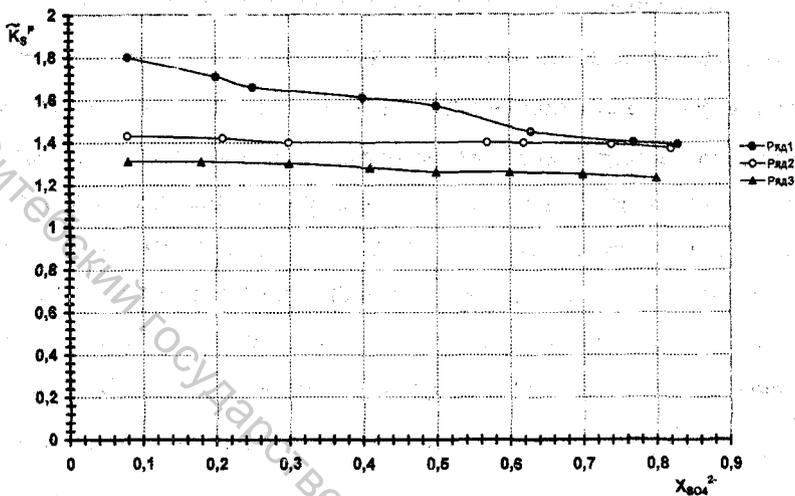


Рис. 3.2. Зависимость $\tilde{K}_S^P = f(X_{SO_4^{2-}})$ для обмена $P_2^+ SO_4^{2-} - P^+ Cl^-$;

1-N = 0,025; 2-N = 0,05; 3-N = 0,1.

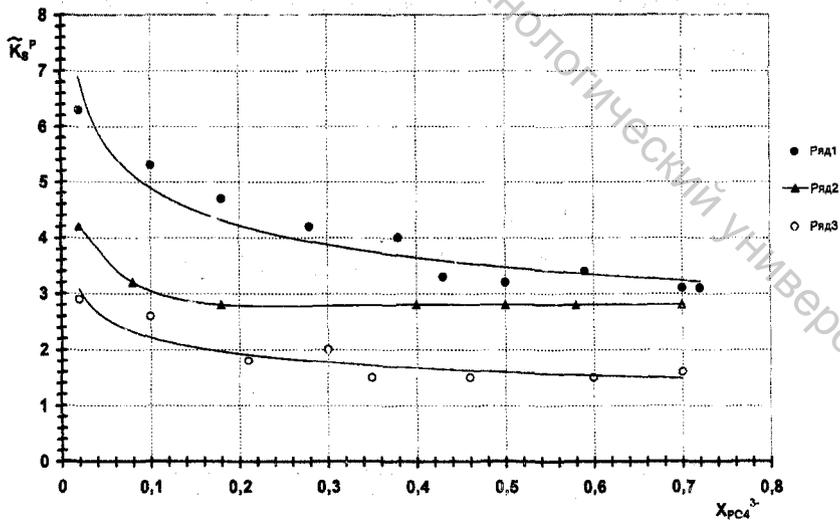


Рис. 3.3. Зависимость $\tilde{K}_S^P = f(X_{PCl_3})$ для обмена $P_3^+ PO_4^{3-} - P^+ Cl^-$;

1-N = 0,025; 2-N = 0,05; 3-N = 0,1.

Избирательность анионных обменов уменьшается в ряду: $PO_4^{3-} > NO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$. Такой ряд избирательности в определенной степени совпадает с порядком изменения свободной энергии гидратации анионов. Энергия гидратации иона SO_4^{2-} : 1041,82 кДж/моль, иона Cl^- : 330,54 кДж/моль, иона NO_3^- : 288,70 кДж/моль. Но различие в энергии гидратации должно в одинаковой степени сказаться на обмене из растворов низкомолекулярных электролитов и полиэлектролитов. Необходимо также учесть значительный вклад в общую свободную энергию взаимодействия анионов с поликатионом побочных факторов: а) поляризационное взаимодействие (поляризуемость NO_3^- и Cl^- соответственно равны $4,37 \text{ \AA}^3$ и $3,59 \text{ \AA}^3$); б) эффект изменения величины поверхности контакта вода - гидрофобная частица при обмене $NO_3^- - Cl^-$.

Кажущаяся константа равновесия \tilde{K}_s^p обмена $NO_3^- - Cl^-$ сильно отличается от 1 и возрастает с уменьшением концентрации полиэлектролита, что свидетельствует о наличии существенного межцепного взаимодействия в растворах солей поливинилбензилтриметиламмония. Известно, что анионный обмен имеет ряд особенностей по сравнению с катионным обменом: это большая разница в избирательности обмена соседних по периодической системе анионов, отсутствие четко выраженной селективности ионов более высокого заряда, высокая селективность низкосетчатых ионитов /4, 6/. Обнаружение значительной селективности гомовалентного обмена анионов на полиэлектролите имеет важное значение, так как свидетельствует о специфичности взаимодействия аниона с группой поликатиона. Эта специфичность отсутствует при простых катионообменных процессах, что подтверждает предположение о том, что связь катионов с полианионом определяется только дальнедействующими кулоновскими силами.

Зависимость \tilde{K}_S^P для гетеровалентных обменов от степени замещения и концентрации полиэлектролита выражена еще сильнее. Это объясняется эффектом электроселективности, приводящем к резкому росту избирательности поливалентного иона при уменьшении суммарной концентрации раствора. Это явление для анионного обмена менее резко выражено, чем для катионного, так как с ростом заряда аниона возрастает степень его гидратации, что затрудняет взаимодействие с функциональными группами поликатиона. Сильная зависимость величины \tilde{K}_S^P от концентрации полииона подтверждает справедливость рассмотрения полиэлектролитов как осмотических буферов /12/.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМЕ: ИОНИТ — СМЕШАННЫЙ РАСТВОР НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА

Проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных величин коэффициентов избирательности гетеровалентных обменов: $Ca^{2+} - H^+$, $SO_4^{2-} - Cl^-$ в системе: ионит – смешанный раствор низкомолекулярного электролита и полиэлектролита. Коэффициенты избирательности рассчитывались по уравнениям:

$$K_x = \frac{\bar{x}_{Ca}^{1/2} \cdot x_H}{\bar{x}_H \cdot x_{Ca}^{1/2}} \quad (4.1)$$

$$K_x = \frac{\bar{x}_{SO_4}^{1/2} \cdot x_{Cl}}{\bar{x}_{Cl} \cdot x_{SO_4}^{1/2}} \quad (4.2)$$

Обмен $Ca^{2+} - H^+$ изучался из смешанного раствора $HCl - HP$ с постоянными общими нормальностями: $N = 0,025; 0,05; 0,1$ на ионите КРСх4. Обмен $SO_4^{2-} - Cl^-$ изучался из смешанного раствора $NaCl - PCl$ при различных постоянных суммарных концентрациях ионов в растворе, на ионите АРАх12. На рис. 4.1 и 4.2 приведены зависимости $K_x = f(\bar{x}_{Ca^{2+}})$, $K_x = f(\bar{x}_{SO_4^{2-}})$. Мольные доли во всех случаях составляли 0,5.

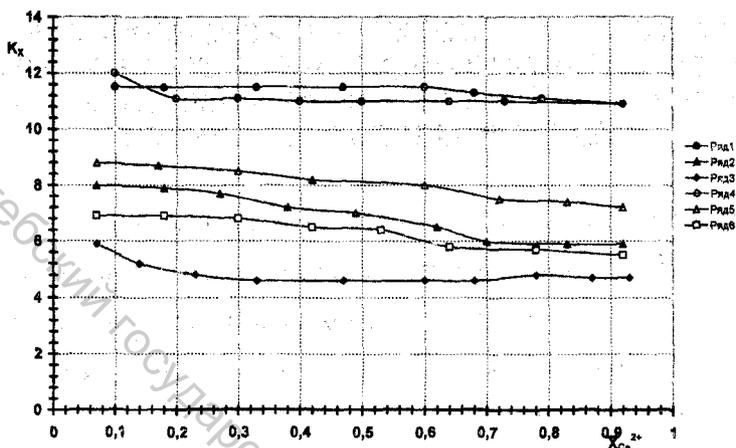


Рис. 4.1. Зависимость $k_x = f(\bar{X}_{Ca^{2+}})$ для обмена $Ca^{2+}-H^+$ из смешанного раствора $HCl-HP$; (1-3) – экспериментальные данные; (4-6) – расчёт по уравнению (4.3); 1,4- $N = 0,025$; 2,5- $N = 0,05$; 3,6- $N = 0,1$; ионит КРС×4.

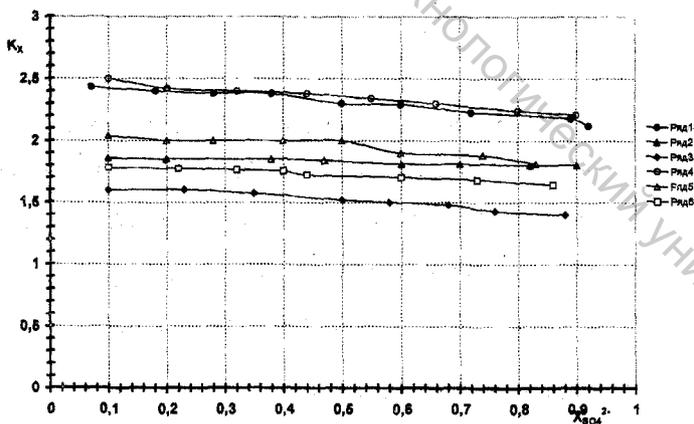


Рис. 4.2. Зависимость $k_x = f(\bar{X}_{SO_4^{2-}})$ для обмена $SO_4^{2-}-Cl^-$ из смешанного раствора $NaCl-HCl$; (1-3) – экспериментальные данные; (4-6) – расчёт по уравнению (4.4); 1,4- $N = 0,025$; 2,5- $N = 0,05$; 3,6- $N = 0,1$; ионит АРА×12.

Ход кривой $K_x = f(\bar{x}_{Ca^{2+}})$ для обмена из смешанного раствора можно рассчитать по экспериментальным данным для обменов $CaR_2 - HCl$, $CaR_2 - HP$ согласно правилу аддитивности:

$$\bar{x}_{Ca^{2+}}(HCl - HP, N) = 0,5 \cdot \bar{x}_{Ca^{2+}}\left(HCl, \frac{1}{2}N\right) + 0,5 \cdot \bar{x}_{Ca^{2+}}\left(HP, \frac{1}{2}N\right). \quad (4.3)$$

Ход такой зависимости показан на рис. 4.1 (ряд 4–6).

Ход кривой $K_x = f(\bar{x}_{SO_4^{2-}})$ для обмена из смешанного раствора можно рассчитать по экспериментальным данным для обменов $SO_4R_2 - NaCl$, $SO_4R_2 - ClP$:

$$\bar{x}_{SO_4^{2-}}(NaCl - ClP, N) = 0,5 \cdot \bar{x}_{SO_4^{2-}}\left(NaCl, \frac{1}{2}N\right) + 0,5 \cdot \bar{x}_{SO_4^{2-}}\left(ClP, \frac{1}{2}N\right). \quad (4.4)$$

Ход зависимости $K_x = f(\bar{x}_{SO_4^{2-}})$ показан на рис. 4.2 (ряд 4–6).

Из рис. 4.1 и 4.2 следует, что существуют отклонения экспериментальных зависимостей $K_x = f(\bar{x}_i)$ от рассчитанных по правилу аддитивности. Это свидетельствует о наличии взаимодействия между молекулами низкомолекулярного электролита и полиэлектролита. С разбавлением раствора отклонение от правила аддитивности уменьшается. Отклонение от аддитивности можно объяснить образованием комплексов между молекулами полиэлектролита и низкомолекулярного электролита. Эффект электроселективности для гетеровалентных обменов из смешанных растворов проявляется в меньшей степени, по сравнению с аналогичными обменами из растворов низкомолекулярных электролитов. Этот эффект можно объяснить присутствием молекул полиэлектролита в фазе раство-

ра. Полиионы создают вокруг себя сильное электрическое поле, являющееся суперпозицией вклада полей фиксированных зарядов. К растворам полиэлектролитов неприменимы в чистом виде теории растворов низкомолекулярных электролитов, хотя качественно полиэлектролиты проявляют некоторое сходство с простыми электролитами. Физическая картина в смешанном растворе полиэлектролит – низкомолекулярный электролит более сложна, чем любая идеализированная модель. Теоретические модели должны разрабатываться для предельно разбавленных смешанных растворов, поскольку при этом можно пренебречь межцепным взаимодействием между макромолекулами. Эффективность полиэлектролита как флокулянта определяется, в первую очередь, формой его молекулы. Поэтому исследование характера и природы взаимодействия между низкомолекулярным электролитом и полиэлектролитом, а также влияния низкомолекулярного электролита на конформацию молекул полиэлектролита имеет большое практическое значение и дает возможность определить оптимальную концентрацию полиэлектролита, как флокулянта. Конформационные модели молекул полиэлектролитов, учитывающие влияние противоионов и присутствие низкомолекулярных электролитов, можно построить с использованием метода нейросетевого моделирования. Применение искусственных нейронных сетей позволит найти оптимальную концентрацию полиэлектролита, в присутствии низкомолекулярного электролита, при которой его молекула будет иметь форму, близкую к линейной (в этом случае эффективность полиэлектролита, как флокулянта, максимальна).

ГЛАВА 5. СОРБЦИЯ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ИОНАМИ

5.1. Количественное описание сорбции полистиролсульфоукислоты ионитами

Описание необменной сорбции электролитов ионитами базируется на применении уравнения Доннана. Вероятно, что имеющие место величины сорбции существенно больше, чем предсказанные теоретически. В настоящее время нельзя однозначно ответить на вопрос о том, вызваны ли эти расхождения приближениями, допускаемыми при применении уравнения Доннана или нерегулярностью строения фазы ионита. Уравнение Доннана для распределяющегося вещества между фазой ионита и раствора:

$$a = \bar{a} \quad (5.1)$$

Для того, чтобы использовать это уравнение в практических целях, необходимо выразить активность электролита через ее ионные составляющие. Например, для распределения низкомолекулярной кислоты НА между раствором и катионитом:

$$a_{H^+} \cdot a_{A^-} = \bar{a}_{H^+} \cdot \bar{a}_{A^-} \quad (5.2)$$

где $\bar{a}_{H^+} = \bar{a}_{H^+}^{эл.} + \bar{a}_{H^+} = (\bar{C}_{H^+}^{эл.} + \bar{C}_{H^+}) \cdot \bar{\gamma}_{H^+}$, (5.3)

$\bar{C}_{H^+}^{эл.}$ - концентрация иона H^+ , поглощенного ионитом вместе с анионом \bar{A} , \bar{C}_{H^+} - концентрация иона H^+ , образовавшаяся за счет диссоциации ионита.

$$\bar{C}_{H^+}^{эл.} = \bar{C}_{A^-} = \bar{C}_{НА}$$

Искомой величиной является \bar{C}_{HA} .

$$(\bar{C}_{H^+} + \bar{C}_{HA}) \cdot \bar{C}_{HA} = \frac{C_{HA}^2 \cdot \gamma_{HA}}{\bar{\gamma}_{HA}}. \quad (5.4)$$

$$\bar{\gamma}_{HA} = \bar{\gamma}_{H^+} \cdot \bar{\gamma}_{A^-}. \quad (5.5)$$

Основная трудность при применении этого уравнения заключается в том, что коэффициент активности распределяющего электролита в фазе ионита не известен. Обычно полагается, что $\bar{\gamma}_{HA} = 1$. При таком допущении полученные экспериментальные величины $\bar{C}_H^{эп.}$ существенно превышают рассчитанные.

Расхождения между рассчитанными и экспериментально наблюдаемыми величинами объясняется гетерогенностью фазы ионита, т.е. наличием областей, где $\bar{\gamma}_{HA} = 1$ и областей, обладающих свойствами и составом внешнего раствора. Несмотря на теоретическую необоснованность такого подхода из-за произвольного допущения $\bar{\gamma}_{HA} = 1$, он является удобной и достаточно наглядной моделью.

