

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

Ю. А. Лейкин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

Учебное пособие

3-е издание (электронное)

Допущено
Учебно-методическим объединением по образованию
в области химической технологии и биотехнологии
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
«Химическая технология
высокомолекулярных соединений»



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний
2015

УДК 544+547+678
ББК 24.58я73
Л42

Серия основана в 2009 г.

Лейкин Ю. А.

Л42 Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов [Электронный ресурс] : учебное пособие / Ю. А. Лейкин. — 3-е изд. (эл.). — Электрон. текстовые дан. (1 файл pdf : 416 с.). — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. — (Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-9963-2935-9

В книге изложены физико-химические основы синтеза и модифицирования нейтральных и ионообменных сорбентов полимерной природы. С позиций химии высокомолекулярных соединений обозначены проблемы моделирования реакционной способности мономеров, равновесия и кинетики методов синтеза и применения ионитов.

Рассмотрено равновесие ионного обмена и комплексообразования в жидкой и твердых фазах, а также методы их описания. Обсуждены основные взаимосвязи «строение—свойства», знание которых необходимо для подбора химической структуры комплексообразующих групп, селективных к различным анионам и катионам, а также для создания и выбора сорбентов направленной избирательности. Описаны основные эксплуатационные свойства товарных ионитов и методы их оценки.

Для студентов, бакалавров, магистров и аспирантов химико-технологических вузов, научных и технических работников-специалистов в области синтеза и исследования свойств полимерных сорбентов, а также их применения в сорбционных технологиях.

УДК 544+547+678
ББК 24.58я73

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов : учебное пособие / Ю. А. Лейкин. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 413 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-9963-0127-0.

В соответствии со ст. 1299 и 1301 ГК РФ при устранении ограничений, установленных техническими средствами защиты авторских прав, правообладатель вправе требовать от нарушителя возмещения убытков или выплаты компенсации

ISBN 978-5-9963-2935-9

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

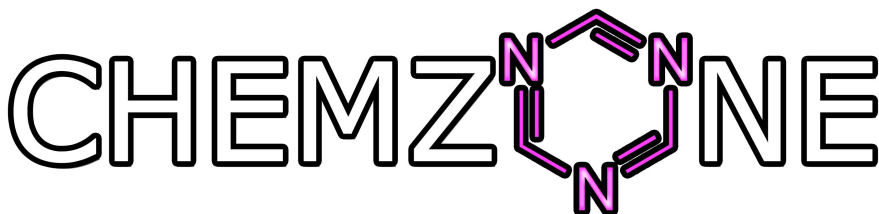
Предисловие	5
Основные обозначения и сокращения	7
Введение	13
 <i>Глава 1.</i> Сорбенты и их свойства	15
1.1. Общие понятия	15
1.2. Общая классификация сорбентов	19
1.2.1. Классификация по типу образования матриц	19
1.2.2. Классификация по типу функциональных групп	35
1.3. Взаимодействия в системе «сорбтив—сорбент»	49
<i>Литература</i>	65
 <i>Глава 2.</i> Основные методы синтеза полимерных сорбентов	68
2.1. Особенности формирования полимерных матриц	68
2.2. Особенности водно-суспензионной сополимеризации	101
2.3. Метод полимераналогичных превращений	108
2.4. Методы описания и моделирования полимераналогичных превращений	131
2.5. Проблема направленного выбора и модифицирования свойств сорбентов	176
2.5.1. Свойства, определяемые физическими (структурными) факторами	176
2.5.2. Свойства, определяемые химическим строением ионогенных групп	187
2.5.3. Методы описания кислотно-основного равновесия полиэлектролитов	210
<i>Литература</i>	222
 <i>Глава 3.</i> Равновесие в сорбционных процессах	229
3.1. Адсорбционные равновесия (общие положения)	229
3.2. Способы описания сорбционного равновесия	237
3.2.1. Простые одноступенчатые изотермы	238

3.2.2.	Сложные двухступенчатые изотермы	249
3.3.	Диссоциативные равновесия	256
3.4.	Особенности описания равновесия ионного обмена	310
3.4.1.	Методы описания ионообменного равновесия	316
3.4.2.	Методы описания равновесия в жидкой фазе	333
3.4.3.	Методы смещения равновесия сорбционных процессов	337
	<i>Литература</i>	345

<i>Глава 4.</i>	Краткий очерк применения ионообменных материалов	348
4.1.	Основные эксплуатационные свойства ионитов	348
4.2.	Основные области применения сорбентов и ионообменных материалов	368
4.2.1.	Применение ионитов для водоподготовки	372
4.2.2.	Комплексное использование минерального и органического сырья	382
4.2.3.	Ресурсосберегающие и природозащитные технологии	390
4.2.4.	Аналитические аспекты применения ионитов.	401
4.2.5.	Специальные технологии	403
4.2.6.	Применение сорбентов и ионообменных материалов в медицине	407
	<i>Литература</i>	409

<https://vk.com/chemzone>

More chemistry books are available on <https://vk.com/chemzone>



vk.com/chemzone

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 сильноосшитых 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 скоростными лимитирующими 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 комплексобразующую 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
Bi	— 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)
$C_{\text{с}}$	— 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
$E_{\text{с}}$	— 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 сомомера в процессе сополимеризации (в мол. долях)
$G_{\text{м}}$	— содержание кросс-агента (в мас. %)

$H_{\text{рс}}$	— высота работающего слоя
i_n	— внутридиффузионное лимитирование
In	— инициатор
$k_{\text{обр}}$	— константа скорости обрыва цепи
$k_{\text{пол}}$	— константа скорости полимеризации или поликонденсации
$k_{\text{рост}}$	— константа скорости роста макрорадикала
$k_{\text{сум}}$	— суммарная константа скорости полимеризации, является суперпозицией ряда фундаментальных констант ($k_{d,\text{In}}, k_{\text{рост}}, k_{\text{обр}}$)
$k_{\text{хим}}$	— константа скорости химической реакции
$k_{d,\text{In}}$	— константы скорости распада инициатора In
$K_{\text{ас}}$	— константа ассоциации электролита
$K_{\text{дим}}$	— константа димеризации электролита
$K_{\text{ЗДМ}}$	— константа равновесия по закону действующих масс
$K_{\text{компл}}$	— константа комплексообразования
$K_{\text{лин}}$	— константа линейной изотермы
$K_{\text{Л}}$	— константа изотермы Ленгмюра
$K_{\text{наб}}$	— коэффициент набухания полимера в определенном растворителе
$K_{\text{нест}}$	— константы нестойкости комплексов
$K_{\text{одн}}$	— коэффициент однородности (для фракционного состава полимера)
$K_{\text{терм}}$	— 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
$K^T_{\text{р}}$	— константа равновесия при температуре T (в градусах Кельвина)
$l_{\text{пор}}$	— геометрический размер пор, т. е. полуширина для щелевидной модели или радиус для сферических и цилиндрических пор (в нм)
$L_{\text{закомпл}}$	— 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
$n_{\text{лин}}$	— длина цепи основного мономера между химическими узлами сшивки
$n_{\text{обр}}$	— функция образования комплекса (количество лигандов в расчете на атом металла)

$n_{\text{эф}}$	— фактическая эффективная длина межузлового фрагмента
$N_{\text{кросс}}$	— мольная доля кросс-агента в смеси «мономер—кросс-агент»
$p_{\text{отн}}$	— парциальное давление паров сорбируемого вещества по отношению к давлению насыщенного пара этого вещества ($p_{\text{нас}}$)
pK_0	— величины pH начала осаждения гидрометаллов
$pK_{\text{уст}}$	— показатель устойчивости ($-\lg K_{\text{уст}}$)
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
\overline{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
$q_{\text{сш}}$	— содержание сшивающего агента (кросс-агент) в смеси мономеров (в мол. долях)
Q и e	— параметры в системе Алфрея—Прайса
r	— радиус гранулы или поры
$r_{\text{реал}}$	— расстояние между концами в реальной цепи
$r_{\text{св}}$	— расстояние между отрезками гипотетической цепи в свободной макромолекуле
$r_{\text{кор}}$	— коэффициент корреляции линейной зависимости
r_{ij}	— константы сополимеризации
$[\text{R}]$	— концентрация реагента в твердой фазе
$[\text{R}]$	— концентрация реагента в жидкой фазе
$R_{\text{хим}}$	— показатель химической стойкости ионита (в отн. %)
R^\bullet	— радикал
S	— максимально возможная емкость по данным изотермы в состоянии полной зарядки

$S_{\text{уд}}$	— удельная поверхность для пористых сорбентов (в $\text{м}^2/\text{г}$)
v	— скорость реакции полимераналогичных превращений
V_i	— величины объема гранул ионита ($V_{\text{исх}}$, $V_{\text{кон}}$) или объема пор ($V_{\text{пор}}$)
$V_{\text{уд}}$	— общий удельный объем пор (в $\text{см}^3/\text{г}$)
$w_{\text{пол}}$	— скорость поликонденсации (полимеризации)
$W_{\text{вс}}$	— влажность воздушно-сухого сорбента (в мас. %)
$W_{\text{ДВБ}}$	— концентрация ДВБ в сополимере, т. е. степень сшивки ДВБ (в мол. %)
Z	— сорбтив (сорбируемый компонент)
$Z_{\text{ос}}$	— 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 внешнEDIффузионного массопереноса
β_{in}	— коэффициент внутрEDIффузионного 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 Хаггинсу
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
$\rho_{\text{в}}$	— насыпная плотность влажного сорбента
$\rho_{\text{ж}}$	— плотность растворителя
$\rho_{\text{п}}$	— плотность полимера
$\rho_{\text{сетк}}$	— плотность сетки полимера
$\rho_{\text{слоя}}$	— показатель плотности слоя, масса сухого ионита в 1 мл слоя

$\sigma_{\text{абс}}$	— 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, расходуемая 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
ВЭТС	— 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
M^{\bullet}	— радикал в полимерной цепи на мономере M
M_c	— молекулярная масса фрагмента между узлами сшивки или реальная величина межузлового фрагмента
МА	— мембрана анионитовая
МК	— мембрана катионитовая
ММ	— молекулярная масса
$M_{\text{осн}}$	— молекулярная масса основного мономера

$MM_{\text{теор}}$	— молекулярная масса участка цепи основного мономера между химическими узлами сшивки
МНК	— метод наименьших квадратов
МХДМЭ	— моноклордиметилвый 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
$OS_{\text{Г}}$	— осмотическая стабильность (в %)
П	— фрагмент полимерной матрицы, к которому присоединена функциональная группа —Y, например П—Y, П—SO ₃ H или П—COOH
$[\bar{P}_0]$	— 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 _в , в атмосферном воздухе — ПДК _{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
COE_{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 родство, 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 родства 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 эфферентной 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 сродство 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].

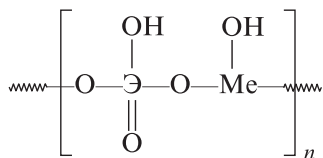
Неорганические синтетические сорбенты могут быть получены на основе оксидов, гидроксидов, сульфидов, фосфатов и солей гетерополиокислот [1]. Из неорганических сорбентов определенное практическое значение имеют природные и синтетические алюмосиликаты (некоторые глинистые минералы, цеолиты, пермутиты),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

Способностью к обмену ионов обладают и труднорастворимые соли поли- и гетерополиокислот: 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.

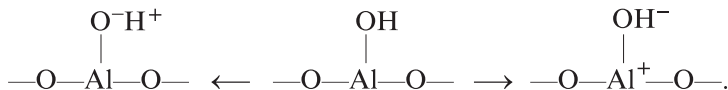
Основная (несущая) цепь неорганических сорбентов образуется за счет кислородных связей поливалентных металлов и анионов (силикатов, фосфатов, арсенатов, антимонатов, карбонатов и т. п.). Чаще всего неорганическая полимерная цепь матрицы сорбента возникает за счет кислородных связей элемент—кислород—металл.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



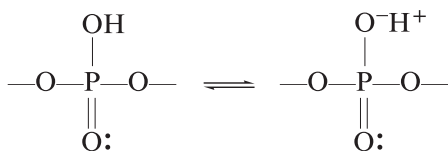
В основную цепь могут входить различные элементы (Э):

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

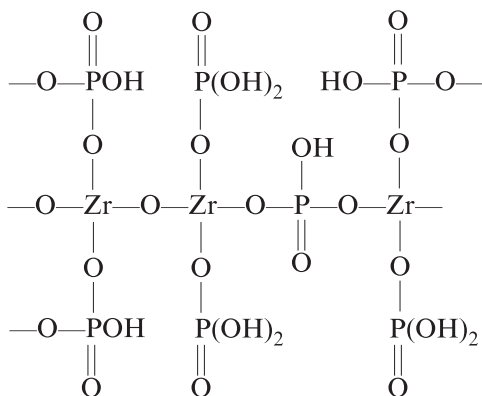
В зависимости от типа и амфотерности элемента неорганические сорбенты при различных величинах pH исходного раствора могут проявлять катионо- и анионообменные свойства. Примером подобной амфотерности может служить алюминий, гидроксидная форма которого обеспечивает два возможных пути диссоциации с образованием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



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

родную форму в сильнокислотных средах их основные цепи разрушаются.

Известны также неорганические сорбенты, представляющие собой малорастворимые вещества, например металлоцианиды, анионы которых способны к образованию достаточно прочных внешнесферных комплексов, в основном с одновалентными металлами. Из металлоцианидов наиболее распространены ферроцианиды: $\overline{\text{Na}^+ \cdot \text{M}^{2+} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}}$.

В качестве металлов M^{2+} , дающих гетероатомные комплексы, могут быть использованы двухвалентные металлы Fe(II), Co, Ni, Cu, Cd. Тип координирующего металла в металлоцианидах позволяет изменять селективность в ряду сорбируемых одновалентных металлов, компенсирующих заряд металлоцианидного аниона.

Металлоцианидные системы успешно используют для модификации и повышения избирательности гранульных анионитов к одновалентным радионуклидам, особенно к цезию.

Сорбенты подобной структуры легко получают, насыщая анионит солями ферроцианидов. В этом случае роль катиона M^{2+} в комплексном ферроцианид-анионе могут играть две группы кватернизованных аммониевых оснований $\overline{\text{P}-\text{NR}_3^+\text{Cl}^-}$ высокоосновного анионита.



Обычно для неорганических сорбентов характерны большая плотность упаковки, малодеформирующаяся основная цепь и малое изменение набухаемости при ионном обмене. Такие сорбенты могут иметь высокую объемную емкость за счет большой плотности и насыпной массы, и показывают избирательность в ряду одновалентных катионов, катионов аммония и некоторых биогенных аминов.

Некоторые синтетические неорганические сорбенты отличаются высокой радиационной стойкостью и термостабильностью (180–300 °C) и могут быть использованы для извлечения и концентрирования радионуклидов из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и очистки воды высокой температуры. Подобные неорганические сорбенты обычно получают в виде частиц неправильной формы, что обуславливает недостаточную устойчивость их гидродинамических параметров в высокоэффективных технологических циклах «сорбция–регенерация». Существенными недостатками являются нестабильность при гидролизе и термогидролизе, а иногда и возможность попадания в элюаты токсичных ионов.

В связи с проблемами использования альтернативных источников минерального сырья в качестве сорбентов применяют океани-

ческие железомарганцевые конкреции и корки [8], эффективно концентрирующие из морских и океанических вод редкие и рассеянные металлы, в первую очередь медь, никель и кобальт. Для неорганических ионитов, как правило, применимы основные подходы к расчету равновесия, кинетики и динамики ионообменных процессов.

Активированные угли (АУ) — продукты специальной термической обработки или неполного сгорания различных углеродсодержащих материалов: полукокса, каменных и древесных углей, различных растительных материалов (древесина, скорлупа, косточки и т. п.) и полимерных композиций [3, 4, 9]. При термической обработке происходит частичное окисление органической основы с промежуточным образованием карбонильных и карбоксильных групп, которые затем в процессе карбонизации конденсируются в более плотные трехмерные структуры. Полученные карбонизированные продукты обычно имеют нейтральный характер, но обладают развитой пористостью и хорошо сорбируют вещества различной полярности. При мягких режимах термической обработки АУ могут сохранять определенные количества карбоксильных групп и приобретают катионообменные свойства. В АУ марки СКН, полученных путем карбонизации гранульных сополимеров винилпиридина (ВП) и дивинилбензола (ДВБ), содержится некоторое количество гетероароматических аминов, обладающих слабоосновными свойствами.

Сорбционные свойства АУ определяются главным образом поровой структурой и величиной активной внутренней поверхности сорбента. Реальная поровая структура обычно содержит поры различного размера и характеризуется их долей в общем объеме пор. Так, поры в АУ классифицируют по их геометрическим размерам $l_{\text{пор}}$ (полуширина для щелевидной модели или радиус для сферических и цилиндрических пор) [3]:

Тип пор	Размер пор, нм	$V_{\text{уд}}, \text{см}^3/\text{г}$
Микропоры	$l_{\text{пор}} < 0,6-0,7$	0,2–0,6
Супермикропоры	$0,6-0,7 < l_{\text{пор}} < 1,5-1,6$	0,15–0,2
Мезопоры	$1,5-1,6 < l_{\text{пор}} < 100-200$	0,02–0,1
Макропоры	$l_{\text{пор}} > 100-200$	0,2–0,8

Удельная поверхность обычных АУ 20–70 м²/г, для осветляющих АУ характерен большой объем мезопор (0,6–0,8 см³/г) и большая удельная

поверхность (200–450 м²/г). Сорбция из парогазовой фазы проходит при конденсации паров извлекаемого компонента в микро- и супер-микропорах без изменения объема сорбента*. Этот механизм обычно не характерен для полимерных сорбентов, когда сорбция сопровождается взаимодействием «сорбтив–сорбент» и изменением набухания сорбента в процессе сорбции.

Наибольшие преимущества в современной технике показывают процессы сорбции на АУ веществ из парогазовой фазы. Различные АУ широко используются в противогазах и системах очистки воздуха, в адсорберах при поглощении запахов, а также в системах рецикла паров легколетучих органических растворителей [2]. В этом варианте АУ лучше всего сорбируют малолетучие органические вещества в малых и следовых количествах. Сорбция возможна и для парогазовой фазы, содержащей пары воды, поскольку существенная сорбция водяных паров на АУ имеет место лишь при относительных давлениях пара $p_{\text{отн}} \geq 0,3$ –0,4, где $p_{\text{отн}}$ равно отношению равновесного давления пара $p_{\text{экс}}$ к давлению насыщенных паров $p_{\text{нас}}$. Подобную особенность используют для регенерации АУ водяным паром и организации рецикла органических растворителей.

Из водных растворов АУ извлекают органические и неорганические вещества, содержащиеся в малых и следовых количествах, особенно эффективно извлекают сложные полифункциональные и полимерные молекулы. Способность АУ к универсальной сорбции позволяет успешно их использовать для очистки питьевой воды, а также для детоксикации биологических жидкостей организма. Широко известны процессы переработки руд с извлечением из пульп соединений золота на АУ с последующим сжиганием и промышленным получением металлического золота. Процессы сорбции примесей из водной фазы на АУ широко реализуются при очистке питьевой воды, пищевых жидкостей (спирт и сахарные сиропы). Осветляющие угли применяют для удаления окрашенных примесей и коллоидов из водных и водно-органических сред.

Большинство сорбентов типа АУ имеют частицы неправильной формы (несферической или нецилиндрической), что существенно осложняет их использование в интенсивных гидродинамических режи-

* В настоящее время в соответствии с нормами Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) поры радиусом до 0,2 нм называют *субмикропорами*, от 0,2 до 1,0 нм – *микропорами*, от 1 до 25 нм – *мезопорами*, более 25 нм – *макропорами*.

мах из-за неравномерности гидравлического сопротивления. При этом происходит увеличение гидравлического сопротивления участков слоя с выносом мелочи из слоя и образованием каналов или уплотненных участков в слое. Подобные проблемы мало проявляются при извлечении из паровых и газовых сред, однако переход к более вязким жидким средам резко усугубляет указанные недостатки.

Низкая механическая прочность и малая стойкость к истиранию АУ при больших временах эксплуатации загрузки сорбента приводит к изменению фракционного распределения в сторону образования мелких фракций, проскоку их через слой, попаданию мелкой фракции в очищаемый раствор, а также к увеличению гидравлического сопротивления слоя и норм досыпки взамен разрушенных крупных частиц.

Известны специальные АУ с частицами правильной сферической формы (типа ФАС), обычно получаемые термической обработкой гранульных сополимеров [4]. АУ этих типов отличаются высокой механической прочностью, отсутствием пыли и разрушенных мелких частиц, хотя из-за более высокой стоимости их пока применяют в относительно малых масштабах для аналитических и медицинских целей, а также в случаях, когда к отсутствию твердых частиц и чистоте элюата предъявляют высокие требования.

Для относительно простых веществ, например для органических растворителей, возможно использование АУ в замкнутых схемах газового и парового рецикла. Большие, сложные молекулы, в том числе молекулы высокомолекулярных веществ, обычно удерживаются АУ весьма прочно и сорбируются практически необратимо. В результате этого сорбент не может быть полностью регенерирован, что препятствует организации рецикла сорбируемого компонента и не позволяет многократно и эффективно использовать АУ в современных замкнутых схемах водного рецикла с частой регенерацией.

Общая природа матрицы АУ может придавать им определенную селективность при сорбции органических компонентов неионного типа. Для органических соединений способность к сорбции на АУ зависит от типа их функциональных групп и обычно растет с увеличением углеводородной части сорбируемой молекулы. При появлении в сорбируемой молекуле полярных групп средство и избирательность в системе «сорбтив–сорбент» (по сравнению с сорбцией паров воды) падают.

Для конденсированных ароматических и гетероароматических соединений характерно наибольшее средство к угольной матрице. Так,

для АУ характерно снижение сорбционных характеристик по органическим веществам в ряду:

ароматика > недиссоциированные кислоты > сложные эфиры >
> кетоны > спирты > гликоли.

Селективная сорбция на АУ по ионному типу зависит от исходной основы и технологии карбонизации АУ. Так, при относительно невысокой температуре карбонизации различных материалов (каменных углей и древесины) в структуре сорбента возникают и могут сохраняться карбоксильные группы.

Для придания АУ специальных свойств их химически модифицируют. При модифицировании сорбента в его структуру вводят различные функциональные группы с целью повышения избирательности и удерживающей способности сорбента по целевому компоненту [9]. Вводимые группы могут быть связаны с матрицей АУ химическими или чисто сорбционными связями. Например, ароматические структуры, содержащиеся в углях, способны к различным химическим превращениям – сульфированию или фосфорилированию, давая соответственно сульфоугли или фосфорилированные угли, способные к реакциям ионного обмена. Сульфоугли ранее широко применяли для процессов водоподготовки при относительно невысоких требованиях к качеству очищаемой воды. Известны также АУ с анионообменными свойствами (типа СКН), содержащие термоконденсированные пиридиновые циклы, способные к сорбции анионов из кислотных сред, однако величины анионообменной емкости, как правило, невелики.

Возможно и модифицирование АУ полифункциональными органическими веществами, например жидкими экстрагентами или некоторыми полифункциональными красителями, для придания избирательности к извлекаемым металлам. И наоборот, модифицирование сорбентов солями некоторых металлов придает им способность прочно связывать кислотные компоненты из газовой и парогазовой фаз. Аналогичным путем получают сорбционные каталитические системы, превращающие малосорбируемые примеси в более полярные и хорошо сорбирующиеся. Особо следует отметить использование АУ в качестве носителей для высокотемпературных процессов, например для конверсии оксида углерода в хорошо сорбируемый и малотоксичный диоксид углерода. Свойства и особенности применения АУ подробно рассмотрены в монографии [2].

АУ эффективно используют в различных сорбционных технологиях для извлечения целевого компонента из газовых и водных сред. Однако

обычно они не показывают заметной селективности на сложных многокомпонентных системах из-за малого ассортимента активных групп и не обеспечивают необходимой стабильности показателей для высокоэффективных процессов из-за неправильной формы частиц и большого разброса их размеров в рабочей фракции.

Эти обстоятельства в немалой степени способствовали бурному развитию синтеза органических катионитов и анионитов на основе синтетических органических соединений, получивших широкое применение в технологии обессоливания воды, в гидрометаллургии драгоценных и цветных металлов, в технологии очистки сточных вод и в других отраслях.

Полимерные сорбенты и ионообменные смолы — наиболее многочисленный и развитый класс сорбентов [5–7, 10, 11] благодаря разнообразию полимерных матриц, высокой реакционной способности полимеров и многообразию полимераналогичных превращений (ПАП).

На современном этапе развития химии и технологии высокомолекулярных соединений возможно направленное создание физической макромолекулярной структуры трехмерной полимерной сетки. Регулирование степени сшитости достигается варьированием типа, размера молекулы *сшивающего агента* (*кросс-агент*), а также его количеством в смеси сомономеров.

На стадии синтеза матриц можно направленно регулировать порообразование и создавать доминирующие поры определенного размера, что достигается варьированием типа и количества кросс-агентов, а также добавкой к смеси сомономеров специальных агентов порообразования (осадительная сополимеризация или сополимеризация в присутствии инертного порообразователя).

