

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящее учебное пособие содержит необходимые материалы по разделам химии и технологии полимеров, посвященные специфической области синтеза и свойств полимерных сорбентов, а также ионообменных материалов. Автором сделана весьма удачная попытка проследить связи «строение—свойства» в области ионитов, где строение, количество и взаимное расположение активных групп определяют функциональные и потребительские свойства конечного полимерного продукта.

Пособие является практически первым, в котором с позиций химии высокомолекулярных соединений подробно рассмотрены взаимосвязи основных функциональных свойств полимерных сорбентов, их строения и способов их синтеза.

На высоком научно-методическом уровне в доступной форме изложены основные принципы классификации полимерных сорбентов (по химической природе матрицы, типу функциональных групп), приведены зарубежные аналоги отечественных ионитов с указанием их маркировки и фирм-производителей.

В пособии рассмотрены физико-химические основы различных путей синтеза полимерных матриц сорбентов (полимеризация, поликонденсация и полимераналогичные превращения), обсуждены вопросы формирования полимерных матриц, образования трехмерных сеток, водно-суспензионной сополимеризации и полимераналогичных превращений. Приведены справочные материалы по константам сополимеризации мономеров и сшивающих агентов, используемых для синтеза полимерных матриц, а также блок данных по « $Q-e$ »-системе для предварительной оценки реакционной способности и чередования сомономеров в реакциях сополимеризации.

Наиболее интересными в книге являются два подхода к описанию кинетики реакций полимераналогичных превращений на сильноосищенных сополимерах: при постулировании неизменной по Флори и изменяющейся реакционной способности активных групп полимера с учетом влияния прореагировавших групп на соседние реакционные центры (марковские процессы).

Обсуждены математические модели для описания гетерогенных реакций с различными скоростьлимитирующими стадиями (внешняя и внутренняя диффузия и собственно химическая реакция) и модели со смешанным лимитированием. Для сложных моделей рассмотрены соотношения скорости внутридиффузионного транспорта реагента в твердой фазе и скорости расхода реагента в химической реакции на трехмерном полимере.

Наряду с этим рассмотрены кинетические зависимости по схеме триад с учетом взаимного влияния прореагировавших и непрореагировавших групп в короткоцепных кластерах трехмерных полимерных матриц, приведены математические модели и показана адекватность описания блоков ПАП при различной температуре.

В пособии убедительно продемонстрирована связь химической природы и физической структуры ионитов с их селективными и эксплуатационными свойствами. Подобные связи дают возможность направленно изменять функциональные свойства сорбента для решения конкретной задачи.

Рассмотрены закономерности изменения сродства и прочности связей «сорбируемый компонент – сорбент» для ион-ионных, донорно-акцепторных и копланарных взаимодействий. Использование подобных закономерностей и химических аналогий с растворимыми комплексами и экстрагентами позволяет выбирать тип вводимых активных донорно-акцепторных групп и направленно регулировать их комплексообразующую способность.

Значение таких зависимостей необходимо, чтобы выбрать оптимальные сорбенты для решения конкретной сорбционной задачи, а также для направленного синтеза или модификации сорбентов.

Особый интерес представляют разделы, в которых рассмотрены свойства ионитов, обусловленные структурными факторами, зависящими от способа синтеза, химической природы, физической структуры и количества сшивающего агента.

Детально рассмотрено диссоциативное кислотно-основное равновесие на полиэлектролитах, параметры которого скоррелированы с химическим строением ионогенных групп и их электронными эффектами на основе традиционных и новых моделей, при этом учитывались ассоциативные взаимодействия полиионов в концентрированной твердой фазе. Сорбционное равновесие представлено на основе основных положений физической химии растворов.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

a_i	– активности реагентов и продуктов реакции для i -го компонента
$a_{\text{в}}$	– активность воды
Ads	– адсорбент
An	– анион
B_i	– критерий Био
$C_{\text{кат}}$	– концентрация катализатора
C_i	– концентрация компонента в i -й фазе
$C_{\text{кат}}$	– концентрация катализатора
C_{R}	– равновесная концентрация компонента (емкость) в твердой фазе сорбента (или m_g)
C_s	– равновесная концентрация сорбируемого компонента (сорбтив) в растворе
d_v	– объемная степень набухания
$\partial\text{COE}/\partial\text{pH}$	– буферная емкость при потенциометрическом титровании электролита
$\partial\text{pH}/\partial\text{COE}$	– индекс крутизны при потенциометрическом титровании электролита
D	– коэффициент внешней диффузии в жидкой фазе
\overline{D}	– коэффициент внутренней диффузии в твердой фазе
D_{ex}	– коэффициент диффузии в жидкой фазе
D_{in}	– коэффициент диффузии в твердой фазе (ионита)
ex	– внешнедиффузионное лимитирование
$E_{\text{акт}}$	– энергия активации по Аррениусу
E_s	– параметр, характеризующий стерические затруднения для заданного заместителя (в расширенном уравнении Тафта)
f	– коэффициенты активности в жидкой фазе
$f_{\text{кросс}}$	– функциональность кросс-агента, т. е. количество отрезков цепей, собранных в один узел
F	– степень превращения в химической реакции ПАП и при ионном обмене или содержание сомономера в процессе сополимеризации (в мол. долях)
$G_{\text{м}}$	– содержание кросс-агента (в мас. %)