Учитывая неполную диссоциацию сетчатого полиэлектролита, величина \bar{C}_{H^+} в уравнении (5.3) может быть записана через общую концентрацию функциональных групп в ионите $\bar{C}_{H^+}^0$ и степень диссоциации α :

$$\bar{C}_{H^+} = \bar{C}_{H^+}^0 \cdot \alpha, \quad (5.6)$$

откуда вместо (5.4) можно записать:

$$(\alpha \cdot \bar{C}_{H^+}^0 + \bar{C}_{HA}) \cdot \bar{C}_{HA} = \frac{C_{HA}^2 \cdot \gamma_{HA}}{\bar{\gamma}_{HA}}. \quad (5.7)$$

Чтобы получить уравнение для расчета концентрации линейной поликислоты НР, запишем для нее уравнение (5.2) через ионные составляющие:

$$a_{H^+}^{\alpha_1} \cdot a_{P^-}^{\alpha_1} \cdot a_{HP}^{1-\alpha_1} = \bar{a}_{H^+} \cdot \bar{a}_{P^-} \cdot \bar{a}_{HP}^{1-\alpha_1}, \quad (5.8)$$

откуда

$$C_{H^+}^{\alpha_1} \cdot C_{P^-}^{\alpha_1} \cdot C_{HP}^{1-\alpha_1} \cdot \gamma_{HP} = (\bar{C}_{H^+} + \bar{C}_{H^+}^{\text{ЭЛ}})^{\alpha_1} \cdot C_{P^-}^{\text{ЭЛ}, \alpha_1} \cdot C_{HP}^{\text{ЭЛ}, 1-\alpha_1} \cdot \bar{\gamma}_{HP}. \quad (5.9)$$

Величины концентраций, стоящие в правой части уравнения (5.9), относятся к частицам, способным переходить из одной фазы в другую, т.е. к ионам H^+ и линейной поликислоте. Они могут быть выражены через ее концентрацию и степень диссоциации α_1 :

$$\bar{C}_{H^+} = \bar{C}_{P^-} = \alpha_1 \cdot \bar{C}_0, \quad (5.10)$$

$$\bar{C}_{HP} = (1 - \alpha_1) \cdot \bar{C}_0. \quad (5.11)$$

Аналогично для фазы раствора:

$$C_{H^+} = C_{P^-} = \alpha_1 \cdot C_0, \quad (5.12)$$

$$C_{HP} = (1 - \alpha_1) \cdot C_0. \quad (5.13)$$

Аналогично для перешедшей в ионит линейной кислоты:

$$\bar{C}_{P^-}^{\text{ЭЛ}} = \bar{C}_{H^+}^{\text{ЭЛ}} = \alpha_1 \cdot \bar{C}_x, \quad (5.14)$$

$$\bar{C}_{HP}^{\text{ЭЛ}} = (1 - \alpha_1) \cdot \bar{C}_x. \quad (5.15)$$

Подставляя эти уравнения в (5.9) имеем:

$$C_o^{1+\alpha_i} \cdot \gamma_{HP} = (\bar{C}_o + \bar{C}_x)^{\alpha_i} \cdot \bar{C}_x \cdot \bar{\gamma}_{HP} \quad (5.16)$$

В уравнении (5.16) $\bar{\gamma}_{HP}$ относится к концентрации $\bar{C}_o + \bar{C}_x$.

После логарифмирования уравнения (5.16) получаем:

$$\lg \gamma_{HP} + (1 + \alpha_i) \cdot \lg C_o = \alpha_i \cdot \lg (\bar{C}_o + \bar{C}_x) + \lg \bar{C}_x + \lg \bar{\gamma}_{HP} \quad (5.17)$$

Это уравнение было решено относительно \bar{C}_x путем задания численных значений x при известных C_o , \bar{C}_o , $\bar{\gamma}_{HP}$, γ_{HP} , α_i . Результаты расчета приведены в табл. 5.1. Расчет \bar{C}_x был возможен только для ионитов КРС с 1-2 % дивинилбензола. Для ионитов с большей степенью сшивки неизвестна величина $\bar{\gamma}_{HP}$, поскольку $\bar{C}_o > 1$.

Таблица 5.1 – Сорбция HP ионитами КРС $\left(\frac{\text{моль}}{\text{кг растворителя}} \right)$

| % ДВБ | C_o | \bar{C}_o | \bar{C}_x |
|-------|-------|-------------|-------------|
| 1 | 0,055 | 0,381 | 0,010 |
| 2 | 0,055 | 0,587 | 0,004 |
| 1 | 0,168 | 0,422 | 0,033 |
| 2 | 0,168 | 0,671 | 0,012 |
| 1 | 0,396 | 0,724 | 0,061 |
| 2 | 0,396 | 0,886 | 0,031 |

Для сравнения полученных величин с экспериментальными данными изучено набухание низкосетчатых ионитов КРС, находящихся в контакте с водным раствором полистиролсульфокислоты.

Для определения весовой сорбции воды анионитом в растворах НР метод центрифугирования не годится из-за значительной вязкости растворов. Методика эксперимента по исследованию набухания анионита в растворах полиэлектролита заключается в следующем: в мерный цилиндр, установленный строго вертикально, с ценой деления $5 \cdot 10^{-5}$ л, насыпается слой сухого ионита, занимающий объем V_1 , и заливается избытком дистиллированной воды. После достижения равновесия при 25°C , определяется слой набухшего ионита V_2 и рассчитывается коэффициент набухания:

$$K = \frac{V_2}{V_1}. \quad (5.18)$$

Весовая сорбция воды ионитом g предварительно определялась с помощью центрифугирования. Затем строится график $K = f(g)$. По этому графику с помощью интерполяции определяется набухание ионитов в растворах НР, полагая, что связь между величиной весовой сорбции и коэффициентом набухания ионита в воде и в растворах НР идентична. Определение величины K в растворе НР проводилось следующим образом: навеска сухого ионита, занимающая объем V_1 , заливается точно отмеренным объемом раствора НР известной концентрации C_p , а после достижения равновесия при 25°C , измеряется объем слоя набухшего ионита V_2 и рассчитывается величина K . На рис. 5.1 приведена зависимость весовой сорбции воды ионитами КРС от равновесной концентрации полиэлектролита.

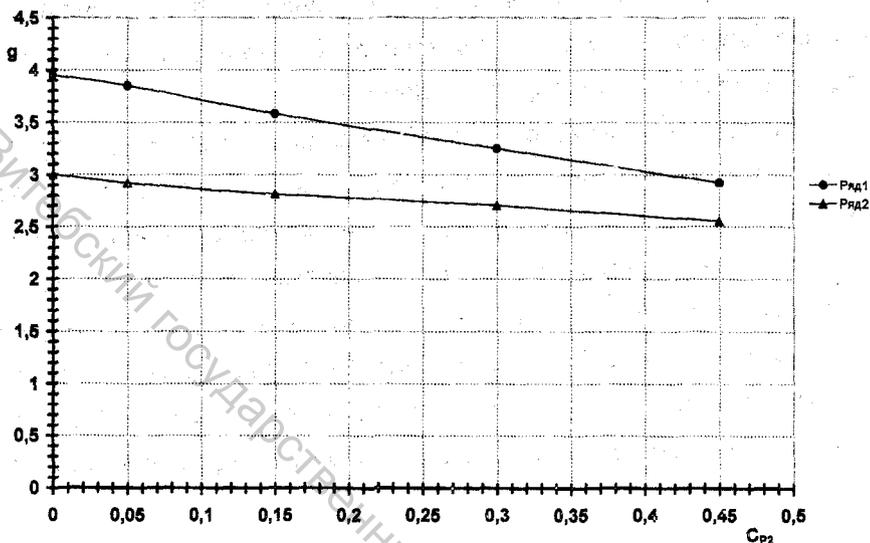


Рис. 5.1. Зависимость весовой сорбции воды (в граммах) ионитами от равновесной концентрации полиэлектролита (1 – 1% ДВБ, 2 – 2% ДВБ).

Из рисунка следует, что для слабосшитых ионитов величина g сильно зависит от концентрации раствора. Зная концентрацию HP до и после установления равновесия, а также величину g , можно рассчитать концентрацию полиэлектролита в воде набухания ионита \bar{C}_n :

$$\bar{C}_n = \frac{V_{P_1} \cdot C_{P_1} - V_{P_2} \cdot C_{P_2}}{g \cdot P}, \quad (5.19)$$

где V_{P_1} , V_{P_2} - объем полиэлектролита концентрации C_{P_1} , C_{P_2} до и после установления равновесия с навеской ионита P .

$$V_{P_2} = V_{P_1} - g \cdot P. \quad (5.20)$$

Результаты расчета приведены в табл. 5.2, где \bar{C}_{H^+} - общая концентрация ионов H^+ в фазе ионита.

Таблица 5.2 – Концентрация полиэлектролита в воде набухания ионита $\left(\frac{\text{моль}}{\text{кг воды}} \right)$.

| % ДВБ | C_p | \bar{C}_n | $\Delta\bar{C}_n$ | \bar{C}_{H^+} |
|-------|-------|-------------|-------------------|-----------------|
| 1 | 0,025 | 0,005 | 0,002 | 1,032 |
| 2 | 0,025 | 0,004 | 0,003 | 1,280 |
| 1 | 0,128 | 0,017 | 0,004 | 1,130 |
| 2 | 0,128 | 0,014 | 0,005 | 1,386 |
| 1 | 0,279 | 0,029 | 0,006 | 1,206 |
| 2 | 0,279 | 0,025 | 0,007 | 1,438 |
| 1 | 0,445 | 0,040 | 0,012 | 1,382 |
| 2 | 0,445 | 0,033 | 0,014 | 1,540 |

Из данных таблицы следует, что \bar{C}_n является поправкой к величине \bar{C}_{H^+} , не превышающей 2 %. Следовательно, основной причиной уменьшения набухания ионитов с ростом концентрации ИР является уменьшение активности растворителя в растворе.

Из сравнения данных табл. 5.1 и 5.2 следует, что $\bar{C}_x = C_n$, т.е. поглощение ИР сульфополистирольным катионитом хорошо описывается в виде доннановского распределения по уравнению (5.16). Поэтому нет необходимости полагать, что в ионитах существуют макроскопические полости, поглощающие полиэлектролит. Возможность определения величины C_n по уравнению доннановского распределения свидетельствует о том, что полистиролсульфо кислота проникает в ионит низкой сетчатости, как и обыч-

ный электролит. Это возможно, поскольку вследствие небольшой степени диссоциации полиэлектролита и ионита ($\alpha_i \ll 1$), электростатический потенциал полииона и макроиона ионита не оказывает сильного влияния на поглощение НР ионитом. При увеличении степени сшивки ионита ($> 3\%$ ДВБ), количество НР, поглощенной ионитом, быстро уменьшается.

Таким образом, сорбцию полиэлектролита ионитом можно предсказать, используя модифицированное уравнение Доннана. Для этого необходимо знать коэффициенты активности полиэлектролитов при различной концентрации раствора, а также осмотический коэффициент полиэлектролита при экстраполяции на нулевую концентрацию. Все эти величины можно получить при исследовании осмотических свойств растворов полиэлектролитов.

Представляет интерес проверить, описывает ли уравнение (5.16) обменную сорбцию низкомолекулярных электролитов. Для этого использованы результаты работы Маринского и Редди [12], в которой изучено поглощение хлорной кислоты сульфополистирольными ионитами. В табл. 5.3 приведены экспериментальные величины \bar{C}_{HClO_4} и рассчитанные по уравнению (5.16). Для сравнения приведены величины, рассчитанные с применением обычно используемого уравнения (5.4), не учитывающего неполную диссоциацию сетчатого полиэлектролита $\alpha_i = 1$. При расчетах по уравнениям (5.4) и (5.16) полагалось, что $\bar{\gamma}_{\text{H}^+} = 1$. Действительно, $\bar{\gamma}_{\text{ClO}_4^-} = 1$, поскольку \bar{C}_{HClO_4} мало, а величина $\bar{\gamma}_{\text{H}^+} \rightarrow 1$ для полистиролсульфокислоты при ее концентрациях, равных $\bar{C}_{\text{H}^+}^0$.

Таблица 5.3 – Сорбция HClO_4 ионитами Дауэкс-50

| % ДВБ | $\bar{C}_{\text{H}^+}^0$ | $\bar{C}_{\text{HClO}_4}(\text{ЭКСП.})$ | $\bar{C}_{\text{HClO}_4}(5.4)$ | $\bar{C}_{\text{HClO}_4}(5.16)$ |
|-------|--------------------------|---|--------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 1,19 | 0,045±0,004 | 0,015 | 0,049 |
| 2 | 1,77 | 0,029±0,008 | 0,008 | 0,038 |

Из табл. (5.3) следует, что поглощение низкомолекулярного электролита (так же, как и НР) сульфополистирольным катионитом хорошо описывается в виде доннановского распределения по уравнению (5.16), но не по уравнению (5.4). Обычно полагают, что несоответствие между экспериментальной величиной сорбции низкомолекулярного электролита ионитом и теоретически рассчитанной величиной сорбции по уравнению (5.4) можно объяснить существованием в низкосетчатых ионитах макрополостей, которые поглощают электролит. Однако, как было показано выше, при расчете величины \bar{C}_{HA} , уравнение 5.16 с термодинамической точки зрения является более строгим по сравнению с уравнением 5.4 и сорбция HClO_4 низкосетчатым ионитом хорошо описывается в виде доннановского распределения.

5.2. Зависимость сорбции воды от ее активности в области, близкой к насыщению

В предыдущем разделе показано, что основной причиной уменьшения набухания ионитов с увеличением концентрации НР является уменьшение активности растворителя в растворе. Знание зависимости сорбции воды слабосетчатыми ионитами от ее активности в области a_w очень близких к 1 необходимо для расчета коэффициентов активности моноионных форм ионитов, когда за отсчетное состояние принимается не ионит с «нулевой сетчатостью», а практически возможно более набухающий ионит /4/.

Расчет проводится по уравнению:

$$\ln \gamma = - \int_{\bar{c}_i}^{c_i} \frac{\bar{a}_w(c_i)}{\bar{a}_w(c_i = \bar{c}_i)} W \cdot d \ln \bar{a}_w - \int_{\bar{c}_i}^{c_i} d \ln \bar{C}_i, \quad (5.21)$$

где W – набухание ионита $\left(\frac{z_{H_2O}}{z_{ионита}} \right)$.

Для надежного расчета интеграла в уравнении (5.21) в области $\bar{a}_w = 0,997 - 1,000$ должно быть получено достаточное количество экспериментальных точек, т.к. изменение набухания здесь очень велико – от 6 до 14 $\left(\frac{z_{H_2O}}{z_{ионита}} \right)$. С помощью применяющихся в настоящее время экспериментальных методов получить необходимые данные практически невозможно. Изопиестический метод не дает надежных результатов для низкосетчатых ионитов уже при $\bar{a}_w = 0,98$. Это связано с малой разницей химических потенциалов воды в ионите и в водяном паре. Поэтому равновесие достигается очень медленно. Даже спустя год набухание ионита продолжает медленно изменяться. Существует опасность деструкции ионита в течение такого времени.

Данные по сорбции воды слабосетчатыми ионитами от концентрации НР в водных растворах могут быть использованы для построения зависимости $g = g(\bar{a}_w)$ в области $\bar{a}_w \rightarrow 1$. Уменьшение поглощения воды с ростом концентрации НР вызывается двумя причинами: изменением активности воды в равновесном растворе и изменением концентрации полиэлектролита в фазе ионита за счет переноса туда некоторого количества НР. Наличие последнего процесса означает, что определяемые экспериментально величины g относятся не к иониту с исходной концентрацией \bar{C}_n , а к иониту с концентрацией $\bar{C}_n + \bar{C}_n'$. Из данных табл. 5.1 и 5.2 следует, что \bar{C}_n' является поправкой, не превышающей 5-7 % для ионитов самой низкой сетчатости при наивысшей концентрации НР: $C_o = 0,4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Это очень близко к возможной погрешности экспериментального определения

\bar{C}_n и с хорошей степенью точности можно считать, что величины экспериментально определенной весовой сорбции относятся к иониту с концентрацией \bar{C}_n . Следовательно, основной причиной уменьшения набухания ионитов с ростом концентрации НР является уменьшение активности растворителя в растворе. Последняя величина может быть рассчитана из осмотического коэффициента ϕ растворов НР:

$$\lg a_w = -0,00782 \cdot \phi \cdot m. \quad (5.22)$$

Полученные результаты приведены на рис. 5.2.