Высокая реакционная способность полимерных материалов позволяет создавать сорбенты с заданным набором и расположением функциональных групп. Подобные оптимальные структуры дают возможность проводить разделение не только элементов, принадлежащих к разным группам Периодической таблицы, химические свойства которых весьма различны, но и разделения близких по свойствам элементов, находящихся в одной группе Периодической таблицы, и даже их изотопов [12]. Наибольшая селективность при разделении органических веществ достигается направленным введением функциональных групп со структурой антиподов к сорбируемому веществу, при этом достигается разделение близких по свойствам веществ вплоть до разделения систем «антитело (АТ) — антиген (АГ)» и оптических изомеров.

Ионообменные полимерные сорбенты весьма многочисленны и их широко применяют в различных сорбционных технологиях для ряда важнейших отраслей науки и техники. В общем объеме современного производства ионитов и полимерных сорбентов можно выделить два основных крупнотоннажных направления производства ионитов: иониты для водоподготовки и иониты для гидрометаллургии. Для этих двух областей в основном и создан большой ассортимент ионитов, который позволяет направленно выбирать селективные сорбенты с заданным химическим строением функциональных групп.

В последнее время бурно развивается направление малотоннажного производства специальных ионитов для предварительного концентрирования и разделения сложных органических и полимерных веществ в области препаративной и аналитической химии, а также для переработки биоорганического сырья с малым и следовым содержанием целевого компонента [10].

На полимерной основе возможно создать и нейтральные сорбенты типа микропористых сополимеров с большой поверхностью и относительно малыми порами, которые по показателям и механизму сорбции являются аналогами осветляющих углей. Строго говоря, они не способны к обычным реакциям ионного обмена, но эффективно сорбируют органические вещества за счет большой поверхности и количества микропор. Некоторые нейтральные микропористые сополимеры превосходят АУ по величинам удельной поверхности (более $3000 \text{ м}^2/\text{г}$) и объему пор. Нейтральные сорбенты в последнее время широко применяют для сорбции нейтральных и малополярных органических соединений, в том числе и нефтяных углеводородов из водных сред.

Подобные сополимеры получают на основе винилароматических мономеров с регулированием длины межузлового фрагмента. Так, увеличивая степень сшивки, получают сильносшитые макропористые сополимеры стирола (Ст) и ДВБ (типа ХАД и «полисорб»). Проводя дополнительную поликонденсационную сшивку бисхлорметильными производными слабосшитого сополимера Ст и ДВБ, получают в основном «сверхсшитые» микропористые матрицы типа «macronet». Вводя телогенирующие добавки, например толуол в мономерную смесь «Ст-ДВБ», получают эластичные телогенированные набухающие сополимеры (типа «поролас») с короткими подвижными межузловыми фрагментами в плотной сетке, показывающие большую пористость только при набухании в органических растворителях.

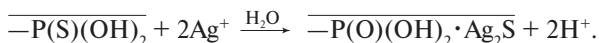
Для нужд новых высокоэффективных сорбционных и разделительных технологий создана и целая гамма сорбционных материа-

лов с различной формой сорбирующего элемента или товарного продукта:

1. Насыпные иониты (гранульные, микросферические, моносферические, дробленые).
2. Волокнистые (сорбирующие волокна ткани, ленты, нетканые материалы).
3. Ионитовые порошки (мелкодисперсный сорбент, полученный дроблением ионита).
4. Поропласты (вспененные ионообменные материалы).
5. Грануляты (наполненные измельченным ионитом полимерные экструдированные материалы).
6. ТВЭКСы (твердые экстрагенты или экстрагенты, закрепленные на твердом сорбенте или в твердой оболочке).
7. Ионообменные мембраны (катионитовые, анионитовые, биполярные и амфотерные).
8. Ионообменные гели для гельпроникающей хроматографии.
9. Ионообменные бумаги.
10. Мелкодисперсные сферические иониты (размером 1–50 мкм) для различных видов хроматографии.

Некоторые функциональные группы кроме сорбционной и ионообменной активности способны к окислительно-восстановительным реакциям. Подобные сорбенты называют электронообменниками, или редокситами, и в литературе их обычно относят к ионообменным смолам.

Некоторые сорбенты, содержащие сульфидные группировки, способны к необратимым окислительно-восстановительным реакциям. Так, ионогенные группы тиофосфоновых кислот осаждают из растворов ионы окислителей Ag^+ , Au^{3+} , Hg^{2+} в виде сульфидов в геле катионита.



Отдельно следует упомянуть и растворимые сополимеры полимеризационного и поликонденсационного типа, широко применяющиеся для коагуляции растворов и флокуляции целевых компонентов из растворов.

Известны также ТВЭКСы, которые содержат жидкий экстрагент, распределенный в полимерной фазе или частично химически связанный с ней, и микрокапсулированные экстрагенты — экстрагенты, помещенные в полупроницаемые полимерные капсулы.

Подобные сорбенты ионогенного и неионогенного типов, а также электронообменники и ионообменные мембраны, строго говоря, следует рассматривать как класс химически активных полимеров. С ионитами их объединяет большинство общих физико-химических закономерностей равновесия, кинетики и динамики [10, 11].

Из ионообменных материалов различных видов наибольший масштаб производства и применения имеют гранульные иониты. В зависимости от требований потребителя применяют гранулы различного размера: от микросфер размером $1\text{--}5$ или 50 ± 5 мкм (для аналитической и препаративной хроматографии) до крупных гранул размером $2,5$ мм (для безфилтрационного извлечения из высоковязких рудных пульп в гидрометаллургии).

Для получения частиц сферической формы с заданным размером гранул широко используют водно-суспензионную сополимеризацию; при этом реакционная смесь (органическая фаза) разбивается в водной суспензии на малые капли (микроблоки), в которых и происходит сополимеризация. Реакционная смесь состоит из сомономеров, растворенной в них иницилирующей системы и сшивающего агента. Органическая фаза распределяется в воде с защитным коллоидом-суспенгатором для стабилизации размера сферических зерен. Для физико-химического описания водно-суспензионной сополимеризации в капле-микроблоке используют общие закономерности блочной сополимеризации.

Достижения современной химии высокомолекулярных соединений в области суспензионной сополимеризации позволяют получать с высокими выходами не только фракции гранул товарного сополимера различных классов, но и моносферические частицы сополимера с узким разбросом размеров гранул ($\pm 8\text{--}10$ отн. %). Моносферические сорбенты выпускают с различными размерами зерен — от $0,4$ до 1 мм, для водоподготовки на моносферах размеры гранул находятся в интервале $0,5\text{--}0,6$ мм. Для высокоэффективных технологий разделения, требующих устойчивого гидродинамического режима, имеется четкая тенденция к преимущественному использованию узких фракций сорбентов или моносферических сорбентов.

В настоящей книге рассмотрены в основном полимерные ионообменные сорбенты, отличающиеся высокой стабильностью, концентрирующей и разделяющей способностью. Большое разнообразие сорбционных полимерных материалов по химическому строению и физической структуре обеспечивает им доминирующую роль в решении многообразных сложных задач науки и техники. Следует отме-

тять, что уровень теоретической физико-химической проработки разделов равновесия, кинетики и динамики сорбции и большой набор детерминированных моделей позволяют выбирать корректные модели и адекватно описывать различные аспекты сорбции для ионообменных материалов. Это выгодно отличает процессы на ионитах по сравнению с сорбцией на АУ и позволяет использовать подобные теоретические разработки для описания и моделирования процессов сорбции на сорбентах других типов.

Полимерные сорбенты – наиболее многочисленный и быстро растущий класс сорбционных материалов. Обычно это сополимеры трехмерной структуры (нерастворимые, сшитые), образующие основную матрицу, в которой уже содержатся или в которую могут быть введены ионогенные и комплексообразующие группы, придающие сорбентам ионообменные и комплексообразующие свойства. Большой интерес к этому классу сорбентов определяется возможностью направленного изменения избирательности к широкому кругу ионных и молекулярных целевых сорбируемых компонентов, обусловленной большими синтетическими возможностями и высокой реакционной способностью полимеров.

Введение в матрицу сорбента ионогенных групп (фиксированные ионы, закрепленные на матрице и способные к обмену ионов) сопровождается образованием полииона с зарядом определенного знака на матрице, скомпенсированным по принципу электронейтральности противоположно заряженным противоионом (рис. 1.1). При этом монополярный сорбент приобретает ионную селективность по заряду, т. е. преимущественную способность к извлечению или обмену противоионов определенного знака. В набухшем сорбенте или его порах присутствуют нейтральные соли с коионом, имеющим заряд, одноименный с зарядом матрицы.

При ионном обмене значительная концентрация полииона в геле ионита способствует вытеснению из геля коионов, сопутствующих противоионам и имеющих тот же заряд, что и фиксированные на матрице полиионы. Эта же ситуация приводит к вытеснению диссоциированных нейтральных солей из геля в фазу внешнего раствора. Даже при введении универсальных неселективных ионогенных групп (анионных или катионных) сорбент приобретает четкую ионную селективность, т. е. способность к доминирующей сорбции из раствора ионов того или иного заряда.

В зависимости от заряда фиксированных ионов (поликатион или полианион) подобные группы обменивают противоионы того или иного заряда: катионы обмениваются на катионитах (содержащих катион-

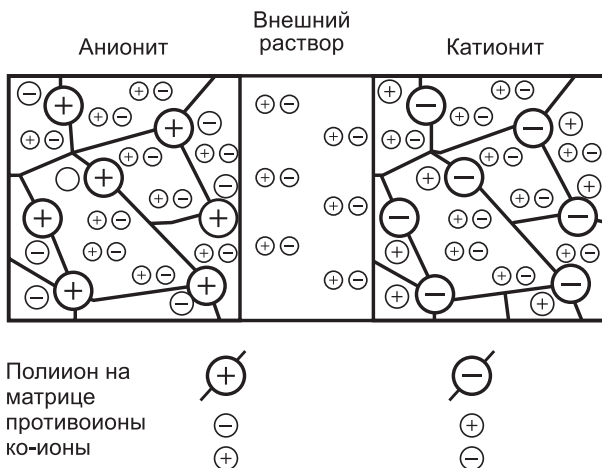
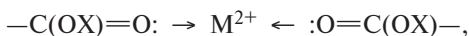


Рис. 1.1. Общая схема распределения зарядов в системе «внешний раствор — ионит»

обменные группы), анионы — на анионитах (содержащих анионообменные группы). Структурные схемы для катионита и анионита различаются лишь заменой знаков зарядов фиксированных ионогенных групп и противоионов на противоположные. Противоионы нейтрализуют заряд полииона — диссоциированных ионогенных групп на матрице — и обеспечивают принцип электронейтральности полимерной фазы. Для катионитов характерна система «полианион — обмениваемый катион», для анионитов — противоположная система «поликатион — обмениваемый анион». Содержащиеся в растворе ионы, имеющие одинаковый заряд с фиксированными ионами называют *сопутствующими ионами*, или *ко-ионами*.

Даже в этом простом варианте монополярных карбоксильных ионогенных групп возможны дополнительные взаимодействия «ионогенная группа—противоион». Для карбоксильных катионитов в качестве функциональных комплексообразующих групп могут выступать электронодонорные карбонильные группы с неподеленной парой электронов $[-C(OX)=O:]$, образующие донорно-акцепторный комплекс с некоторыми двухвалентными металлами:

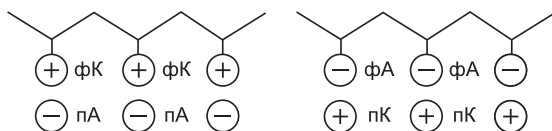


где X — алкильный заместитель для эфира или H для кислоты.

Обмениваемые гидратированные ионы (на рис. 1.1 противоионы M^+ , M^{2+}) — это еще один элемент фазы полиэлектролита. Именно их обмен является основным объектом физико-химического изучения в ионном обмене, а обеспечение его эффективности — первоочередной задачей технологий синтеза и применения ионообменных материалов.

1.2.2. Классификация по типу функциональных групп

Для сорбентов с функциональными ионогенными группами характерна ионная селективность, при которой возможен обмен либо катиона, либо аниона в зависимости от заряда фиксированных ионогенных групп на матрице. Так, для анионитов характерна картина: фиксированный поликатион (фК), нейтрализованный противоионом (пА); для катионитов наоборот: фиксированный полианион (фА), нейтрализованный противокатионом (пК).



По типу заряда фиксированных ионов на матрице и противоионов иониты можно в основном условно разделить на пять основных групп:

катиониты — иониты, содержащие катионообменные группы (полианион на полимерной матрице) $P-A^-K^+$;

аниониты — иониты, содержащие анионообменные группы (поликатион на полимерной матрице) $P-K^+A^-$;

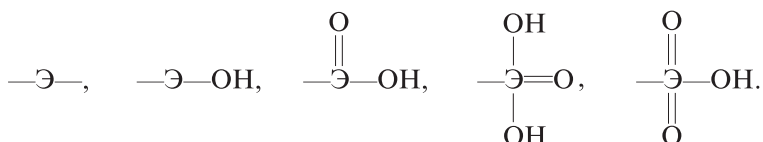
полиамфолиты одновременно содержащие катионо- и анионообменные группы в цепи или сетке макромолекулы;

полимеры с активными катионогенными функциональными группами;

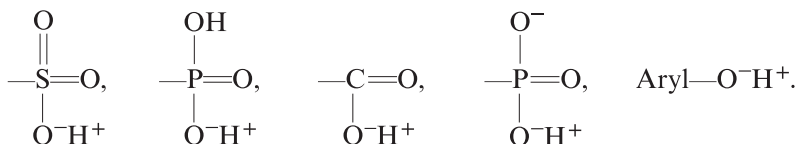
полифункциональные иониты, содержащие различные монополярные ионогенные или комплексообразующие группы (либо катионные, либо анионные).

Катиониты — иониты с катионогенными группами, обладающие отрицательным зарядом на матрице (полианион) и положительным зарядом противоионов и способные к обмену катионов. В ряду катионогенных групп существует общая зависимость «строение—свойства». Так, чем больше оксидных групп и соответственно электроноакцептор-

ных заместителей ($=O:$) у основного элемента (Ξ) ионогенной группы, тем большую силу имеют ионогенные кислотные группы:



Химическое строение катионогенных групп и их функциональная сила, т. е. способность к диссоциации, определяются не только типом, но и степенью окисления элемента (Ξ):



Некоторые катионогенные группы, например ионогенные группы с оксидным центром $=\Xi=O:$, способны за счет неподеленной электронной пары к образованию электронодонорных комплексов с акцептором (например, H^+ , M^+ и т. п.). Подобными свойствами обладают катионообменные сорбенты с карбоксильными $-C(=O)OH$ и фосфорильными $-P(=O)(OH)_2$ группами. Обе эти группы обладают двумя активными центрами амфотерной природы: карбонильный центр $-C=O:$ с избыточной электронной плотностью имеет сродство к протону [$-C=O: \rightarrow HZ$] и способствует поглощению кислот, а катионообменный карбоксильный центр $-COOH$ может поглощать щелочь. Так, фосфорильные и карбонильные группы с неподеленной электронной парой на группировке $\Xi=O:$ обладают сродством к акцепторам электронов (H^+ , M^{n+}) и способны сорбировать кислоты с образованием донорно-акцепторных комплексов. Причем чем выше способность к диссоциации по кислотному типу, тем меньше избыточная плотность на оксидном центре $=\Xi=O:$ и тем меньше способность к образованию прочных донорно-акцепторных комплексов. Катиониты с различными ионогенными группами широко выпускаются в промышленном и полупромышленном масштабе. В табл. 1.1 приведены наиболее распространенные ионогенные группы в классе катионитов и маркировка отечественных катионитов. Следует отметить, что маркировка ионитов в СССР проводилась по отраслевым или фирменным стандартам. Затем в РФ ряд сохранившихся марок отечественных ионитов получили новые фирменные марки. Для замены этих марок в ранних технологических разработках далее приведены их возможные

Таблица 1.1. Основные типы ионогенных групп в катионитах, производимых в России

Группы	Брутто-формула	Маркировка (Россия)
Сульфокатиониты	$\text{П}-\text{SO}_3\text{H}$	КУ
Карбоксильные	$\text{П}-\text{COOH}$	КБ, СГ
Фосфоновокислотные	$\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	СФ, КФ
Фосфонистокислотные	$\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{X})(\text{OH})$	СФ-3
Мышьяковокислотные	$\text{П}-\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2$	СМ
Фенольные	$\text{П}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	КФ

Таблица 1.2. Аналоги катионитов от различных производителей

Марки катионитов (СССР, Россия)	Аналоги (производители)			
	Dow Chemical Co (Dowex)	Rohm & Haas (Amberlite)	Purolite Int. Ltd. (Purolite)	Bayer AG (Lewatit)
<i>Сильнокислотные катиониты</i>				
КУ-2-8, КУ-2-8 ЧС	HCR-S(E) HCR-S(E)	IR 120 SR 1L	C-100 C-100 E C-120 E	S 100 S 100LF
КУ-2 ФСД КУ-23 10/100 КУ-23 15/100	HGR-W2/C 10 KCM-2 MSC-1/88/CM-12 CM-16 MSC-1/88/CM-12	IR 122 Amb 252 Amb 200 Amb 252	C-100×10 IR 132E C-150 C-160 C-155	S 110 C-145 SP 112 SP 120
<i>Слабокислотные катиониты</i>				
КБ-4 КБ-4П-2 КБ-4П-2,5 СГ-1М КБ-2	MWC-1 MWC-2 MAC-3 CCR-2	IRC 76/84 IRC 50 IRC 76 IRC 86	C-115 E C-106 EP C-107 E C-104 C-105 C-106	CNP80 CNPLF
<i>Катиониты ядерного класса*</i>				
КУ-2-8 ЧС, КУ-2-8 ЯК	HCR-S(E)NG C-75 NG	NRW-100 IRN 78L IRN 78L/C L	S 100 KR NRW-150 NRW-160	 DN KR

* Иониты ядерного класса предназначены для очистки воды в различных контурах транспортных и стационарных ядерных реакторов. Подобные иониты отличаются высокой частотой и большой стабильностью в горячей зоне и меньшее количество активизирующихся и коррозионно-активных примесей.

ближайшие аналоги, более тщательный выбор и сравнение марок по технико-экономическим показателям следует проводить по каталогам и прайс-листам основных производящих фирм.

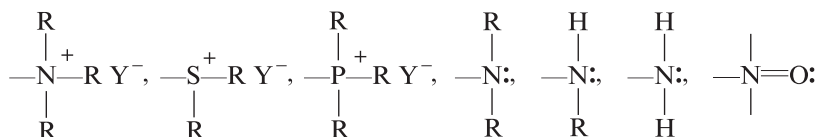
Таблица 1.3. Основные типы ионогенных групп в анионитах, производимых в России

Группы	Брутто-формула	Маркировка
Триалкиламмониевые Диалкилсульфониевые Триалкилфосфониевые	<i>Ониевые основания</i>	
	$\text{П}-\text{NR}_3^+ \text{X}^-$	АВ, АМ
	$\text{П}-\text{SR}_2^+ \text{X}^-$	АС
Низкоосновные первичные, вторичные и третичные алифатические амины Пиридиновые гетероцик- лические амины	<i>Амины</i>	
	$\text{П}-\text{NH}_2$ $\text{П}-\text{NRH}$ $\text{П}-\text{NR}_2$	АН
	$\text{П}-\text{C}_5\text{H}_4 \text{ N}$	АН, ВП
N-Оксидные Фосфиноксидные	<i>Оксиды</i>	
	$\text{П}-\text{N}(\text{R}_2)=\text{O}$ $\text{П}-\text{P}(\text{R}_2)=\text{O}$	АНО АФО

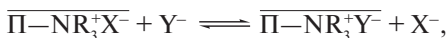
Наибольший объем промышленного выпуска обеспечивают сильно-кислотные сульфокатиониты и слабокислотные карбоксильные катиониты. Для возможной замены смол далее в табл. 1.2 приведены близкие аналоги отечественных катионитов и крупнейших фирм производителей.

Аниониты — иониты с анионогенными группами, обладающие преимущественно положительным зарядом фиксированных на матрице ионогенных групп (поликатион) и способные к обмену анионов или присоединению протона H^+ . В табл. 1.3 приведены основные типы анионитов с наиболее распространенными анионогенными группами.

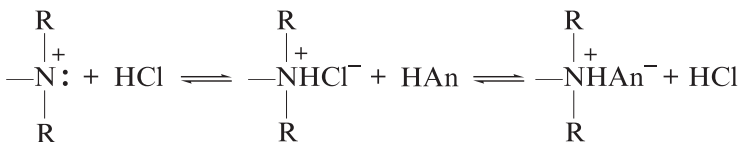
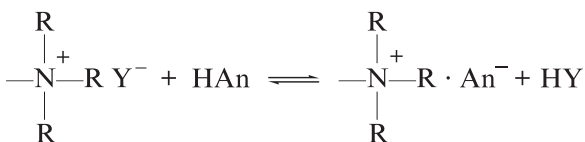
В качестве анионогенных групп известны группы с повышенной электронной плотностью, имеющие неподеленную электронную пару на центральном атоме элемента ($\text{Э}:$), или группы ониевых оснований (Э^+). Подобные структуры дают следующие элементы $\text{Э} = \text{S}, \text{N}, \text{P}, \text{As}$:



Все эти группы образуют поликатионные формы, способные к обмену отрицательно заряженных противоионов:



Наряду с обычным анионным обменом на группах диссоциированных кватернизованных аммониевых оснований может иметь место и своеобразная хемосорбция на группах низкоосновных (первичных, вторичных и третичных) аминов, обладающих высоким сродством к кислотным компонентам. При этом форма свободного амина переходит в форму диссоциированного хлоргидрата амина с образованием катиона замещенного аммония, который способен к анионному обмену ($\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{An}^-$), также как группы алкиламмониевых оснований.



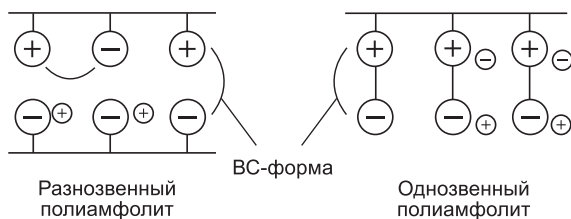
Группы N-оксидов являются еще более слабыми основаниями но способны к взаимодействию с сильными кислотами ($\text{N=O:} \rightarrow \text{HCl}$). Для возможной замены смол далее в табл. 1.4 приведены аналоги отечественных анионитов и крупнейших фирм-производителей.

Полиамфолиты — иониты, содержащие одновременно анионогенные и катионогенные группы, с преобладанием заряда того или иного знака на матрице и способные при соответствующих величинах pH внешнего раствора к обмену катионов или анионов. В случае стерически благоприятного расположения обеих групп полианион и поликатион могут давать полимерную соль, называемую *внутрисолевой формой полиамфолита* (ВС-форма). При этом полианион катионообменных групп и поликатион анионо-обменных групп могут взаимно компенсировать суммарный заряд на матрице, вытесняя неполимерные противоионы обоих типов (катионов и анионов). Поскольку полиионы имеют малую осмотическую активность, подобные структуры малогидратированы и слабо набухают, хотя и гидро-

Таблица 1.4. Аналоги анионитов от различных производителей

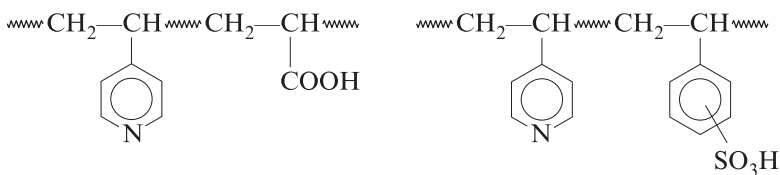
Марки катионитов (СССР, Россия)	Аналоги (производители)			
	Dow Chemical Co (Dowex)	Rohm & Haas (Amberlite)	Purolite Int. Ltd. (Purolite)	Bayer AG (Lewatit)
<i>Сильноосновные аниониты</i>				
AB-17-8	SBR-P	IRA 402/420	A-400	M 504/510
AB-17-8 ЧС	SBR	IRA 400	A-600	M 500/511
AM, AM 8	DOWEX 11		A-420	
	DOWEX 11		A-444	
AB-29-12 П	SBR-P		A-200	
	SAR	IRA 410/416	A-300	M 600/610
AB-17-10П/08	MSA-1	IRA 900	A-500	MP 500
		IRA 901/904	A-500 P	MP 500 A
	MSA-2	IRA 910	A-510	MP 600
		IRA 458	A-850	
		IRA 958	A-860	VP OC 1074
		IRA 478	A-870	VP OC 1073
AB-17-2П	WGR		A-106	
AM-П			A-850 E	VP OC 1071
			A-510 P	
			A-860	
<i>Слабоосновные аниониты</i>				
			A-100	
			A-103S	
			A-835	
			A-845	
АН-18-10П		IRA 67, 68	A-845	AP 49
	MWA 1	IRA 93, 95, 96	A-100 E	MP 64
	DOWEX 66	IRA 92	A-103	
		IRA 94	A-105	
АН-31		IRA 60	A-830	
АН-511			A-123	MP 62
ЭДЭ-10П			A-847	VP OC 1072
<i>Аниониты ядерного класса</i>				
AB-17-8 ЯК,	SBR-P R NG	IRN 78	NRW-400	
AB-17-8 ЭС	MSA-1 LC NG	NRW-505		
	SBR LC NG		NRW-600	M 500 KR
	MR3 (E) LC NG	IRN 150	NRW-37	SM 600 KR
	MR 72 LC NG	NRW-354		

фильны. Иногда образование ВС-формы сопровождается дополнительными ионными сшивками, как в случае взаимно нейтрализованных полиэлектролитных комплексов. Избыток катионо- или анионо-обменных групп, а также не вошедшие в ВС-связи ионогенные группы способны к ионному обмену, как в обычных монополярных ионитах.