$H_{рс}$	– высота работающего слоя
in	– внутридиффузионное лимитирование
In	– инициатор
$k_{обр}$	– константа скорости обрыва цепи
$k_{пол}$	– константа скорости полимеризации или поликонденсации
$k_{рост}$	– константа скорости роста макрорадикала
$k_{сум}$	– суммарная константа скорости полимеризации, является суперпозицией ряда фундаментальных констант ($k_{d,In}$, $k_{рост}$, $k_{обр}$)
$k_{хим}$	– константа скорости химической реакции
$k_{d,In}$	– константы скорости распада инициатора In
$K_{ас}$	– константа ассоциации электролита
$K_{дим}$	– константа димеризации электролита
$K_{ЭДМ}$	– константа равновесия по закону действующих масс
$K_{компл}$	– константа комплексообразования
$K_{лин}$	– константа линейной изотермы
$K_{Л}$	– константа изотермы Ленгмюра
$K_{наб}$	– коэффициент набухания полимера в определенном растворителе
$K_{нест}$	– константы нестойкости комплексов
$K_{одн}$	– коэффициент однородности (для фракционного состава полимера)
$K_{терм}$	– термодинамическая константа равновесия для неидеальных систем по Никольскому с использованием активностей компонентов ($a_i = C_i f_i$), корректирующих величины концентраций
K_D	– константа диссоциации
K^T_p	– константа равновесия при температуре T (в градусах Кельвина)
$l_{пор}$	– геометрический размер пор, т. е. полуширина для щелевидной модели или радиус для сферических и цилиндрических пор (в нм)
$L_{закомпл}$	– концентрация лиганда, вошедшего в комплекс
m	– равновесная концентрация извлекаемого компонента в твердой фазе (емкость)
m_g	– массовая (весовая) емкость на 1 г или 1 кг сорбента
m_v	– объемная емкость на 1 мл или 1 л сорбента
n	– параметр уравнения Грегора
$n_{лин}$	– длина цепи основного мономера между химическими узлами сшивки
$n_{обр}$	– функция образования комплекса (количество лигандов в расчете на атом металла)

$n_{эф}$	– фактическая эффективная длина межузлового фрагмента
$N_{кросс}$	– мольная доля кросс-агента в смеси «мономер–кросс-агент»
$P_{отн}$	– парциальное давление паров сорбируемого вещества по отношению к давлению насыщенного пара этого вещества ($P_{нас}$)
pK_0	– величины pH начала осаждения гидрометаллов
$pK_{уст}$	– показатель устойчивости ($-\lg K_{уст}$)
ppb	– концентрация в миллиардных долях (part per billion)
ppm	– концентрация в миллионных долях (part per million)
ppt	– концентрация в триллионных долях (part per trillion)
P	– коэффициент распределения сорбируемого вещества или иона между твердой и жидкой фазами
P_{AB}	– вероятность присоединения мономера к участку цепи с последовательностью мономеров АВ
P_g	– размерный (в л/кг) коэффициент распределения на единицу объема жидкой фазы и единицу массы твердой фазы
\bar{P}_m	– средняя степень поликонденсации для условия эквимольного соотношения сомономеров
P_R	– коэффициент распределения жидкого реагента в системе «полимер–реагент»
P_V	– безразмерный объемный коэффициент распределения сорбируемого вещества на единицу объема фазы
P_∞ , или P_{lim}	– предельный коэффициент распределения, характеризующий максимально возможную концентрирующую способность сорбента при малых и следовых равновесных концентрациях в фазе раствора $C_s \rightarrow 0$
Pol	– фрагмент полимерной матрицы
$q_{сш}$	– содержание сшивающего агента (кросс-агент) в смеси мономеров (в мол. долях)
Q и e	– параметры в системе Алфрея–Прайса
r	– радиус гранулы или поры
$r_{реал}$	– расстояние между концами в реальной цепи
$r_{св}$	– расстояние между отрезками гипотетической цепи в свободной макромолекуле
$r_{сог}$	– коэффициент корреляции линейной зависимости
r_{ij}	– константы сополимеризации
$[\bar{R}]$	– концентрация реагента в твердой фазе
$[R]$	– концентрация реагента в жидкой фазе
$R_{хим}$	– показатель химической стойкости ионита (в отн. %)
R^\bullet	– радикал
S	– максимально возможная емкость по данным изотермы в состоянии полной зарядки