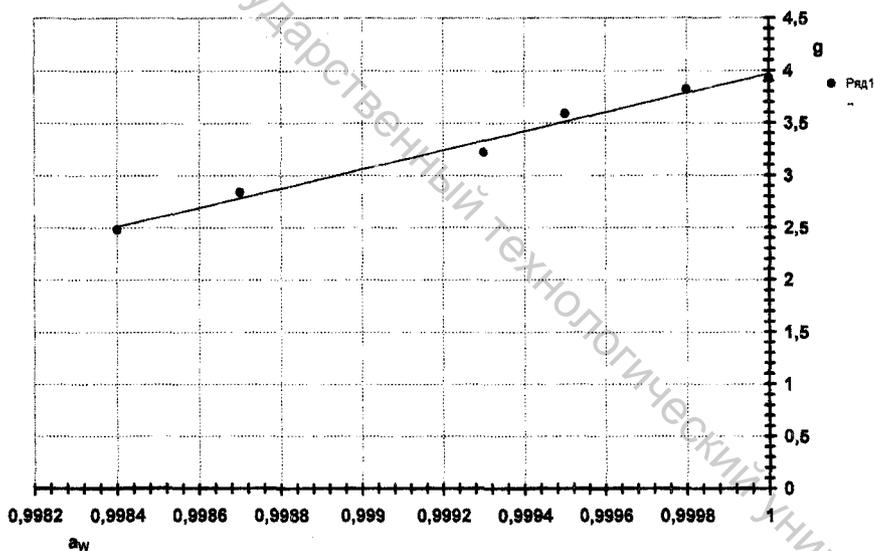


Рис. 5.2. Зависимость весовой сорбции воды (в граммах) ионитом КРС×2 от её активности.

В области изученных концентраций НР величина a_w изменяется в пределах: 0,9980-0,9999. Определив величину весовой сорбции воды катионитом в растворах полистиролсульфокислоты, можно построить зависимость $g = f(a_w)$ в области $a_w \rightarrow 1$, где чрезвычайно трудно получить

достоверные экспериментальные данные для низкосетчатых ионитов. Знание этой зависимости необходимо для расчета коэффициентов активности моноионных форм ионитов.

Витебский государственный технологический университет

ГЛАВА 6. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ТЭЦ

6.1. Полиэлектролиты – поверхностно-активные вещества

Полиэлектролиты обладают флокулирующими, стабилизирующими и структурообразующими свойствами и применяются в качестве флокулянтов, коагулянтов, эмульгаторов, физиологически активных веществ [7,8]. Водорастворимые полиэлектролиты обладают специфическими особенностями из-за наличия активных ионизирующихся функциональных групп в цепи макромолекулы. Наличие зарядов, с одной стороны, и высокая степень полимеризации, с другой, обуславливают то, что полиэлектролиты обладают уникальными, не характерными для низкомолекулярных электролитов свойствами. Применение полиэлектролитов связано с их различными эффектами воздействия на поверхностные свойства дисперсных систем в зависимости от концентрации, pH среды, молекулярной массы, химической природы дисперсных систем и самих полиэлектролитов. Водорастворимые полиэлектролиты используются как флокулянты при осветлении и очистке вод.

Эффективность полиэлектролитов как флокулянтов во многом зависит от конформации их молекул. Изменение конформационных свойств макромолекул полиэлектролита по сравнению с электронейтральными аналогами в основном связано с наличием дополнительных кулоновских взаимодействий между одноимённо заряжёнными звеньями цепи. При высоких концентрациях (20 % и более) молекулы полиэлектролитов имеют форму спутанного клубка. По мере разбавления раствора полимерные молекулы, между ионогенными группами которых действуют силы отталкивания, приобретают линейную форму. Структура молекул полиэлектро-

лита зависит от изменения рН среды и присутствия низкомолекулярных электролитов, а также концентрации. Водорастворимые полиэлектролиты способны резко изменять конформацию цепей под влиянием среды.

6.1.1. Коагулянты и флокулянты

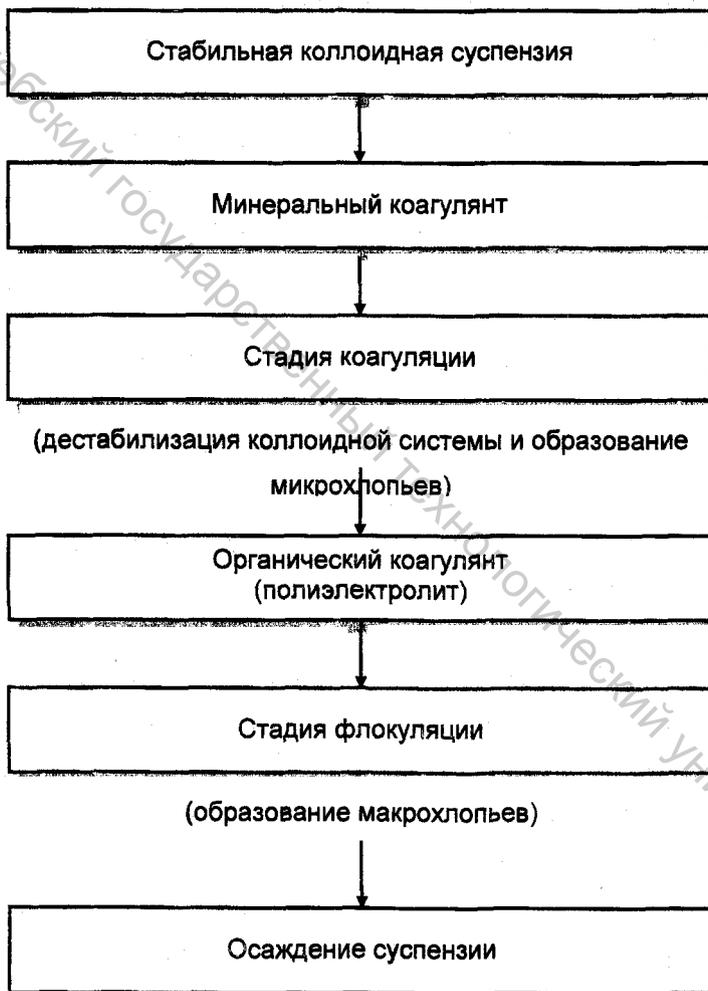
Коагулянты – коагулирующие агенты (от лат. *coagulo* – вызываю свёртывание, сгущение) – вещества, добавление которых в жидкую среду, содержащую мелкие частицы, вызывает коагуляцию, т.е. слипание этих частиц. Под действием коагулянтов образуются крупные скопления слипшихся частиц, выпадающих в виде хлопьев или комков в осадок (коагулянт). Эффективными коагулянтами для систем с водной дисперсионной средой являются соли поливалентных металлов (алюминия, железа). В качестве коагулянтов используют также водорастворимые органические высокомолекулярные соединения, особенно полиэлектролиты. В отличие от неорганических коагулянтов их называют флокулянтами. Коагулянты дестабилизируют коллоидную систему путём нейтрализации сил различной природы, обеспечивающих её устойчивость.

Флокулянты увеличивают размер хлопьев, образовавшихся в ходе коагуляции. До 60-х годов прошлого века коагуляция проводилась с использованием неорганических коагулянтов, таких как сульфат алюминия и хлорид железа. После появления синтетических органических полимеров они использовались как добавка к неорганическим коагулянтам для более интенсивного образования хлопьев. Сегодня эти полимеры применяются как основные коагулянты, полностью или частично заменяя неорганические. Полимерные коагулянты доказали свою способность стабильно обеспечивать качество очищенной воды, соответствующее установленным стандартам, при оптимальной надёжности, эффективности и экономичности.

По сравнению с неорганическими коагулянтами полимерные коагулянты обладают следующими преимуществами:

- 1) обеспечивают такой же или лучший результат при значительно меньших дозах;
- 2) работают в широком диапазоне рН и щёлочности;
- 3) не изменяют рН очищенной воды;
- 4) не снижают эффективности при хлорировании;
- 5) не добавляют в очищенную воду растворённых металлов (алюминия и железа);
- 6) увеличивают скорость разделения жидкой и твёрдой фазы;
- 7) увеличивают срок службы фильтров прямой фильтрации;
- 8) минимизируют объём образуемого осадка;
- 9) образуют легче обезвоживаемый осадок;
- 10) сокращают расходы на обработку и удаление осадка;
- 11) более удобны в приготовлении и использовании.

Благодаря большой молекулярной массе полимерные флокулянты образуют мостики между микрохлопьями, возникающими при коагуляции, создавая более крупные макрохлопья. Использование вслед за коагуляцией малых количеств флокулянтов (0,1–0,5 мг/л) максимизирует захват частиц, ускоряет образование хлопьев, делает хлопья более плотными и быстро осаждаемыми. Использование флокулянтов позволяет ограничить дозировку коагулянтов до минимального количества, необходимого для дестабилизации коллоидной суспензии, поскольку при этом не требуется избыточное количество коагулянта для образования суспензии, способной выпасть в осадок. Ниже приведена схема очистки коллоидной суспензии.



Устойчивость дисперсных систем характеризуется неизменностью во времени, константой равновесного распределения дисперсной фазы в

Объеме среды, которая определяется взаимодействием межмолекулярных сил притяжения и электростатических сил отталкивания между частицами (теория Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека) /28/. Процесс слипания одинаковых по природе и заряду частиц с образованием крупных агрегатов называется коагуляцией, а агрегация разнородных частиц, отличающихся природой, знаком или величиной поверхностного заряда, называется гетерокоагуляцией. Для интенсификации процесса агрегации частиц и достижения разделения фаз дисперсной системы применяют коагулянты и флокулянты, а также их смеси. Процесс гетерокоагуляции применяют при очистке природных и промышленных вод /16/. Сущность обработки воды неорганическими коагулянтами, такими, как сернокислый алюминий или хлорное железо, заключается в гидролизе сульфатов и хлоридов с образованием положительно заряженных золь гидроксидов алюминия и железа, которые нейтрализуют отрицательно заряженные частицы в воде, что способствует агрегации частиц и вызывает выпадение загрязняющих веществ в осадок. Дополнительное введение флокулянта после коагулянта содействует быстрому формированию крупных хлопьев, повышает плотность коагулянта и степень осветления воды.

Подобен гетерокоагуляции и процесс флокуляции, происходящий при действии на дисперсные системы высокомолекулярных органических или неорганических соединений. В отличие от компактных коагулятов, возникающих при действии на дисперсную систему низкомолекулярных электролитов, при флокуляции образуются более крупные и рыхлые агрегаты. Флокуляция является необратимым процессом по сравнению с коагуляцией, когда возможна дезагрегация (пептизация) осадка при уменьшении содержания низкомолекулярного электролита в растворе. Макромолекула флокулянта в результате одновременной адсорбции на двух или нескольких частицах дисперсии связывает их в агрегаты полимерными мостиками

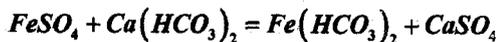
и снижает устойчивость дисперсной системы. Это мостичный механизм флокуляции.

В качестве высокомолекулярных водорастворимых флокулянтов используют неорганические полимеры (например, полимерную кремниевую кислоту), природные полимеры (производные целлюлозы, крахмал и его производные) и синтетические органические полимеры (полиэтиленоксид, поливиниловый спирт, поливинилпиридины, полиакриамиды). Из синтетических органических полимеров наиболее часто применяют полиэлектролиты и полиамидные флокулянты. Широкому распространению таких флокулянтов способствовало освоение в 1955 году промышленного производства акриламида в США, а в последующие годы и в других странах, включая Россию. В настоящее время полиакриламидные флокулянты применяют для очистки питьевой воды, природных и промышленных сточных вод [22].

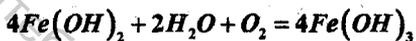
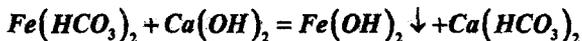
Чаще всего природная вода имеет примеси в виде глины и гумусовых или гуминовых веществ – продуктов распада растений. Эти частицы при столкновении друг с другом обычно отталкиваются, так как обладают агрегативной устойчивостью. Агрегативная устойчивость большинства примесей воды обусловлена электростатическими силами отталкивания, т.е. электрическим зарядом за счёт наличия вокруг частиц двойного электрического слоя, состоящего из противоположно заряженных ионов. Непосредственно на поверхности частиц расположен адсорбционный слой из отрицательно заряженных ионов, а вокруг находится диффузный слой из положительно заряженных ионов H^+ , Na^+ , K^+ и др. Примеси в природных водах являются, как правило, амфолитами, т.е. веществами, обладающими амфотерными свойствами. Для каждого амфотерного вещества существует значение рН среды (рН изоэлектрической точки – рН ИТ), при котором заряд частицы равен нулю. Чем больше разница между рН среды и рН ИТ амфолита, тем больше величина заряда и агрегативная устойчи-

ность. Например, для глины рН ИТ равен 5, для гуминовых веществ: 3,5–4,5, а большинство природных вод имеют рН 6,5–7,5. В этих условиях примеси, содержащиеся в воде, обладают отрицательным зарядом и имеют высокую агрегативную устойчивость.

Для обеспечения коагуляции необходимо нарушить агрегативную устойчивость, т.е. довести заряд частицы до минимума. Частицы гумуса и глины способны к обменной адсорбции катионов диффузного слоя на 2-х и 3-х валентные катионы. При поглощении амфолитами из воды катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} их устойчивость понижается. В ещё большей степени их устойчивость снижается при адсорбции катионов Al^{3+} и Fe^{3+} . Поэтому в практике коммунального водоснабжения для снижения агрегативной устойчивости примесей, содержащихся в воде, применяют коагулянты с трёхвалентными катионами: хлорное железо, сульфат алюминия и высокомолекулярные флокулянты (гидроксид поливинилбензилтриметиламмония, полиакриламид). Наиболее часто применяются сернокислый алюминий $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, хлорид железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При растворении таких солей в воде происходит их гидролиз. Химические реакции взаимодействия коагулянтов с водой выглядят следующим образом:



Для ускорения процесса в воду добавляют известь:



Доза коагулянта для сточных вод разного состава не одинакова и должна устанавливаться путём опытного коагулирования исходной воды. Необходимое количество коагулянта зависит от ряда факторов: солевого состава воды, величины её pH, температуры, химических свойств коагулянта. Оптимальная доза коагулянта вызывает образование крупных, быстро оседающих хлопьев, и не даёт опалесценции воды. После смешивания воды и реагентов в специальных камерах осуществляется вторая стадия процесса коагуляции – хлопьеобразование. Для получения достаточно крупных хлопьев необходимо, чтобы вода находилась в камере от 20 до 40 минут при условии постоянного плавного перемешивания. Этим же целям служат отстойники, в которых хлопья коагулянта со взвешенными примесями под действием силы тяжести выпадают в осадок. Осаждение взвешенных веществ происходит с различной скоростью, которая зависит от формы, размеров, плотности частиц и от температуры воды. Первоначально процесс отстаивания происходит с наибольшей эффективностью. После осаждения наиболее плотных частиц взвеси процесс отстаивания замедляется. Поэтому практически очистка воды осуществляется на 70–87 % от теоретически возможного.

Применению неорганических коагулянтов свойственны следующие недостатки /10, 24/:

1) невозможность во многих случаях обеспечить в воде нормируемое количество остаточного алюминия или других токсичных катионов металлов;

2) необходимость подщелачивания для осуществления гидролиза коагулянта, т.к. коагулирующим действием обладают прежде всего продукты последнего;

3) значительный расход коагулянтов, в результате чего повышается коррозионная активность воды (увеличивается скорость коррозии трубопроводов).

Среди синтетических полимеров наибольшее распространение и применение получила группа полиакриламидных флокулянтов. Флокулирующая способность водорастворимых полимеров в дисперсных системах зависит от большего числа факторов, поэтому затруднена оценка влияния отдельных факторов на флокулирующий эффект. В связи с этим возникает необходимость определения флокулирующей активности полиэлектролитов на модельных дисперсных системах, в качестве которых в работе [28] использовали каолин и охру. Оценка влияния отдельных характеристик системы флокулянт–дисперсия на флокуляцию проводилась при сохранении неизменными других характеристик. За меру флокулирующего эффекта принимали показатель флокуляции D :

$$D = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где V и V_0 – скорости седиментации дисперсии с добавкой флокулянта и без него.

Чем больше значение параметра D , тем выше флокулирующий эффект полимерной добавки. Эффективность флокуляции зависит как от характеристик флокулянта (природа и концентрация полимера, мольная масса, химический состав и гидродинамические размеры макромолекул),

так и от характеристик дисперсной системы (концентрация дисперсной фазы и состав дисперсионной среды).