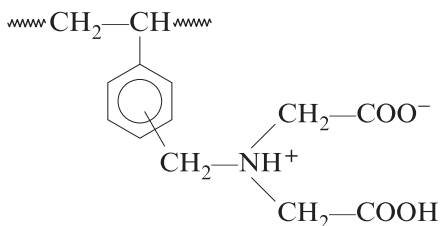
В зависимости от того, находятся ли ионогенные группы разноименных зарядов в одной элементарной ячейке или в разных ячейках полимерной цепи, различают разнозвенные и однозвенные полиамфолиты.

К *разнозвенным полиамфолитам* относят полиамфолиты, в которых анионный и катионный центры находятся в различных ячейках матрицы [13]. Разнозвенные полиамфолиты могут содержать поликатион и полианион, нейтрализованные соответствующими противоионами, в различных полимерных цепях. Примерами таких полиамфолитов являются тройной сополимер ВП, акриловой кислоты и ДВБ или сульфированный сополимер Ст, ВП и ДВБ с соответствующими фрагментами в полимерной цепи.



Известны также полиамфолиты с взаимопроникающими сетками или цепями поликатиона и полианиона. Одной из первых таких систем образно дали название «змея в клетке», ее получают, вводя в трехмерную структуру («клетка») линейные цепи полиэлектролита полииона противоположного заряда («змея»). Например, линейные цепи ПВП вводят в трехмерную структуру катионитов с сульфо- или фосфоновыми группами. Образование линейной цепи в клетке возможно как путем радикальной гомополимеризации ВП в геле и порах катионита, так и путем спонтанной полимеризации ионизирующихся изомеров и гомологов ВП в кислотном геле катионита. Если вводимую путем радикальной полимеризации линейную цепь сшить добавкой кросс-агента, то подобная структура взаимопроникающих сеток называется «клетка в клетке».

К *однозвенным полиамфолитам* относят полиамфолиты, в которых анионный и катионный центры находятся в одной элементарной ячейке полимерной матрицы. Пример подобного полиамфолита — «классический» полиамфолит с группами иминодиуксусной кислоты, получаемый алкилированием хлорметильных групп различными производными иминодиуксусной кислоты.



BC-форма в однозвенных полиамфолитах имеет ярко выраженный цвиттер-ионный характер, когда взаимное электронное влияние катионного и анионного центров весьма велико. При передаче электронных эффектов через короткую цепь межцентрового фрагмента значительно возрастает сила обоих центров, вплоть до полной взаимной нейтрализации с образованием бетаиновой структуры.

Аналогичные однозвенные полиамфолиты могут быть синтезированы не только с метиленовым межцентровым фрагментом ($-\text{CH}_2-$), но и с этиленовым фрагментом ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Наиболее известны также полиамфолиты с группами аминометилен- и аминоэтиленфосфоновых кислот:



Наиболее распространенные типы разноразветвленных полиамфолитов приведены в табл. 1.5. Разнообразные способы синтеза позволяют для однозвенных полиамфолитов изменять не только природу и силу кислотных и основных центров, но тип и величину межцентровых фрагментов.

Так, аминоклиленкарбоновые и аминоклиленфосфоновые группы могут иметь межцентровые фрагменты различной длины ($n = 1 \div 3$), что позволяет в значительных пределах изменять комплексообразующую способность и силу функциональных групп, а также регулировать взаимное влияние кислотного и основного центров:

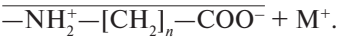


Наиболее распространенные типы однозвенных полиамфолитов приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.5. Основные типы ионогенных групп в разноразветвленных полиамфолитах, производимых в России

Амфолиты	Ионогенные группы	Марки полиамфолитов
Сульфопиридиновые	—SO ₃ H, —C ₅ H ₄ N	АПС
Фосфоновопиридиновые	—P(O)(OH) ₂ , —C ₅ H ₄ N	АПФ
Карбоксипиридиновые	—COOH, —C ₅ H ₄ N	АПК, ВПК, ВП-14

Одновременное присутствие в полиамфолитах катионного и анионного центров придает им высокую избирательность при обмене противоионов. Например, некомплексообразующие металлы M⁺ эффективно вытесняются поликатионом —NH₂⁺ из фазы ионита за счет преобладающей концентрации поликатиона, которая, как правило, значительно выше 1,5–3 экв/л.



При обычно малой концентрации сорбируемого иона M⁺ в растворе (~0,0001–0,1 экв/л) и относительно большом содержании полииона в геле ионита (0,9–3 экв/л) наблюдается жесткая конкуренция катионов с вытеснением из фазы геля некомплексообразующих металлов и возможной сорбцией металлов, образующих с полианионом прочные комплексы. Влияние прочности связи полианион–поликатион на селективность ионитов будет рассмотрено в гл. 3.

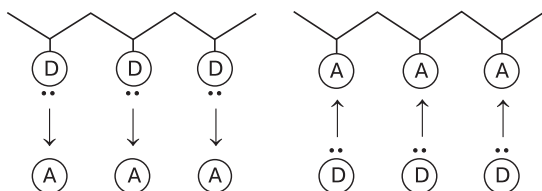
Полимеры с активными неионогенными функциональными группами способны образовывать с сорбируемым компонентом донорно-акцепторные связи. Эти связи могут возникать отдельно от ионных связей

Таблица 1.6. Основные типы ионогенных групп в однозвенных полиамфолитах, производимых в России

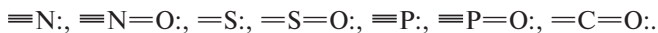
Амфолиты	Ионогенные группы	Марки полиамфолитов
<i>Аминоалкиленкарбоновые группы</i>		
α-Аминометиленкарбоновые	=N—[CH ₂ —COOH] ₂	АНКБ, АМК
β-Аминоэтиленкарбоновые	=N—(CH ₂) ₂ —COOH	АНКБ, АНК
<i>Аминоалкиленфосфоновые группы</i>		
α-Аминометиленфосфоновые	=N—CH ₂ —P(O)(OH) ₂	АНКФ, АФ-1
β-Аминоэтиленфосфоновые	=N—(CH ₂) ₂ —P(O)(OH) ₂	АФ-2
γ-Аминопропиленфосфоновые	=N—(CH ₂) ₃ —P(O)(OH) ₂	АФ-3

или наряду с ними, давая чисто донорно-акцепторные или хелатные комплексы [12–15].

Функциональные группы на полимерной цепи могут обладать как электронодонорными (D), так и электроноакцепторными свойствами (A). Причем, величины смещения электронной плотности для аналогичных по химическому строению групп в мономерных и полимерных соединениях полностью идентичны и не зависят от характера трехмерной структуры полимера. Это позволяет моделировать донорно-акцепторные свойства функциональной группы в полимере с использованием их растворимых аналогов (экстрагенты, комплексоны и т. п.).



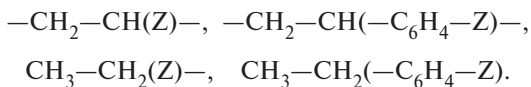
Наиболее известны и многочисленны на полимерной цепи донорные центры с группировками, обладающими избыточной электронной плотностью или неподеленной парой электронов. В этом случае донорные группы дают с акцептором (ион металла) не ионную связь, а связь чисто донорно-акцепторного типа; при этом образуются ковалентные связи с неполным переносом заряда (менее, чем e , где e – заряд электрона). Например, электронодонорные группировки, содержащие атомы с избыточной электронной плотностью ($\equiv\text{N}:$, $=\text{S}:$, $=\text{O}:$, $\equiv\text{P}:$ и т. п.), способны связывать в твердой фазе ионы комплексообразующих металлов.



Прочность донорно-акцепторных комплексов зависит от величины избыточной электронной плотности на донорной группе и определяется суммарным эффектом электронодонорных заместителей при центральном атоме элемента. Наибольшей плотности можно достичь на хорошо поляризующейся фосфорильной группе введением двух электронодонорных заместителей R (образуется группировка фосфиноксида $\text{P}(\text{R})_2=\text{O}$).

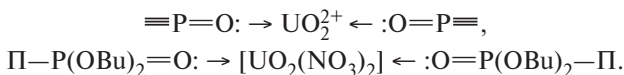
Согласно различным спектроскопическим данным, степень передачи электронных эффектов на реакционный центр Z в случае поливи-

нильной цепи идентична таковой для этильного заместителя. Аналогично этому для полистирольной матрицы моделью является этилбензольный заместитель:



Полимерные заместители обычно электронодонорные, причем заместитель винильного типа проявляет больший эффект по сравнению с эффектом стирольного заместителя; последний ослабляется при передаче через бензольное ядро и слабым электроноакцепторном действии ядра.

Синтезированы сополимеры, не имеющие ионогенных групп и, тем не менее, показывающие значительные величины обменной емкости по комплексообразующим металлам за счет неионогенных электронодонорных группировок. Так, известны ТВЭКСы на основе сополимера Ст и ДВБ с введенными донорными фосфорильными группами. Синтез таких систем проводят радикальной прививкой трибутилфосфата на стадии сополимеризации Ст и ДВБ или импрегнированием соединениями с фосфонатными ($\text{P}(\text{OBu})_3=\text{O}$) и фосфиноксидными ($\text{PR}_3=\text{O}$) группами, которые удерживаются матрицей сорбента и образуют достаточно прочные донорно-акцепторные комплексы с различными акцепторами. Например, подобные сорбенты способны к чисто координационному удерживанию всей молекулы соли уранила за счет двух связей с фосфорильным кислородом:



Образование донорно-акцепторных комплексов используют в гидрометаллургии для внутригруппового разделения и разделения металлов с близкими свойствами.

Менее известны полимеры с акцепторными группировками, обладающие способностью принимать (акцептировать) электроны. К таким группировкам следует отнести ароматические ядра, особенно с сильными электроноакцепторными заместителями, например нитрильными или нитрогруппами.

Чисто координационное связывание может наблюдаться для аминных полимерных лигандов в нейтральных и слабокислых средах, причем роль аминов выполняют ионогенные группы первичных, вторич-

ных и третичных непротонированных аминов в слабоосновных анионитах.



Аминогруппы, закрепленные на полимерах входят во внешнюю координационную сферу иона металла по аналогии с аммиакатными комплексами ионов цветных металлов, например меди $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{X}_2^-$, образуя на анионитах высокоспиновые комплексы иона металла с 1–3 свободными аминогруппами (величины констант устойчивости $pK_{\text{уст}} \approx 3\div 4$). Образование подобных комплексов требует соединения в один узел 2–3 разноразветвленных аминогрупп, что связано с необходимостью конформационной перестройки сетки и наличием у нее определенной гибкости. Для подобной системы при уменьшении pH с протонированием аминогрупп или с увеличением степени сшивки наблюдается снижение комплексообразующей способности. Особенности образования и перспективы подобных комплексов подробно рассмотрены в работе [14].

Несмотря на то, что образование чисто донорно-акцепторных комплексов без ионного обмена, казалось бы, формально не относится к такому обмену, указанные случаи обычно встречаются в практике ионного обмена. Более часто они относятся к возникновению сорбтивных комплексов смешанной природы с ионными и координационными связями или с образованием устойчивых циклов за счет полилигандного связывания. Причем наибольшую устойчивость обеспечивают хелатные структуры с несколькими лигандами, расположенными в одном звене, когда имеется возможность образования устойчивых 4–6-членных циклов.

Полифункциональные иониты имеют в своем составе монополярные ионогенные группы (катионные или анионные) нескольких типов. Наиболее распространенные типичные полифункциональные иониты приведены в табл. 1.7. Практически все известные иониты, особенно аниониты, полифункциональны из-за прохождения на аминогруппах побочных реакций (окисления, дезалкилирования, гидролиза и т. п.). В ряде случаев полифункциональность обуславливается неполной степенью превращения в ПАП, когда на последней стадии синтеза ионит содержит наряду с конечными и исходные непрореагировавшие группы.

На полистирольной матрице большинство ПАП, проходящих при введении заместителя в монозамещенное ароматическое ядро, дает сумму *мета*- и *пара*-изомеров. Образование *орто*-изомеров для боль-

Таблица 1.7. Основные типы ионогенных групп в полифункциональных катионитах, производимых в России

Катиониты	Ионогенные группы	Марки (Россия)
Сульфофенольные	$-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	КФУХ, КФК
Сульфокарбоксильные	$-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$	КФУ, КБУ
Диалкиленфосфоновые	$-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-[\text{CH}_2]_n-\text{P}(\text{O})(\text{OH})$	СДФ (1–3),
Фосфоновокарбоновые	$-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-[\text{CH}_2]_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	КМДФ, КДФ (1–3)

шинства ПАП маловероятно из-за стерических препятствий вблизи основной полимерной цепи.

Электронные эффекты *мета*- и *пара*-замещения бензольного ядра весьма близки, однако они могут существенно различаться по стерическим условиям сорбции, особенно при образовании сорбтивов с молекулами большого размера. Из-за неоднородности распределения штивок существенно могут различаться и стерические условия вблизи различных функциональных групп, что вызывает неоднородность структуры ионита и проявляется не только в кинетических параметрах, но и в изменении равновесных емкостных характеристик для ионов большого размера.

Набор ионогенных групп различного химического строения определяет как кислотную (или основную) силу функциональных групп, так и их способность к комплексообразованию, обусловленную наличием донорных или акцепторных групп и их взаимным расположением. В некоторых случаях функциональные группы, закрепленные на матрице, могут образовывать гетероатомные полинуклеарные комплексы и комплексы с участием сорбируемого металла [12].

Слабоосновные аниониты обычно полифункциональны, так как содержат аминогруппы различной степени алкилирования. Для повышения селективности в структуру вводят различные комплексообразующие группы, например 8-гидроксихинолиновые (марка АНОХ) или группы многоатомных фенолов (резорцин, пирогаллол, пирокатехин и т. п.).

Иониты со специальными свойствами. Иониты специальных видов, несмотря на относительно небольшой объем их производства, позволяют решать важные в науке и технике задачи. К этому типу относят иониты, обладающие дополнительными функциональными и химически-

ми возможностями по сравнению с ионитами, имеющими обычные ионообменные свойства:

- электронообменники (редокситы), способные либо окислять, либо восстанавливать вещества или ионы в растворе [16];
- тонкодисперсные иониты с высокими кинетическими характеристиками (размер гранул 1–5 мкм для заполнения разделительных колонок и 40–60 мкм для подавительных колонок в ионных хроматографах);
- ионообменные порошки — измельченные иониты для работы в намывных фильтрах;
- полимерные реагенты для иммобилизации биологически активных веществ или химических превращений субстрата в растворе;
- иониты с магнитными свойствами для полного отделения мелкодисперсной твердой фазы в магнитном поле;
- иониты и сорбенты медицинского назначения со свойствами гемосовместимости для выведения токсических веществ эндо- и экзогенного происхождения из биологических жидкостей организма (крови, плазмы, ликвора);
- сорбенты, заряженные лекарственными препаратами, с регулируемым внутридиффузионным контролем лечебной дозы препарата на выходе;
- радиационно защищенные иониты, например иониты, поглощающие или замедляющие нейтроны, или иониты, способные к работе в горячей зоне с относительно высокими концентрациями радионуклидов.

Наибольшую специфику имеют электронообменники (иониты с электронообменными свойствами, окислительно-восстановительные иониты, редокситы) [16]. Активные группы подобных ионитов способны принимать или отдавать электроны благодаря определенному химическому строению фиксированных групп или химической природе противоионов переменной валентности. Основная задача, решаемая на таких ионитах, — удаление кислорода и снижение агрессивности воды как высокотемпературного энергоносителя при производстве электроэнергии. Для всех отмеченных случаев электронообменные процессы определяются диффузией восстанавливаемых или окисляемых веществ и подчиняются основным кинетическим и динамическим закономерностям, характерным для ионного обмена. Одними из первых подобных ионитов были синтезированы полимеры (редокситы*) с фрагментами

* Полимеры, обладающие восстановительными или окислительными свойствами.

гидрохинона, которые способны восстанавливать в фазе сорбента ионы или растворенный кислород в воде с переходом гидрохиноновых фрагментов в хиноновые. Для придания гидрофильности и возможной регулировки ионного транспорта полимеры с гидрохиноновыми фрагментами в них вводят ионогенные группы, не обладающие окислительно-восстановительными свойствами.

Полимерные реагенты (иониты в форме окисляющего или восстанавливающего противоиона), которые с успехом применяют как реагенты для синтеза метастабильных и биологически активных веществ [16], формально можно отнести к редокситам. Такие реагенты содержат химически активные группы. Их успешно используют в качестве трехмерных носителей для иммобилизации больших органических молекул (биологически активных веществ, ферментов и их ингибиторов, иммунокомпетентных веществ) при создании биокатализаторов и селективных сорбентов, а также в многостадийном матричном синтезе белков с заданной последовательностью аминокислотных фрагментов.

В системах «полимерный реагент — раствор» реагент или каталитический фрагмент прочно удерживается в твердой фазе и в меньшей степени загрязняет обрабатываемую жидкую фазу или конечный целевой продукт. Преимуществами этих систем являются развитая поверхность контакта, сравнительно большой размер пор и возможность регулирования транспорта субстрата к активным группам с изменением заряда поверхности полимерной фазы и частоты сшивки матрицы. Проведение синтеза на полимерном реагенте в динамических условиях позволяет регулировать время контакта для гетерогенных реакций с метастабильными и биологически активными веществами и получать конечные продукты высокой чистоты с высоким выходом.

1.3. Взаимодействия в системе «сорбтив–сорбент»

Способность сорбента к извлечению целевого компонента в твердую фазу определяется взаимодействиями молекулы сорбируемого вещества или иона (сорбтив) с активными группами или поверхностью сорбента, при этом образуются прочные связи, удерживающие сорбтив в сорбенте. Удерживающая способность сорбента определяется энергией и количеством образующихся связей сорбтива с активными группами сорбента или участками его матрицы. Возникающие при этом связи снижают активность сорбируемой молекулы в твердой фазе, фиксируют ее и создают градиент концентрации сорбтива, обеспе-

чивающий его переход из внешнего раствора в зерно сорбента [10]. Чем больше количество таких связей и чем выше энергия взаимодействия в системе «сорбтив–сорбент», тем прочнее удерживается сорбтив в твердой фазе.

Выделяют пять основных типов взаимодействий сорбтива с твердой фазой сорбента и связей, образующихся в конечной структуре заряженного сорбента:

1. Взаимодействия в пористой структуре твердой фазы и с матрицей сорбента.
2. Образование ионных связей с ионогенными группами.
3. Донорно-акцепторные взаимодействия
4. Образование хелатных структур.
5. Копланарные поверхностные взаимодействия.

Энергетические затраты при этих взаимодействиях и их оценка весьма важны для направленного синтеза или выбора сорбентов при решении конкретной сорбционной задачи с наибольшей эффективностью. Термохимические исследования процессов ионного обмена позволяют оценить термодинамические величины ΔH , ΔS , ΔF и выделить вклад различных стадий (набухание, диссоциация, образование комплексов-сорбатов и т. п.) в общую энергетику процесса. Снятие кривых тепловыделения в широком интервале степеней зарядки для различных ионитов позволяет оценить однородность и эффективность активных групп ионита в сорбционных процессах [17].

Прочность удерживания сорбтива в твердой фазе может оцениваться по суммарной энергии образования связей «сорбтив–сорбент», причем энергии образования всех этих связей весьма различны [18]. Обычно полиионы слабогидратированы и количество гидратной воды в ионите определяется типом противоиона. Чем более гидратирован входящий ион, тем большую работу требуется произвести для его внедрения в малополярную полимерную фазу. Так, при образовании чисто ионных связей величины ΔH весьма невелики 1–11 кДж/экв и определяются в основном различием в гидратации обменивающихся ионов. Непосредственное измерение теплот набухания ионита в форме различных противоионов позволяет оценить избирательность сорбции. В этих случаях доминирующий вклад в энергию взаимодействия вносит межфазовый перенос воды.

Дополнительное образование координационных связей проходит с экзо- или эндотермическим тепловым эффектом ΔH примерно от –120 до +50 кДж/г-ион. Еще меньший тепловой эффект, как правило, дают связи с матрицей сорбента и взаимодействие в пористой струк-

туре (0–14 Дж/г). Однако в этих случаях суммарная энергия образования множества слабых связей также может быть весьма значительна и может доминировать при образовании сорбтивного комплекса [10, 18].

Взаимодействия в структуре твердой фазы. Сорбция на нейтральных полимерных сорбентах или на АУ, не обладающих активными группами, может определяться взаимодействиями сорбтива с пористой матрицей. В сложной поровой структуре сорбента обычно имеются поры различных размеров (макро-, переходные и микропоры). Причем макропоры и переходные поры в основном обеспечивают транспорт целевого компонента, а эффективное удерживание проходит в микро- и переходных порах. В транспортных порах может наблюдаться *ситовой эффект*, когда более крупные ионы или молекулы сильнее тормозятся при прохождении пор доминирующего размера или вообще не могут проникнуть в фазу сорбента из-за относительно малого размера пор.

В случае сорбентов с инертной матрицей типа АУ, нейтральных сополимеров Ст и ДВБ поровая структура практически полностью определяет сорбционные свойства по средним и крупным молекулам. Для микропор при сорбции из парогазовой фазы характерен механизм объемного заполнения пор: вначале преобладает механизм послойной (полимолекулярной) сорбции в мезопорах, а затем — капиллярная конденсация. В случае микропористых полимерных сорбентов (в отличие от ненабухающих АУ) сорбция может сопровождаться набуханием подвижных полимерных фрагментов и связыванием молекул «термодинамически хороших» растворителей (константа Хаггинса менее 0,5).

Сорбция из водной фазы также определяется удерживанием молекулы сорбируемого вещества в поровой структуре с соответствующим вытеснением воды из поры. При сорбции слабополяризующихся полифункциональных или высокомолекулярных веществ, не образующих с функциональными группами сорбента прочных связей, на первое место выходят многочисленные слабые связи с поверхностью сорбента (или матрицей ионита), которые из-за взаимодействия по большой поверхности обеспечивают весьма прочное связывание «сорбтив–сорбент».

Размеры и доля транспортных пор сорбента в значительной степени определяют эффективность подхода сорбтива (сорбируемая молекула) к его микропорам. Связывание и закрепление сорбтива в микропорах обусловлены типом внутренней поверхности сорбента и ее возможностью образовывать связи с сорбтивом. Связывание целевого компонента —

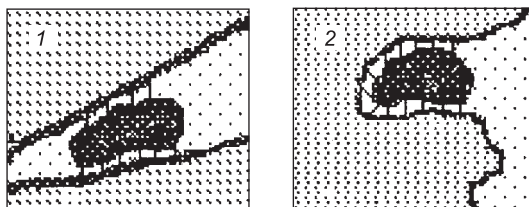


Рис. 1.2. Схема типичных взаимодействий сорбтива с поверхностью различных пор (1 и 2)

собственно сорбция, осуществляется в порах малого и среднего размера за счет различных связей с поверхностью поры (объект 1 на рис. 1.2).

Изменение характера поверхности и даже простая ее обработка химическими реагентами или растворителями приводят к существенному изменению прочности единичной связи и общей энергии поверхностного взаимодействия «сорбтив—сорбент». Таким образом, сорбционные свойства нейтральных сорбентов определяются не только величиной и типом пор, но и типом их поверхности. К сожалению, регулирование размера и распределения пор в процессах карбонизации и термической обработки углей является трудноразрешимой технической и научной проблемой. К настоящему времени не сформулированы хотя бы полуколичественные закономерности, связывающие оптимальный размер и распределение пор в АУ с равновесными и кинетическими свойствами в сорбционных процессах.

Значительно большие возможности по направленному формированию физической структуры сорбента обеспечивают полимерные матрицы органической и неорганической природы. Для получения полимерных сорбентов широко применяют методы осадительной водно-суспензионной сополимеризации в присутствии «термодинамически плохих» инертных растворителей (с константой Хаггинса более 0,5), растворяющих смесь мономеров и инициаторов, но осаждающих полимерные глобулы определенного размера внутри гранулы. В результате образуются агрегированные участки микрогеля, связанные в грануле многочисленными узлами сшивок и образующие макрогель с полостями, заполненными инертным в процессах сополимеризации растворителем. После удаления растворителя гранула сохраняет полости и дефекты, ранее заполненные растворителем. Подобный метод дает возможность в определенной степени регулировать размеры пор и величины удельной поверхности сополимеров. Передача цепи через выбранный растворитель

изменяет параметры сетки и создает определенный эффект телогенирования, что иногда повышает осмотические и механические характеристики гранул сополимера.