$S_{уд}$	– удельная поверхность для пористых сорбентов (в m^2/g)
v	– скорость реакции полимераналогичных превращений
V_i	– величины объема гранул ионита ($V_{исх}$, $V_{кон}$) или объема пор ($V_{пор}$)
$V_{уд}$	– общий удельный объем пор (в cm^3/g)
$w_{пол}$	– скорость поликонденсации (полимеризации)
$W_{вс}$	– влажность воздушно-сухого сорбента (в мас. %)
$W_{ДВБ}$	– концентрация ДВБ в сополимере, т. е. степень сшивки ДВБ (в мол. %)
Z	– сорбтив (сорбируемый компонент)
$Z_{ос}$	– сверхстехиометрический избыток реагента в системе «реагент–полимер», остающийся после полного прохождения реакции
α	– доля свободного (проходного для жидкости) сечения или доля свободного объема в слое сорбента
α_i	– степень диссоциации электролита или ионогенной группы для полиэлектролитов
β_{ex}	– коэффициент внешнедиффузионного массопереноса
β_{in}	– коэффициент внутридиффузионного массопереноса
β_n	– константы устойчивости индивидуальных комплексов по Бьерумму
β_R	– константа скорости ПАП на начальном участке, экстраполированная на время $t = 0$
γ	– коэффициенты активности в твердой фазе
Δ	– изменение массы сорбента (в граммах) в расчете на 1 ммоль/г введенных функциональных групп
Θ	– степень заполнения поверхности или объема сорбента
$\Theta_{v,0}$	– доля свободного объема (межгранульной жидкости) в слое сорбента
μ	– термодинамический параметр системы «растворитель–полимер» по Хаггину
π_j	– трансмиссионный коэффициент передачи электронных эффектов заместителей на реакционный центр через j -й фрагмент
ρ	– коэффициент передачи электронных эффектов заместителей непосредственно на реакционный центр
ρ_v	– насыпная плотность влажного сорбента
$\rho_{ж}$	– плотность растворителя
$\rho_{п}$	– плотность полимера
$\rho_{сетк}$	– плотность сетки полимера
$\rho_{слоя}$	– показатель плотности слоя, масса сухого ионита в 1 мл слоя

σ_{abc}	— среднее абсолютное отклонение $\sum_{i=1}^n (Y_{i,\text{расч}} - Y_{i,\text{эксп}})/n$
$\sigma_{\text{кв}}$	— среднеквадратичное отклонение $\sum_{i=1}^n (Y_{i,\text{расч}} - Y_{i,\text{эксп}})^2/n$
$\sigma_{\text{отн}}$	— среднее относительное отклонение $\sum_{i=1}^n (Y_{i,\text{расч}} - Y_{i,\text{эксп}})/n Y_{\text{ср}}$
$\sigma_{\text{ф}}$	— электронный эффект заместителя при фосфорном центре по Кабачнику для фосфоорганических соединений
σ_{Pol}	— суммарное электронное влияние полимерного заместителя с учетом эффекта поля и рядом расположенных групп
σ_{X}	— электронный эффект заместителя X, влияние на реакционный центр в различных шкалах электронных эффектов (σ^* — по Тафту, σ^0 — по Гаммету, $\sigma_{\text{ф}}$ — по Кабачнику)
ω	— мольная доля жидкого реагента, расходующаяся в системе «реагент—полимер» при полном превращении всех реакционноспособных групп
АГ	— антиген
АТ	— антитело
АУ	— активированные угли
БАВ	— биологически активные вещества
ВБХ	— винилбензилхлорид
ВП	— винилпиридин
ВС-форма	— внутрисолевая форма в полиамфолитах
ВЭС	— высота, эквивалентная теоретической ступени
ВЭТТ	— высота, эквивалентная теоретической тарелке
ГАУ	— гранулированные активированные угли
ГЖХ	— газо-жидкостная хроматография
ДВБ	— дивинилбензол
ДЭБ	— диэтилбензол
ЗДМ	— закон действующих масс
ИДУК	— иминодиуксусная кислота
ИО	— ионный обмен
ККМ	— критическая концентрация мицеллообразования, при которой в жидкой фазе появляются мицеллы
М·	— радикал в полимерной цепи на мономере М
Мс	— молекулярная масса фрагмента между узлами сшивки или реальная величина межузлового фрагмента
МА	— мембрана анионитовая
МК	— мембрана катионитовая
ММ	— молекулярная масса
ММ _{осн}	— молекулярная масса основного мономера