В зависимости от величины добавки один и тот же полимер может быть как флокулянтом, так и стабилизатором дисперсной системы. В большинстве случаев в присутствии возрастающих добавок полимеров устойчивость дисперсной системы сначала снижается, а после достижения минимума возрастает. Снижение устойчивости системы с ростом концентрации флокулянта является следствием усиления агрегации частиц в результате их связывания макромолекулами и соответствует области флокуляции. При избытке полимера происходит структурирование и стабилизация агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсной системы. Обычно дестабилизация системы наблюдается при малых добавках полимера (от тысячных до миллионных долей от массы твердой фазы), что свидетельствует о высокой эффективности флокулянтов.

Механизм дестабилизации устойчивости дисперсной фазы, являющейся многокомпонентной дисперсной системой, имеет сложный характер. При обработке промышленной воды катионными полиэлектролитами флокуляция может протекать как по нейтрализационному механизму, так и за счет образования мостичных связей между полимерсодержащими частицами с возникновением полимер – полимерных комплексов, что имеет важное значение, так как на эффективность флокуляционной очистки катионными полиэлектролитами может оказывать значительное влияние изменение качественных характеристик самого полиэлектролита.

Катионные полиэлектролиты вызывают активную флокуляцию частиц дисперсной фазы при расходе 15-20 мг/л в течение 20-30 мин. от момента добавления флокулянта /32/. Введение полиэлектролитов методом двойного дозирования (50 + 50 %) позволяет ускорить их флокулирующее действие. По мере увеличения pH среды может происходить некоторое снижение эффективности действия полиэлектролита.

Одной из наиболее важных характеристик флокулянтов, существенно влияющих на седиментационную устойчивость дисперсных систем, является их молекулярная масса. Значение молекулярной массы у полиэлектролитов может варьировать в пределах от сотен тысяч до нескольких миллионов. Как правило, с увеличением молекулярной массы флокулирующая способность полиэлектролитов возрастает. Это обусловлено возможностью больших макромолекул связывать большее число частиц в крупные хлопья посредством полимерных мостиков между частицами. Расчеты показывают, что только двукратное увеличение размеров макромолекул должно вызывать увеличение скорости флокуляции на один-два порядка. Следовательно, флокулирующая способность полимера определяется не столько степенью полимеризации, сколько размерами, занимаемыми макромолекулами в растворенном состоянии. Установлено, что для эффективной флокуляции суспензий протяженность цепочек должна составлять 7-10 мк, что соответствует характеристической вязкости раствора полимера $\eta > 500 \text{ см}^3/\text{г}$. На суспензиях каолина показано, что у привитых сополимеров, основная цепь которых построена из звеньев акриловой кислоты, а боковые цепи состоят из звеньев акриламида, флокулирующее действие снижается с уменьшением гидродинамических объемов макромолекул. Образцы частично гидролизованного полиакриламида с разветвленными макромолекулами значительно уступают по флокулирующей активности образцам с линейными макромолекулами, поскольку имеют меньшие гидродинамические размеры.

На флокулирующую способность полиэлектролита влияет не только молекулярная масса, но и молекулярно-массовое распределение полимера. В смесях высоко- и низкомолекулярных фракций полиэлектролита флокулирующая способность определяется высокомолекулярной фракцией, особенно при малых добавках полимера. Эффективная флокуляция наблюдается при определенном соотношении в размерах частиц диспер-

сии и макромолекул, а при очень большом их различии флокуляция становится невозможной. Флокулирующая активность полиэлектролитов может уменьшаться в процессе приготовления, хранения и применения их в виде водных растворов. Это обусловлено не только уменьшением молекулярной массы вследствие деструкции макромолекул, происходящей в результате химических и физических воздействий, но и увеличением компактности макромолекулярных клубков в результате внутримолекулярного перераспределения водородных связей.

У сополимеров сильных кислот и оснований ионогенные группы ионизованы в широкой области pH, поэтому их флокулирующие свойства мало зависят от pH. В полярных растворителях катионные и анионные полимеры по сравнению с неионогенными полимерами имеют большие гидродинамические размеры макромолекул и поэтому более эффективны как флокулянты.

Концентрация твердой фазы в промышленных дисперсиях может изменяться в широких пределах – от 0,002 до 50 %. В работе [28] на суспензиях охры и каолина показано, что с увеличением концентрации в присутствии флокулянта наблюдалось снижение скорости седиментации частиц. Ослабление флокулирующей способности флокулянта с ростом концентрации вызвано уменьшением размеров и числа агрегатов из макромолекул и связанных ими частиц дисперсной фазы вследствие уменьшения отношения C_n/C_d (при фиксированной концентрации полимера C_n). Большинство дисперсий являются многокомпонентными системами, которые содержат различные включения, в том числе низкомолекулярные электролиты и поверхностно-активные вещества. Эти включения способны влиять на устойчивость дисперсий, а также на конформационные и адсорбционные свойства макромолекул флокулянтов, что отражается на их флокулирующей активности. На суспензиях охры и каолина установлено снижение скорости седиментации частиц в присутствии гидролизованного полиакри-

ламида с увеличением концентрации NaCl по причине уменьшения гидродинамических размеров макромолекул полимера в результате увеличения степени экранирования карбоксилат-анионов противоионами натрия. Однако, обнаруженный эффект отрицательного влияния низкомолекулярных электролитов на флокуляцию под действием полиэлектролита не является общим правилом для всех полимерсодержащих дисперсных систем /16/. При добавлении низкомолекулярных электролитов агрегативная устойчивость дисперсий может снижаться в результате нейтрализации зарядов.

Из водорастворимых полиэлектролитов практическое применение в качестве коагулянтов и флокулянтов нашли катионные полиэлектролиты, вследствие того, что большинство промышленных сточных вод содержат отрицательно заряженные частицы. Водорастворимые поликатиониты обладают максимальной обменной емкостью и вязкостью, что обусловлено наличием хлорметильных групп и высокой молекулярной массой.

В настоящей работе использовались следующие водорастворимые полиэлектролиты: хлорид поливинилбензилтриметиламмония (CIP) и полистиролсульфокислота (HP). Исследование флокулирующей способности полиэлектролитов проводили на примере скорости фильтрации и осветления промышленных сточных вод красильно-отделочного производства. Эффективность флокулянтов оценивалась по количеству взвешенных частиц в осветленном слое воды весовым и фотоколориметрическими методами. В качестве флокулянтов использовались: натриевая соль полистиролсульфокислоты (NaP), CIP, сульфат железа (III). Концентрация CIP и NaP составила 30 мг/л, $Fe_2(SO_4)_3$ – 100 мг/л. Результаты исследований приведены на рис. 6.1.

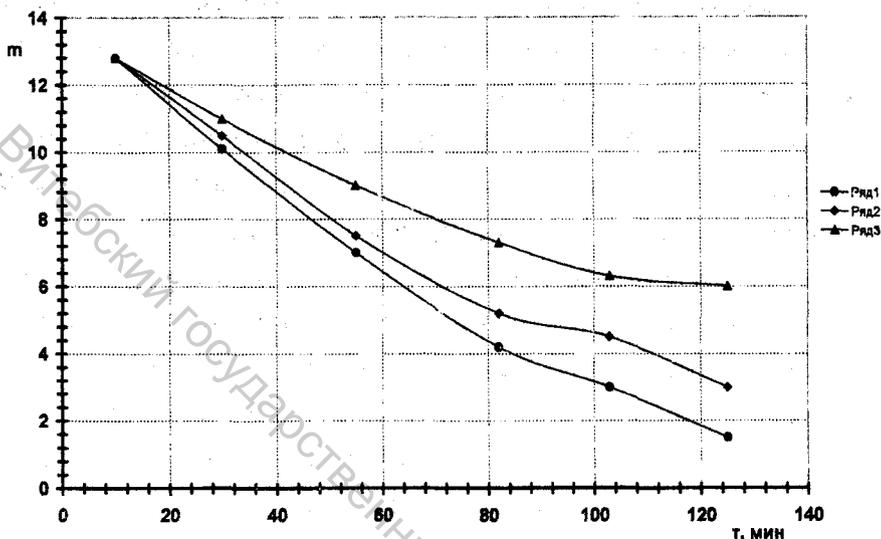


Рис. 6.1. Зависимость массы взвешенных частиц (в граммах) от времени отстаивания воды после добавления флокулянта (1 – СlP, 2 – NaP, 3 – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$).

Установлено, что оптимальная концентрация полиэлектролитов составляет 20-30 мг/л, время отстаивания: 1,5-2 часа. С повышением мутности воды эффект действия полиэлектролитов увеличивается, т.к. усиливается процесс коагуляции, в результате которого крупные агрегаты при седиментации захватывают более мелкие, ускоряя процесс осветления. Степень осветления сточных вод при использовании хлорида поливинилбензилтриметиламмония выше, чем у полистиролсульфоната натрия или сульфата железа. Флокулирующее действие СlP выше по сравнению с NaP по следующим причинам:

1. Поликатионит является монофункциональным и имеет основной характер.

2. Хлорид поливинилбензилтриметиламмония способен диссоциировать в широком интервале pH среды.

3. Катионные водорастворимые полиэлектролиты обладают большой обменной емкостью и вязкостью, что обусловлено наличием хлорметильных групп.

4. Промышленные сточные воды в основном содержат отрицательно заряженные частицы.

6.2. Применение поликатионита в качестве коагулянта жидкого шлама ТЭЦ

Исследовано влияние добавок водорастворимого полиэлектролита на качество очистки воды, образующейся при водоподготовке на теплоэлектроцентралях. На Витебской ТЭЦ и котельной «Южная» Витебского телезавода воду берут из реки Западная Двина и очищают ее от примесей и солей жесткости. На Витебской ТЭЦ для очистки воды в качестве коагулянта используют сульфат алюминия, а в качестве флокулянта - полиакриламид; на котельной «Южная» в качестве коагулянта применяют сульфат железа. Химическое осветление сточных вод обычно включает следующие стадии: коагуляцию, флокуляцию, отстаивание и фильтрацию. Коагуляция происходит при добавлении химических реагентов, которые быстро смешиваются с водой и вызывают образование мелких хлопьев. При последующем перемешивании происходит агломерация (увеличение размеров хлопьев). Флокуляция – вид коагуляции, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии, образуют рыхлые хлопьевидные скопления. Действие полимерных флокулянтов объясняют адсорбцией нитевидных макромолекул одновременно на различных частицах. Возникающие при этом агрегаты можно легко удалить фильтрованием или отстаиванием [2]. Осаждение коагулированных взвешенных ве-

ществ происходит в отстойниках, которые в системе водоочистки ТЭЦ называются осветлителями химического цеха. Фильтрация воды происходит на фильтрах, обычно загружаемых зернистыми материалами – песком или углем. При фильтрации задерживаются частицы размером, превышающим 1 мкм. При использовании комплекса процессов устраняются почти все взвешенные вещества, включая частицы коллоидного размера, и даже часть растворенных веществ, вследствие их адсорбции на хлопьях коагулянтов.

В настоящей работе исследована возможность применения водорастворимого поликатионита в качестве коагулянта (флокулянта) отходов, образующихся при водоподготовке на Витебской ТЭЦ. Поликатионит С1Р получен в лаборатории из полистирола со средними молярными массами 40000 и 86000. В первом случае степень аминирования составила 0,95, а во втором – на одно элементарное звено приходилось 0,98 противоионов хлора. Пробы воды подвергались исследованию в день отбора. Мутность неочищенной воды изменялась в пределах от 40 до 70 г/л. Влияние добавок С1Р на качество очистки воды оценивалось по величине оптической плотности спустя 1-5 час после добавления полиэлектролита. Оптическая плотность воды измерялась с помощью фотоэлектроколориметра. Погрешность в определении оптической плотности не превышала 2 %. Для сравнения проведено измерение оптической плотности на спектрофотометре. Результаты спектрофотометрического анализа хорошо согласуются с результатами колориметрического метода. При определении оптической плотности воды двумя методами наблюдалось практически полное совпадение результатов в пределах погрешности определения (расхождение составило не более 2-3 %).

Изучено влияние концентрации полиэлектролита от 0,04 % до 2 % (проценты весовые, в расчете на сухое вещество) на качество очистки

промышленной воды ТЭЦ. Установлено, что оптимальная концентрация СІР составляет 0,25 % (рис. 6.2).

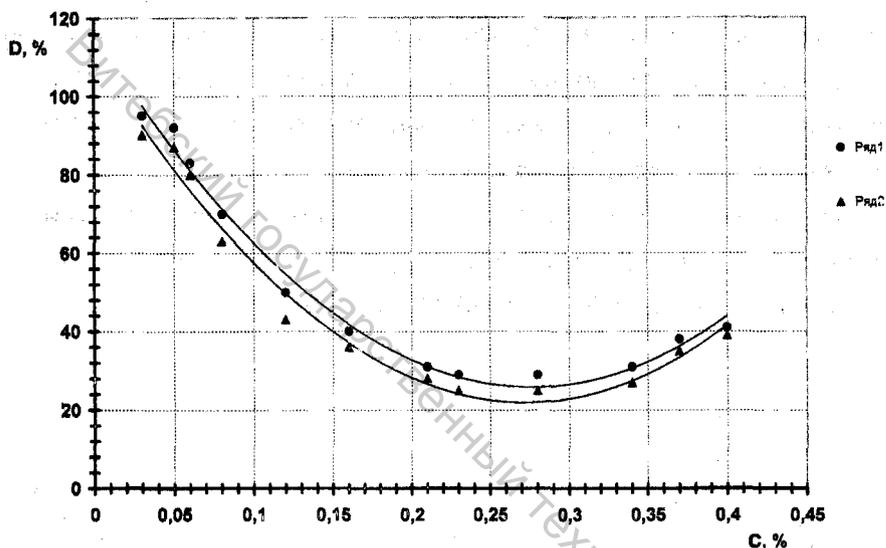


Рис. 6.2. Зависимость оптической плотности промышленной воды от концентрации СІР (1 – спустя 2 часа после отстаивания; 2 – спустя 3 часа после отстаивания).

При такой концентрации поликатионита образуются крупные хлопья, которые быстро выпадают в осадок. Образование хлопьев вызвано адсорбцией макромолекул полиэлектролита на различных частицах загрязнений. Установлено, что оптимальное время отстаивания (после перемешивания) промышленной воды ТЭЦ, содержащей 0,25 % СІР, составляет 2 часа. Для сравнения: величина оптической плотности промышленной воды, содержащей 0,3 % сульфата алюминия и 0,1 % полиакриламида, через 1 час после отстаивания уменьшилось на 10 %, а через 3 часа – на 25 %. Добавление сильного электролита подавляет диссоциацию поли-

электролита, что приводит к уменьшению объема полимерных молекул и снижению коагулирующей способности СІР. Поэтому смесь низкомолекулярного электролита и полиэлектролита, как коагулянта, недостаточно эффективна. С повышением мутности воды коагулирующий эффект действия полиэлектролита усиливается, т.к. ускоряется процесс коагуляции, в результате которого крупные агрегаты при седиментации захватывают более мелкие, ускоряя процесс осветления воды.

Для оценки влияния мольной массы полиэлектролита на степень очистки промышленной воды исследована коагулирующая способность СІР с мольными массами 86000 и 120000 (рис. 6.3).

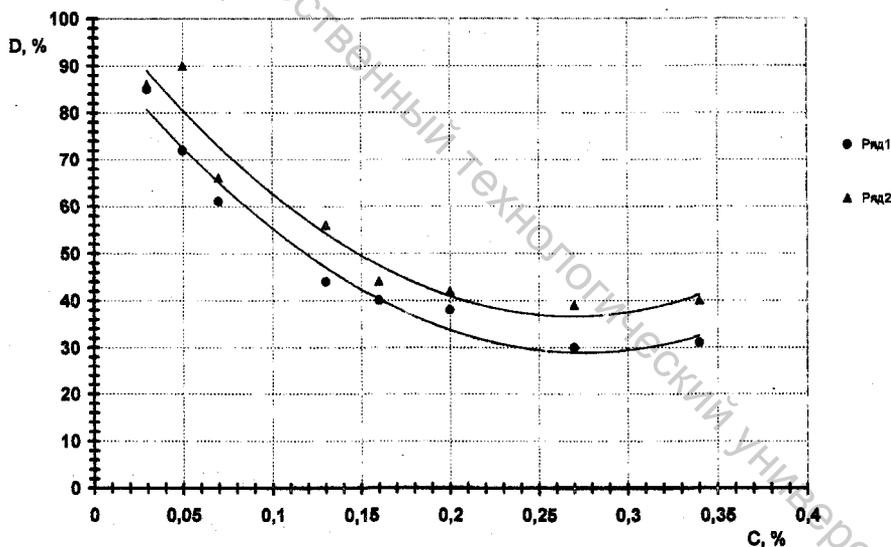


Рис. 6.3. Зависимость величины оптической плотности промышленной воды спустя 2 часа после отстаивания от концентрации СІР (1 – $M = 120000$, 2 – $M = 86000$).