Современное состояние химии и технологии высокомолекулярных соединений позволяет формировать химическое окружение сорбируемого иона благодаря высокой реакционной способности полимерных матриц и большому ассортименту альтернативных реакционноспособных групп. При этом можно направленно регулировать в значительных пределах свойства трехмерной структуры сорбентов. Направленное регулирование физической структуры достигается варьированием основного мономера полимерной цепи, а также и подбором жесткости и величины молекул сшивающего агента, и количества инертного порообразующего растворителя.

Подобные эффективные технологические приемы позволяют направленно менять структуру полимерных сорбентов от микропористой или гелевой структуры с малыми порами (60–100 Å) до макропористой структуры с преобладанием больших пор (200–1800 Å) даже в сухом состоянии. На рис. 1.3 показана поровая структура сорбентов с микро- и макропорами, последние обеспечивают эффективный транспорт сорбируемого вещества к внутренним слоям гранулы.

Линейные участки полимерных цепей между узлами химической сшивки (молекулы кросс-агента) обладают определенной эластичностью и растягиваются при набухании. Величина набухания ограничивается узлами поперечных сшивок, обеспечивающими трехмерную структуру и нерастворимость матрицы.

Для большинства пористых матриц, в том числе и для полимерных матриц, наблюдается четко выраженный ситовой эффект, который в плотной сетке вызывает торможение транспорта диффундирующего вещества или вообще блокирование проходных пор крупными молекула-

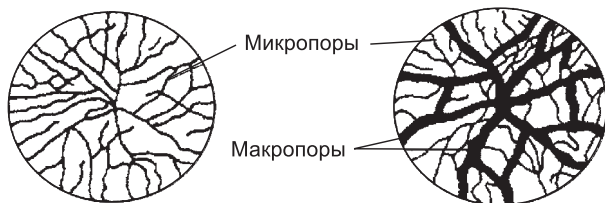


Рис. 1.3. Поровая структура сорбентов с микро- и макропорами

ми. В этом случае физическая структура матрицы может определять и равновесные параметры сорбции, и ее проницаемость для входящего иона, хотя по большей части структура матрицы определяет кинетическую эффективность процесса*.

Полифункциональные или высокомолекулярные сорбтивы образуют с матрицей или с функциональными группами сорбента многочисленные слабые связи и за счет их большой суммарной энергии могут обеспечивать весьма прочное связывание сорбтива в сорбенте. Для сложных полифункциональных органических веществ взаимодействия этого типа также могут доминировать [10]. При сорбции органических веществ, близких по химическому строению к матрице, связи становятся весьма прочными и удерживающая способность матрицы возрастает вплоть до набухания по принципу *подобное растворяется в подобном*. Физические факторы проницаемости матрицы в основном определяют кинетическую эффективность процесса и в ряде случаев могут доминировать и лимитировать конечные технико-экономические параметры всего процесса.

Взаимодействия с ионогенными группами. Ионогенные группы – фиксированные ионы, закрепленные на матрице ионита химическими связями и способные к обмену противоионов между твердой и жидкой фазами (рис. 1.4). В структуре твердой фазы ионообменного сорбента (ионит) можно выделить отдельные элементы, определяющие его основные функциональные свойства.

Основным элементом ионита является трехмерная полимерная структура – матрица, в ячейках которой фиксированы ионогенные и/или функциональные группы. На рис. 1.4 представлены элементы твердой фазы и общая схема строения ионита на примере карбоксильного катионита.

Матрица карбоксильного катионита содержит алифатические цепи полиакриловой (или полиметакриловой) кислоты $[-CH_2-CH(X)-]_n$ с узлами сшивки основной цепи кросс-агентом. Функциональные группы X, расположенные на матрице могут быть заряжены различными гидратированными противоионами (Na^+ , Ca^{2+} , H^+). В последнем случае для карбоксильного катионита в H^+ -форме ионогенные группы мо-

* Даже для АУ, структура которых трудно регулируется изменением технологических параметров карбонизации, возможно введение модифицирующих добавок или веществ, обладающих четкой пространственной структурой. В качестве таких добавок можно использовать фуллерены или нанотрубки, создающие в сорбенте области, которые определяют селективность к весьма сложным объемным молекулам, например к вирусам.

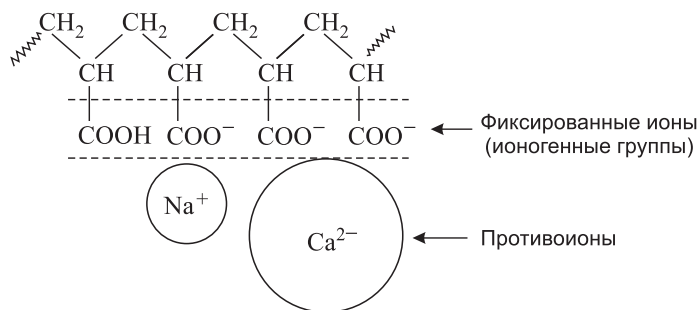


Рис. 1.4. Схема строения матрицы катионита с карбоксильными группами

гут находиться в диссоциированном ($-\text{COO}^-\text{H}^+$) и недиссоциированном ($-\text{COOH}$) состоянии.

Фиксированные на матрице функциональные группы могут взаимодействовать с сорбируемым ионом с образованием ионных связей или донорно-акцепторных комплексов. В любом случае фиксированный ион обладает малой осмотической активностью и гидратная вода находится в основном в гидратной оболочке противоиона.

Если функциональные группы способны к диссоциации, тогда их называют ионогенными группами. Ионогенные группы на полимерной цепи могут находиться в недиссоциированном и диссоциированном состоянии. В последнем случае заряд полииона матрицы нейтрализован противоионами. Для карбоксильного катионита в процессах ионного обмена активны диссоциированные карбоксильные ($-\text{COO}^-$) группы. Заряд полииона определяет избирательную ионообменную активность ионита и заряд обмениваемых сорбируемых ионов (катионы или анионы).

Для одновалентных (щелочных) металлов в случаях простого ионного обмена, неосложненного комплексообразованием, порядок избирательности по большей части зависит от гидратационных характеристик ионов сорбируемых металлов. Чем более гидратирован противоион, тем большую работу необходимо выполнить для переноса его из полярной фазы раствора в малополярную фазу ионита и, следовательно, тем меньше его сродство к твердой фазе. Степень гидратации ионов, находящихся в одной группе Периодической системы, снижается с увеличением радиуса негидратированного иона или его массы. Эта закономерность в основном соблюдается для вариантов обмена $\text{M}_1^+ \rightleftharpoons \text{M}_2^+$ на универсальных сульфокатионитах, сульфогруппы которых поляризуются зна-

чительно хуже воды. Так, при обмене одновалентных ионов разность энергий гидратации катионов I группы Периодической системы зависит от размера негидратированного иона и соответствуют прямому ряду селективности Хофмайстера [19, 20]:



Обычно чем больше размер атомного радиуса негидратированного иона M^+ , тем меньше гидратационной воды привносит он в малополярную фазу ионита из полярной водной фазы и тем меньше энергии требуется для этого обмена.

Для щелочных и щелочноземельных металлов при простом ионном обмене на неполяризующихся ионогенных группах, когда нет эффективного комплексообразования, селективность в ряду металлов одной группы Периодической таблицы также преимущественно зависит от их способности к гидратации. Причем когда вклад гидратации в энергетику обмена доминирует, величины констант обмена для ионов щелочных металлов обычно невелики и не превышают 1,07. Однако уже при переходе к щелочноземельным металлам M^{2+} может наблюдаться инверсия ряда избирательности из-за различной способности металлов к комплексообразованию.

При сорбции разнозаряженных ионов соблюдается четкая закономерность, чем больше заряд имеет противоион, тем больше связей он может образовать с полиионом и тем прочнее связь противоион—ионит. Подобный эффект преимущественной сорбции иона большего заряда называют электроселективностью. В результате сродство сорбируемых ионов для некомплексообразующих ионитов падает с уменьшением заряда иона в рядах:



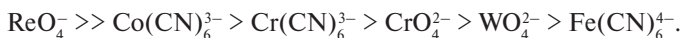
Впрочем, это правило справедливо только в случае, когда определяющим является электростатическое взаимодействие между противоионами и фиксированными ионами, как это наиболее часто имеет место для катионов.

Для сорбции анионов правило электроселективности четко соблюдается лишь для анионов с близким химическим строением:



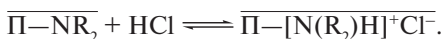
Для сорбции полизарядных анионов различной химической природы характерны менее однозначные закономерности селективности, обусловленные спецификой их гидратации. Подобная аномальная

гидратация связана с относительно большими размерами анионов и с их высокой способностью к поляризации. Так, для многозарядных анионов, которые в разбавленном растворе сильнее гидратированы, чем низкозарядные, наблюдается искаженный или даже обращенный ряд [18]:



При этом анионы с низким зарядом вытесняются в фазу ионита, а селективность определяется структурой воды и взаимодействием аниона с водой. По этой же причине низкоосновные протонированные аминогруппы обычно имеют меньшую селективность в кислотных средах по сравнению с высокоосновными группами.

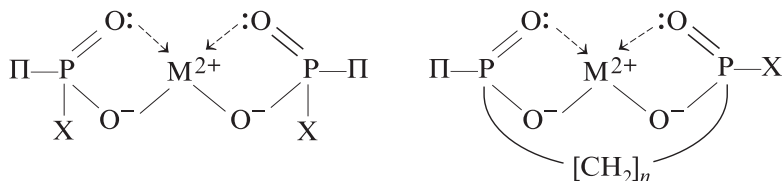
Для некоторых случаев, которые обычно относят к ионному обмену, сам акт ионного обмена не всегда однозначен. Примером может служить сорбция щелочей на слабокислотном катионите или сорбция кислот на слабоосновных анионитах, проходящие по типу реакций нейтрализации:



Исходная форма свободного амина характерна для слабоосновных анионитов с первичными, вторичными или третичными аминогруппами, относящихся к слабодиссоциированным, но гидратированным группам, которые после протонирования переходят в сильно диссоциированную солевую форму, способную к обычным реакциям ионного обмена. Следует отметить, что именно наличие свободных аминогрупп придает сорбенту гидрофильность, необходимую для транспорта диссоциированных гидратированных молекул в твердую фазу.

Для поливалентных ионов при связи их с 2–3 ионогенными группами с образованием «двойников» и «тройников» в трехмерной структуре сорбента возникают стерические трудности, которые можно преодолеть за счет пространственного перемещения подвижных фрагментов полимерных цепей. При больших затратах энергии на изменение стерической конформации полимерных фрагментов и отдельных участков основной цепи время достижения равновесия значительно увеличивается, что приводит к снижению скорости сорбционного процесса для поливалентных ионов. Минимизация энергии конформационных переходов матрицы может быть достигнута введением комплексобразу-

ющих групп на подвижных шарнирных фрагментах. Так, в случае образования дисольватных комплексов с двумя фосфоновыми группами требуется конформационная перестройка по крайней мере двух полимерных цепей.



В то же время при расположении второй фосфоновой группы на подвижном алифатическом фрагменте $-[CH_2]_n$ образование комплекса требует значительно меньшего расхода энергии на стерические изменения цепи.

Донорно-акцепторные взаимодействия. В сорбенте могут присутствовать неионогенные функциональные активные группы, способные взаимодействовать с сорбтивом с образованием чисто донорно-акцепторных связей. Прочное удерживание сорбируемого иона в твердой фазе может обеспечиваться либо за счет образования таких связей, либо когда подобные связи возникают дополнительно наряду с простыми ионными связями.

Для прогноза и оценки сравнительной прочности донорно-акцепторных комплексов большие возможности дает использование принципа ЖМКО — принцип *жестких и мягких кислот и оснований* [12, 20]. По этому принципу к кислотам относят акцептирующие атомы, способные к взаимодействию с донорами-основаниями. Физический принцип разделения кислот и оснований на жесткие и мягкие базируется на величинах энергии заполнения орбиталей донора и свободных орбиталей акцептора.

Константу равновесия образования донорно-акцепторных комплексов можно связать с параметрами силы донора (D) или акцептора (A) и их способностью к поляризации и образованию прочных донорно-акцепторных комплексов:

$$D + A \xrightarrow{K_{DA}} D \cdot A, \quad \lg K_{DA} = S_A S_D + \sigma_A \sigma_D,$$

где S_A и S_D — соответственно сила кислоты или основания; σ_A и σ_D — параметры, характеризующие способность к поляризации акцептора или донора, т.е. их жесткость или мягкость. Для жестких кислот величины σ_A положительны, для мягких оснований величина σ_D отрицательны.

Жесткие кислоты — это сильные акцепторы малого размера с большим положительным зарядом, отличающиеся способностью к эффективной поляризации молекул оснований. К акцепторам этого типа относят ионы металлов, дающие более прочные комплексы с неметаллами II ряда Периодической системы, чем с элементами тех же групп последующих рядов:

$$F > Cl > Br > I, \quad N > P > As > Sb, \quad O > S > Se > Te.$$

Мягкие кислоты, в отличие от жестких, имеют большие размеры, малый заряд и соответственно относительно небольшую способность к поляризации других молекул. К акцепторам этого типа относят металлы, ионы которых предпочтительно взаимодействуют с более легко поляризуемыми атомами второго и последующих рядов, давая следующие ряды:

$$F < Cl > Br < I, \quad N < P > As > Sb, \quad O < S \approx Se \approx Te.$$

Основания — это доноры, валентные электроны которых поляризуются под действием акцептора, причем мягкие основания — легко поляризуемые доноры, в отличие от жестких, к которым относятся трудно поляризуемые основания.

Если расположить донорные атомы в порядке увеличения электроотрицательности:

$$As, P < C, S, Se, \quad I < Br < N, \quad Cl < O < F,$$

то мягкие кислоты дают наиболее устойчивые комплексы с левыми членами ряда, а жесткие с правыми членами ряда. По принципу ЖМКО жесткие кислоты (величина σ_A положительна) образуют наиболее устойчивые комплексы с мягкими основаниями (σ_D отрицательна).

Принцип ЖМКО в дальнейшем развили Драго и Вейланд [21], предложив корреляцию теплового эффекта реакции (ΔH) образования донорно-акцепторного комплекса от электростатических (E_A , E_D) и ковалентных свойств (C_A , C_D) молекул донора и акцептора:

$$-\Delta H = C_A C_D + E_A E_D.$$

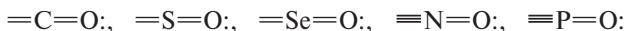
Далее выбрав для унификации шкалы в качестве стандартного акцептора молекулу иода ($E_A = 1$, $C_A = 1$), величины изменения энтальпии ΔH для различных доноров в этой шкале определяют простым двухпараметрическим уравнением:

$$-\Delta H = C_D + E_D.$$

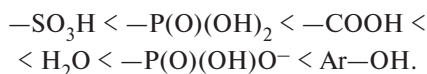
Значения параметров C_D и E_D могут быть связаны с величинами молярной рефракции (R_D) и дипольного момента (μ_D): $C_D = bR_D$ и $E_D = a\mu_D$, которые табулированы для ряда доноров и акцепторов [12, 21]. Предложенные параметры дают возможность количественно оценить жесткость и мягкость по соотношению параметров C_D/E_D . Так, если это соотношение сравнительно велико, то кислоты или основания квалифицируют как мягкие и наоборот, если C_D/E_D мало, то их квалифицируют как жесткие.

Подобный подход позволяет оценивать на полуколичественном уровне сравнительную комплексообразующую способность различных молекулярных группировок при образовании донорно-акцепторного комплекса и осуществлять направленный синтез сорбентов с активными группами, избирательными к выбранному целевому компоненту. В фазе раствора предсказание рядов устойчивости комплексов может быть использовано при выборе реагентов для эффективного элюирования и регенерации ионитов.

Из-за специфики синтеза и малой стабильности некоторых донорных групп можно выделить лишь группы двух типов, практически используемые для комплексообразования в фазе сорбента. Группы первого типа с электронодонорным атомом азота имеются в сорбентах с аминогруппами различной степени алкилирования (первичными — NH_2 , вторичными — NRH и третичными алифатическими или гетероароматическими аминами — NR_2), образующими внешнесферные комплексы с переходными металлами. Донорные группы второго типа, например оксидный кислород с неподеленной парой электронов ($\text{O}=\text{O}$), наиболее распространены в группировках с различными элементами. Эта система более разнообразна и позволяет использовать ряды сродства сорбируемого иона при изменении типа оксидной группировки:



Наиболее эффективно принцип ЖМКО может быть реально использован на примере ряда катионитов. Так, поляризуемость и сольватирующая способность полианионов возрастают симбатно со снижением кислотной силы в следующем ряду различных катионообменных групп [18, 19]:

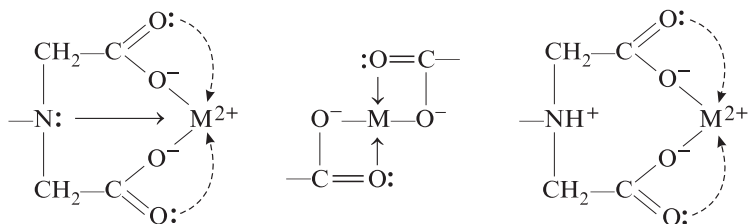


В зависимости от выбора ионогенных групп можно получить изменение ряда избирательности от прямого ряда Хофмайстера ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$) для сульфат-иона, монофосфонат-иона и карбоксильных групп, поляризующихся хуже воды, до обратного ряда Хофмайстера ($\text{Cs} < \text{Rb} < \text{K} < \text{Na} < \text{Li}$) для дифосфонат-иона и фенольных групп [13, 18, 22]. Причем для бифункционального фосфоновокислотного катионита прямой ряд наблюдается в области pH 6–8, а обратный – в щелочных средах при $\text{pH} > 12$.

Образование хелатных структур. Хелатные структуры – это устойчивые циклические структуры, которые могут возникать, если сорбируемая молекула связывается с молекулой лиганда несколькими связями с образованием прочных гетероатомных циклов. Причем выигрыш энергии за счет образования цикла зависит не только от свойств лиганда и атома комплексообразователя, но и от их совместности по координационным числам, возможным валентным углам и напряженности образующегося цикла. Во внутренней сфере такого комплекса активные группы полилиганда могут занимать несколько координационных мест.

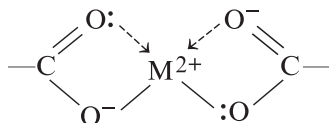
В принципе, уже начиная с двухвалентных ионов, полимерные лиганды, как полилиганды (т. е. молекулы с несколькими лигандными группами), образуют несколько связей с активными группами макромолекулы, давая при этом циклы различной прочности. Однако в большинстве своем это многочленные неустойчивые напряженные циклы, гетероатомы которых не лежат в одной плоскости и при образовании не дают существенного выигрыша энергии. Более того, полилигандное связывание сопряжено с расходом энергии для необходимой пространственной перестройки активных групп в макромолекуле. Действительно, большой выигрыш энергии наблюдается лишь при образовании ненапряженных, более устойчивых 3–5-членных циклов. Образование подобных устойчивых копланарных циклов при комплексообразовании сопровождается существенными изменениями энтропийного и энтальпийного факторов и является причиной высокой избирательности комплексонов. Использование закономерностей устойчивости комплексов растворимых комплексонов и введение в структуру полимера подобных активных групп позволяют получить полимерные комплексоны с направленной избирательностью и четко реализуемым хелатным эффектом.

Так, в случае функциональных групп иминодиуксусной кислоты и M^{2+} образуются два 4-членных цикла с карбоксильными группами:

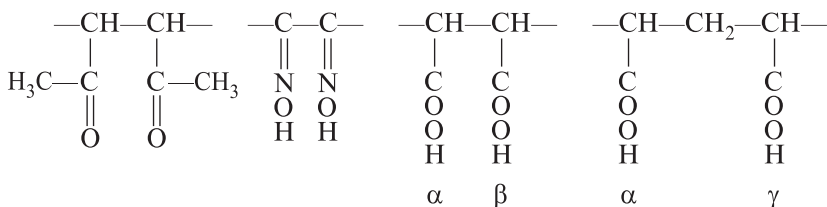


Еще более устойчивые 4-членные циклы дают иониты подобного строения с группами иминодифосфоновых кислот. Третичная аминогруппа $\equiv\text{N:}$ в иминодиуксусной кислоте как электронодонор гипотетически также может участвовать в образовании комплекса, если она не протонирована. Протонированная аминогруппа может быть активной лишь как акцептор при сорбции анионов в концентрированных растворах с обменом бетаинового протона на катион металла [23]. Следует отметить, что протонирование аминогруппы наблюдается в широком интервале pH уже при диссоциации первой карбоксильной группы с образованием внутрисолевой связи.

Обычные карбоксильные катиониты также могут давать полиденатный дисольватный комплекс, в котором полимерная фаза является четырехлигандной за счет двух карбоксильных групп, связывающих M^{2+} двумя ионными связями, и двух дополнительных донорно-акцепторных связей с карбонильными кислородами:



Подобные структуры благодаря наличию соответствующих функциональных групп и их пространственному расположению обеспечивают образование различных прочных комплексов «сорбтив–сорбент». В этих структурах сорбтив максимально сольватируется активными группами сорбента и удерживается, как, например, ион металла, за счет комплексообразующих карбоксильных групп сорбента. При полилигандном связывании большое значение приобретает расположение лигандных групп на полимерной цепи. Увеличение расстояния между группами вызывает необходимость конформационной перестройки матрицы и сближения групп при образовании двух связей на одну молекулу сорбтива и делает цикл напряженным.



Наилучшие условия образования цикла создаются для рядом стоящих активных групп (α , β -дикетонных, диоксимных или дикарбоксильных при присоединении «голова к голове»), что и наблюдается в эксперименте, например, при комплексообразовании с двухвалентными металлами. Так, величины констант устойчивости для Cu^{2+} возрастают на порядок при образовании дисольватных комплексов с двумя карбоксильными группами, находящимися в α - и β -положениях [10, 24–26]. В случае, когда активные группы находятся α - и γ -положениях (при нормальном присоединении «голова к хвосту»), в комплекс включается дополнительная метиленовая группа из основной цепи, что существенно снижает устойчивость комплекса.

Высокую избирательность можно обеспечить полимеризацией или поликонденсацией донорно-акцепторных комплексов мономеров с целевым комплексообразующим ионом металла. В образующейся трехмерной сетке возникает структурная память и подобные полимеры после регенерации сохраняют пору или нишу, соответствующую геометрическим размерам целевого иона с оптимально стерически расположенными в полимере комплексообразующими группами. Таким образом, можно получить настроенные или впечатанные полимеры или сорбенты (inprinting, templating polymers) [24, 26].

Копланарные взаимодействия обеспечивают многочисленные связи на поверхности раздела «сорбтив–матрица сорбента» и наиболее прочное удерживание сорбируемой молекулы полимерной матрицей. Для подобных взаимодействий характерно совпадение объемной или поверхностной формы лиганда и сорбируемой молекулы по принципу «ключ–замок» или «антитело–ангиген» с образованием на поверхности раздела множественных связей, обеспечивающих высокую избирательность и прочность связывания сорбтива. Один из наиболее эффективных путей синтеза высокоселективных сорбентов — использование крупных биоорганических молекул или их фрагментов [27–31], обеспечивающих копланарность с сорбируемой молекулой по большой поверхности (рис. 1.5).

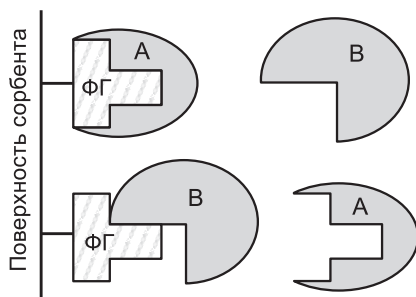


Рис. 1.5. Сорбционные взаимодействия по поверхности «сорбтив–сорбент»

ФГ – фиксированные специфические группы, А – копланарная к ФГ молекула сорбата, В – некопланарная к ФГ молекула сорбата

Множественные связи, образующиеся между копланарными поверхностями молекул, могут быть ионного и координационного типов. При этом одна поверхность по геометрии и расположению активных групп является как бы слепком – антиподом другой, и на одном участке контакта функциональные группы обеих поверхностей имеют противоположный характер (например, «катионная–анионная» группы или «донор–акцептор»).

Подобные фрагменты сложных биологических веществ, иммобилизованные в полимерной структуре, обеспечивают аномально высокую селективность к своему антиподу.

В этом случае из двух полифункциональных протеиновых молекул образуется чрезвычайно прочный комплекс «АГ–АГ», в котором наиболее полно реализуются особенности химического и пространственного строения обоих его компонентов.

Большие величины пространственно совместимых копланарных поверхностей сорбируемой молекулы и ее фиксированного антипода обеспечивают по принципу «ключ–замок» иммунные механизмы распознавания «свой–чужой» в организме. Следует отметить, что по избирательности иммунокомпетентные вещества, образующие комплексы «антитело–антиген», являются своеобразными чемпионами среди известных селективных химических систем.