$MM_{\text{теор}}$	– молекулярная масса участка цепи основного мономера между химическими узлами шивки
МНК	– метод наименьших квадратов
МХДМЭ	– моноклордиметиловый эфир
OE_V	– объемная обменная емкость
OE_W	– весовая (массовая) обменная емкость
$OE_{\text{вс}}$	– обменная емкость сорбента в воздушно-сухом состоянии
$OE_{\text{слоя}}$	– обменная емкость сорбента в единице объема слоя
$OE_{\text{сух}}$	– обменная емкость сорбента в сухом состоянии
OS_r	– осмотическая стабильность (в %)
П	– фрагмент полимерной матрицы, к которому присоединена функциональная группа $-Y$, например $P-Y$, $P-SO_3H$ или $P-COON$
$[\bar{p}_0]$	– исходная концентрация реакционноспособных групп в трехмерном набухшем сополимере
$[\bar{p}_t]$	– концентрация реакционноспособных групп в трехмерном набухшем сополимере ко времени t
ПАП	– полимераналогичные превращения
ПАУ	– порошковые активированные угли
ПВП	– поливинилпиридин
ПДК	– предельно допустимая концентрация (в воде – $ПДК_{\text{в}}$, в атмосферном воздухе – $ПДК_{\text{ав}}$)
ПОЕ	– полная обменная емкость, соответствующая содержанию ионогенных групп, используется в основном в динамических условиях
ПР	– произведение растворимости
СОЕ	– статическая обменная емкость, определяемая в статических условиях
$СОЕ_{\text{max}}$	– максимальная статическая обменная емкость ионита по данным изотермы или потенциометрии
Ст	– стирол
ТВЭКС	– твердый экстрагент
УЗ	– ультразвуковое воздействие
ФСД	– фильтр смешанного действия (катионит плюс анионит)
$\Phi_{\text{ф}}$	– фактор фронта, величина, равная отношению квадратов расстояния ($r_{\text{св}}^2/r_{\text{реал}}^2$) между отрезками гипотетической цепи в свободной макромолекуле ($r_{\text{св}}^2$) и расстоянием в реальной цепи ($r_{\text{реал}}^2$)
ЭГДМА	– этиленгликольдиметакрилат
ЭД	– электродиализ
ЭХГ	– эпихлоргидрин

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие разработано на основе курса лекций, читаемых в течение 15 лет в РХТУ студентам для специализации «Ионообменные материалы» и «Физико-химические основы сорбционных технологий».

В пособии собраны сведения, необходимые для направленного синтеза, модификации или выбора сорбента с целью достижения необходимых функциональных и потребительских свойств. Оптимальности подобного выбора применительно к заданному объекту сорбции обычно достигают путем изменения химического строения, набора активных групп, а также характеристик трехмерной и поровой структур ионита, типа и количества кросс-агента. Это обуславливает необходимость знаний закономерностей физико-химических процессов, протекающих при полимеризации и полимераналогичных превращениях. Подробно рассмотрены закономерности формирования трехмерной матрицы полимерных сорбентов, а также процессы сополимеризации мономеров для синтеза ионообменных смол с различными кросс-агентами. Приведены основные справочные данные, необходимые для расчета скоростей сополимеризации и сополиконденсации и степени чередования сомономеров при создании матриц и ионитов на основе различных мономеров с уже введенными в сомономер функциональными группами.

Достаточно большой раздел посвящен кинетике реакций полимераналогичных превращений, поскольку для ионитов весьма важно достичь наибольшего содержания активных групп, что определяет потребительские свойства ионитов, такие, как емкость, степень возможного концентрирования и селективность выделения целевого элемента из сложных смесей.

В пособии представлены основные зависимости «строение—свойства», по кислотно-основным свойствам ионогенных групп и их способности к диссоциации, определяющим величины емкости в ионном обмене, а также по методам изменения и регулирования кислотной и основной силы ионогенных групп. Приведены основные уравнения, связывающие силу ионита и параметры диссоциации (pK и n по Грегору) с различной ионной силой в растворе и степенью сшивки.

Для комплексообразующих групп представлены фундаментальные зависимости «строение—свойства», показывающие способность к образованию донорно-акцепторных связей и возможности в процессе синтеза регулировать средство, изменяя величину электронной плотности на вводимых функциональных группах.

Показаны возможности направленного синтеза путем выбора структуры и строения сорбентов с различными функциональными группами, обеспечивающими комплексообразование с целевыми элементами. Обсуждены закономерности изменения средства и способности к комплексообразованию различных металлов, что необходимо для решения проблем гидрометаллургии и ресурсосбережения. Рассмотрены основные принципы создания сорбентов с набором функциональных групп и крупных органических фрагментов, обеспечивающих прочное связывание сложных органических молекул на сорбенте.

В результате в пособии собран комплекс данных, необходимых для достижения ряда свойств ионитов: в первую очередь — селективности и емкости по целевому компоненту. Этот набор позволяет синтезировать матрицу и выбрать ионообменные смолы из множества существующих марок сорбентов.

Поскольку многие из отечественных сорбентов выпускались еще в СССР предприятиями разных министерств под различными марками, и на их основе разрабатывались сорбционные технологии, в книге приведена старая маркировка сорбентов и по возможности даны таблицы замены и соответствия сорбентов для ведущих фирм-производителей.

Рассмотрены основные области применения ионитов и специальные требования к ионитам, используемым в современных высокоэффективных технологиях. Впервые в пособии представлены стандартные методики оценки различных свойств ионитов, обеспечивающие и регламентирующие необходимый комплекс потребительских свойств, а также интервал условий их использования и хранения.