Установлено, что увеличение мольной массы полиэлектролита повышает его флокулирующую способность. Это объясняется возможностью больших макромолекул адсорбировать большее количество частиц, содержащихся в дисперсии.

Преимущества СІР по сравнению с полиакриламидом, применяемым на Витебской ТЭЦ, заключается в следующем:

- а) уменьшается расход минерального коагулянта (сульфат алюминия, сульфат железа);
- б) сокращается время отстаивания;
- в) снижается жесткость очищенной воды.

Применение водорастворимых полиэлектролитов для очистки промышленных вод является целесообразным и дает возможность достичь высокой степени осветления воды и увеличивает количество отходов (шлама).

6.3. Утилизация отходов ТЭЦ

Вопрос утилизации отходов ТЭЦ, образующихся после водоподготовки, в Республике Беларусь до сих пор не решен. 25-30 лет назад в качестве топлива на теплоэлектроцентралях использовали уголь. Технология утилизации отходов, образующихся при сгорании каменного угля (зола-уноса), разработана и внедрена в производство. 10-15 лет назад в качестве топлива на ТЭЦ начали использовать мазут, а затем экологически чистое топливо – газ. Поэтому в настоящее время шлам обмывочной воды, после сжигания мазута, не образуется. Но не решен вопрос утилизации отходов, которые накапливаются после осветления воды. Такие отходы называются шламом продувочной воды. На ТЭЦ каждый месяц в среднем образуется около 50 тонн жидкого шлама или 5 тонн отходов в расчете на сухое вещество. Сбрасывать отходы обратно в водоем или исполь-

зовать их в качестве удобрений нельзя, так как в них содержится 10-12 % соединений алюминия или железа (в зависимости от типа применяемого коагулянта).

Масштабы образуемых шламовых отходов при технологии химической подготовки воды являются значительными для организации промышленной переработки. Согласно данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды ежегодно в Республике Беларусь образуется около 14 тыс. тонн шлама в процессе водоподготовки на ТЭЦ /33/. Токсичность отходов связана не только с их химическим составом. Степень экологической опасности зависит от агрегатного состояния отходов. Самыми опасными отходами являются жидкие – суспензии, пульпы, шламы. Способы хранения шламовых отходов, практикуемые в настоящее время, имеют ряд недостатков /37/. Шламовые отходы хранятся в поверхностных хранилищах, не оборудованных средствами защиты окружающей среды от фильтрационных вод, испарений и пылевых выбросов, и не имеющих средств выгрузки слежавшегося осадка. При этом происходит отчуждение больших площадей, сельскохозяйственных угодий, создается угроза их засоления, повышения минерализации подземных вод и ухудшения гидрохимического режима близлежащих водоемов. В настоящее время не существует универсального метода утилизации шлама. Во многих экономически развитых странах отказываются от накопления осадков в шламонакопителях, представляющих угрозу окружающей среде. На многих предприятиях сушка и сжигание шламов является одним из основных методов ликвидации данных отходов. Такой способ является экологически небезопасным, поскольку требуется очистка выбрасываемых газов от загрязняющих веществ. Также расходуется значительное количество энергии, а проблема утилизации отходов остается, поскольку остается минеральная часть осадка.

Объектом исследования в настоящей работе является шлам продувочной воды Витебской, Оршанской и Полоцкой ТЭЦ. Пробы взяты в 2002-2003 г.г. Химический состав шлама определялся методами количественного анализа. Анализы проводились в усредненной пробе в трех параллельных образцах. Образцы массой от 4 до 11 г высушивались до постоянного веса при 105-110 °С. В дальнейшем все анализы выполнялись в пересчете на безводные навески. Для определения содержания двухвалентного железа образцы растворялись в соляной кислоте различной концентрации. Качественный анализ показал, что ионы двухвалентного железа в пробах отсутствуют. Растворимая часть пробы декантировалась. Проба многократно промывалась разбавленной соляной кислотой, затем дистиллированной водой. Нерастворимый осадок фильтровался и высушивался. Масса нерастворимого осадка составляла 28-35 %. Растворимая часть пробы разбавлялась в мерной колбе до 250 мл и использовалась для анализа. Для определения ионов трехвалентного железа выбран гравиметрический метод осаждения в виде гидроксида, так как определение ионов железа с помощью ферроцианида калия затруднительно из-за плохого осаждения мелкодисперсного синего осадка и длительного фильтрования. Осаждение ионов Fe^{3+} проводилось 1,5-кратным избытком NH_4OH при нагревании. После проверки на полноту осаждения осадок многократно промывался 2 %-ным раствором NH_4NO_3 и горячей дистиллированной водой. После высушивания осадок прокаливался в фарфоровом тигле в муфельной печи при температуре 800 °С в течение 30 минут до постоянной массы.

Прозрачный фильтрат, после осаждения гидроксида железа, использовался для определения содержания алюминия, кальция и магния. Метод определения алюминия путем осаждения его аммиаком с последующим превращением осадка $Al(OH)_3$ в Al_2O_3 не является точным, поскольку гидроксид алюминия заметно растворим в избытке NH_4OH . Поэтому содержание алюминия определялось с помощью 8-оксихинолина. Содержание

кальция и магния определялось комплексонометрическим методом с помощью трилона Б и индикаторов хромогена черного для определения суммы Ca^{2+} и Mg^{2+} и мурексида для определения содержания Ca^{2+} . Результаты определений приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1 – Химический состав шлама продувочной воды

| Содержание в весовых процентах, в расчёте на сухое вещество | Витебская ТЭЦ | Оршанская ТЭЦ | Полоцкая ТЭЦ |
|---|---------------|---------------|--------------|
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | 20,8–21,2 | 19,4–19,7 | 22,3–22,5 |
| Al_2O_3 | 8,8–9,1 | 1,8–2,0 | 9,0–9,2 |
| CaSO_4 | 2,9–3,0 | 4,6–4,8 | 2,4–2,6 |
| MgSO_4 | 1,2–1,4 | 2,2–2,4 | 1,1–1,3 |
| SiO_2 | 30,8–31,1 | 33,4–33,7 | 29,5–30,4 |
| Органические вещества | 34,2–35,5 | 37,4–38,6 | 34,0–35,7 |

Исследование содержания тяжёлых металлов в шламе продувочной воды Витебской, Оршанской и Полоцкой ТЭЦ проводилось с помощью атомно-эмиссионного анализа на спектрографе PGS–2. Установлено, что содержание тяжелых металлов в шламе не превышает ПДК или чувствительности метода анализа. К таким элементам относятся: ртуть, вольфрам, стронций, германий, кадмий, сурьма, висмут, мышьяк, хром, ванадий, никель, кобальт, бериллий, скандий, олово. Содержание тяжёлых металлов в шламе не превышает допустимых санитарных норм.

В результате проведенных исследований установлено, что шлам ТЭЦ может найти применение в асфальтобетонных смесях. Применяемая в дорожном строительстве органоминеральная смесь для ремонта покрытий автомобильных дорог имеет следующий состав: песчано-гравийная смесь – 62 %; щебень гранитный – 28 %; доломитовая мука – 7 %; актива-

тор (гашеная известь) – 3 %; битум нефтяной жидкий – 6 % от минеральных материалов. На кафедре химии Витебского государственного технологического университета разработан состав органоминеральной смеси, в котором вся доломитовая мука заменена сухим шламом продувочной воды ТЭЦ.

Минеральный порошок является важной составной частью асфальтобетона. В качестве минерального порошка используют доломит, металлургические шлаки и порошковые отходы промышленности. По новой технологии в качестве минерального порошка предлагается использовать шлам продувочной воды ТЭЦ. В центральной лаборатории УП «Витебскоблдорстрой» Департамента «Белавтодор» Министерства транспорта и коммуникаций Республики Беларусь проведён анализ сухого шлама ТЭЦ. Результаты испытаний приведены в табл. 6.2.

Таблица 6.2 – Результаты лабораторного анализа шлама ТЭЦ

| Номер нормативной документации | Наименование показателей качества по нормативной документации | Значение показателей качества по НД | Фактическое значение показателей качества |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| СТБ 1033–96 | Удельный вес, г/см ³ | Не нормир. | 2,87 |
| | Плотность при уплотнении под нагрузкой 400·10 ⁵ Па, г/см ³ | Не менее 1,5 | 1,89 |
| | Влажность, % | Не более 1,0 | 0,3 |
| | Пористость, % | Не более 35 | 32 |
| | Набухание образцов из смеси порошка с битумом, % | Не более 2,5 | 1,6 |
| | Показатель битумоёмкости, г | Не более 65 | 34 |

Таблица 6.2 (продолжение)

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---------------------------------|--------------|------|
| | Содержание фракций мельче, % | | |
| | 1,25 мм | Не менее 100 | 100 |
| | 0,315 мм | Не менее 90 | 94,3 |
| | 0,071 мм | Не менее 65 | 68,3 |

В результате испытаний установлено, что сухой шлам ТЭЦ по гранулометрическому составу и показателям качества соответствует требованиям СТБ 1033–96. В лаборатории приготовлены следующие составы асфальтобетонной смеси (табл. 6.3).

Таблица 6.3 – Составы асфальтобетонной смеси

| № состава | Наименование материалов | Расход материалов | | Количество вяжущего | |
|-----------|-------------------------|-------------------|----------|---------------------|----------|
| | | % | Кг на 1т | % | Кг на 1т |
| I | Песок кварцевый | 57 | 538 | 6 | 56 |
| | Щебень гранитный | 32 | 302 | | |
| | Доломит | 11 | 104 | | |
| II | Песок кварцевый | 57 | 538 | 6 | 56 |
| | Щебень гранитный | 32 | 302 | | |
| | Сухой шлам | 11 | 104 | | |
| III | Песок кварцевый | 57 | 533 | 7 | 65 |
| | Щебень гранитный | 32 | 299 | | |
| | Доломит | 11 | 103 | | |
| IV | Песок кварцевый | 57 | 528 | 8 | 74 |
| | Щебень гранитный | 32 | 296 | | |
| | Доломит | 11 | 102 | | |

В табл. 6.4 приведены физико-механические свойства асфальтобетонной смеси (составы 1–4).

Для выбора оптимального состава построены диаграммы, отражающие основные физико-механические показатели смеси (рис. 6.4 – 6.5). Из полученных данных следует, что составы № 1, 3, 4 соответствуют требованиям СТБ 1033–96 /26/.

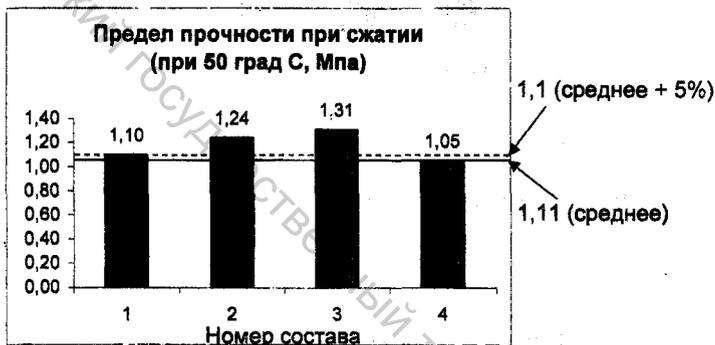


Рис. 6.4. Предел прочности при сжатии асфальтобетонной смеси при 50 °С, МПа.



Рис. 6.5. Предел прочности при растяжении асфальтобетонной смеси при 0 °С, МПа.

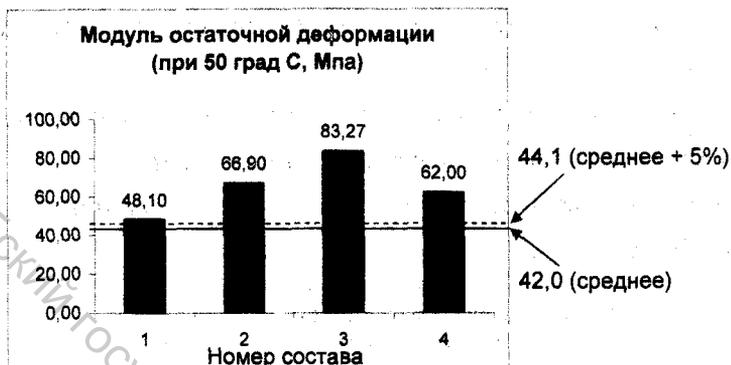


Рис. 6.6. Модуль остаточной деформации асфальтобетонной смеси при 50 °С, МПа.

Таблица 6.4 – Физико-механические свойства смеси

| № состава | Средняя плотность, г/см ³ | Водонасыщение, % | Набухание, % | Предел прочности при 50 °С, МПа | Модуль остаточной деформации при 50 °С, МПа | Остаточная пористость, % | Пористость минерального остова, % |
|-----------|--------------------------------------|------------------|--------------|---------------------------------|---|--------------------------|-----------------------------------|
| I | 2,40 | 2,1 | 0,37 | 10,9 | 734,7 | 2,5 | 15,4 |
| II | 2,24 | 8,1 | 0,40 | 11,9 | 780,4 | 8,7 | 9,8 |
| III | 2,22 | 6,4 | 0,35 | 12,3 | 873,7 | 7,1 | 15,3 |
| IV | 2,23 | 4,3 | 0,19 | 13,2 | 976,6 | 4,2 | 18,0 |

На базе государственного проектно-ремонтно-строительного коммунального унитарного предприятия «Витебскоблремстрой» получена опытная партия асфальтобетона (состав IV). Для приготовления асфальтобетонной смеси необходимо следующее оборудование: битумноплавильный агре-

гат, расходная ёмкость шлама ТЭЦ, шнек подачи шлама ТЭЦ, бункер негабаритного щебня, дозатор битума, сушильный барабан, ленточный транспортёр, бункер готовой асфальтобетонной смеси и др.

В смесительной установке два основных агрегата: сушильный и дозирочно-смесительный. Щебень и песок направляются через питатель и элеватор в сушильный барабан, обогреваемый жидким топливом, которое подаётся в барабан с помощью форсунок. Топка расположена со стороны выгрузочного отверстия барабана, что создаёт эффективный нагрев материала вследствие противоточного движения в барабане топочных газов и минерального материала. За время прохождения через сушильный барабан минеральные зернистые материалы просушиваются и нагреваются. Температура нагрева регулируется интенсивностью подаваемого топлива и количеством минеральных материалов: 200–220 °С при применении холодного минерального порошка и 160–180 °С при горячем минеральном порошке. В нагретом состоянии материалы поступают по закрытому, горячему элеватору к грохоту, на котором они разделяются по фракциям. Шлам ТЭЦ (холодный или горячий) подаётся в отдельный отсек. Из отсеков бункера отдельные фракции минеральных материалов дозируются с помощью весов. Горячий битум отвешивается на специальных весах, причём его температура поддерживается в пределах 150–170 °С. Отвешенные горячие минеральные материалы направляются в мешалку. Сюда же подаётся шлам ТЭЦ. Если отходы ТЭЦ применяются горячими, более целесообразным является предварительное объединение щебня и песка с битумом, а шлам ТЭЦ необходимо добавлять на последней стадии перемешивания.

В табл. 6.5 приведены результаты испытаний физико-механических свойств асфальтобетонной смеси.