Действительно, если иммобилизовать АГ или АГ на полимерной структуре в виде фиксированных групп и обеспечить их доступность в полимерной фазе, то копланарные молекулы – соответственно АГ

или АТ, находящиеся в растворе, будут образовывать чрезвычайно прочные связи с сорбентом по всей взаимодействующей поверхности и обеспечивать наиболее высокое сродство «сорбтив–сорбент» (см. рис. 1.5.).

В качестве примера достижения высокой селективности можно привести иммуносорбенты, синтезированные по принципу иммобилизации иммунокомпетентного фрагмента в трехмерную структуру полимера [28, 29]. Так, при введении в сорбент гаптоглобина, дающего прочные комплексы «гемоглобин–гаптоглобин» в крови, получен сорбент, селективно извлекающий свободный гемоглобин из крови [29, 30]. Иммобилизацией иммунокомпетентных антител получили иммуносорбент, избирательно сорбирующий специфические антигены головного мозга [30]. Используя систему «токсин–анатоксин», удалось получить иммуносорбент, селективно извлекающий дифтерийные токсины из крови [31].

Таким образом, общие функциональные свойства сорбентов (равновесные и кинетические), обеспечивающие извлечение и связывание в твердой фазе целевого компонента и движущие силы сорбции, определяются двумя основными факторами:

- *во-первых*, химическим строением макромолекул сорбента, а также возможностью направленного создания набора и взаимного расположения ионогенных и функциональных групп;
- *во-вторых*, физической структурой, обеспечивающей достаточную проницаемость целевого компонента в объеме сорбента в соответствии с его типом, количеством пор, а также размером доминирующих пор.

Литература

1. Иониты в химической технологии / Под ред. *Б.П. Никольского* и *П.Г. Романкова*. Л.: Химия, 1982. 416 с.
2. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. 2-е изд. М.: Химия, 1984. 591 с.
3. Активные угли. Эластичные сорбенты. Катализаторы. Осушители. Химические поглотители: Каталог АООТ «Электростальский хим.-мех. завод. Черкассы: НПО Неорганика, 1996. 124 с.
4. *Мухин В.М., Тарасова А.В., Клушин В.Н.* Активные угли России. М: Металлургия, 2000. 352 с.
5. *Лурье А.А.* Сорбенты и хроматографические носители: Справочник. М.: Химия, 1972. 320 с.

6. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник. М.: ВНИИХТ, Госкомитет по использованию атомной энергии СССР, 1989. 206 с.
7. Иониты. Сорбенты. Носители: Каталог НПО «Биохимреактив». Черкассы: Отделение НИИ техн.-экон. исследований, 1983. 94 с.
8. *Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К., Новиков Г.В.* Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М.: Недра, 1992. 312 с.
9. *Стражеско Д.И., Тарковская И.А.* Химическая природа поверхности, избирательность ионного обмена, поверхностное комплексобразование на окисленном угле. Адсорбция и адсорбенты. Киев: Наук. думка, 1972. С. 7–17.
10. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Л.: Наука, 1969. 333 с.
11. *Гельферих Ф.* Иониты: Основы ионного обмена: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 489 с.
12. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д.* Комплексоны. М.: Химия, 1970. 415 с.
13. *Лейкин Ю.А.* Исследование в области химии комплексообразующих фосфорсодержащих полимеров трехмерной структуры: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978. 440 с.
14. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 335 с.
15. *Кожевников А.В.* Электронообменники. М.: Химия, 1966. 272 с.
16. *Зицманис А.Х., Лейкин Ю.А. Гибиетис Я.Я.* // Журн. прикл. химии. 1988. Т. 61. С. 846–850.
17. *Амелин А.Н., Лейкин Ю.А.* Термохимия ионообменных процессов. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 1991. 273 с.
18. *Маринский Я.* Ионный обмен. М.: Мир, 1968. 565 с.
19. *Лейкин Ю.А., Ратайчак В.М.* Химия и технология высокомолек. соед. М.: Химия, 1971. Т. 3. С. 86–138. (Итоги науки).
20. *Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с.
21. *Drago R.S., Wayland B.B.* // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol. 87. P. 3571–3577.
22. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 354 с.
23. *Ергожин Е.Е., Уткелов Б.А.* Хелатные полимерные реагенты. Алма-Ата: Наука, 1998. 247 с.
24. *Zeng X., Murray G.M.* // Sep/Set Technology. Vol. 31. 1996. P. 2403–2409.

25. *Лобачев А.А.* Хелатообразующие полимерные сорбенты с группами аминокарбоновых и аминокосфиновых кислот: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. 181 с.
26. *Эфендиев А.А., Шахтахтинская А.Т., Николаев Н.И.* // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1977. Т. 235. С. 398–401.
27. *Горчаков В.Д., Лейкин Ю.А.* Химия и технология высокомолек. соедин. М: Химия, 1981. Т. 16. С. 212–253. (Итоги науки).
28. А.с. 547104 СССР / Лейкин Ю.А., Лопухин Ю.М., Неронов А.Ю., Островерхов В.Г.
29. *Неронов А.Ю.* Модификация и исследование ионитов для целей экстракорпоральной очистки крови: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1974. 185 с.
30. *Морозов Г.В., Чехонин В.П., Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А.* // Докл. АН СССР, Иммунол., 1988. Т. 302. С. 1511–1513.
31. Пат. 2081170 РФ. / Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Никитина Л.А., Турьянов М.Х.

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ

Полимерные сорбенты отличаются от сорбентов других типов регулярным строением и содержат специфические повторяющиеся мономерные фрагменты в основной цепи матрицы. Химические закономерности строения и технологические приемы синтеза таких сорбентов базируются на общих закономерностях химии высокомолекулярных соединений, описывающих полимерную природу этих веществ.

В основном полимерные сорбенты получают тремя основными методами: поликонденсацией, полимеризацией и полимераналогичными превращениями (ПАП). Первые полимерные сорбенты были синтезированы поликонденсацией полифункциональных сомономеров, содержащих ионогенные группы, и по аналогии с поликонденсационными смолами были названы *ионообменными смолами* [1].

По мере развития химии и технологии высокомолекулярных соединений наибольшее распространение стали приобретать методы химической активации трехмерных сополимеров — методы ПАП. При этом достигается введение активных и ионогенных групп или химическое модифицирование функциональных групп матрицы.

Методы ПАП с введением определенных функциональных групп могут быть осуществлены на матрицах, синтезированных полимеризацией или поликонденсацией. Матрицы полимеризационного типа позволяют получать иониты с высокой стабильностью в технологиях синтеза и применения, а матрицы поликонденсационного типа дают возможность получать более дешевые иониты [1–3] обычно с пониженной стабильностью характеристик в сорбционных процессах.

С развитием производства различных мономеров для синтеза ионитов стали применять методы водно-суспензионной сополимеризации мономеров, уже содержащих в своей структуре ионогенные группы.

2.1. Особенности формирования полимерных матриц

Основой матрицы большинства ионитов является трехмерная полимерная сетка, в которой продольные линейные цепи основного моно-

мера, определяющего функциональные свойства ионита, связаны поперечными сшивками, образующими узлы сетки.

Основная (несущая) полимерная цепь матрицы образуется за счет основного, как минимум бифункционального, сомономера, обеспечивающего формирование линейной цепи. Сшивание линейных цепей производится введением полифункциональных сомономеров, соответственно полимеризационного или поликонденсационного типа, в зависимости от реакции образования основной несущей цепи [4–6].

Обычно матрица создается за счет одного или двух основных мономеров, содержащихся в мономерной смеси в количестве 70–98 мол. % и обеспечивающих основные функциональные свойства ионитов и необходимое содержание активных групп. Вторым компонентом мономерной смеси является сшивающий агент (кросс-агент), содержащийся в количестве 2–30 мол. % от основного мономера и обеспечивающий образование трехмерной структуры – сетки матрицы. Образующиеся узлы (мостики между продольными цепями) условно подразделяют на химические и физические [5, 6].

Химические узлы дают молекулы кросс-агента, входящие в продольные линейные цепи и разветвляющие их. Дополнительные достаточно прочные так называемые ионные сшивки могут возникать в процессе зарядки сорбента, если сорбируемый ион одновременно связан с несколькими активными группами ионита, что, например, наблюдается при сорбции поливалентных ионов.

Для оценки степени сшивки в трехмерной структуре как полимеризационных, так и поликонденсационных сеток используют несколько параметров: длину цепи основного мономера ($n_{\text{лин}}$), молекулярную массу цепи основного мономера между химическими узлами сшивки ($\text{MM}_{\text{теор}}$) и плотность сетки полимера $\rho_{\text{сетк}}$ [6, 7]. Эти среднестатистические параметры рассчитывают для «идеальных» сеток при равномерном распределении узлов. Их можно оценить по приведенным ниже уравнениям, исходя из молекулярной массы основного мономера $\text{MM}_{\text{осн}}$, мольной доли кросс-агента ($N_{\text{кросс}}$) и его функциональности ($f_{\text{кросс}}$), т. е. количества отрезков цепей, собранных в один узел [6].

$$\text{MM}_{\text{теор}} = \frac{2\text{MM}_{\text{осн}}}{f_{\text{кросс}}} \left(\frac{1}{N_{\text{кросс}}} - 1 \right);$$

$$n_{\text{лин}} = \frac{\text{MM}_{\text{теор}}}{\text{MM}_{\text{осн}}}; \quad \rho_{\text{сетк}} = \frac{1}{\text{MM}_{\text{теор}}}.$$

Теоретический параметр $n_{\text{лин}}$ для различных систем «мономер—кросс-агент» дает четкую степенную зависимость ($r_{\text{сog}} \geq 0,999$) от содержания кросс-агента ($G_{\text{м}}$, мас. %) и его функциональности ($f_{\text{кросс}}$):

Система	$n_{\text{лин}}/G_{\text{м}}^{-1,085}$
Ст—ДВБ	67,01
Ст—этиленгликольдиметакрилат	102,1
Сульфифенол—фенол ($f_{\text{кросс}} = 3$)	53,72
Сульфифенол—фенол ($f_{\text{кросс}} = 4$)	40,29

В перечисленных системах для наиболее используемых на практике значений сшивки $G_{\text{м}}$ (8—12 мас. %) величины $n_{\text{лин}}$ составляют приблизительно 10—4 звеньев. Эти величины можно оценить, используя соответствующие эмпирические параметры (a) по более простым уравнениям, с учетом того, что степени при $G_{\text{м}}$ близки к единице:

$$n_{\text{лин}} = a/G_{\text{м}}.$$

Обычно в подавляющем большинстве систем «мономер—кросс-агент» дифференциальное соотношение числа звеньев мономера и кросс-агента в полимере ($\partial[M_1]/\partial[M_2]$) в любой момент времени не соответствует их соотношению в реакционной смеси мономеров.

В конце сополимеризации в грануле образуется трехмерная структура, в которую входят все мономерные компоненты, содержавшиеся в мономерной смеси. Однако их чередование далеко от идеального, при котором цепь основного мономера длиной $n_{\text{лин}}$ заканчивается поперечным узлом кросс-агента.

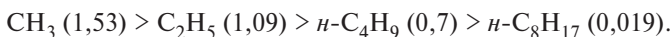
Физические узлы возникают при электростатическом взаимодействии полярных групп в цепи полимера [6]. По большей части они нестабильны и могут разрушаться или возникать при изменении конформации полимерной цепи, например при набухании сетки в растворителе или при изменении температуры. Физические узлы могут также образовываться за счет механического запутывания или защемления петель продольных цепей. Образование подобных, иногда весьма прочных, узлов тем вероятнее, чем больше химических узлов и чем больше гибкость молекулы кросс-агента.

Для гибких цепей основного полимера характерны образование петель и интрамолекулярная передача цепи, когда обе связи кросс-агента вместо разветвления входят в одну линейную цепь, давая петлю. При этом в продольных цепях возникают относительно короткие ответвления, разрыхляющие сетку, снижающие количество физических узлов и уменьша-

ющие расстояния между связями, образующимися из кросс-агента. Если количество химических узлов сшивки может быть оценено по концентрации кросс-агента в мономерной смеси, то количество физических узлов нестабильно, зависит от температуры, типа растворителя, степени набухания сополимера и даже от типа и степени гидратации противоиона.

Для реальных сеток при оценке количества физических узлов необходимо учитывать фактор фронта $\Phi_{\text{ф}}$, величина которого равна отношению квадратов расстояния между отрезками гипотетической цепи в свободной макромолекуле ($r_{\text{св}}^2$) и расстояния в реальной цепи r_{real}^2 [5, 6].

Изменение фактора $\Phi_{\text{ф}}$ можно проследить на примере хорошо изученного блока «акрилаты–ЭГДМА» (ЭГДМА – этиленгликольдиметакрилат). Большая разрыхленность сетки и боковые ответвления создают неблагоприятные условия для образования физических узлов и величина $\Phi_{\text{ф}}$ падает. Так, для гомополимеров метилакрилата фактор фронта ($\Phi_{\text{ф}} = 1,5$) выше, чем для метилметакрилата ($\Phi_{\text{ф}} = 1,3$). Дальнейшего понижения $\Phi_{\text{ф}}$ можно достичь в случае алкилакрилатов с более объемистыми алкильными заместителями:



Цепи этилового ($\Phi_{\text{ф}} = 2,18$) и *n*-пропилового ($\Phi_{\text{ф}} = 2,3$) эфиров метакриловой кислоты показывают аномально высокие величины $\Phi_{\text{ф}}$, что соответствует более плотной упаковке этих сополимеров и более выгодным условиям образования физических узлов по сравнению с метиловым эфиром ($\Phi_{\text{ф}} = 1,3$).

Реальная величина межузлового фрагмента M_c может быть экспериментально оценена по данным изопиестических равновесий «пары воды – полимер» [6, 7]. Расчет проводят по Хаггинсу с использованием двух уравнений:

$$\ln a_s = \ln V_1 + V_2 + \mu V_2^2 + \frac{\rho_{\text{п}} V_1}{M_c} a_0^2 \sqrt[3]{V_2} - \frac{2V_2}{f}; \quad M_c = -\frac{2\rho_{\text{п}} V_1}{V_2^{5/3}} (1 - 2\mu). \quad (2.1)$$

где a_s – активность паров растворителя $1 > a_s > 0$; V_1 – объемная доля растворителя; $V_2 = (1 - V_1)$ – объемная доля полимера; $\rho_{\text{п}}$ – плотность полимера; a_0 – фактор разбавления, для полимерных сеток можно принять $a_0 = 1$; f – число отрезков линейных цепей, соединяемых в узле; μ – термодинамический параметр системы «растворитель–полимер» по Хаггинсу.

Величину V_2 определяют, исходя из величин: $\rho_{\text{п}}$ (плотность сухого полимера), $\rho_{\text{ж}}$ (плотность растворителя) и ΔW (количество растворите-

ля, поглощенное 1 г полимера). Уравнение (2.2) применяют при высокой степени набухания полимера (200 об. %) $V_1 \rightarrow 1$ и $a_s \rightarrow 1$.

$$V_2 = \left(1 + \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}} \Delta W} \right). \quad (2.2)$$

Экспериментально определенная плотность сеток с высокой степенью эластичности за счет дополнительных физических узлов всегда выше теоретической, рассчитанной по содержанию кросс-агента. Для большинства мономеров, применяемых в синтезе матриц ионитов, величина $\Phi_{\text{ф}}$ значительно больше единицы и обязательно должна учитываться при прогнозе плотности реальной сетки (для стирола она равна 1,7, для метилметакрилата – 1,3). Плотность сетки, рассчитанная с учетом фактора фронта, дает в $\Phi_{\text{ф}}$ раз большую величину плотности сетки по сравнению с теоретической $\rho_{\text{сетк}}^{\Phi} = \Phi_{\text{ф}}/M_c$ и более соответствует реальной плотности сетки.

Процессы быстрого набухания и осушки ионитов могут вызывать перенапряжения сетки полимера вплоть до разрушения не только физических, но и химических узлов. Это приводит к потере механической и осмотической прочности ионита, к изменению степени набухания, а также к появлению микротрещин или к разрушению гранул.

Поликонденсация. Метод состоит в сополиконденсации как минимум бифункционального основного мономера (или сомономеров) и трех- и более функционального сшивающего агента. Этим методом можно получать исходные сополимеры для химической активации или проводить одностадийный синтез ионита, если бифункциональный основной мономер содержит ионогенные группы. На начальном этапе синтеза поликонденсационные методы широко применяли для получения катионитов и анионитов [1–3].

На практике поликонденсацию проводят в две стадии. На первой стадии поликонденсации (форконденсации) происходит нарастание молекулярной массы и увеличение вязкости реакционной смеси без образования нерастворимого трехмерного геля. При этом образуется вязкая смола, содержащая линейные олигомерные или полимерные цепи основных сомономеров. На второй стадии проводят сшивание с получением твердого геля.

Образование линейной цепи и трехмерной сетки методом поликонденсации основывается на реакциях присоединения или замещения между би- и полифункциональными соединениями – сомономерами. В общем виде для случая однотипной реакции на идентичных концевых группах в полимерной цепи и атакующих групп реагента скорость реакции поликон-

денсации для двух бифункциональных сомономеров А и В, взаимодействующих в присутствии катализатора $C_{\text{кат}}$, определяется уравнением

$$w_{\text{пол}} = k_{\text{пол}} C_{\text{кат}} C_A C_B = k'_{\text{пол}} C_A C_B. \quad (2.3)$$

При малом изменении концентрации катализатора ($C_{\text{кат}}$), эта величина может быть введена в константу ($k'_{\text{кат}}$). Большое значение при образовании поликонденсационной цепи имеет эквивальность концентраций сомономеров. В случае $C_A = C_B = C_{\text{экв}}$ уравнение значительно упрощается:

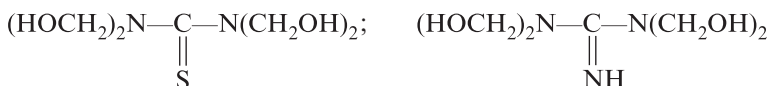
$$w_{\text{пол}} = k'_{\text{пол}} C_A C_B = k'_{\text{пол}} C_{\text{экв}}^2. \quad (2.4)$$

Средняя степень поликонденсации (\bar{P}_m) в этом случае увеличивается во времени:

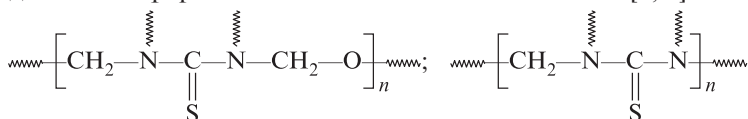
$$\bar{P}_m = 1 + k'_{\text{пол}} Ct. \quad (2.5)$$

Например, одними из первых отечественных ионообменных смол, селективных к солям драгоценных металлов [2, 3], были смолы типа ММГ, НО, ТМ, полученные поликонденсацией формальдегида с тиомочевинной или солями гуанидина в качестве основных сомономеров при использовании в качестве сшивателя полифункционального меламина.

Производные мочевины или гуанидина с двумя группами $-\text{NH}_2$ и сами могут давать в слабощелочных средах полифункциональные тетраметилольные фрагменты, способные к образованию трехмерной структуры с выделением воды или формальдегида:

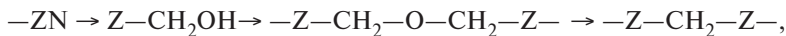


При поликонденсации в кислой среде в зависимости от pH среды и температуры основная цепь построена из фрагментов тиомочевины, соединенных эфирными или метиленовыми мостиками [8, 9].



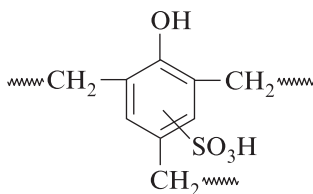
Из многочисленных и разнообразных реакций поликонденсации при синтезе ионитов наиболее часто применяют неравновесную поликонденсацию для систем сомономеров: «фенол—альдегид», «диамин—альдегид», «полиамин—эпихлоргидрин», «диамин—диэпоксид». В качестве мономеров используют различные диамины, сульфифенолы, алкилфенолы или простые эфиры фенолов, содержащих функциональные группы в реакциях поликонденсации с формальдегидом и

фурфуролом. В качестве альдегидного компонента можно использовать производные альдегидов с уже введенными функциональными группами, например с фрагментами бензальдегидсульфокислоты.



где Z — остаток фенола или диамина.

Наиболее часто сополиконденсацию проводят в две стадии: на первой стадии происходит образование линейных олигомеров с увеличением молекулярной массы, на второй — сшивание относительно коротких цепей с образованием геля и прочной трехмерной сетки ионита. Например, сульфозамещенные фенолы на первой стадии при поликонденсации с формальдегидом дают в условиях низких температур и слабощелочных средах эфирные метиольные мостики между ароматическими ядрами [10, 11]. На второй стадии при более высоких температурах и в кислотной среде эфирные мостики переходят в более стабильные метиленовые, которые и образуют основную полимерную цепь катионита, а затем — трехмерный полимерный гель. Количество возможных химических связей определяет функциональность ($f_{\text{кросс}}$) соответствующего сомономера или кросс-агента. Если замещенный фенол бифункционален, то в смесь сомономеров добавляют незамещенный (трехфункциональный) фенол, что позволяет сформировать трехмерную структуру фенолформальдегидной смолы. Следует отметить, что кроме трех химических узлов фенол обычно дает еще один, достаточно устойчивый, физический узел по гидроксильной группе, поэтому фенол можно рассматривать как четырехфункциональный сомономер.



Подобное увеличение функциональности снижает значения $n_{\text{лин}}$ всего на 10–25%.

Система

$n_{\text{лин}}/C_{\text{м}}^{-1,085}$

Сульфифенол—фенол ($f_{\text{кросс}} = 3$)

53,72

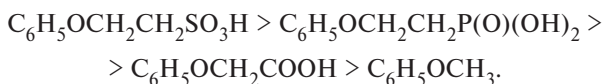
Сульфифенол—фенол ($f_{\text{кросс}} = 4$)

40,29

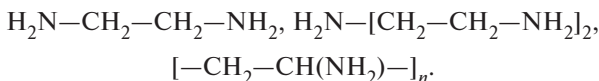
Возможно совмещение в одном процессе реакции поликонденсации фенола с сульфированием, как это принято в производстве катио-

нита марки КУ-1 [2]. При этом реакцию проводят в две стадии в серной кислоте, являющейся одновременно и катализатором поликонденсации, и химическим реагентом для сульфирования.

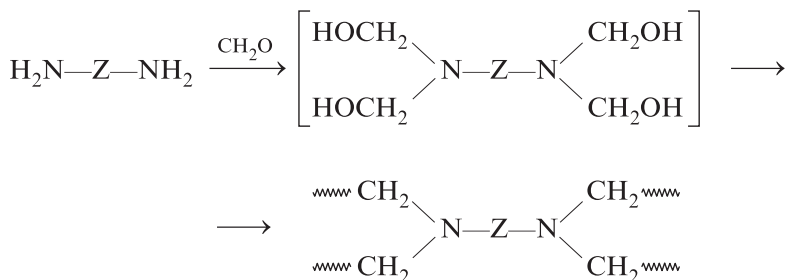
В качестве мономеров для получения различных поликонденсационных катионитов используют простые эфиры фенола, например резорциловой, β -феноксипуксусной, а также β -феноксипропилсульфоновой и β -феноксипропилфосфоновой кислот [10, 11]. При поликонденсации с формальдегидом эти соединения сохраняют все три активных положения фенола, являются трехфункциональными и могут давать трехмерные сетки. Способность к присоединению формальдегида обратно пропорциональна кислотной силе присоединяемого по простой эфирной связи фрагмента:



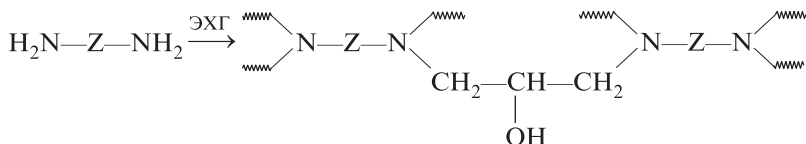
Наиболее часто метод поликонденсации применяют для промышленного синтеза низкоосновных анионитов с первичными, вторичными и третичными аминогруппами. В качестве основных сомономеров используют ди- и полиамины, а для образования и сшивания линейных цепей — альдегиды или эпихлоргидрин. В качестве аминов применяют ди- и полиамины: этилендиамин, диэтилентриамин, меламин, аммиак и полиэтиленполиамин:



Основная цепь образуется за счет присоединения формальдегида по NH-связям через полиметилольные производные, в результате чего диамины могут давать четыре линейные цепи и трехмерный каркас. Межцентровый фрагмент Z может быть алифатическим или ароматическим.