Отмечена специфика применения ионитов для гетерогенного катализа, в качестве полимерных реагентов, а также эферентной медицины (медицина выведения) и коррекции биологических жидкостей организма.

В пособии не приведены разделы по кинетике и динамике сорбционных процессов, так как они представляют собой самостоятельный специфический курс, требующий большого объема. Предполагается, что эти разделы войдут в следующее пособие, разработанное для сорбционных технологий.

Ю.А. Лейкин

СОРБЕНТЫ И ИХ СВОЙСТВА

1.1. Общие понятия

Сорбенты – твердые нерастворимые вещества, способные извлекать и концентрировать в твердой фазе целевые компоненты (молекулы или ионы) из газовой или жидкой фазы. Сорбируемые компоненты переходят в твердую фазу и удерживаются в ней за счет образования различных связей с функциональными группами или с внутренней поверхностью сорбента. В зависимости от того, каким образом происходит поглощение в фазе сорбента, различают два типа поглощения: *абсорбция* – поглощение в объеме сорбента – и *адсорбция* – поглощение на поверхности раздела фаз. Поглощение этих двух типов трудно четко разделить; по большей части абсорбция и адсорбция реализуются одновременно и их обычно объединяют общим термином *сорбция*.

Основное функциональное свойство сорбентов – способность извлекать молекулы вещества или обменивать ионы с компонентами жидкой или газовой фазы. Сорбируемый компонент (*сорбтив Z*) проникает в пористую структуру сорбента, образует связи различной прочности с внутренней поверхностью или функциональными группами сорбента и удерживается на внутренней поверхности микропор или в объеме твердой фазы (фаза твердого сорбента отмечена надстрочной чертой):



Для использования в сорбционных технологиях сорбенты должны обладать комплексом специфических свойств, которые, в конечном счете, определяют эффективность их применения. Решение любой сорбционной задачи начинается с выбора подходящего сорбента из большого ассортимента промышленных и опытных сорбентов. Такой сорбент обеспечивает оптимальные параметры емкости, селективности и скорости сорбции, а также лучшие технико-экономические параметры и устойчивость эффективного технологического режима. При этом проводится сравнительная оценка ряда альтернативных сорбентов, ко-

торая существенно облегчается ранее установленными связями «строение—свойства», изложенными в данной главе.

Кроме типа и количества активных групп, имеющих в структуре сорбента, определяющими факторами для конкретной технологии при использовании сорбентов могут быть механические свойства, фракционный состав, термическая и химическая стойкость, а также способность к эффективной регенерации. Для особо важных практических задач практикуется и проведение направленного синтеза сорбента, удовлетворяющего высоким требованиям целевого сорбционного процесса.

В связи с этим целесообразно рассмотреть, хотя бы в общем виде, основные классы сорбентов и их свойства. Следует отметить, что большинство сорбентов органической и неорганической природы в той или иной степени обладают полимерной трехмерной структурой.

В настоящей главе рассмотрены особенности наиболее распространенных сорбентов других классов, обычно не относящихся к сорбентам ионообменного типа. Это необходимо для сравнительной оценки эффективности и для вариантов совместного комплексного применения сорбентов различных классов.

В настоящее время, несмотря на большой ассортимент сорбентов различного типа, осуществляют их направленный синтез и модификацию с целью улучшения отдельных показателей сорбента, лимитирующих эффективность его применения в конкретной технологии.

Большинство современных сорбентов представляют собой линейные или трехмерные (пространственно сшитые) полимеры органической или неорганической природы, нерастворимые в воде. В общем виде структуру сорбентов можно представить в виде нерастворимого каркаса органической или неорганической природы — *матрицы*, в ячейках которой могут содержаться *активные функциональные группы*. Матрица и активные группы могут взаимодействовать с сорбируемым веществом, обеспечивая его удерживание в твердой фазе.

Если функциональные группы сорбентов диссоциированы или способны к обмену ионов — катионов или анионов (*ионогенные группы*), то сорбенты относят к ионообменным сорбентам — *ионитам*. Ранее, когда иониты синтезировали преимущественно поликонденсационными методами, их называли *ионообменными смолами* по аналогии с резольными и новолачными смолами. Сорбенты, не имеющие химически активных и ионогенных групп (*нейтральные сорбенты*), могут обеспечивать прочное удерживание сорбируемой молекулы за счет взаимодействий сорбируемых молекул с матрицей сорбента.

Размер и форма частиц сорбента обуславливают эффективность и возможность его применения в различных сорбционных технологиях. В зависимости от вида применяемой сорбционной технологии сорбенты могут иметь различные размеры и геометрическую форму сорбирующего элемента (гранулы, волокна и др.), которая сильно влияет на масштаб применения сорбента и устойчивость технологического режима в сорбционных установках.