Таблица 6.5 – Физико-механические свойства асфальтобетонной смеси

| Свойства | Единица измерения | Стандартный состав а/б смеси | Новый состав а/б смеси |
|--|-------------------|------------------------------|------------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| Средняя плотность | г/см ³ | 2,39 | 2,37 |
| Водонасыщение | % | 3,4 | 3,7 |
| Набухание | % | 0,43 | 0,19 |
| Предел прочности при сжатии при 50 °С | МПа | 1,11 | 1,29 |
| Предел прочности при растяжении при 0 °С | МПа | 2,98 | 3,34 |
| Модуль остаточной деформации при 50 °С | МПа | 41,8 | 83,4 |
| Остаточная пористость | % | 3,90 | 5,80 |
| Пористость минерального остатка | % | 15,4 | 16,0 |

Из данных табл. 6.5 следует, что замена минерального порошка (доломитовой муки) отходами (шламом) ТЭЦ не приводит к ухудшению физико-механических свойств асфальтобетона. Использование в составе асфальтобетона отходов ТЭЦ улучшает его прочностные характеристики (модуль остаточной деформации увеличивается в 2 раза), сопротивление пластическим деформациям, трещиностойкость. Новый состав асфальтобетонной смеси по физико-механическим показателям соответствует СТБ 1033–96 «Смеси асфальтобетонные дорожные и асфальтобетон».

Происходит не только утилизация шлама, но благодаря нему улучшаются свойства асфальтобетона. В условиях Беларуси особенно важна

водостойкость и сдвигустойчивость асфальтобетонов. Одновременно повышается несъёмность при хранении, подвижность и уплотняемость. Коэффициент водостойкости составил 0,85–0,87; у стандартного асфальтобетона: 0,64–0,69 при требованиях СТБ 1033–96 не менее 0,65.

Разработка и внедрение технологии изготовления асфальтобетона с использованием шлама ТЭЦ позволит экономить 7–8 % минерального связующего, входящего в состав дорожного покрытия. При этом достигаются следующие технико-экономические результаты.

1. Улучшаются прочностные характеристики асфальтобетона.
2. Стоимость дорожного покрытия снижается на 10–12 % вследствие экономии доломитовой муки.
3. Отпадает необходимость использования доломитовой муки, которая производится для сельского хозяйства.
4. Улучшается экологическая ситуация на территории ТЭЦ.

6.4. Получение строительных пигментов из отходов ТЭЦ

В настоящее время среди неорганических пигментов самое широкое распространение получили железоксидные, причём в мире наблюдается тенденция постоянного роста потребления данного вида пигментных материалов [43]. Если в начале 90-х ежегодное мировое потребление составляло около 600 тыс. т/год, то в 2001–2002 гг. – около 750 тыс. т/год, а к 2005 г. прогнозируемый объём производства составит 1 млн. т/год [20,21,27]. Мощности по выпуску природных железосодержащих пигментов составляют около 100 тыс. т/год, следовательно, основная доля производства приходится на синтетические железоксидные пигменты. Структура потребления красных железоксидных пигментов в мире следующая (%): стройматериалы – 60; лакокрасочные материалы – 29; пластмассы – 6; прочее – 5. На мировом рынке ведущее место занимает фирма BAYERAG

(Германия), которая производит более половины всех синтетических железоксидных пигментов.

По составу железоксидными пигментами являются: жёлтые – оксигидраты железа (III) α -модификации; красные – α -модификация оксида железа (III); чёрные – смешанные оксиды железа (II) и (III) ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$); коричневые – гидратированные оксиды железа (III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), γ -оксид железа (III); смесь чёрных и красных или жёлтых железоксидных пигментов /27/. Исходя из обобщения и анализа известных данных следует, что высокая красящая и кроющая способность, чистота цвета и яркость зависят от способа и условий получения пигментов, определяющих химический, фазовый, дисперсный состав и влияющих на пигментные свойства. Наибольшую значимость приобретают способы, основанные на кристаллизации оксида железа (III) в водных растворах или суспензиях солей железа (III), что позволяет получать монодисперсные пигменты высокого качества, используя типовые технологические приёмы и оборудование. Осуществляя кристаллизацию α - Fe_2O_3 в присутствии специальных носителей, возможно синтезировать композиционные пигменты с регулируемым составом и цветовыми характеристиками. Одним из видов композиционных пигментов являются так называемые оболочковые или «кernовые» частицы, которые представляют собой инертное ядро, покрытое пигментной оболочкой. В качестве инертного носителя используются частицы слюды, талька, каолина, ярозита, оксида кремния, оксида титана, микрокальцита, сульфата бария, силикатов кальция. Сущность синтеза таких пигментов сводится к тому, что частицы носителя при гидролитическом превращении соли железа и образовании α - Fe_2O_3 , являясь центрами кристаллизации, покрываются равномерным слоем последнего, толщина которого зависит от условий гидролиза и определяет интенсивность цвета получаемых пигментов. Варьируя условия гидротермальной обработки суспензии, включающей носитель, соль железа и H_2O , а также изменяя тип

носителя, можно получать железосодержащие пигменты с широкой цветовой гаммой.

Традиционно для производства железоксидных пигментов используются: металлическое железо, соли железа (II) и железа (III), преимущественно, железный купорос. Железный купорос, получаемый как побочный продукт при производстве диоксида титана и регенерации травильных растворов, является значительным сырьевым источником для производства железоксидных пигментов. Так, ежегодно в Чехии и Словакии для производства железоксидных пигментов используют около 81 тыс. т железного купороса, в Германии – 28 тыс. т, в Норвегии – 27 тыс. т, в Италии и Польше, соответственно, 7 и 4 тыс. т [43].

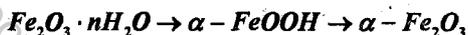
В качестве исходного сырья для получения железосодержащих пигментов в последние годы всё шире применяются железосодержащие отходы химической, металлургической, металлообрабатывающей и машиностроительной промышленности. С этой целью исследованы условия переработки травильных растворов, содержащих соли железа, пастообразных шламов, образующихся при очистке сточных вод гальванических производств, окалины, отработанных железосодержащих катализаторов, железосодержащей пыли золы котельных станций [40].

Все промышленные методы получения красных железосодержащих пигментов можно разделить на две группы. Первая группа включает прокалочную и осадочно-прокалочную технологии, основанные на высокотемпературной обработке железосодержащего сырья. Для получения красных железоксидных пигментов применяется также способ Рутнера, заключающийся в окислении растворов FeCl_2 в печах кипящего слоя, при котором в качестве побочного продукта образуется хлороводород, возвращающийся в цикл производства. Основными недостатками перечисленных способов является их энергоёмкость и многостадийность, образование газообразных побочных продуктов, а также спекание частиц пигмента, обусловли-

вающее необходимость мокрого помола с последующей сушкой продукта. Осадочно-прокалочная технология состоит в предварительном получении гидратированных оксидов железа (жёлтых или чёрных железоксидных пигментов) путём окисления металлического железа в водных растворах солей железа (II) нитробензолом или кислородом воздуха. Водную пасту или высушенные пигменты термообрабатывают в барабанных печах при температуре 600–700 °С в окислительной атмосфере. При этом протекают процессы дегидратации и окисления. Производство красных железоксидных пигментов осадочно-прокалочным способом позволяет синтезировать продукт с более высокой красящей способностью, лучшей диспергируемостью, чем при прокаливании железного купороса. Однако пигменты, полученные данным способом, характеризуются полидисперсным составом, что снижает их физико-технические показатели.

Вторая группа объединяет способы получения красного железоксидного пигмента из водных растворов или суспензий соединений железа. Как показали результаты многочисленных исследований [25,31], данный подход к синтезу красных железоксидных пигментов позволяет более чётко управлять процессами образования центров кристаллизации и в широких пределах варьировать форму и размер частиц. В основе процессов получения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в водной среде лежат реакции гидролиза, окисления и дегидратации, однако определяющими являются процессы гидролиза, так как от направлений их протекания зависят пигментные свойства, выход и скорость кристаллизации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Гидролитические превращения имеют место и при получении жёлтых и чёрных железоксидных пигментов. Согласно ряду работ различают процессы «медленного» и «быстрого» гидролиза [17,29,30]. Под «быстрым» гидролизом понимают смешение в эквивалентных количествах растворов соли железа (III) и щёлочи. При этом в зависимости от условий смешения могут образовываться или отдельные гидратированные молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, или поликатионы железа (III).

Образующиеся молекулы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ вследствие протекания процессов окисления объединяются кислородными мостиками в цепочки, содержащие до 1000 атомов железа. В дальнейшем происходит удвоение цепочек за счёт образование водородных связей и образование полимерных сфер. Протекание указанных процессов обуславливает образование на начальной стадии аморфных продуктов железа (III), дальнейшее старение которых происходит по схеме:



«Медленный» гидролиз наблюдается при проведении процесса в разбавленных растворах или при термическом гидролизе.

Важнейшим параметром, влияющим на процесс гидролитического превращения соединений железа, является температура. Так как реакция гидролиза эндотермична, рост температуры приводит к увеличению константы скорости реакции, а также к изменению равновесного состава конечных продуктов. Повышение температуры снижает устойчивость первичных равновесных продуктов гидролиза и приводит к образованию в растворе полимеров.

В настоящее время широкое распространение как способ получения синтетических неорганических пигментов получил гидротермальный синтез, т.е. синтез в водной среде при повышенных температурах и давлениях. Создание гидротермальных условий приводит к изменению механизмов кристаллизации по сравнению с методами прокаливания. Если при прокаливании стабильная оксидная фаза образуется в результате реакций разложения и дегидратации, и при этом наблюдается спекание частиц пигмента, то в гидротермальных условиях рост кристаллов оксидной фазы протекает по механизму «растворения–осаждения». Применяется также гидротермальный способ синтеза пигмента, представляющего собой оксид

железа (III) α -модификации, имеющий пластинчатую форму кристаллов. Использование такого пигмента в различных рецептурах красок, грунтовок и эмалей придаёт покрытиям высокие защитные свойства, прочность, низкую водопроницаемость и долговечность [36]. Таким образом, по синтезу железоксидных пигментов выполнены многочисленные исследования, относящиеся в большей степени к осадочно-прокалочным способам.

Отходы, образующиеся при водоподготовке на ТЭЦ, можно использовать для изготовления строительных пигментов и фасадной краски. На ТЭЦ «Южная» Витебского телезавода для очистки воды в качестве коагулянта используют сульфат железа (III). Отходы ТЭЦ имеют следующий состав, в пересчёте на сухое вещество, масс. %:

| | |
|------------------------------|-----------|
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | 12,8–14,2 |
| SiO_2 | 41,9–44,5 |
| CaSO_4 | 2,4–2,6 |
| органические вещества | остальное |

Перед использованием отходы ТЭЦ необходимо прокалывать при 700 °С в течение 1 часа. При этом получается высококачественный пигмент, аналогичный смеси 30% железного сурика и охры. Прокалённый шлам имеет следующий состав, масс. %:

| | |
|-------------------------|-----------|
| Fe_2O_3 | 27,5–28,9 |
| SiO_2 | 64,0–66,0 |
| CaSO_4 | 8,5–4,5 |

Содержание в прокалённом шламе тяжёлых металлов определялось с помощью атомно-эмиссионного анализа на спектрографе PGS–2. Результаты анализа приведены в табл. 6.6.

Таблица 6.6 – Содержание тяжёлых металлов (микроэлементов) в прокалённых отходах ТЭЦ «Южная» Витебского телезавода

| Элемент | Чувствительность метода, мг/кг | Содержание, мг/кг |
|---------|--------------------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| Ti | 10 | 10 |
| Cu | 4 | 8 |
| Pb | 8 | 24 |
| Mo | 1 | - |
| Zn | 200 | - |
| Ba | 50 | 50 |
| Mn | 10 | 20 |
| V | 10 | - |
| Ni | 5 | - |
| Co | 4 | - |
| Be | 1 | - |
| Bi | 10 | - |
| As | 200 | - |
| Sr | 100 | - |
| Cd | 10 | - |
| Cr | 6 | - |

Содержание тяжёлых металлов в отходах не превышает допустимых санитарных норм, что даёт возможность использовать шлам для изготовления строительных пигментов. В процессе прокаливания отходы частично спекаются, поэтому их необходимо измельчить в шаровой мельнице до степени дисперсности 140–160 мкм. Показатели качества прокалённых отходов соответствуют следующим требованиям (табл. 6.7).

Таблица 6.7 – Качество прокалённых отходов

| Наименование показателя | Значение показателя | Метод испытания |
|--|--|---|
| 1 | 2 | 3 |
| 1. Внешний вид | Тонкодисперсный порошок тёмно-красного цвета | ТУ 17–2071665–1–97 |
| 2. Степень дисперсности | 140–160 мкм | ГОСТ 21119.1–10–75 |
| 3. Тонкость помола | Прохождение через сито 008 в количестве не менее 85 % от массы отходов | Определение остатка на сите после мокрого просева |
| 4. Укрывистость | Не более 20 г/м ² | ГОСТ 8784–85 |
| 5. Потери при прокаливании в течение 1 часа при 700 °С, % по массе | 22–25 % | ГОСТ 11022–75 |
| 6. Содержание оксида трёхвалентного железа | 68–72 % | Гравиметрический метод |

Прокалённые отходы по качественным показателям (содержание оксида трёхвалентного железа и укрывистость) соответствуют железному сурику и могут использоваться в качестве строительного пигмента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многие полимеры диссоциируют в растворе на заряженный полиион и противоионы. Систему, содержащую полиионы и противоположно заряженные малые ионы, называют раствором полиэлектролита. Наличие дальнедействующего электростатического потенциала приводит к значительным отличиям как в экспериментальном плане, так и в теоретическом описании полиэлектролитов от незаряженных полимеров и от растворов низкомолекулярных электролитов. Отклонения от идеальности растворов полиэлектролитов базируются на представлении об исключенном объеме и выражаются через вириальные коэффициенты.

Установление связи между общими и ионными составляющими осмотических коэффициентов, коэффициентов активности и их ионными слагаемыми необходимо для осуществления многих практических расчетов в области термодинамики полиэлектролитов.

Полиэлектролиты, исследованные в настоящей работе – соли полистиролсульфокислоты и поливинилбензилтриметиламмония – являются химическими аналогами двух наиболее распространенных типов ионитов: сульфостирольных смол и сильноосновных анионитов. Межионные взаимодействия в растворах полиэлектролитов и аналогичного строения ионитах имеют много общего. В то же время, исследование полиэлектролитов в некоторых случаях представляет значительно больше возможностей по сравнению с изучением свойств ионообменных смол. Для получения ясного представления о природе взаимодействий в ионитах, являющихся растворами сетчатых полиэлектролитов в воде набухания, необходимы исследования в таких растворах возможно меньшей концентрации. Здесь ситуация аналогична растворам электролитов, где свойства разбавленных растворов являются основой теории. Для полиэлектролитов легко реализовать состояние сильного разбавления, когда межцепными взаимодейст-

виями можно пренебречь. Следует согласиться с идеями Маринского о том, что путь к пониманию природы селективности ионного обмена лежит в исследовании свойств растворов полиэлектролитов.

Возрастающее применение полиэлектролитов как поверхностно-активных веществ, флокулянтов делает необходимым исследование строения их молекул, а также изучение природы межмолекулярных взаимодействий в их растворах. Эффективность полиэлектролитов как флокулянтов во многом зависит от конформации их молекул. Флокулирующая способность полиэлектролитов определяется двумя факторами: размерами макромолекулярного клубка в водном растворе и адсорбционной способностью по отношению к отрицательно заряженной поверхности частиц дисперсий. Исследование влияния низкомолекулярного электролита на конформацию молекул полиэлектролита дает возможность определить оптимальную концентрацию полиэлектролита как флокулянта, которая подтверждается расчетом второго вириального коэффициента. Применение водорастворимых полиэлектролитов для водоподготовки на ТЭЦ позволяет достичь высокой степени осветления воды и получить большое количество шлама. Шлам продувочной воды ТЭЦ может использоваться при изготовлении асфальтобетона и для получения высококачественных строительных пигментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Glueckaus E. A new approach to ion exchange polymers // Proceedings of the Royal Society, 1962. – V. 268. – P. 350-370.
2. Вейцер Ю.И., Колесников Г.С., Тевлина А.С. Изучение влияния полимерных катионных флокулянтов на процесс очистки питьевой воды // Ионный обмен и иониты: Сб. ст. – Ленинград: Наука, 1970. – С. 262-267.
3. Oosawa I. Polyelectrolytes. – M. Dekker, NY, 1971. – P. 49-85.
4. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. – Минск: Наука и техника, 1972. – 224 с.
5. Boyd G.E. Thermodynamic properties of strong electrolyte–strong polyelectrolyte mixtures at 25 °C // Polyelectrolytes. – D. Reidel Publishing Company, 1974. – P. 135 – 155.
6. Boyd G.E., Myers G.E., Lindenbaum S. Thermodynamic calculations of equilibrium constants for ion-exchange reactions // J. Phys. Chem, 1974. – V. 78. - № 11. – P. 208-214.
7. Каримова А. Катионные водорастворимые полиэлектролиты на основе полимеров, содержащих ароматические группы: Автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.04 / Ташкент, 1975. – 20 с.
8. Артыков Ф.А. Получение, коллоидно-химическое исследование новых водорастворимых полиэлектролитов для регулирования свойств дисперсных систем: Автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.04 / Ташкент, 1976. – 21 с.
9. Gennes P.G., Pinkus P., Velasco R.M., Brochard F. Remarks on polyelectrolyte conformation // J. Physique Lett, 1976. – V. 37. – P. 1461-1473.
10. Матов Б.М. Флотация в пищевой промышленности. – Москва: Пищевая промышленность, 1976. – 167 с.