В качестве сомономера кроме альдегидов широко используют эпихлоргидрин (ЭХГ), который содержит хлорметильные $-\text{CH}_2\text{Cl}$ и эпокси-группы, эффективно взаимодействующие по NH -связям с образованием разветвленных полимерных цепей и трехмерной сетки:



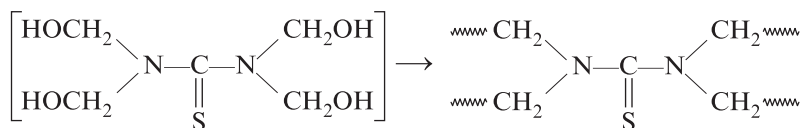
Для более плотной сшивки метилольных производных добавляют полифункциональные амины с большой функциональностью, например меламина. Вторичные и третичные аминогруппы, находящиеся в основной цепи, являются слабоосновными ионогенными группами. Поликонденсацией полиэтиленамина с эпихлоргидрином производят в промышленном масштабе аниониты с вторичными и третичными аминогруппами [2] ЭДЭ-10П и АН-31, последний получают с добавкой аммиака в качестве сомономера.

В принципе при поликонденсации сомономеров, содержащих анионогенные группы, можно получать поликонденсационные аниониты в одну стадию. На практике синтез проводят в две стадии, получая на первой стадии в слабощелочной среде форконденсат с удалением воды, а на второй — при более высокой температуре в кислотной среде окончательно отверждают гранулы или блоки ионита.

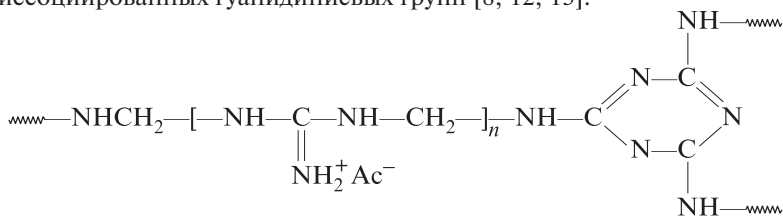
Метод поликонденсации позволяет легко модифицировать пористые сорбенты по объему и поверхности и создавать структуры, которым даны образные названия «змея в клетке» и «клетка в клетке». При этом поликонденсацию проводят в структуре макропористого или гелевого ионита, а в качестве сомономеров используют мономеры, содержащие специфические функциональные группы, придающие ионитам селективность или изменяющие их кислотно-основные свойства. Цепь модифицирующего сорбент поликонденсационного полимера может быть линейной («змея в клетке»), и при этом она прочно удерживается в порах гранулы. Добавка полифункционального сомономера обеспечивает сшивание линейных цепей с образованием трехмерной структуры («клетка») в порах исходной клетки сорбента — структура «клетка в клетке».

При этом конечный сорбент может иметь хорошую механическую прочность и осмотическую стабильность (от исходного сорбента-основы) и высокую избирательность (от модифицирующих поликонденсационных фрагментов). Так, поликонденсацией сомономеров в матрице можно получить иониты типа «змея в клетке».

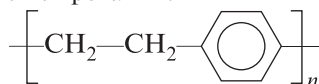
Например, поликонденсацией тиомочевины с формальдегидом внутри гранул фосфоновокислотного или карбоксильного катионитов вводят тионные группы, при этом достигается высокая избирательность к тяжелым металлам [9]. В зависимости от условий поликонденсации образуются ди- и тетраметилольные производные тиомочевины. Степень поликонденсации в линейной цепи «змеи» весьма высока ($n = 27 \div 50$) и увеличивается с повышением кислотности катионита. Наличие тетраметилольных производных позволяет получить трехмерные, прочно удерживаемые сорбентом тиомочевинные фрагменты.



Аналогичным образом можно получить и структуру типа «клетка в клетке» для таких сомономеров, как соли гуанидина. Так, при поликонденсации ионизированного мономера, например ацетата гуанидина, с формальдегидом образуются лишь олигомерные линейные участки ($n = 4, 6 \div 0, 5$), легко вымываемые из полимерной сетки катионита. Если для закрепления коротких линейных цепей в геле катионита в реакционную смесь добавить трифункциональный амин — меламина, даже при условии образования монометилольных производных аминокрупп, наблюдается четкое сшивание, предотвращающее вымывание сильно-диссоциированных гуанидиниевых групп [8, 12, 13].



Перспективным для синтеза растворимых полиэлектролитов являются полимеры, синтезируемые из бензола и дихлорэтана неравновесной поликонденсацией в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса с выделением хлористого водорода [14, 15]. Получаемые таким образом полимеры типа полифениленэтила показывают хорошую реакционную способность *пара*- или *мета*-замещенного бензольного ядра при сульфировании или хлорметилировании.



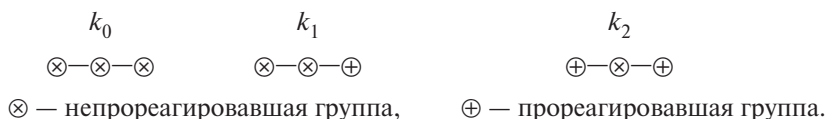
В качестве сомономеров для поликонденсации весьма эффективны легко синтезируемые метилольные производные фосфора, такие, как триметилфосфин, триметилфосфиноксид, тетраметилфосфоний-хлорид*.



Эти производные, являясь полифункциональными мономерами с высокой массовой концентрацией метилольных групп, показывают прекрасную способность к поликонденсации с полиаминами, фенолами и другими поликонденсационными мономерами.

Хотя, как правило, для синтеза поликонденсационных ионитов используют необратимые процессы неравновесной поликонденсации, достаточно сложно получить реальное описание кинетики и корректно оценить параметры образующейся сетки [16, 17]. Причиной тому являются различная реакционная способность химически идентичных групп в полифункциональных мономерях. Аналогичная ситуация наблюдается для групп в полимерной цепи и сомономерях. Например, трудно постулировать равную реакционную способность для трех метилольных групп в феноле хотя бы из-за различных стерических препятствий для реакций первой, второй и третьей метилольных групп. Прореагировавшие группы, несомненно, изменяют реакционную способность непрореагировавших групп. По этим же соображениям должна различаться реакционная способность идентичных реагирующих групп в относительно подвижном сомономере и трехмерной полимерной цепи.

Для формализованного брутто-описания подобной сложной системы используют схему короткоцепных кластеров-триад, позволяющую в общем виде учесть *эффект соседа*, т. е. влияние прореагировавших групп на расположенные вблизи реагирующие центры [18, 19]. При этом, в зависимости от того, сколько прореагировавших соседей имеет центральная группа триады, ПАП с одним и тем же химическим реагентом могут давать различные константы скорости k_0 , k_1 , k_2 .



* На основе последнего получены комплексообразующие иониты с группами триалкилфосфиноксида марки МФО [73].

Различия в величинах констант скорости для групп триады могут обуславливаться разными факторами: химическими, диффузионными, стерическими или их суперпозицией. Следствием нахождения рядом с реагирующим реакционным центром прореагировавшей группы может быть изменение набухания или диэлектрической постоянной в микрообласти фазы геля, где проходит реакция, а также дополнительные стерические и диффузионные затруднения при транспорте реагента или продуктов ПАП в фазе полимерного геля через прореагировавшие микрообласти. Следует отметить, что узлы сшивки в полимерных сетках с короткоцепными кластерами практически всегда создают диффузионные затруднения. Для реакций поликонденсации доминирующее влияние могут также оказывать и близко расположенные узлы сшивки. В короткоцепных кластерах, образующихся при реальных степенях сшивки, длина межцентрового фрагмента между рядом расположенными узлами невысока: 3–6 мономерных единиц, т. е. на нем можно расположить 1–2 триады.

При доминировании стерических эффектов и заполнении пространства вблизи реагирующей группы для констант в схеме триад характерно снижение реакционной способности при появлении прореагировавших соседей: $k_0 < k_1 < k_2$. В ряде случаев введение в матрицу некоторых осмотически активных групп существенно изменяет диэлектрическую постоянную в микрообласти реакции и параметры набухания, что в конечном итоге, может увеличивать концентрацию реагента в полимерном геле.

Химические факторы, изменяющие реакционную способность реагирующей группы, определяются в основном передачей электронных эффектов заместителей от прореагировавших активных групп на реагирующие, причем введение прореагировавшей группы может как уменьшать, так и увеличивать реакционную способность реагирующей группы.

Изменения концентрации триад трех типов $C_{0,t}$, $C_{1,t}$, $C_{2,t}$ могут быть описаны во времени по схеме триад. В исходной сетке сшитого сополимера набор кластеров обычно ограничен размером 4–6-членных короткоцепных кластеров с концентрациями C_0 , C_1 и C_2 . Общая скорость реакции при таком способе формализации выражается относительно простым уравнением Маккарри с учетом изменений концентраций триад трех типов во времени ($C_{0,t}$, $C_{1,t}$, $C_{2,t}$):

$$\partial C_{\text{общ}} / \partial t = -k_0 C_{0,t} - k_1 C_{1,t} - k_2 C_{2,t}. \quad (2.6)$$

Это уравнение может быть использовано для описания сложных многокомпонентных взаимодействий с изменяющейся во времени аддитивной грунто-константой и скоростями реакции.

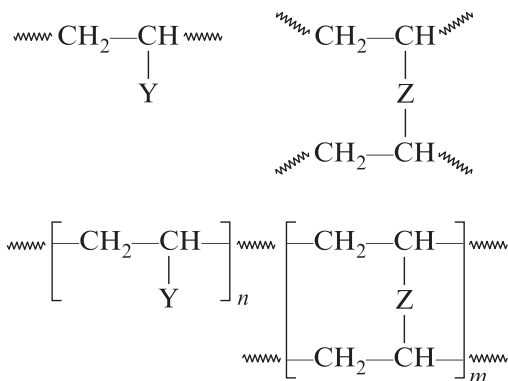
Подобный подход применим не только для описания реакций больших участков цепи (больших кластеров), которые можно условно замкнуть в кольцевые цепи и обчислать в алгоритме марковских процессов [18, 19]. Для сшитых полимерных матриц с определенным исходным набором короткоцепных кластеров содержание различных реагирующих групп определяется количеством физических и химических узлов в полимерной сетке [20, 21] и ограничено размерами 4–6-членных кластеров.

Синтез первых ионитов обычно проводили методом поликонденсации в блоке с последующим измельчением и отбором товарной фракции. Позднее были разработаны технологии сополиконденсации мономеров в несмешивающихся с водой жидкостях (трансформаторное масло, простые перфторированные эфиры и т. п.) и получением частиц с формой, близкой к сферической [2, 3, 22].

Метод поликонденсации позволяет легко модифицировать пористые катиониты или аниониты по активной поверхности и создавать дискретное тромбореزистентное покрытие за счет структур, образно названных «змеей в клетке» и «клеткой в клетке». Для придания тромборезистентности в качестве модифицирующих полимеров используют полимеры, имеющие амфотерную природу, альбумин, поливинилпирролидон или продукт его гидролиза [20].

Так, сшиванием альбумина на поверхности сорбентов удастся блокировать активные центры поверхности сорбента, ответственные за адгезию тромбоцитов, исключить первичную «сорбцию» тромбоцитов и достигнуть *эффекта гемосовместимости* сорбента с нативной кровью [20]. В качестве реакций для сшивания по аминок группам применяют реакции диазосочетания, поликонденсации с формальдегидом и диальдегидами.

Полимеризация. Метод состоит в сополимеризации основного двухфункционального моновинильного мономера $[C_2H_3-Y]$ и более чем четырехфункционального сшивающего агента. В качестве кросс-агента могут быть использованы ди- и тривинильные, а также диаллильные и диэтильные мономеры. Наиболее часто в качестве кросс-агента применяют дивинильные мономеры общей формулы $[C_2H_3-Z-C_2H_3]$, где Z — межвинильный фрагмент. При этом образуется трехмерная сетка, содержащая короткие цепи основного моновинильного мономера, сшитые молекулами кросс-агента.



Образующуюся трехмерную сетку можно формально характеризовать мольной долей кросс-агента или массовым соотношением звеньев основного мономера и кросс-агента (m/n) в полимерной цепи.

Для синтеза ионитов и инертных матриц может быть использована как радикальная, так и ионная полимеризация. Ионная полимеризация позволяет получать стереоспецифические полимеры с четким расположением активных групп, а также регулировать чередование звеньев «основной мономер — кросс-агент» в цепи*.

Заместитель Y в случае Ст — ароматическое ядро основной цепи полимера может быть элементом инертной матрицы или ионогенным фрагментом (для винилпиридина — гетероароматическое ядро, для акриловой кислоты — карбоксильная группа).

В связи с развитием химии мономеров в распоряжении синтетиков появился большой ассортимент мономеров, содержащих ионогенные или легко активируемые группы. Применение подобных мономеров с уже введенными ионогенными группами позволяет получать ионообменные материалы полимеризационного типа в одну стадию.

Из наиболее распространенных мономеров этого типа, содержащих ионогенные группы, в первую очередь следует назвать мономеры акрилового ряда: акриловую и метакриловую кислоты и их производные (соли, эфиры, амиды и нитрилы). Большей частью их используют

* Литературные ссылки [10–25] относятся в основном к методам синтеза ионитов путем полимеризации и сополиконденсации, а ссылки [23–35] — к методам ПАП.

для синтеза карбоксильных катионитов, хотя некоторые эфиры, например N,N-диметиламиноэтанолакрилат, дают возможность получать на акриловой основе и аниониты [34]. Далее идут изомеры и гомологи винилпиридина (4-винилпиридин, 2-винилпиридин и 2-метил-5-винилпиридин), применяемые для синтеза анионитов и полиамфолитов [3, 33].

В опытно-промышленном масштабе для синтеза сульфокатионитов применяют винилсульфокислоту и ее соли или стиролсульфокислоту и ее соли. Для синтеза фосфорсодержащих ионообменных материалов используют фосфорсодержащие мономеры: винилфосфоновую кислоту (ее соли, эфиры и амиды), стиролфосфоновую кислоту (ее соли и эфиры), α -фенилвинилфосфоновую кислоту и ее эфиры [23–25]*. Анионообменные материалы получают на основе аминоксодержащих мономеров: N-винилпирролидон, винилхинолин, винилпиразолы, этиленимин [15, 26].

Для синтеза инертных и активированных матриц с реакционноспособными бензольными ядрами широко используют стирол, реже — его гомологи с дополнительными, также реакционноспособными, метильными группировками: α -метилстирол, изомеры винилтолуола. Некоторые мономеры с реакционноспособными группами, например акрилонитрил, винилхлорид, акролеин [35], *n*-хлорметилстирол, дают сополимеры, содержащие легко реагирующие группы, которые обеспечивают возможность дальнейшей химической модификации.

Заместитель Z является межвинильным фрагментом в кросс-агенте и в значительной мере определяет реакционную способность его винильных связей. В качестве кросс-агентов используют в основном дивинильные соединения различных классов и их смеси:

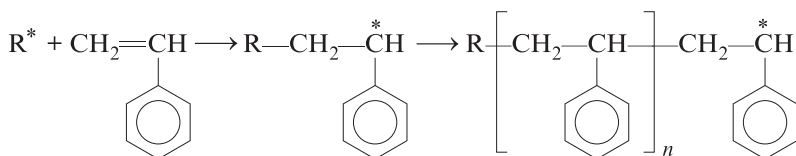
- сопряженные дивинилароматические мономеры (дивинилбензолы, бисизопронилбензолы, диэтинилбензолы, дивинилпиридины);
- дивинилалифатические мономеры (бутадиен и его производные, дивинилсульфид);
- простые дивиниловые эфиры бисфенолов и гликолей (дивиниловый эфир, бисвинилфениловый и т. п.);

* Для многих элементоорганических винильных мономеров характерны малая активность и невысокая скорость в гомополимеризации, что обычно предполагает и неполное вхождение мономеров в сополимеры с диенами.

- сложные акриловые эфиры бисфенолов и гликолей (диметакрилаты этиленгликоля, ди- и триэтиленгликоля, гидрохинона, бисфенилолпропана и т. п.);
- бисакриламиды – на основе ди- и полиаминов алифатической и ароматической природы.

Для промышленного производства ионитов и матриц наиболее распространена водно-суспензионная сополимеризация с радикальными мономерорастворимыми инициаторами (пероксидными или бисазосоединениями) или иницирующей системой «инициатор–активатор» [36]. В качестве активаторов используют амины или стеараты металлов Fe(III) и Cu(II). Радиационное инициирование применяют в основном для получения гомогенных ионообменных мембран и волокон.

Процесс радикальной сополимеризации виниловых мономеров (общая формула $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Y}$) проходит обычно с α -атакой инициирующего радикала на мономер с образованием полимерного β -макрорадикала, к которому и присоединяется очередная молекула мономера.



При этом достигается стабилизация β -радикала за счет сопряжения его с заместителем у β -атома углерода винильной связи; например, в случае стирола стабилизация достигается сопряжением с бензольным ядром.

Суммарная константа скорости полимеризации ($k_{\text{сум}}$) определяется рядом фундаментальных констант: константой скорости распада инициатора ($k_{d,\text{In}}$) и концентрации инициатора $[\text{In}]$; константы скорости роста макрорадикала ($k_{\text{рост}}$) и константы скорости обрыва цепи ($k_{\text{обр}}$).

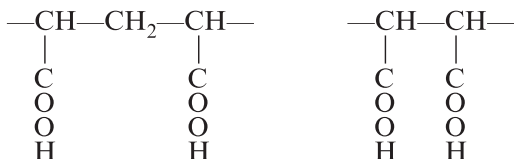
$$k_{\text{сум}} = k_{d,\text{In}} k_{\text{рост}} \sqrt{[\text{In}]/k_{\text{обр}}} \quad (2.7)$$

При полимеризации до высоких степеней вязкость в блоке или микроблоке возрастает, что приводит для некоторых мономеров к снижению константы скорости обрыва цепи ($k_{\text{обр}}$) и автокаталитическому росту суммарной скорости полимеризации ($k_{\text{сум}}$).

В основной цепи большинства мономеров ионогенные группы четко располагается по типу «голова к хвосту», соответствующему α -атаке

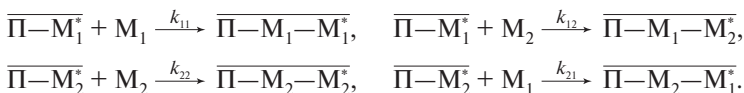
винильной связи и β -положению радикала на полимере. В случае структур «голова к хвосту» ионогенные группы, например карбоксильные, разделены метиленовой группой $-\text{CH}_2-$.

Для некоторых мономеров, например акрилатов, дающих в жидкой фазе димерные комплексы, частично возможно аномальное присоединение — «голова к голове». В этом случае ионогенные группы расположены у рядом стоящих углеродных атомов основной цепи, что обеспечивает преимущественное образование дисольватных комплексов для M^{2+} (две карбоксильные группы на M^{2+}), и величины констант устойчивости переходных металлов возрастают на порядок.



Образование несущей цепи сополимера происходит за счет основного мономера, содержание которого в мономерной смеси составляет 70–98 мас. %, и меньших количеств сшивающего агента (2–30 мас. %).

При сополимеризации можно оценить вероятность присоединения винильной связи молекулы основного сополимера или кросс-агента к растущей цепи по величине соотношения констант сополимеризации (r_1 и r_2), характеризующих соответственно вероятность присоединения мономера-1 или мономера-2 к растущему радикалу, который заканчивается концевым фрагментом мономера-1 или мономера-2. Для оценки r_1 и r_2 используют классическую схему Майо–Льюиса [27]:



Величины констант сополимеризации r_1 и r_2 определяют по величинам k_1 и k_2 , табулированным для сотен пар мономеров [5, 27, 28].

$$r_1 = k_{11}/k_{12}, \quad r_2 = k_{22}/k_{21}. \quad (2.8)$$

Из этих констант рассчитывают величину относительной реакционной способности Ст , равную $1/r_1$. Если эта величина меньше единицы, то стирольный мономер более реакционноспособен при присоединении к своему радикалу или радикалу мономера-2. При этом полимер обогащен стиролом и в начальный период имеет меньшую степень сшивки по сравнению с формально рассчитанной по содер-

жанию кросс-агента в мономерной смеси. В противоположном случае, если $1/r_1 > 1$, полимер обогащен мономером-2 и в начальный период имеет большую степень сшивки. На рис. 2.1 представлены типовые кривые состава сополимера для различных сочетаний констант сополимеризации в зависимости от содержания мономера-2 в реакционной смеси.

Кривая 1 ($r_1 < 1; r_2 > 1$) показывает вариант однозначного обогащения сополимера мономером-2 во всем интервале значений f_2 . Кривая 2 (азеотропная сополимеризация; $r_1 < 1, r_2 < 1$) пересекает диагональ в азеотропной точке, где величины f_2 и F_2 равны. Для подобных кривых важна величина показателя чередования ($r_1 r_2$), обычно при малых величинах ($r_1 r_2 \ll 1$) наблюдается чередование звеньев или блоков сомономеров. Если обе величины (r_1 и r_2) меньше единицы, то имеет место четкое чередование сомономеров. При этом в начальный период сополимеризации сополимер обогащен мономером-2, находящимся в недостатке в смеси, а в конечный период, наоборот, обеднен мономером-2.

Для симметричной кривой 5, совпадающей с диагональю (см. рис. 2.1), характерно равенство констант $r_1 = r_2$. Кривая 3 ($r_1 > 1, r_2 > 1$), для которой показатель $r_1 r_2 > 1$, характерна для малореакционноспособных мономеров и также дает азеотропную точку. И наконец, кривая 4

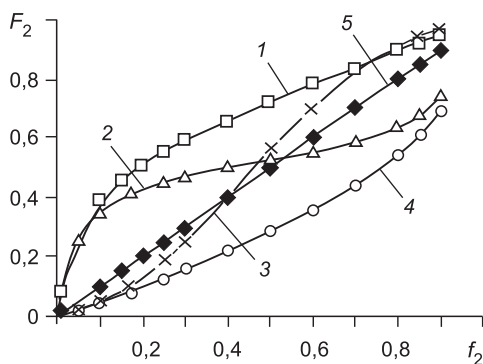


Рис. 2.1. Типовые кривые зависимости состава сополимера от содержания мономера в смеси

F_2 и f_2 — мольные доли мономера-2 в сополимере и мономерной смеси соответственно

($r_1 > 1$, $r_2 > 1$) показывает вариант с обеднением сополимера мономером-2 во всем интервале значений f_2 .

Использование констант r_1 и r_2 позволяет приближенно оценить: вероятность присоединения мономеров к основной цепи (P_{AB}) для двух простых реакций $A^\bullet + B$ и $B^\bullet + A$; соотношение различных звеньев в полимере (a/b) в зависимости от их содержания в мономерной смеси (A и B), а также среднюю длину цепи (n), состоящей из звеньев A.

$$P_{AB} = \frac{1}{r_1[B]/[A] + 1}, \quad P_{BA} = \frac{1}{r_2[B]/[A] + 1}, \quad a/b = n = \frac{P_{BA}}{P_{AB}} = \frac{r_1[A]^2 + [A][B]}{r_2[B]^2 + [A][B]}. \quad (2.9)$$

Подобный подход может быть применен и для описания состава сополимера, получаемого из смеси «основной мономер–кросс-агент». Учитывая, что количество кросс-агента B обычно невелико по сравнению с количеством основного мономера A, его мольная доля в смеси мономеров легко определяется по уравнению:

$$B = Aq_{\text{сш}},$$

где $q_{\text{сш}}$ — мольная доля кросс-агента (не более 0,01–0,20).

Имея величины r_1 , r_2 и $q_{\text{сш}}$, можно получить соответствующие выражения для вероятностей присоединения (P) обоих мономеров к полимерному радикалу ($A^\bullet + B$ и $B^\bullet + A$), соотношение мольных долей мономеров (a/b) в сополимере и длину цепи межузлового фрагмента (n).

$$P_{AB} = \frac{1}{r_1q_{\text{сш}} + 1}, \quad P_{BA} = \frac{1}{r_2q_{\text{сш}} + 1}, \quad a/b = n = \frac{P_{BA}}{P_{AB}} = \frac{r_2q_{\text{сш}} + 1}{r_1q_{\text{сш}} + 1}. \quad (2.10)$$

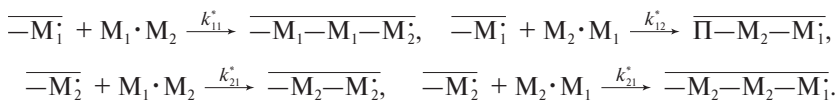
Содержание звеньев мономера-2 в сополимере (F_2) может быть оценено в зависимости от его содержания в мономерной смеси (f_2) по формуле

$$r_2 = \left(\frac{f_1}{f_2} \right)^2 \frac{F_2 r_1}{F_1} + \left(\frac{F_2}{F_1} - 1 \right) \frac{f_1}{f_2}. \quad (2.11)$$

С учетом соотношений баланса $F_2 + F_1 = 1$ и $f_2 + f_1 = 1$, решая уравнение относительно F_2 , можно оценить состав сополимера в начальный период сополимеризации «мономер–кросс-агент» для наиболее распространенных сшивающих агентов. Подобный подход обычно дает хорошую информацию о структуре основной цепи и чередовании в ней сомономеров. Исключение составляют системы, в которых сомомеры образуют комплекс в растворе, а также системы с поляризующими сомономерами.