Наибольший объем и масштаб применения имеют насыпные сорбенты со сферической или цилиндрической формой частиц*. Стабильность степени упаковки частиц сорбента и гидродинамических характеристик в слое позволяет работать на высоких скоростях подачи в колоннах с неподвижным и подвижным слоями.

Сорбенты с частицами неправильной формы (дробленые или порошкообразные) показывают больший разброс гидродинамических характеристик в слое. Это способствует образованию застойных зон, неравномерности скорости по проходному сечению слоя и в конечном итоге приводит к снижению эффективности работы сорбционного фильтра.

Промежуточное положение по стабильности технологии занимают *композиционные сорбенты*, в которых активный сорбирующий компонент распределен в структуре инертного материала. К таким сорбентам относят грануляты (наполненные сорбентом инертные полимерные гранулы), поропласты или пенопласты (обычно полимерные композиты с активными группами) и импрегнаты, получаемые пропиткой сорбента активной добавкой.

Сорбенты с малыми размерами сорбирующего элемента на основе ионообменных волокон (сорбирующие волокна, ткани, ленты, нетканые материалы) показывают высокие скорости в сорбционных фильтрах и наибольшие величины свободного сечения слоя. Главная проблема, возникающая при использовании сорбентов этого типа, — обеспечение равномерности распределения сорбирующих элементов в слое при высоких скоростях подачи, особенно в случае волокнистых сорбентов.

Основными характеристиками сорбентов, определяющими средство в системе «сорбтив—сорбент» и равновесную эффективность их при-

* Промышленные сорбенты могут быть модифицированы (пропитаны, импрегнированы) химическим модификатором — веществом, улучшающим избирательность сорбции. В таких случаях сорбент формируется в готовой матрице, при этом форма частиц и показатели механической и осмотической прочности могут сохраняться.

менения при извлечении целевого компонента из жидкой фазы в твердую, являются емкость, степень концентрирования и избирательность. Все эти показатели в основном зависят от химического строения сорбента, которое может быть выбрано направленно на основе общих закономерностей «строение—свойства». Эти зависимости можно использовать для достижения и регулирования сродства к извлекаемому компоненту в процессе направленного синтеза или при предварительном конкурентном отборе сорбентов.

Емкость сорбента — это количество извлекаемого компонента, рассчитанное на единицу массы или объема сорбента. Величина емкости зависит от целого ряда факторов: равновесной концентрации C_s в жидкой фазе, количества активных групп в сорбенте, связывающих сорбируемый компонент, а также энергии их взаимодействия.

Избирательность, или *селективность*, — это способность к преимущественному конкурентному извлечению одного компонента из поликомпонентной смеси. Подобное преимущественное извлечение определяется большим сродством сорбтива Z к сорбенту, заряженному компонентом Y .



В общем случае, при сорбции молекула или ион сорбтива вытесняет с сорбента компонент Y , обладающий меньшим сродством к сорбенту. Подобная конкурентная сорбция позволяет избирательно извлекать целевой компонент из многокомпонентных смесей и успешно решать задачи его концентрирования из растворов с малым и следовым содержанием целевого компонента на фоне большого количества примесей. Сродство обуславливается способностью сорбента образовывать прочные связи с сорбируемым компонентом, удерживать извлекаемое вещество в твердой фазе и определяется суммарной энергией связей, образующихся при акте сорбции между сорбируемым компонентом и функциональными группами или матрицей сорбента. В общем виде даже сорбция из парогазовой фазы на углях связана с конкурентным вытеснением из пор газов воздуха (N_2 , O_2) или паров воды.

Степень концентрирования целевого компонента в системе «сорбтив—сорбент» определяется величинами коэффициента распределения между фазами P , который характеризует возможность и полноту извлечения целевого компонента на твердой фазе сорбента. Величина $P = C_{\text{ТВ}}/C_{\text{ЖИДК (ГАЗ)}}$ определяется отношением концентраций (объемной или массовой) в твердой фазе ($C_{\text{ТВ}}$, или C_R — от первоначального немецкого обозначения C_{RESIN}) к равновесной концентрации в жидкой (раст-

вор) или газовой фазе ($C_{\text{жидк(газ)}}$, или C_s — от английского обозначения C_{solution}). Общая зависимость $P = \partial C_R / \partial C_s$ и емкости C_R от равновесной концентрации C_s и других параметров определяется в конечном счете типом и константами изотермы равновесия, которые рассмотрены в гл. 2, посвященной равновесию.

Современные высокоэффективные сорбционные процессы, происходящие в непрерывном цикле с выделением и концентрированием сорбируемого компонента и возвращением в цикл фазы сорбента, требуют также и хорошей способности сорбента к десорбции или регенерации, необходимой для многократного использования сорбента и организации эффективного рецикла по твердой фазе.

Эффективность использования сорбента в сорбционных технологиях определяется параметрами трех основных групп: равновесными, кинетическими и динамическими. В этом же порядке будут изложены и физико-химические основы сорбционных технологий. Все эти требования к эксплуатационным характеристикам сорбента необходимо учитывать при направленном выборе, а также при синтезе или модификации сорбента.