11. Pfeuty P., Velasco R.M., Gennes P.G. Conformational properties of one isolated polyelectrolyte chain in dimensions // J. Physique Lett, 1977. – V. 38. – P. 5-7.
12. Платонов А.П. Исследование осмотических и ионообменных свойств растворов полиэлектролитов: Автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.04 / Минск, 1980. – 19 с.
13. Khokhlov A.R. On the collapse of weakly charged polyelectrolytes // J. Phys. A: Math. Gen, 1980. – V. 13. – P. 979-987.
14. Платонов А.П., Солдатов В.С. Набухание сульфостирольных ионитов в растворах полистиролсульфокислоты // Докл. АН БССР, 1980. – Т. 24, № 4. – С. 341-343.
15. Юхновский И.Р., Головкин М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. – Киев: Наукова думка, 1980. – 372 с.
16. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – Москва: Стройиздат, 1984. – 202 с.
17. Печенюк С.П., Рогачев Д.Л., Касиков А.Г. Оксигидраты, получаемые быстрым гидролизом концентрированных растворов солей железа (III) // ЖНХ, 1985. – Т. 30. - № 2. – С. 311-315.
18. Doi M., Edwards S.F. Theory of polymer solutions. – NY: Academic Press, 1986. – 270 p.
19. Франк-Каменецкий М.Д., Аншелевич В.В., Лукашин А.В. Полиэлектrolитная модель ДНК // Успехи физических наук, 1987. – Т. 151. - № 4. – С. 595-616.
20. Гладышев Г.Ю., Бубнов А.А. Производство и применение основных неорганических пигментов и наполнителей // Обзор. информ.: Химическая пром-сть. Сер. «Лакокрасочная пром-сть» / Москва: НИИТЭХИМ, 1988. – 30 с.

21. Краснобай Н.Г., Латышев Ю.В. Экономика, технология и организация производства железосодержащих пигментов // Обзор. информ: Химическая пром-сть. Сер. «Лаки и краски» / Москва: НИИТЭХИМ, 1991. – 45 с.
22. Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. Москва: Химия, 1992. – 192 с.
23. Корсунский Л.Ф., Калинин Т.В., Степин С.Н. Неорганические пигменты: Справочник / Москва: Химия, 1992. – 336 с.
24. Тимофеева С.С. Современные методы очистки сточных вод предприятий мясоперерабатывающей промышленности // Химия и технология воды, 1993. – Т. 15. - № 7-8. – С. 571-577.
25. Клименко К.В. Гидротермальный синтез красных железооксидных пигментов: Автореф. дисс... канд. хим. наук. / Киев, 1995. – 20 с.
26. СТБ 1033-96. Смеси асфальтобетонные дорожные, аэродромные и асфальтобетон / Минск: Министерство архитектуры и строительства, 1996. – 16 с.
27. New opportunites in iron oxid // Polym. News, 1997. – V. 22. - № 12. – P. 43.
28. Куренков В.Ф. Полиакриламидные флокулянты // Статьи Соросовского образовательного журнала в текстовом формате / Химия, 1997. <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/362.html>.
29. Пыхтеев О.Ю., Ефимов А.А., Москвин Л.Н. Химическое превращение полиядерных продуктов гидролиза железа (III) в частично нейтрализованных растворах // ЖОХ, 1998. – Т. 68. - № 6. – С. 905-911.
30. Пыхтеев О.Ю., Ефимов А.А., Москвин Л.Н. Гидролиз аквакомплексов железа (III) // ЖПХ, 1999. – Т. 72. - № 1. – С. 11-21.

31. Агафонов Г.И., Клещев Д.Г., Толчев А.В. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железоксидных пигментов // ЛКМ, 1999. - № 7-8. – С. 41-46.
32. Сюткин В.Н., Сажин С.А., Попов В.М., Ерин Н.Ю. Новые экологически безопасные высокомолекулярные флокулянты – катионные полиэлектролиты // Химия растительного сырья, 2000. - № 2. – С. 61-66.
33. <http://president.gov.by/Minpriroda2000>.
34. Василевская В.В. Влияние осмотического давления контрионов на конформацию и растворимость полиэлектролитов: Автореф. дис... д-ра физ.-мат. наук: 02.00.06 / Москва, 2001. – 37 с.
35. Манюров И.Р. Статистико-механический подход к определению термодинамических и конформационных свойств растворов полиэлектролитов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения: Материалы докладов 7 Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» / Москва, 2001. - № 4. – С. 73-75.
36. Толчев А.В., Багаутдинова Р.Р., Клещев Д.Г. Гидротермальный способ синтеза антикоррозионного пигмента // ЛКМ, 2001. - № 1. – С. 13-18.
37. Киушкин Э.В. Разработка экологически безопасной технологии утилизации шлама химводоподготовки ТЭЦ: Автореф. дис... канд. техн. наук: 25.00.36 / Нижний Новгород, 2002. – 22 с.
38. Платонов А.П., Гречаников А.В., Ковчур С.Г. Исследование закономерностей ионообменных процессов в системах с низкомолекулярным электролитом и полиэлектролитом // Вестник УО «ВГТУ», 2003. - № 5. – С. 101-105.
39. Гречаников А.В., Платонов А.П., Ковчур С.Г. Исследование новых водорастворимых полиэлектролитов, применяемых для утилиза-

ции промышленных отходов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии промышленного производства: Материалы международной научно-технической конференции / Витебск, 2003. – Часть 2. – С. 179-183.

40. Епихин А.Н., Крылова А.В. Получение железоксидных пигментов для минеральных красок из твердых железосодержащих отходов // ЖПХ, 2003. – Т. 76. - № 1. – С. 21-23.
41. Платонов А.П., Гречаников А.В., Ковчур С.Г. Набухание ионитов в растворах полиэлектrolитов // Веснік Віцебскага дзярж. ун-та, 2003. - № 2. – С. 135-138.
42. Платонов А.П., Гречаников А.В. Конформация молекул полиэлектrolитов // Вестник УО «ВГТУ», 2004. - № 6. – С. 122-126.
43. Ещенко Л., Салоников В. Получение высокодисперсного $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и композиционных пигментов на его основе // Наука и инновации, 2004. - № 3. – С. 6-16.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1

Осмотические коэффициенты
и коэффициенты активности полистиролсульфонатов

| HP | | | NaP | | |
|-------|-------------|--------|-------|-------------|--------|
| m | φ | lgy | m | φ | lgy |
| 0,030 | 0,145±0,014 | 0,0091 | 0,030 | 0,143±0,014 | 0,0080 |
| 0,049 | 0,150±0,012 | 0,0302 | 0,090 | 0,153±0,012 | 0,0402 |
| 0,105 | 0,164±0,010 | 0,1001 | 0,174 | 0,188±0,012 | 0,1924 |
| 0,214 | 0,200±0,008 | 0,2854 | 0,230 | 0,190±0,010 | 0,2367 |
| 0,282 | 0,230±0,007 | 0,4334 | 0,261 | 0,220±0,010 | 0,3512 |
| 0,331 | 0,240±0,006 | 0,5097 | 0,355 | 0,236±0,009 | 0,4800 |
| 0,392 | 0,264±0,006 | 0,6374 | 0,422 | 0,260±0,009 | 0,6153 |
| 0,485 | 0,305±0,006 | 0,8500 | 0,455 | 0,262±0,009 | 0,6482 |
| 0,570 | 0,325±0,005 | 0,9921 | 0,521 | 0,290±0,008 | 0,7971 |
| 0,631 | 0,354±0,005 | 1,1410 | 0,560 | 0,300±0,008 | 0,8583 |
| 0,699 | 0,369±0,005 | 1,2532 | 0,622 | 0,324±0,008 | 0,9833 |
| 0,751 | 0,394±0,004 | 1,3812 | 0,701 | 0,352±0,007 | 1,1392 |
| 0,835 | 0,433±0,004 | 1,5851 | 0,774 | 0,364±0,006 | 1,2382 |
| 0,905 | 0,460±0,004 | 1,7400 | 0,851 | 0,394±0,005 | 1,3960 |
| 0,970 | 0,474±0,004 | 1,8492 | 0,930 | 0,405±0,005 | 1,4942 |
| 1,030 | 0,507±0,003 | 2,0131 | 1,010 | 0,430±0,004 | 1,6380 |

Приложение 1 (продолжение)

| KP | | | MgP ₂ | | |
|-------|-------------|--------|------------------|-------------|--------|
| m | φ | lgy | m | φ | lgy |
| 0,030 | 0,143±0,014 | 0,0080 | 0,035 | 0,090±0,014 | 0,1850 |
| 0,084 | 0,155±0,012 | 0,0480 | 0,056 | 0,108±0,010 | 0,3841 |
| 0,140 | 0,175±0,010 | 0,1392 | 0,102 | 0,119±0,008 | 0,6140 |
| 0,201 | 0,180±0,010 | 0,1914 | 0,201 | 0,126±0,008 | 0,8805 |
| 0,270 | 0,203±0,009 | 0,3035 | 0,255 | 0,130±0,007 | 0,9924 |
| 0,331 | 0,223±0,008 | 0,4060 | 0,302 | 0,133±0,007 | 1,0794 |
| 0,410 | 0,254±0,008 | 0,5621 | 0,351 | 0,146±0,006 | 1,2213 |
| 0,515 | 0,280±0,008 | 0,7254 | 0,403 | 0,160±0,005 | 1,3764 |
| 0,603 | 0,308±0,007 | 0,8791 | 0,450 | 0,175±0,005 | 1,5329 |
| 0,663 | 0,337±0,006 | 1,0210 | 0,503 | 0,179±0,005 | 1,6198 |
| 0,761 | 0,355±0,006 | 1,1587 | 0,550 | 0,194±0,004 | 1,7730 |
| 0,842 | 0,378±0,005 | 1,2960 | 0,602 | 0,209±0,004 | 1,9410 |
| 0,920 | 0,394±0,005 | 1,4093 | 0,655 | 0,221±0,003 | 2,0903 |
| 0,992 | 0,418±0,004 | 1,5412 | 0,700 | 0,230±0,003 | 2,2083 |
| 1,030 | 0,424±0,004 | 1,5921 | 0,825 | 0,257±0,002 | 2,5491 |
| | | | 0,901 | 0,278±0,002 | 2,7854 |

Приложение 1 (продолжение)

| CaP ₂ | | |
|------------------|-------------|--------|
| m | φ | lgγ |
| 0,042 | 0,079±0,014 | 0,0803 |
| 0,071 | 0,090±0,010 | 0,1863 |
| 0,101 | 0,094±0,008 | 0,2540 |
| 0,184 | 0,104±0,008 | 0,4211 |
| 0,253 | 0,110±0,008 | 0,5270 |
| 0,280 | 0,114±0,008 | 0,5822 |
| 0,332 | 0,120±0,007 | 0,6693 |
| 0,405 | 0,126±0,007 | 0,7698 |
| 0,458 | 0,135±0,006 | 0,8687 |
| 0,515 | 0,148±0,006 | 0,9982 |
| 0,608 | 0,170±0,005 | 1,2154 |
| 0,664 | 0,185±0,005 | 1,3647 |
| 0,705 | 0,190±0,004 | 1,4391 |
| 0,775 | 0,215±0,003 | 1,6684 |
| 0,810 | 0,232±0,003 | 1,8110 |
| 0,894 | 0,248±0,002 | 2,0160 |

Осмотические коэффициенты

и коэффициенты активности солей поливинилбензилтриметиламмония

| ClP | | |
|-------|-------------|--------|
| m | ϕ | lgy |
| 0,024 | 0,051±0,016 | 0,0402 |
| 0,064 | 0,053±0,010 | 0,0945 |
| 0,140 | 0,055±0,008 | 0,1446 |
| 0,300 | 0,060±0,006 | 0,2534 |
| 0,476 | 0,062±0,006 | 0,3252 |
| 0,651 | 0,068±0,005 | 0,4247 |
| 1,081 | 0,070±0,005 | 0,5334 |
| 1,212 | 0,070±0,004 | 0,5512 |

| NO ₃ P | | |
|-------------------|-------------|--------|
| m | ϕ | lgy |
| 0,033 | 0,041±0,012 | 0,0160 |
| 0,105 | 0,042±0,008 | 0,0432 |
| 0,233 | 0,044±0,006 | 0,0870 |
| 0,420 | 0,047±0,006 | 0,1528 |
| 0,518 | 0,043±0,005 | 0,1194 |
| 0,600 | 0,051±0,005 | 0,2170 |
| 0,743 | 0,050±0,005 | 0,2282 |
| 0,830 | 0,050±0,004 | 0,2394 |

| P ₂ SO ₄ | | |
|--------------------------------|-------------|--------|
| m | φ | lgy |
| 0,030 | 0,030±0,014 | 0,0180 |
| 0,081 | 0,032±0,010 | 0,0374 |
| 0,118 | 0,044±0,008 | 0,0672 |
| 0,351 | 0,028±0,006 | 0,0708 |
| 0,600 | 0,034±0,005 | 0,1014 |
| 0,799 | 0,035±0,004 | 0,1152 |
| 0,904 | 0,039±0,003 | 0,1882 |

Коэффициенты избирательности
и концентрационные константы гетеровалентных катионных обменов

CaCl₂ — HCl, ионит КРСx4, N = 0,025

| $x_{Ca^{2+}}$ | $\bar{x}_{Ca^{2+}}$ | k_x | \bar{K}_m |
|---------------|---------------------|---------|-------------|
| 0,0040 | 0,3155 | 12,9340 | 1,4331 |
| 0,0085 | 0,4578 | 13,4518 | 1,4412 |
| 0,0140 | 0,5633 | 14,3600 | 1,5314 |
| 0,0230 | 0,6507 | 14,8572 | 1,4774 |
| 0,0610 | 0,7532 | 13,3832 | 1,3533 |
| 0,1800 | 0,8601 | 12,8182 | 1,2792 |
| 0,4051 | 0,9253 | 12,0488 | 1,1864 |

CaP₂ — HP, ионит КРСx4, N = 0,025

| $x_{Ca^{2+}}$ | $\bar{x}_{Ca^{2+}}$ | k_x | \bar{K}_m | $\frac{\gamma_{HP}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}}$ |
|---------------|---------------------|--------|-------------|--|
| 0,0316 | 0,1119 | 2,0501 | 0,2330 | 7,510 |
| 0,0420 | 0,1666 | 2,2897 | 0,2671 | 6,367 |
| 0,0681 | 0,2833 | 2,6526 | 0,3050 | 5,574 |
| 0,1000 | 0,3227 | 2,3880 | 0,2704 | 5,296 |
| 0,1121 | 0,3790 | 2,6291 | 0,2921 | 5,821 |
| 0,1224 | 0,4129 | 2,7456 | 0,3104 | 5,251 |
| 0,1642 | 0,4679 | 2,6519 | 0,2920 | 5,236 |
| 0,1840 | 0,5113 | 2,7863 | 0,2934 | 5,231 |
| 0,2443 | 0,6127 | 3,0903 | 0,3306 | 4,848 |
| 0,4140 | 0,7923 | 3,9037 | 0,3918 | 3,708 |
| 0,7204 | 0,9182 | 3,8604 | 0,3940 | 3,363 |