Для сомономеров, дающих комплексы в растворе ($M_1 \cdot M_2$), к растущему полимерному радикалу присоединяется не индивидуальный мо-

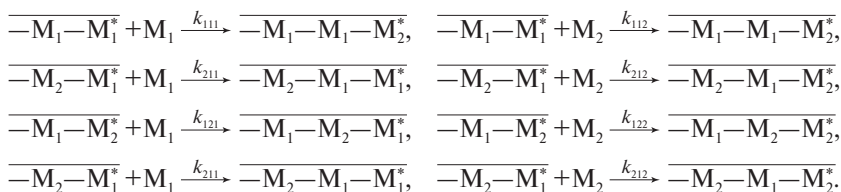
номер, а один из мономеров комплекса и следом за ним – второй. При этом общая схема усложняется по крайней мере четырьмя дополнительными реакциями и соответствующими им константами:



Соответственно количество кинетических параметров r_i увеличивается еще на четыре:

$$r_{11}^* = k_{11}/k_{11}^*, \quad r_{12}^* = k_{11}/k_{12}^*, \quad r_{21}^* = k_{22}/k_{21}^*, \quad r_{22}^* = k_{22}/k_{22}^*.$$

Для поляризующихся мономеров существенное влияние на реакционную способность растущего радикала $\overline{M_i^*}-M_j^*$ оказывает не только тип последнего мономера, содержащего радикал M_j^* , но и тип предыдущего, предконцевого, мономера M_i .



При этом на четыре возрастает и число кинетических параметров:

$$r_1 = k_{111}/k_{112}, \quad r_1^* = k_{211}/k_{212}, \quad r_2 = k_{222}/k_{221}, \quad r_2^* = k_{122}/k_{121}.$$

В результате необходимо дополнительно рассматривать восемь реакций, что значительно усложняет схему и увеличивает количество констант, хотя и позволяет объяснять аномалии процесса роста цепи для ионизирующихся мономеров со специальными свойствами. При увеличении количества детерминирующих констант (r_i и k_j) существенно возрастают сложности расчета моделей, становятся проблематичными корректное экспериментальное определение концентраций концевых и предконцевых групп в цепи, а также расчет индивидуальных констант.

Активность полимерного радикала в реакциях сополимеризации с другим сомономером зависит от химического строения мономера и в определенной степени описывается $Q-e$ -системой Алфрея–Прайса [5, 27]. Эта система базируется на параметрах реакции сополимеризации мономера со Ст и позволяет оценить как полярность мономера, так и активность образующегося из него радикала, а также использовать

эти параметры при прогнозировании скоростей реакций сополимеризации и чередования мономеров в цепи для различных пар мономеров.

Величина Q для выбранного мономера характеризует степень сопряжения двойной связи с заместителем при винильной связи и соответственно энергию радикала при сополимеризации его с базовым мономером — Ст. При значительном сопряжении образующийся радикал обладает малой энергией и менее реакционноспособен в реакциях сополимеризации. В противоположном случае при слабом сопряжении, радикал высокоактивен, возрастает вероятность его атаки на реакционную среду и соответственно возрастают скорости обрыва цепи.

Величина e_i характеризует полярность мономера: для электронодонорных заместителей у винильной связи величина e отрицательна ($e < 0$), для электроноакцепторных — положительна ($e > 0$).

Система Алфрея—Прайса позволяет для любой пары мономеров приближенно оценить по величинам Q_1 и e_1 особенности кинетических констант и величин констант сополимеризации.

$$r_1 = (Q_1/Q_2)\exp[-e_1(e_1 - e_2)], \quad r_2 = (Q_2/Q_1)\exp[-e_2(e_2 - e_1)]. \quad (2.12)$$

Из этих уравнений видно, что показатель чередования $r_1 r_2$ зависит только от полярности сомономеров, чем больше различие в полярности, тем выше вероятность чередования:

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2]. \quad (2.13)$$

Последнее важно не только для смеси трех мономеров (одного или двух основных для несущей цепи и одного для сшивания), но и при сополимеризации основного мономера с кросс-агентом, когда регулярность чередования определяет равномерность сшивки и преимущественное истощение одного из мономеров, обычно кросс-агента, содержащегося в мономерной смеси в количестве 1–20 мол. %.

Параметры Q_1 – e_1 -системы получены по данным сополимеризации Ст с различными мономерами в том числе и с потенциальными кросс-агентами. Параметры базового мономера стирола приняты следующими: $Q_1 = 1$, $e_1 = -0,8$. Величины Q_2 и e_2 определяются по константам сополимеризации со Ст (r_1 и r_2) по уравнениям:

$$Q_2 = (Q_1/r_1)\exp[-e_1(e_1 - e_2)]; \quad (2.14)$$

$$\text{при } r_1 r_2 < 1 \quad e_2 = e_1 - \sqrt{-\ln(r_1 r_2)},$$

$$\text{при } r_1 r_2 > 1 \quad e_2 = e_1 + \sqrt{\ln(r_1 r_2)}. \quad (2.15)$$

Эти уравнения могут быть получены из системы уравнений основных констант сополимеризации ($r_j = f(Q_i, e_i)$) и дают для мономера-2 пару Q_2 и e_2 из пары значений r_1 и r_2 . Обратный расчет может быть использован для прогноза и оценки основных параметров сополимеризации.

Сополимеризация винилароматических мономеров представляет наибольший интерес для синтеза ионитов, а система мономеров «Ст–ДВБ» пока наиболее распространена в синтезе полимерных матриц. Для стирола известно наибольшее количество сополимеров и изучены закономерности их образования. Не случайно стирол является базовым мономером для сравнительной оценки способности мономеров к сополимеризации.

Для наиболее распространенных мономеров, применяемых для создания матрицы ионитов, в табл. 2.1 приведены рассчитанные из величин e_2 и Q_2 основные константы процесса. Обычно используют такие параметры, как константы сополимеризации (r_1 и r_2) мономера-2 со Ст (мономер-1), параметр чередования ($r_1 r_2$), а также величины реакционной способности мономеров ($1/r_1$, $1/r_2$), определяющие соотношение скоростей присоединения мономера к чужому и своему радикалу.

Величина $1/r_1 = k_{12}/k_{11}$ характеризует соотношение скоростей присоединения «мономер-2 к радикалу Ст» и «мономер-1 (Ст) к радикалу Ст». Сомомеры в таблице расположены в порядке уменьшения величин реакционной способности ($1/r_1$). Как видно, большинство рассмотренных сомономеров преимущественно присоединяется к полимерному радикалу Ст. Таким образом, на начальной стадии сополимеризации в большинстве случаев сополимеры обогащены сомономерами стирола, а затем по мере их исчерпывания наоборот обеднены ими. Эта закономерность весьма важна для получения гранул с высокой механической и осмотической прочностью на основе систем «Ст – комбинированный кросс-агент».

Вероятность чередования мономеров определяется величиной произведения констант $r_1 r_2$; чем меньше эта величина, тем более вероятно чередование мономеров. Величина $1/r_2 = k_{21}/k_{22}$ характеризует реакционную способность при присоединении Ст к чужому радикалу сомономера-2 по сравнению с таковой для системы «мономер-2–радикал-2». Подобный набор параметров позволяет в определенной степени прогнозировать строение полимерной цепи по системе $Q-e$.

Аналогичную сравнительную оценку можно провести и для систем «мономер–кросс-агент». В табл. 2.2 приведены основные параметры со-

Таблица 2.1. Параметры сополимеризации для ряда потенциальных сомономеров со Ст (Ст, сомономер-1)

Сомономер-2	r_1	r_2	$1/r_1$	$r_1 r_2$	$1/r_2$	e_2	Q_2	Тип кривой (рис. 2.1)
Метакриламид	0,13	18,3	7,47	2,45	0,05	1,24	1,46	1
Метакриловая кислота	0,13	6,01	7,46	0,80	0,17	0,65	2,34	1
Акриламид	0,16	18,1	6,33	2,86	0,06	1,3	1,18	1
Метакрилонитрил	0,25	4,13	4,06	1,02	0,24	0,81	1,12	1
Акриловая кислота	0,25	3,85	4,04	0,95	0,26	0,77	1,15	1
2-Винилхинолин	0,27	3,85	3,73	1,03	0,26	-0,82	3,79	1
Акрилонитрил	0,34	6,61	2,97	2,23	0,15	1,2	0,6	1
<i>n</i> -Стиролсульфонат натрия	0,34	2,20	2,95	0,75	0,45	-0,59	2,49	1
Акролеин	0,35	2,60	2,89	0,90	0,39	0,73	0,85	1
<i>n</i> -Стиролсульфонат калия	0,48	1,21	2,10	0,58	0,82	-0,3	1,41	1
Метилметакрилат	0,52	1,20	1,93	0,62	0,84	0,4	0,74	1
2-Винилпиридин	0,61	1,12	1,65	0,68	0,89	-0,5	1,3	1
<i>n</i> -Стиролсульфокислота	0,62	0,91	1,61	0,56	1,10	-0,25	1,04	2
4-Винилпиридин	0,75	0,73	1,33	0,55	1,37	-0,2	0,82	2
Метилакрилат	0,78	0,97	1,29	0,76	1,03	0,6	0,42	2
Акрилат натрия	0,82	0,65	1,22	0,53	1,53	-0,12	0,71	2
2-Метил-5-винилпиридин	0,85	0,87	1,18	0,74	1,15	-0,58	0,99	2
Этилакрилат	0,85	0,65	1,18	0,55	1,54	0,22	0,52	2
<i>n</i> -Октилметакрилат	0,87	0,67	1,15	0,58	1,49	-0,31	0,78	2
<i>n</i> -Бутилметакрилат	0,88	0,63	1,14	0,56	1,58	-0,23	0,72	2
<i>n</i> -Метилстирол	0,91	1,52	1,10	1,38	0,66	-0,98	1,27	1
<i>m</i> -Метилстирол	1,03	0,86	0,97	0,89	1,16	-0,72	0,91	4
<i>o</i> -Метилстирол	1,09	0,89	0,91	0,97	1,13	-0,78	0,9	4
α -Метилстирол	1,49	1,78	0,67	2,65	0,56	-1,27	0,98	3
Винилсульфокислота	5,76	0,09	0,17	0,53	10,92	-0,02	0,093	4
N-Винилпирролидон	9,38	0,21	0,11	1,93	4,85	-1,14	0,14	4
Ст						-0,8	1,00	

полимеризации некоторых дивинильных соединений при постулировании равной реакционной способности для обеих винильных связей.

Потенциальные кросс-агенты расположены в порядке уменьшения реакционной способности ($1/r_1$). К сожалению, в эксперименте основные константы сополимеризации с кросс-агентом могут быть коррект-

но оценены только в начальный период, до степени превращения $F < 0,04-0,06$ (стадия гелеобразования).

Как видно, в начальный период для первых шести кросс-агентов, показывающих хорошую степень сопряжения винильной связи с заместителем и большие величины Q_2 , характерно преимущественное вхождение молекул кросс-агента в сетку и естественно его более быстрое исчерпание в мономерной смеси. Для последних четырех кросс-агентов, показывающих слабое сопряжение винильной связи с заместителем и малые величины Q_2 , характерно преимущественное вхождение в цепь Ст и обеднение полимерной фазы кросс-агентом, при этом количество узлов в полимере в начальный период меньше.

Основным недостатком $Q-e$ -системы является сильная зависимость констант Q_j и e_j от температуры проведения сополимеризации,

Таблица 2.2. Параметры сополимеризации дивинильных соединений со Ст ряда потенциальных кросс-агентов

Потенциальные кросс-агенты	r_1	r_2	$1/r_1$	$r_1 r_2$	e_2	Q_2	Тип кривой (рис. 2.1)
Диметакрилат гидрокси- дифенилпропана	0,05	0,87	20,0	0,044	-2,57	82,45	2
<i>n</i> -Дивинилбензол (<i>n</i> -ДВБ)	0,14	0,5	7,14	0,07	-2,43	26,3	2
Диметакрилат гидрохинона	0,16	1,55	6,25	0,248	-1,981	16,07	1
N,N-Диметакриламид	0,44	2,09	2,27	0,92	-1,09	2,87	1
<i>n</i> -Диэтинилбензол	0,44	1,0	2,27	0,44	-1,706	4,69	1
Этиленгликольдимет- акрилат	0,49	0,69	2,04	0,34	-1,84	4,69	2
2-Фторбутадиен	0,50	1,55	2,0	0,78	-1,94	4,96	2
<i>m</i> -Дивинилбензол (<i>m</i> -ДВБ)	0,65	0,6	1,54	0,39	-1,77	3,34	2
Бутадиен	0,78	1,4	1,28	1,09	-0,5	1,01	1
Бисвинилфениловый эфир	0,91	1,02	1,10	0,93	-1,07	1,37	1
<i>m</i> -Диизопропенилбензол	1,20	0,80	0,83	0,96	-1,002	0,98	4
Дивинилсульфон	1,3	0,01	0,77	0,01	-2,88	4,07	4
Дивинилсульфид	2,21	0,41	0,45	0,91	-1,11	0,58	4
Дивиниловый эфир	39,7	0,02	0,03	0,79	-1,28	0,037	4
Триаллилцианурат	77,5	0,01	0,01	0,78	-1,3	0,02	4

что создает дополнительные осложнения при использовании этой системы для прогноза сополимеризации с изменением температуры.

Шван и Прайс [28] провели дальнейшую модификацию Q – e -системы, описав температурные зависимости Q и e , что позволило в большей степени исключить влияние температуры на параметры системы. При этом параметр Q_i для конкретного мономера выражается через мало зависящую от температуры величину энергии резонансной стабилизации (q_i), а полярность e — через расстояние между зарядами в активированном комплексе (1) и заряд, индуцированный на каждом из соединяющихся атомов углерода (e_i):

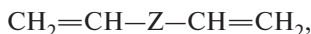
$$Q_i = \exp(-q_i/RT), \quad \varepsilon_i = e_i/\sqrt{IRT}, \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \lg r_1 &= (6,79 \Delta q - 3,63 \varepsilon_1 \Delta \varepsilon)/T, \\ \lg r_2 &= (6,79 \Delta q - 3,63 \varepsilon_2 \Delta \varepsilon)/T. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Величины q_i и ε_i табулированы для ряда мономеров [5, 28], некоторые из которых приведены в табл. 2.3. Использование модифицированной системы позволяет прогнозировать константы сополимеризации в необходимом интервале температур, что чрезвычайно важно для водно-суспензионной сополимеризации, проводимой в градиенте температур. Из приведенных уравнений можно получить зависимость параметра чередования ($r_1 r_2$) от температуры, причем с увеличением температуры вероятность чередования возрастает:

$$r_1 r_2 = \exp_{10} \frac{2 \cdot 6,79 \Delta q - 3,63(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)}{T}. \quad (2.18)$$

Для полимеризационных матриц в качестве кросс-агента или сшивающих полифункциональных добавок обычно применяют дивинильные соединения (ДВБ, диметакрилаты различных этиленгликолей или диметакриламиды (на основе диаминов), дивинилсульфиды, дивинилпиридины) общей формулы



где Z — межвинильный фрагмент в молекуле кросс-агента:

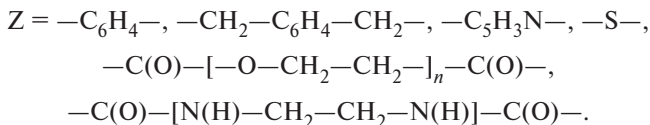


Таблица 2.3. Параметры ϵ и q идля расчета констант сополимеризации

Сомономер	ϵ	q
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	-0,050	1,00
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	-0,077	0,94
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	0,015	0,87
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	0,046	0,97
$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	0,045	0,74
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	0,038	0,81
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	0,058	0,81
$\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$	0,063	0,88
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	0,008	0,25
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$	-0,042	0,15
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	0,071	0,87
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-0,05	1,16
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-0,031	1,35
$\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	0,0083	1,42

Кроме дивинильных возможно использование диэтинильных, диаллильных, а также тривинильных мономеров. В качестве основного мономера для образования несущей полимерной цепи можно применять Ст или мономеры, содержащие готовые ионогенные группы, например изомеры и гомологи винилпиридина или производные акриловой и метакриловой кислот. По этому методу можно получать исходные сополимеры для химической активации или иониты, если сомомеры содержат ионогенные группы.

«Чисто полимеризационные» иониты получают одностадийным синтезом путем суспензионной сополимеризации сшивающего агента и мономеров, уже содержащих ионогенные группы (сульфо-, карбоксильные, пиридиновые, фосфоновые), а также различные комплексообразующие группы. В оригинальных диссертационных работах имеются исследования по сополимеризации сульфо-, карбоксил- и фосфорсодержащих мономеров, таких, как производные стиролсульфо- и винилсульфокислот, стиролфосфоновой, винилфосфоновой, α -фенилвинилфосфоновой кислот и т. п.) [23–25]. В качестве карбоксилсодержащих мономеров кроме акрилатных мономеров используют малеиновый ангидрид, итаконовую кислоту и т. п. Общие особенности полимеризации гидрофильных ионизирующихся мономеров рассмотрены в монографии [29].

Мономеры, содержащие ионогенные группы, отличаются значительной растворимостью в водной фазе. Из-за сильного взаимодействия гидрофильных мономеров с водой в полимеризующейся суспензии

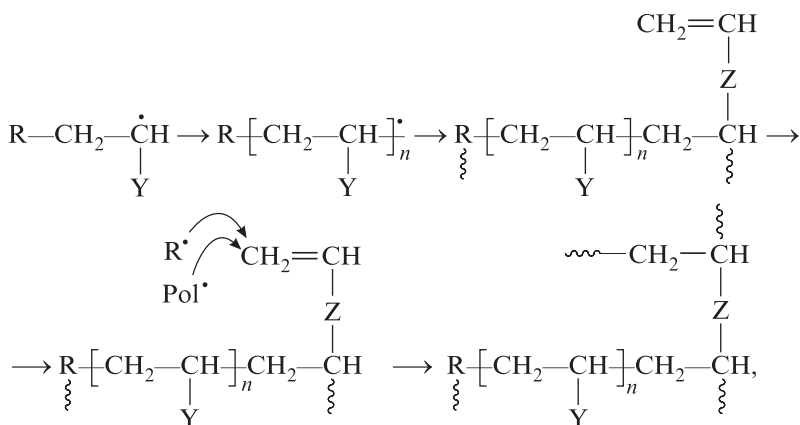
к суспендирующей системе предъявляют специальные требования. Это иногда снижает выход и механические характеристики получающихся ионитов или вызывает необходимость ингибирования гомополимеризации в водной фазе водорастворимого мономера.

Наиболее распространенными базовыми мономерами для промышленного производства ионитов являются мономеры трех типов: Ст, акриловые мономеры (производные акриловой и метакриловой кислот), а также изомеры и гомологи винилпиридина. Синтез ионитов путем ПАП на инертных матрицах в промышленном масштабе проводят в основном на сополимерах Ст, хотя в последнее время для этой цели активно применяют и матрицы мономеров акрилового ряда.

Степень сшивки, тип и концентрация сшивающего агента. В целом физическая структура матрицы полимерного типа и плотности сетки определяется повторяющимся линейным бифункциональным фрагментом мономерной единицы $[-CH_2-CH(Y)-]_n$, а также типом и количеством (массовой или мольной долей) обычно тетрафункционального сшивающего агента (кросс-агента).

Общая схема сополимеризации описывает рост полимерной цепи за счет основного сомономера, содержащегося в реакционной смеси в больших количествах. Затем, после образования фрагмента цепи основного сомономера длиной $n_{\text{лин}}$, в цепь входит одна из винильных связей кросс-агента.

Вторая винильная связь может быть раскрыта при взаимодействии с радикалом, образовавшимся из иницирующей системы (R^\bullet), или с растущим полимерным макрорадикалом Pol^\bullet ; при этом создается узел разветвления цепи:



где Y — структурная единица основного мономера, Z — структурная единица кросс-агента (межвинильный фрагмент).

В условиях увеличения степени сшивки и соответственно вязкости полимеризующейся системы или образования геля может иметь место эффект экранирования радикала — *эффект клетки*. Этот эффект наблюдается, когда макрорадикал, находящийся в микрогелевом фрагменте, во-первых, теряет свою подвижность, а во-вторых, как бы защищен от агентов обрыва цепи (растворителей, инициаторов и мономеров).

В процессе сополимеризации, и особенно при образовании микрогелевых участков или трехмерной сетки, вязкость реакционной смеси возрастает. С увеличением количества сшивок жидкая фаза (агенты обрыва цепи, мономеры и растворители) вытесняется из частиц микрогеля, при этом снижается вероятность обрыва цепи и величины константы обрыва $k_{\text{обр}}$. Чем больше сшивок в сетке, тем интенсивнее идут подобные процессы, в первую очередь вытесняются «термодинамически плохие» растворители, которые не могут удерживаться сополимером за счет набухания. В конечном счете даже при относительно небольших степенях превращения (более 4–9 мол. %) и после гелеобразования резко падает скорость обрыва растущей цепи и может значительно возрасти скорость полимеризации [6, 4].

В капле мономера или грануле в присутствии термодинамически «плохого» растворителя полимеризация проходит не только в мономере вне фазы раствора, но и в осажденных микрогелевых фрагментах. Эти фрагменты затем образуют связанные между собой агрегаты, пространство между которыми заполнено растворителем. По завершении сополимеризации после удаления растворителя из гранулы в сильно сшитой матрице образуются полые участки — макропоры, сохраняющиеся и в сухом состоянии.

В реакционной смеси при определенных значениях r_1 и r_2 , а также Q_i и e_i для пары «мономер—кросс-агент» может наблюдаться неравномерность присоединения молекул основного мономера и сшивающего агента. Так, если молекулы кросс-агента преимущественно реагируют с радикалом основного мономера цепи, то наблюдается их усиленное присоединение в начале процесса и — как следствие — неравномерность сшивки различных участков гранулы. Реально образующаяся сетка отличается от строго регулярной — «идеальной», когда участки основного мономера со средней длиной $n_{\text{лин}}$ содержат на конце молекулу кросс-агента, создающую поперечный мостик или узел.

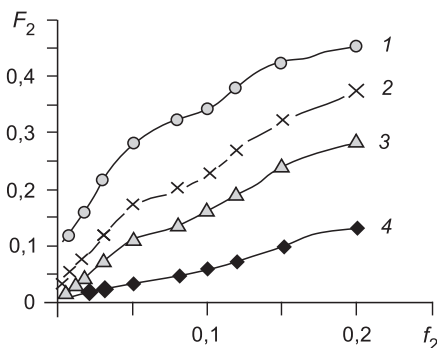


Рис. 2.2. Кривые зависимости состава сополимера от содержания мономера в смеси

F_2 и f_2 — мольные доли кросс-агента (мономер-2) соответственно в сополимере со Ст и мономерной смеси.

1 — для м-ДВБ, 2 — для п-ДВБ, 3 — для ЭГДМА, 4 — для ДВС

На рис. 2.2. представлены кривые зависимости состава сополимера от содержания мономера в смеси [30, 4]. На кривых состава сополимера наиболее определенной («идеальной») является область, близкая к диагонали квадрата составов, где составы мономерной и полимерной фаз весьма близки. Из рассмотренных сшивающих агентов только в случае дивинилсульфида (ДВС, кривая 4), кривая состава для которого лежит ниже диагонали, характерно обеднение полимерной фазы кросс-агентом и количество узлов в полимере меньше, чем содержание кросс-агента в мономерной фазе. Для остальных кросс-агентов в начальный период образующийся сополимер обогащен сшивающим агентом, а в конечный период, наоборот, обеднен им.

Поскольку тепловой импульс в начале микроблочной водно-суспензионной сополимеризации обычно распространяется от внешней поверхности полимеризующейся капли к центру образующейся гранулы, ее внешние слои содержат большее количество сшивающего агента. Быстрое расходование кросс-агента в начальный период приводит к снижению степени сшивки трехмерного полимера на завершающей стадии. При набухании подобных гранул наблюдается неравномерность набухания и растяжения сеток. Так, поверхностные, более сшитые концентрические слои испытывают большее растяжение швов по сравнению с внутренними слабосшитыми слоями.

При синтезе ионитов полимеризационным методом в качестве исходных сополимеров наиболее широко используют сополимеры Ст и ДВБ, а также сополимеры акриловых мономеров с ДВБ, *бис*-акрилатами различных гликолей и *бис*-акриламидами.

Наиболее распространенным на практике кросс-агентом для синтеза трехмерных ионитов и матриц полимеризационного типа является ДВБ. Обычно ДВБ в виде смеси изомеров с содержанием 15–25% получают дегидрированием смеси изомеров диэтилбензола (ДЭБ) на катализаторах типа «Ст–контакт» [23, 31]. Затем продукт дегидрирования ректифицируют до содержания изомеров ДВБ в реакционной смеси 40–60% (технический ДВБ). Этот продукт обычно и применяют в качестве кросс-агента.

Технический ДВБ представляет собой сложную смесь, содержащую три группы веществ. Первая группа – дивинильные соединения (*пара*- и *мета*-изомеры ДВБ с суммарной концентрацией ~40–60%), вторая – моновинильные мономеры (*пара*- и *мета*-изомеры этилстирола и винилтолуола с суммарной концентрацией ~30–45%) и третья группа – исходные и изомеризованные в результате катализа алкилароматические углеводороды (в основном ДЭБ с суммарной концентрацией ~3–7%).