1.2. Общая классификация сорбентов

Основные свойства сорбентов зависят от физической структуры и химического строения активных групп, т.е. от типа матрицы (полимерная сетка) и типа функциональных групп. Сорбенты можно классифицировать как по типу образования матриц, так и по типу функциональных групп.

1.2.1. Классификация по типу образования матриц

В современных сорбционных технологиях широко используют различные сорбционные материалы как природного, так и синтетического происхождения.

К сорбентам природного происхождения относят:

1. Неорганические: цеолиты, мордениты, шабазиты, клиноптилолиты.
2. Минерально-органические: торфы, угли, продукты карбонизации древесины.

Сорбенты природного происхождения могут применяться практически без предварительной подготовки в простых сорбционных процессах, например для однократной сорбции без регенерации и воз-

вращения сорбента в рецикл. В сорбционных технологиях с использованием сорбента в ряде циклов такие сорбенты обычно можно использовать только после предварительной классификации (отсеивание рабочей фракции) и стандартизации (отмывка от растворимых компонентов и пыли).

Сорбенты этого типа обычно недефицитны, их стоимость в 10–50 раз ниже стоимости синтетических или химически модифицированных сорбентов. Для подобных сорбентов преимущественно характерна способность к обмену катионов (катионообменные свойства), причем избирательность сорбентов этого класса невысока и может быть реализована в основном для одновалентных металлов, некоторых радионуклидов и аммиака. Определенным преимуществом неорганических сорбентов являются относительно большие величины объемной емкости из-за большой величины насыпной массы.

Технологии и способы применения природных сорбентов дают удовлетворительные в технико-экономическом отношении показатели для предварительной очистки растворов при извлечении компонентов с высоким сродством к сорбенту. Для подобных сорбентов стадия регенерации и организация непрерывных процессов с возможностью многократного использования сорбента (рециклом по сорбенту) связаны с определенными технологическими проблемами. В связи с этим для них наиболее распространены технологии с однократной сорбцией и последующей простой утилизацией или обезвреживанием сорбента, а также технологии с применением сорбента в ограниченном количестве циклов.

Эти трудности связаны в основном с нестабильностью параметров сорбента даже в одной партии или их изменением в течение последующих циклов. Проблема нестабильности сорбента усугубляется малой механической прочностью сорбента, при этом за счет механического и осмотического разрушения частиц сорбента резко возрастает доля мелкой фракции, проскакивающей через дренажные устройства и загрязняющей очищаемую жидкую фазу.

Неустойчивость гидродинамического режима, возникающая из-за неправильной формы зерен сорбента и большого разброса их размеров в рабочей фракции, существенно ограничивает использование этих сорбентов в современных высокоинтенсивных технологиях с полным рециклом. По тем же причинам сокращается ресурс времени эксплуатации загрузки или снижается количество циклов «сорбция–десорбция» без существенного изменения свойств сорбента.

Различные процессы модификации природных и синтетических сорбентов позволяют существенно увеличить ассортимент сорбентов,

а также создают возможность направленного регулирования или выбора физической структуры сорбента и химического строения ионогенных и функциональных групп. Модифицированные сорбенты имеют широкий диапазон функциональных потребительских свойств. Для современных сорбционных технологий с многократным использованием слоя сорбента наиболее распространены сорбенты трех основных классов:

1. Неорганические синтетические сорбенты [1, 2].
2. Активированные угли и продукты их химической модификации [3, 4].
3. Полимерные сорбенты и ионообменные смолы [5–7].

Сорбенты этих классов, пожалуй за исключением первого, характеризуются весьма большим ассортиментом и количеством марок, производящихся на уровне крупномасштабного промышленного производства. Каждый из этих классов весьма специфичен и вполне может быть предметом самостоятельного изучения. Более полную информацию по ассортименту и свойствам сорбентов этих классов можно найти в соответствующих монографиях, каталогах и справочниках [1–7].

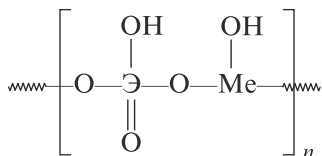
Неорганические синтетические сорбенты могут быть получены на основе оксидов, гидроксидов, сульфидов, фосфатов и солей гетерополикислот [1]. Из неорганических сорбентов определенное практическое значение имеют природные и синтетические алюмосиликаты (некоторые глинистые минералы, цеолиты, пермутиты), гидроксиды и соли многовалентных металлов, например гидроксид и фосфат циркония.