Приложение 3 (продолжение)

| CaCl ₂ — HCl, ионит КРСx4, N = 0,05 | | | |
|--|---------------------|---------|-------------|
| $x_{Ca^{2+}}$ | $\bar{x}_{Ca^{2+}}$ | k_x | \bar{K}_m |
| 0,0028 | 0,1652 | 9,2012 | 1,4780 |
| 0,0040 | 0,2097 | 9,2890 | 1,4522 |
| 0,0090 | 0,3433 | 9,3664 | 1,5363 |
| 0,0121 | 0,4071 | 9,8491 | 1,4950 |
| 0,0162 | 0,4560 | 9,7670 | 1,4652 |
| 0,0321 | 0,5874 | 10,1576 | 1,5070 |
| 0,0364 | 0,6073 | 10,1480 | 1,4960 |
| 0,1030 | 0,7265 | 8,7842 | 1,2720 |
| 0,2210 | 0,8249 | 8,6264 | 1,1624 |
| 0,5681 | 0,9121 | 6,2490 | 1,1462 |

| CaP ₂ — НР, ионит КРСx4, N = 0,05 | | | | |
|--|---------------------|--------|-------------|--|
| $x_{Ca^{2+}}$ | $\bar{x}_{Ca^{2+}}$ | k_x | \bar{K}_m | $\frac{\gamma_{НР}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}}$ |
| 0,0240 | 0,1030 | 2,2540 | 0,3732 | 4,777 |
| 0,0291 | 0,1573 | 2,6886 | 0,4420 | 4,031 |
| 0,0560 | 0,2497 | 2,6666 | 0,4207 | 4,268 |
| 0,0751 | 0,3111 | 2,7402 | 0,4343 | 4,143 |
| 0,1003 | 0,3560 | 2,6414 | 0,4090 | 4,409 |
| 0,1302 | 0,4367 | 2,8279 | 0,4433 | 4,058 |
| 0,1555 | 0,4802 | 2,8548 | 0,4356 | 4,096 |
| 0,2370 | 0,6054 | 3,0917 | 0,4580 | 3,725 |
| 0,3051 | 0,6728 | 3,1656 | 0,4602 | 3,578 |
| 0,5556 | 0,8182 | 2,9758 | 0,4040 | 3,462 |

CaCl₂ — HCl, ионит КРСx4, N = 0,1

| $x_{Ca^{2+}}$ | $\bar{x}_{Ca^{2+}}$ | k_X | \tilde{K}_m |
|---------------|---------------------|--------|---------------|
| 0,0059 | 0,1616 | 6,2054 | 1,4091 |
| 0,0100 | 0,2680 | 7,0014 | 1,5310 |
| 0,0210 | 0,3882 | 6,8760 | 1,5304 |
| 0,0575 | 0,6007 | 7,6081 | 1,5318 |
| 0,1600 | 0,7304 | 6,6621 | 1,3600 |
| 0,2872 | 0,8071 | 6,1908 | 1,2451 |
| 0,4001 | 0,8480 | 5,7564 | 1,1540 |
| 0,5800 | 0,9070 | 5,6554 | 1,1122 |
| 0,6280 | 0,9260 | 6,1074 | 1,1920 |

CaP₂ — НР, ионит КРСx4, N = 0,1

| $x_{Ca^{2+}}$ | $\bar{x}_{Ca^{2+}}$ | k_X | \tilde{K}_m | $\frac{\gamma_{НР}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}}$ |
|---------------|---------------------|--------|---------------|--|
| 0,0240 | 0,1222 | 2,5041 | 0,5795 | 3,920 |
| 0,0487 | 0,2031 | 2,4466 | 0,5495 | 3,578 |
| 0,0810 | 0,3400 | 2,8650 | 0,6318 | 3,112 |
| 0,1651 | 0,5182 | 3,0704 | 0,6572 | 2,948 |
| 0,3350 | 0,7304 | 3,6400 | 0,7416 | 2,366 |
| 0,4210 | 0,8180 | 4,4322 | 0,8860 | 1,573 |
| 0,4901 | 0,8203 | 3,6730 | 0,7353 | 2,170 |
| 0,5501 | 0,8886 | 5,1380 | 1,0134 | 1,462 |
| 0,5850 | 0,9005 | 5,1750 | 1,0182 | 1,427 |

| CaCl ₂ — NaCl, N = 0,05 | | | |
|------------------------------------|---------------------|---------|-------------|
| $x_{Ca^{2+}}$ | $\bar{x}_{Ca^{2+}}$ | k_x | \bar{K}_m |
| 0,0014 | 0,1305 | 11,1010 | 1,1483 |
| 0,0028 | 0,2300 | 11,7504 | 1,2153 |
| 0,0066 | 0,3710 | 11,8642 | 1,2264 |
| 0,0160 | 0,5059 | 11,1942 | 1,1327 |
| 0,0221 | 0,6088 | 13,1754 | 1,3185 |
| 0,0353 | 0,6783 | 13,1324 | 1,3192 |
| 0,0450 | 0,6912 | 12,1341 | 1,2206 |
| 0,0750 | 0,7831 | 13,7816 | 1,3869 |
| 0,1851 | 0,8847 | 15,4633 | 1,2252 |

| CaP ₂ — NaP, N = 0,05 | | | | |
|----------------------------------|---------------------|--------|-------------|---|
| $x_{Ca^{2+}}$ | $\bar{x}_{Ca^{2+}}$ | k_x | \bar{K}_m | $\frac{\gamma_{NaP}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}}$ |
| 0,0194 | 0,1240 | 2,8361 | 0,2955 | 4,590 |
| 0,0310 | 0,1869 | 2,9274 | 0,3050 | 4,517 |
| 0,0642 | 0,3117 | 3,0020 | 0,3067 | 4,319 |
| 0,0820 | 0,3895 | 3,2814 | 0,3400 | 4,052 |
| 0,1005 | 0,4488 | 3,4590 | 0,3501 | 3,997 |
| 0,1922 | 0,5949 | 3,5184 | 0,3519 | 4,066 |
| 0,2200 | 0,6452 | 3,7730 | 0,3745 | 3,821 |
| 0,3212 | 0,7520 | 4,2032 | 0,4192 | 3,413 |
| 0,5900 | 0,8732 | 3,9312 | 0,3870 | 3,454 |
| 0,7005 | 0,9215 | 4,3766 | 0,4272 | 3,296 |

CaCl₂ — KCl, N = 0,05

| $x_{Ca^{2+}}$ | $\bar{x}_{Ca^{2+}}$ | k_x | \bar{K}_m |
|---------------|---------------------|--------|-------------|
| 0,0029 | 0,1555 | 8,5584 | 0,8667 |
| 0,0095 | 0,3140 | 8,2912 | 0,8354 |
| 0,0178 | 0,4092 | 8,0077 | 0,8120 |
| 0,0390 | 0,5475 | 7,9813 | 0,7943 |
| 0,1211 | 0,7185 | 7,6093 | 0,7557 |
| 0,1460 | 0,7463 | 6,7229 | 0,7487 |
| 0,1801 | 0,7776 | 6,7145 | 0,7518 |
| 0,2705 | 0,8298 | 7,5093 | 0,7340 |
| 0,4600 | 0,9007 | 7,6145 | 0,7413 |
| 0,6850 | 0,9500 | 7,4364 | 0,7184 |

CaP₂ — KP, N = 0,05

| $x_{Ca^{2+}}$ | $\bar{x}_{Ca^{2+}}$ | k_x | \bar{K}_m | $\frac{\gamma_{KP}}{\gamma_{CaP_2}^{1/2}}$ |
|---------------|---------------------|--------|-------------|--|
| 0,0120 | 0,0553 | 2,2540 | 0,2341 | 4,236 |
| 0,0166 | 0,0750 | 2,2643 | 0,2331 | 4,295 |
| 0,0474 | 0,2094 | 2,5381 | 0,2662 | 4,203 |
| 0,0750 | 0,2755 | 2,4464 | 0,2535 | 3,778 |
| 0,1575 | 0,4503 | 2,5930 | 0,2617 | 3,954 |
| 0,2620 | 0,5837 | 2,6477 | 0,2621 | 3,450 |
| 0,3125 | 0,6381 | 2,7192 | 0,2701 | 3,353 |
| 0,4100 | 0,7098 | 2,6764 | 0,2655 | 3,244 |
| 0,5102 | 0,7783 | 2,7350 | 0,2708 | 3,260 |
| 0,6950 | 0,8677 | 2,5744 | 0,2642 | 3,172 |

Коэффициенты избирательности
и концентрационные константы анионных обменов

NaNO_3 — NaCl , ионит АРАx12, N = 0,05

| x_{NO_3} | \bar{x}_{NO_3} | k_X |
|-------------------|-------------------------|--------|
| 0,0501 | 0,2033 | 4,8521 |
| 0,0890 | 0,3334 | 5,1479 |
| 0,1882 | 0,5185 | 4,6768 |
| 0,2582 | 0,6182 | 4,6794 |
| 0,3471 | 0,6815 | 4,0450 |
| 0,4061 | 0,7355 | 4,0795 |
| 0,4810 | 0,7825 | 3,9025 |
| 0,6191 | 0,8500 | 3,4813 |
| 0,7500 | 0,9003 | 3,0405 |
| 0,8501 | 0,9403 | 2,8209 |

PNO_3 — PCl , ионит АРАx12, N = 0,05

| x_{NO_3} | \bar{x}_{NO_3} | k_X | $\frac{\gamma_{\text{PCl}}}{\gamma_{\text{PNO}_3}}$ |
|-------------------|-------------------------|--------|---|
| 0,0550 | 0,1602 | 3,2869 | 1,721 |
| 0,1391 | 0,3260 | 3,0177 | 1,630 |
| 0,2230 | 0,4722 | 3,1354 | 1,499 |
| 0,2642 | 0,5282 | 3,1342 | 1,452 |
| 0,3100 | 0,5602 | 2,8411 | 1,587 |
| 0,3912 | 0,6405 | 2,7831 | 1,552 |
| 0,4950 | 0,7231 | 2,6650 | 1,501 |
| 0,5351 | 0,7482 | 2,5951 | 1,541 |
| 0,6883 | 0,8332 | 2,2776 | 1,540 |
| 0,8222 | 0,9004 | 1,9514 | 1,340 |

Приложение 4 (продолжение)

| NaNO ₃ — NaCl, ионит АРАХ12, N = 0,1 | | |
|---|------------------|--------|
| x_{NO_3} | \bar{x}_{NO_3} | k_x |
| 0,0703 | 0,2602 | 4,6731 |
| 0,1160 | 0,3940 | 4,9602 |
| 0,1647 | 0,4824 | 4,7170 |
| 0,2925 | 0,6322 | 4,1523 |
| 0,4504 | 0,7822 | 4,3860 |
| 0,6041 | 0,8534 | 3,8055 |
| 0,7221 | 0,9004 | 3,4730 |

| PNO ₃ — PCl, ионит АРАХ12, N = 0,1 | | | |
|---|------------------|--------|---------------------------------------|
| x_{NO_3} | \bar{x}_{NO_3} | k_x | $\frac{\gamma_{PCl}}{\gamma_{PNO_3}}$ |
| 0,0603 | 0,1734 | 3,2581 | 1,720 |
| 0,1206 | 0,2938 | 3,0503 | 1,541 |
| 0,1922 | 0,4114 | 2,9409 | 1,598 |
| 0,2588 | 0,5104 | 3,0024 | 1,506 |
| 0,3402 | 0,6114 | 3,0560 | 1,420 |
| 0,4112 | 0,6722 | 2,9383 | 1,436 |
| 0,5116 | 0,7544 | 2,9476 | 1,357 |
| 0,6433 | 0,8228 | 2,5790 | 1,450 |
| 0,7703 | 0,8821 | 2,2339 | 1,490 |

Приложение 4 (продолжение)

| Na ₂ SO ₄ — NaCl, ионит АРАx12, N = 0,025 | | | |
|---|-----------------------|--------|---------------|
| $x_{so_4^{2-}}$ | $\bar{x}_{so_4^{2-}}$ | k_x | \tilde{K}_m |
| 0,0804 | 0,2900 | 2,4626 | 0,1732 |
| 0,1680 | 0,4982 | 2,8555 | 0,1993 |
| 0,2772 | 0,6180 | 2,8278 | 0,1983 |
| 0,3483 | 0,6249 | 2,3264 | 0,1632 |
| 0,3960 | 0,6778 | 2,4523 | 0,1712 |
| 0,4680 | 0,7530 | 2,7340 | 0,1891 |
| 0,6964 | 0,8584 | 2,3804 | 0,1687 |
| 0,7523 | 0,8834 | 2,3030 | 0,1642 |
| 0,8400 | 0,9302 | 2,4137 | 0,1737 |

| P ₂ SO ₄ — PCl, ионит АРАx12, N = 0,025 | | | | |
|---|-----------------------|--------|---------------|---|
| $x_{so_4^{2-}}$ | $\bar{x}_{so_4^{2-}}$ | k_x | \tilde{K}_m | $\frac{\gamma_{PCl}}{\gamma_{P_2SO_4}^{1/2}}$ |
| 0,0902 | 0,2151 | 1,7925 | 0,1122 | 2,222 |
| 0,1681 | 0,3603 | 1,9036 | 0,1311 | 2,035 |
| 0,3282 | 0,4926 | 1,6204 | 0,1130 | 2,035 |
| 0,3763 | 0,5837 | 1,8647 | 0,1256 | 1,751 |
| 0,4464 | 0,6554 | 1,9489 | 0,1391 | 1,653 |
| 0,5100 | 0,7004 | 1,9165 | 0,1334 | 1,649 |
| 0,7444 | 0,8300 | 1,5948 | 0,1137 | 1,647 |
| 0,8123 | 0,8683 | 1,4825 | 0,1047 | 1,904 |
| 0,8600 | 0,9124 | 1,6506 | 0,1197 | 1,671 |

| Na ₃ PO ₄ — NaCl, ионит АРАx12, N = 0,025 | | | |
|---|-----------------------|---------|-------------|
| $x_{PO_4^{3-}}$ | $\bar{x}_{PO_4^{3-}}$ | k_x | \bar{K}_m |
| 0,0398 | 0,7700 | 11,2023 | 0,2842 |
| 0,0794 | 0,8068 | 10,3262 | 0,2642 |
| 0,1000 | 0,8248 | 10,3710 | 0,2615 |
| 0,1680 | 0,8800 | 12,0212 | 0,2920 |
| 0,2081 | 0,8722 | 9,9903 | 0,2568 |
| 0,2602 | 0,8814 | 9,3597 | 0,2810 |
| 0,3000 | 0,9060 | 10,7555 | 0,2656 |
| 0,4280 | 0,9255 | 9,9310 | 0,2508 |
| 0,5081 | 0,9379 | 9,7287 | 0,2457 |

| P ₃ PO ₄ — PCl, ионит АРАx12, N = 0,025 | | | | |
|---|-----------------------|--------|-------------|---|
| $x_{PO_4^{3-}}$ | $\bar{x}_{PO_4^{3-}}$ | k_x | \bar{K}_m | $\frac{\gamma_{PCl}}{\gamma_{P_3PO_4}^{1/3}}$ |
| 0,0450 | 0,2401 | 2,1959 | 0,0586 | 7,338 |
| 0,0800 | 0,4377 | 2,8819 | 0,0764 | 5,497 |
| 0,1200 | 0,6108 | 3,8872 | 0,1012 | 4,150 |
| 0,2681 | 0,7610 | 4,3363 | 0,1091 | 3,853 |
| 0,3483 | 0,7830 | 3,9349 | 0,0990 | 4,200 |
| 0,3762 | 0,8400 | 5,0984 | 0,1237 | 3,476 |
| 0,4362 | 0,8500 | 4,6958 | 0,1219 | 3,445 |
| 0,5764 | 0,9004 | 4,9420 | 0,1183 | 3,465 |
| 0,6440 | 0,9198 | 4,9932 | 0,1283 | 3,125 |
| 0,6923 | 0,9343 | 5,1795 | 0,1196 | 3,261 |

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Платонов Александр Петрович

Ковчур Сергей Григорьевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В РАСТВОРАХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ
МОНОГРАФИЯ

Редактор Потоцкий В.Н.

Корректор Гречаников А.В.

Компьютерная верстка Трутнёв А.А.

Подписано к печати 24.05.2005 Формат 60×90/16

Бумага офсетная № 1. Гарнитура АРИАЛ

Усл.печ.л. 6,7 Уч.-изд.л. 6,2 Тираж 100 экз. Заказ № 259

УО «Витебский государственный технологический университет»

Лицензия № 02330/0133005 от 01.04.04. 210035, Витебск, Московский

проспект, 72.

Отпечатано с оригинал-макета на ризографе УО «Витебский государственный технологический университет».