Способностью к обмену ионов обладают и труднорастворимые соли поли- и гетерополикислот: фосформолибдаты, фосфорвольфраматы, фосфорарсенаты, производные фосфорносурьмяной и кремнесурьмяной кислот, показывающие селективность к редким щелочным, щелочноземельным и тяжелым металлам. Синтетические титано- и цирконилсиликаты проявляют свойства молекулярных сит цеолитового уровня, а также имеют высокую обменную емкость и селективность к ряду катионов. Труднорастворимый оксалат циркония селективен по отношению к катионам свинца и калия. Нерастворимые сульфиды и гидроксиды металлов, например сульфиды и гидроксиды никеля, селективно извлекают медь, свинец, кадмий, мышьяк, сурьму, олово, висмут, железо и кобальт из никелевых электролитов.

Получаемые методом замораживания труднорастворимые гранулированные фосфаты металлов (циркония, титана, хрома, железа, тория,

сурьмы и др.) и наиболее широко изученный цирконилфосфат отличаются высокой емкостью обмена, термической и радиационной стабильностью и селективностью к ионам цезия, рубидия, калия и аммония, таллия.

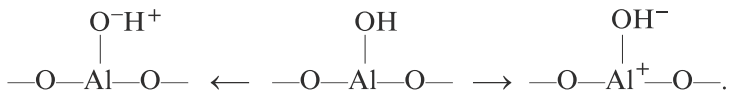
Основная (несущая) цепь неорганических сорбентов образуется за счет кислородных связей поливалентных металлов и анионов (силикатов, фосфатов, арсенатов, антимонатов, карбонатов и т. п.). Чаще всего неорганическая полимерная цепь матрицы сорбента возникает за счет кислородных связей элемент–кислород–металл. Большой частью матрица подобных сорбентов представляет собой смешанные оксиды металлов и металлоидов олигомерной и полимерной природы.



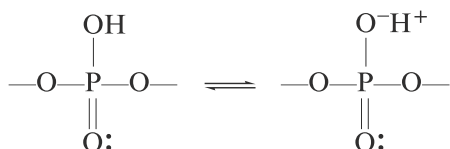
В основную цепь могут входить различные элементы (Э):

- двухвалентные (Be, Zn, Mg),
- трехвалентные (Al, Fe, La, Bi),
- четырехвалентные (Si, Ti, Sn, Th, Zr, Mn),
- пентавалентные (P, Sb, Nb, Ta),
- шестивалентные (Mo, W, U).

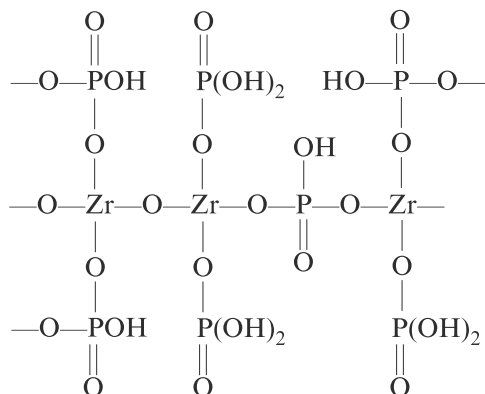
В зависимости от типа и амфотерности элемента неорганические сорбенты при различных величинах pH исходного раствора могут проявлять катионо- и анионообменные свойства. Примером подобной амфотерности может служить алюминий, гидроксидная форма которого обеспечивает два возможных пути диссоциации с образованием в основной цепи аниона или катиона.



В общем случае образование в полимерной цепи основного центра поликатиона не типично для неорганических сорбентов из-за нестойкости основной металлооксидной цепи сорбента в кислотных средах. Оксиды металлоидов обеспечивают диссоциацию в основном по кислотным группам, давая емкость по катионам. Примером могут служить фрагменты двухзамещенного фосфата со структурой, типичной для пентавалентных элементов.



Широко известны сорбенты на основе цирконилфосфата, которые получают осаждением солей циркония фосфатами. Основная полимерная цепь этих сорбентов образуется за счет связей оксида циркония —O—Zr—O— и имеет боковые фосфатные группы, обладающие катионообменными свойствами. В основной цепи могут присутствовать и звенья дизамещенного фосфата с образованием линейных цепей бруттоформулы $(\text{ZrO})_m(\text{H}_2\text{PO}_4)_n$ с различным соотношением фосфатных и цирконилоксидных звеньев.



В отличие от большинства неорганических ионитов цирконилфосфат устойчив в концентрированных кислотных и солевых растворах, сохраняет в них высокую ионообменную емкость и избирательность к указанным выше катионам.

Гранулированный цирконилфосфат может быть использован для извлечения из кислых и сильноминерализованных радиоактивных растворов долгоживущего изотопа ^{137}Cs ; для разделения продуктов радиоактивного распада урана в атомных реакторах: ^{89}Sr , ^{137}Cs , ^{144}Cs , ^{90}Sr , для отделения ^{95}Nb и ^{95}Zr от ^{106}Ru ; для извлечения ионов таллия.

Обычно неорганические катиониты с оксидной природой основной цепи, в том числе цеолиты (за исключением клиноптилолита, эрионита и морденита) и глинистые минералы, могут работать только в солевых формах (натриевой, кальциевой). При переводе в водо-

[. . .]