В условиях дегидрирования проходят побочные реакции дезалкилирования и миграции алкильных групп в диалкилзамещенных бензольных ядрах. В результате этого в смеси содержатся *мета*- и *пара*-изомеры ДВБ и ДЭБ, а также других высококипящих диалкилзамещенных бензолов. Следует отметить, что *орто*-изомер на стадии дегидрирования либо изомеризуется, либо дает конденсированный продукт – нафталин.

В этой многокомпонентной смеси кросс-агентами являются только изомеры ДВБ. Примеси в техническом ДВБ, такие, как моновинильные мономеры (этил- и метилстиролы) и неполимеризующиеся моно- и диалкилбензолы (этил- и метилзамещенные), не являются инертными в реакциях сополимеризации, выполняя роль мономеров или передатчиков цепи и определяя общую скорость обрыва и передачи растущей цепи. В ряде случаев исключение из смеси моновинильных мономеров и алкилбензолов, переход к чистым изомерам ДВБ приводят к потере эластичности, а также к падению механической и осмотической прочности матриц и ионитов на их основе.

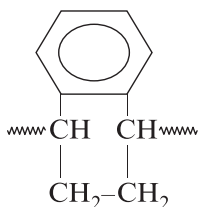
Водно-суспензионная сополимеризация – весьма сложный процесс, корректные экспериментальные данные по которому могут быть получены лишь при степенях превращения не более 6–9 мол. %. Проблема расчета параметров сетки осложняется различной реакционной способно-

стью первой и второй винильных групп кросс-агента в резко изменяющихся условиях сополимеризации в начальный период (в жидкой капле сомономеров) и в конечный период (процесс идет в вязком геле с изменяющимися условиями диффузии мономеров и иницирующих радикалов).

Водно-суспензионная сополимеризация капли мономерной смеси проходит в две основные стадии [5, 6, 31].

Первая стадия — до гелеобразования, когда сополимеризация жидкой смеси мономеров протекает в условиях, близких к условиям блочной сополимеризации в микроблоке — грануле. Эта стадия до малой конверсии наиболее изучена и именно для нее определены кинетические константы и константы сополимеризации. До гелеобразования *м*-ДВБ более активен, чем *п*-ДВБ: величины $E_{\text{акт}}$ составляют для *м*-ДВБ 74,1 для *п*-ДВБ — 63,2 кДж/моль, для Ст $E_{\text{акт}}$ равна 85,8 кДж/моль.

Вторая стадия наступает после гелеобразования при конверсии более 3–6%, когда возрастает вязкость системы и резко меняются скорости обрыва цепи. Вязкость растет не только за счет образования поперечных связей, но и за счет внутримолекулярной циклизации. Так, специально синтезированный чистый *орто*-изомер ДВБ не обеспечивает заметной сшивки и образования гель-фракции, а дает лишь внутримолекулярную циклизацию в основной цепи*.



Склонность к внутримолекулярной циклизации, т. е. к вхождению обеих винильных групп ДВБ в одну цепь, возрастает в ряду: *п*-ДВБ < *м*-ДВБ < *орто*-ДВБ. Последний вообще не дает эффективной сшивки, очевидно, из-за стерических препятствий при близком расположении винильных связей.

В указанном ряду возрастает степень набухания и уменьшается эффективность изомеров ДВБ как сшивающих агентов. После гелеобразования величины $E_{\text{акт}}$ составляют: для *м*-ДВБ 50,7 для *п*-ДВБ — 62,4 кДж/моль.

* Следует отметить, что *орто*-изомер ДВБ не обнаруживают в техническом ДВБ, получаемом термическим дегидрированием суммы изомеров диэтилбензола на катализаторах типа «Ст–контакт».

В сильновязкой среде для ДВБ характерен автокаталитический период с уменьшением скорости обрыва и величин $E_{\text{акт}}$. В автокаталитическом периоде, когда для полимерного радикала наблюдается эффект клетки, состоящий в изоляции полимерного радикала от передатчиков и агентов обрыва. При этом скорость обрыва падает, а общая скорость сополимеризации возрастает. В некоторых случаях, например при гомополимеризации изомеров ДВБ, параметры сополимеризации и транспорта изменяются и зависят от температуры и даже степени превращения, которые и определяют вязкость системы. При этом основные параметры сополимеризации и эффективного транспорта реагентов существенно меняются с увеличением вязкости и с ростом количества поперечных сшивок.

В большинстве случаев необходимые характеристики ионита (степень сшивки, набухание, механическая и осмотическая прочность), получают эмпирическим путем, варьируя тип кросс-агента или подбирая композиции нескольких кросс-агентов, температурные режимы сополимеризации, концентрацию и тип защитного коллоида.

Качество гранульного сополимера, особенно по механической и осмотической прочности, существенно зависит от содержания и изомерного состава ДВБ, а также от содержания изомеров ДЭБ, обладающих выраженным телогенирующим эффектом. Следует отметить, что наличие алкилбензолов в техническом ДВБ в ряде случаев обеспечивает хорошую эластичность полимерной сетки, а также механическую и осмотическую прочность сополимеров. Эксперименты по сшивке индивидуальными изомерами ДВБ или концентрированным ДВБ, выделенным через его π -комплексы с однохлористой медью [6, 32], не показали реальных преимуществ в свойствах получаемых матриц. Оптимальные условия получения качественных гранул сополимера на основе одного и того же кросс-агента, например ДВБ, от различных производителей могут существенно разниться.

При этом не только винильные связи изомеров ДВБ существенно различаются по реакционной способности в реакциях сополимеризации [6, 31], но даже две винильные связи в индивидуальном изомере ДВБ отличаются друг от друга и раскрываются фактически в различных состояниях полимерной системы (до и после гелеобразования).

При сшивке 4–8 мас. % относительно короткие линейные статические цепи основного гомополимера невелики ($n_{\text{лин}} = 3–8$) и включают химические узлы сшивки за счет используемого кросс-агента. Кроме этого, в структуре могут возникать физические узлы (за счет образования прочных связей между различными звеньями полимерной цепи или сетки) в количестве 20–100% от числа химических узлов, что зна-

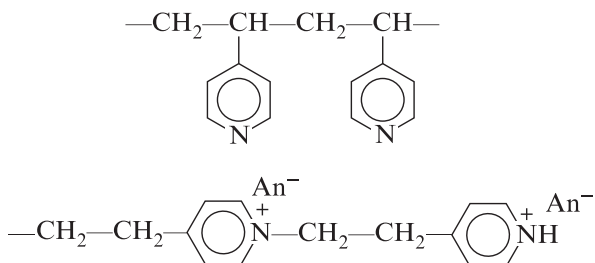
чительно снижает фактическую эффективную длину межузлового фрагмента $n_{эф}$ до 2—4.

Полимеризационные фрагменты цепи имеют менее полярную повторяющуюся структуру основной несущей цепи, не гидратирующейся в водных растворителях. В связи с меньшей поляризацией эта цепь в равновесии с раствором менее склонна к реакциям деструкции и критическим осмотическим напряжениям, чем поликонденсационная цепь. Метод полимеризации наиболее широко используют как для синтеза инертных матриц и полимерных полупродуктов в последующих ПАП, так и для непосредственного получения ионитов на основе мономеров, уже содержащих активные группы.

Ионная полимеризация. Полимеризацию этого типа реже применяют при синтезе ионитов, однако для ионизирующихся мономеров известны процессы, проходящие с ионным инициированием. Так, при полимеризации некоторых ионизирующихся винильных мономеров, содержащих аминные и иминные группы, наблюдаются аномалии в построении основной цепи.

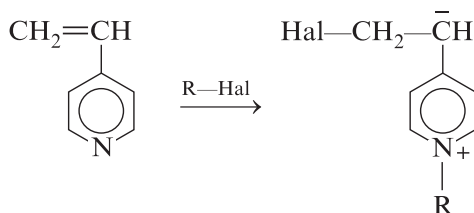
Эти явления связаны с образованием положительного заряда на аминогруппе при протонировании или N-алкилировании. Образовавшийся катионный центр активирует винильную связь и является каталитическим центром для дальнейшей полимеризации.

Механизмы подобных реакций подробно рассмотрены на примере сополимеризации 4-винилпиридина (4-ВП) [29, 37]. В результате в полимерной цепи возникают участки обычного строения типа поливинилпиридина (ПВП) с полиэтиленовой основной цепью, а также ионеновые структуры, в которых чередуются этиленовые и пиридиниевые фрагменты.



В случае ионеновой структуры возможно образование как олигомерных и димерных фрагментов, так и гомополимеров высокой молекулярной массы. В зависимости от типа и концентрации кислоты можно получить и полимеры, содержащие только звенья ПВП, и полимеры практически чистой ионеновой структуры, а также полимеры, в состав

которых входят эти фрагменты в различных соотношениях. Причем при полимеризации 4-винилпиридина (4-ВП) константы инициирования и обрыва не зависят от величины pH реакционной массы, в то время как константы роста увеличиваются с повышением pH. Для подобных процессов показан специфический механизм цвиттер-ионного инициирования кватернизованного ВП и его гомологов с последующим ростом цепи за счет раскрытия винильной связи образующимся анионом винилпиридиния и переносом заряда по принципу ионной полимеризации [29].



В средах с малой кислотностью (0,3–0,5 моль/л) вне зависимости от типа кислоты (толуолсульфокислота, серная и соляная кислоты) содержание ионеновых фрагментов приближается к 100%. В средах с большой кислотностью (2–20 моль/л) ионеновая форма практически не образуется и в полимерной цепи доминирует структура ПВП.

Возможна и прививка винилпиридина к протонированному ПВП путем N-алкилирования протонированной пиридиновой группы различными соединениями с винильной связью.

Аналогичный механизм наблюдается при протонировании винилимина и последующей его полимеризации с включением гетероатома в основную растущую цепь по реакции N-алкилирования [15, 29].



Известны и способы синтеза полиамфолитов типа «змея в клетке» спонтанной матричной полимеризацией 4-ВП и 2,5-диметил-МВП в геле сульфополистирольного или макропористого фосфонового катионита [37].

2.2. Особенности водно-суспензионной сополимеризации

Водно-суспензионная сополимеризация, иначе называемая микроблочной, гранульной или бисерной, обеспечивает получение гранул оптимальной для сорбционных процессов сферической формы. Факти-

чески такая сополимеризация по типу ближе всего к блочной полимеризации или полимеризации в массе. Наиболее часто ее проводят в микроблоках (капли) сомономеров, диспергированных в водной среде, содержащей защитный коллоид, необходимый для стабилизации формы и размеров частиц эмульсии и суспензии.

Сополимеризацию осуществляют с мономерорастворимыми инициаторами и модификаторами, используя реакторы специального типа с перемешиванием при соотношении объемов органической и водной фаз 0,2–0,7 и ступенчатым подъемом температуры до 90–95 °С.

Технология водно-суспензионной сополимеризации обеспечивает высокую степень завершенности реакции и позволяет в определенной степени регулировать размер образующихся гранул и их выход во фракцию, т.е. долю гранул, укладываемых в заданные размеры фракции. Благодаря этому технология получила широкое распространение для синтеза полимерных матриц в промышленном масштабе.

На стадии водно-суспензионной сополимеризации ряд важнейших свойств полученных гранул (размер и фракционный состав, механическая и осмотическая прочность, набухаемость и проницаемость) зависят от сложного комплекса факторов. К таким факторам относятся: тип и концентрация инициатора, тип, молекулярная масса (ММ) и концентрация защитного коллоида, а также параметры режима сополимеризации (соотношение водной и органической фаз, постоянство скорости перемешивания, темпа ступенчатого подъема температуры и времени выдержки на каждой ступени).

Дисперсность конечного продукта определяется свойствами защитного коллоида и интенсивностью перемешивания. Энергия активации роста макромолекулы составляет 8–5 ккал/моль, что в 3–4 раза меньше энергии активации первичного инициирования. Общая скорость реакции водно-суспензионной сополимеризации определяет и повышение температуры внутри гранул за счет большого теплового эффекта реакции, и возможность снятия тепла реакции в водную фазу*. Причем

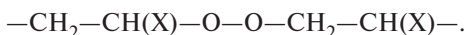
* Этот эффект лежит в основе одного из интересных способов исследования кинетики водно-суспензионной сополимеризации на стадии гелеобразования и полной полимеризации в гранулах [20]. Способ состоит в измерении суммарной теплоты, выделяющейся при сополимеризации в пробирке, помещенной в термостатированный сосуд с растворителем, находящимся при температуре кипения. Скорость испарения и количество испаренного растворителя позволяют оценить выделение тепла во времени.

обычно эти эффекты лимитируются наиболее медленной стадией инициирования, поэтому выбор иницирующей системы весьма важен для получения сополимеров высокого качества.

В процессе такой сополимеризации в структуре сополимера могут наблюдаться определенные аномальные звенья с повышенной реакционной способностью по сравнению с инертной полиэтиленовой цепью. Подобные звенья нестабильны и могут влиять на термостабильность и химическую стойкость матриц, а также на эксплуатационные свойства ионитов.

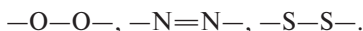
Во-первых, это остаточные незаполимеризованные винильные связи кросс-агента, которые могут реагировать в химически активных средах. Наличие таких связей можно определить в матрице бромированием.

Во-вторых, условия проведения водно-суспензионной сополимеризации не исключают присутствия кислорода в полимеризующейся капле. Радикальная сополимеризация в присутствии кислорода воздуха в мономерной или водной фазе сопровождается включением кислорода в растущую полимерную цепь:



Подобные пероксидные участки в основной цепи термически и химически нестабильны и могут определять места начала химической, биологической, термической и термоокислительной деструкции, а также являться источниками образования радикалов на полимере с разветвлением цепи.

Инициирование. В качестве инициаторов чаще всего используют те же мономерорастворимые инициаторы, что и при полимеризации в массе. Обычно это соединения с высокоэнергетическими пероксидными, диазо- и дисульфидными связями (энергии связей 85–210 кДж/моль):



В таблице 2.4 приведены температуры начала распада возможных иницирующих систем и схемы распада инициаторов [5, 36].

Как видно из таблицы многие пероксидные иницирующие системы имеют относительно высокие температуры начала распада (50–150 °С). Температура начала распада пероксидов и скорость образования свободных радикалов зависят от типа углеводородного заместителя или дополнительного заместителя в бензольном ядре [5, 36]. Разнообразие пероксидных соединений позволяет направленно

Таблица 2.4. Температуры начала распада возможных иницирующих систем для водно-суспензионной сополимеризации

Тип инициатора	Уравнение распада	Температура начала распада, °С
Гидропероксиды	$\text{ROOH} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \bullet\text{OH}$	80–150
Диалкилпероксиды	$\text{ROOR} \rightarrow 2\text{RO}^\bullet$	100–200
Диацилпероксиды	$\text{RC(O)OO(O)CR} \rightarrow 2\text{RC(O)O}^\bullet \rightarrow 2\text{R}^\bullet + \text{CO}_2$	50–100
Перкислоты	$\text{RC(O)OOH} \rightarrow \text{RC(O)O}^\bullet + \bullet\text{OH}$	50–100
Перэферы	$\text{RC(O)OOR} \rightarrow \text{RC(O)O}^\bullet + \bullet\text{OR}$	50–150
Перкарбонаты	$(\text{OR})(\text{O})\text{COOC(O)}(\text{OR}) \rightarrow 2\text{RO}^\bullet + 2\text{CO}_2$	10–80
Азосоединения	$\text{R}_1\text{—N=N—R}_2 \rightarrow \text{R}_1^\bullet + \text{R}_2^\bullet + \text{N}_2$	50–400
Азобис-изобутиронитрил	$(\text{CN})(\text{CH}_3)_2\text{C—N=N—C}(\text{CN})(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2(\text{CN})(\text{CH}_3)_2\text{C}^\bullet + \text{N}_2$	50–80
Диацилпероксиды + Fe(II)	$\text{RC(O)OO(O)R} \rightarrow 2\text{RC(O)O}^\bullet \rightarrow 2\text{R}^\bullet + \text{CO}_2$	–50–20

регулировать скорость образования первичных иницирующих радикалов и варьировать температурный интервал реакций сополимеризации*. Азобисизобутиронитрил показывает более низкие температуры начала иницирования, а системы «пероксид–восстановитель» вообще позволяют сместить этот интервал в область отрицательных температур.

Набухаемость и фактическая степень сшивки при одном и том же количестве кросс-агента заметно зависят от количества инициатора в реакционной мономерной смеси. Чем меньше содержание инициатора, тем больше участки между узлами сшивки и тем менее жестким и менее сшитым является сополимер. При этом объемный коэффициент набухания $K_{\text{наб}}$ дает хорошие билогарифмические зависимости от содержания ДВБ при различном содержании инициатора.

Например, для 0,5% пероксида бензоила в смеси мономеров [6]:

$$\lg K_{\text{наб}} = 4,853 - 3,827 \lg [\text{ДВБ, мас. \%}] \quad (r_{\text{cor}} = 0,988).$$

* Некоторые инициаторы как системы с конденсированной энергией, например пероксиды, и особенно перкислоты, в сухом виде при нагревании до 70–100 °С бурно разлагаются, иногда со взрывом. Поэтому их хранят во влажном виде под слоем воды.

Для 2% пероксида бензоила:

$$\lg K_{\text{наб}} = 4,106 - 3,003 \lg [\text{ДВБ, мас. \%}] \quad (r_{\text{cor}} = 0,988).$$

Влияние защитного коллоида. Для стабилизации суспензии смеси сомономеров в водную фазу добавляют защитный коллоид, регулирующий поверхностное натяжение и обеспечивающий достижение четкой сферической формы частиц, а также регулирующий их распределение по размеру. Защитный коллоид содержит гидрофобные и гидрофильные участки, располагающиеся соответственно на поверхности раздела органической и водной фаз, и обуславливает величину стабилизированной внешней поверхности капель мономера и их размеры. Стабилизирующий эффект определяется толщиной слоя коллоида вокруг гранулы (до 1000 Å) и его сопротивлением возможной деформации при перемешивании, эти факторы препятствуют непосредственному контакту капель и их агрегации. Поверхностная активность коллоида снижает межфазное натяжение и способствует диспергированию мономера в перемешиваемой водной фазе.

В качестве защитных стабилизирующих систем на стадии водно-суспензионной сополимеризации используют природные (полимерные или неорганические) коллоидные системы в концентрации 0,2–50 г/л. Из коллоидов природного происхождения чаще всего применяют желатин, картофельный и кукурузный крахмал*. Более многочисленны и стабильны полимерные коллоиды, в качестве которых используют поливиниловый спирт, омыленный на 80–90% поливинилацетат, метил- и карбоксиметилцеллюлозу, полиэтиленоксид, сополимеры Ст и малеинового ангидрида, полиакриламид, а также сополимеры алкилакрилата и натриевых солей акриловых кислот.

В качестве неорганических стабилизаторов суспензии применяют нерастворимый в воде гидроксид магния или алюминия, тальк, карбонаты, сульфаты, фосфаты, каолин или тонкодисперсную глину.

Закономерности применения защитного коллоида для мономеров, малорастворимых в водной фазе, носят достаточно общий характер. При низкой вязкости или концентрации защитный коллоид полностью не насыщает поверхность раздела капель мономера. В этой ситуации устойчивость системы падает, наблюдается умень-

* В ряде случаев картофельный крахмал обеспечивает значительно лучшую стабилизацию в водно-суспензионной сополимеризации по сравнению с кукурузным, особенно для систем ионизирующихся сомономеров.

шение площади стабилизированной поверхности раздела, слипание и укрупнение капель [6].

Повышение вязкости коллоида увеличивает его защитные свойства, обеспечивая увеличение площади стабилизированной поверхности раздела и уменьшение размера капель. Рост вязкости может быть достигнут за счет увеличения концентрации коллоида или за счет повышения его молекулярной массы. В общем виде для каждого защитного коллоида в идентичных условиях сополимеризации можно установить простые эмпирические зависимости, связывающие размер гранул $r_{\text{пик}}$ (максимальное, пиковое, значение на кривой фракционного состава) и вязкость водной фазы $\eta_{\text{в}}$:

$$\lg r_{\text{пик}} = a_{\text{в}} - b_{\text{в}} \lg \eta_{\text{в}}, \quad (2.19)$$

Большое значение имеет и соотношение гидрофобных и гидрофильных участков в молекуле коллоида. Так, если взять систему защитного коллоида с хорошей растворимостью в воде, например сополимеры с малой долей гидрофобных участков, то при этом создаются преимущественные условия для образования мицелл и снижается выход товарной фракции гранульного сополимера. Чрезмерное увеличение вязкости коллоида может приводить к такому же результату.

Ввиду сложности и комплексности воздействия различных факторов подбор режима и концентрации вспомогательных реагентов для успешного проведения водно-суспензионной сополимеризации обычно проводят эмпирически. В технологии получения гранульных сополимеров весьма важна именно стадия первичного диспергирования мономера в водной фазе, фактически сопряженная с началом полимеризации и нарастанием вязкости мономерной смеси. Время диспергирования зависит от соотношения фаз ($\Phi_{0,\text{в}}$), симбатно возрастая в интервале 2–20 мин. Наиболее опасна для стабильности суспензии область превращения 30–50%, когда диспергируемая фаза становится липкой и обладает наибольшей адгезией. В процессе сополимеризации ситуация существенно меняется, величина вязкости мономерной фазы $\eta_{\text{м}}$ в процессе полимеризации возрастает от 0,3 сп для исходной смеси мономеров до ∞ для твердой гранулы, в то время как величина $\eta_{\text{в}}$ падает при подъеме температуры.

Для каждого защитного коллоида в идентичных условиях сополимеризации можно установить простые эмпирические зависимости размера гранул $r_{\text{пик}}$ от вязкости мономера $\eta_{\text{м}}$:

$$\lg r_{\text{пик}} = a_{\text{м}} + b_{\text{м}} \lg \eta_{\text{м}}.$$

Причем с увеличением вязкости мономерной смеси размер гранул возрастает. Подобное эмпирическое уравнение удовлетворительно описывает лишь начальные условия. На практике целесообразно использовать эмпирическое уравнение, связывающее размер гранул с параметрами аппарата — числом оборотов мешалки ($n_{\text{меш}}$) и диаметром аппарата ($d_{\text{апп}}$) — при постоянстве $\eta_{\text{м}}$, $\eta_{\text{в}}$, $\Phi_{0,\text{в}}$, а также при определенных типе и концентрации защитного коллоида:

$$\lg r_{\text{пик}} = a - b \lg n_{\text{меш}} - c \lg d_{\text{апп}}.$$

Таким образом, чем больше $n_{\text{меш}}$ и $d_{\text{апп}}$, тем меньше размеры образующихся гранул. Более подробно эта важная стадия рассмотрена в монографии [6].

Сополимеризация ионизирующихся и гидрофильных мономеров сопровождается их переходом в водную фазу с последующей полимеризацией, что приводит к образованию мелких гранул и латексов, агломерации мелких и крупных гранул, к снижению выхода товарной фракции сополимера и механической прочности сополимера. К подобным мономерам относят винилкарбоновые и винилфосфоновые кислоты, а также изомеры и гомологи винильных мономеров с аминогруппами, например различных винилпиридинов.

Для мономеров, обладающих относительно большой растворимостью в водной фазе (более 0,2 г/л), используют специальные режимы гранульной сополимеризации, подавляющие переход мономера в водную фазу и предотвращающие полимеризацию растворенных в ней мономеров. Для снижения растворимости мономеров в водной фазе применяют добавки нейтральных солей (хлориды и сульфаты натрия); для предотвращения полимеризации добавляют водорастворимые ингибиторы, не переходящие в органическую фазу и не препятствующие основной сополимеризации.

Для модификации свойств ионитов и получения структур типа «змея в клетке» и «клетка в клетке» проводят полимеризацию или сополимеризацию в геле монополярных ионитов. Так, пропитка сульфо- и фосфоновокислотных катионитов винилпиридинами с добавкой мономерорастворимого инициатора обеспечивает получение прочно удерживаемых линейных цепей в структуре катионита, а добавка в реакционную смесь ДВБ способствует сшиванию линейных поливинилпиридиновых цепей. Аналогичные полиамфолиты можно получить, проводя ионную полимеризацию винилпиридинов в геле сульфо- или фосфоновокислотных катионитов [33, 37].

2.3. Метод полимераналогичных превращений

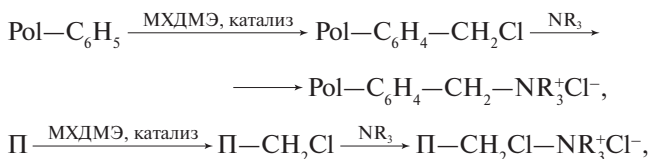
Этот метод заключается в проведении различных химических реакций на линейных или трехмерных сополимерах путем обработки их жидкими или газообразными химическими реагентами [15–18, 20]. Поскольку такие реакции проходят в каждой элементарной ячейке полимерной цепи, их и называют полимераналогичными превращениями (ПАП).

Эти превращения проводят в гетерогенной системе на твердой фазе (набухшем полимерном реагенте), обрабатывая гранулы полимера жидким (реже газообразным) реагентом.

С целью химической активации инертных матриц, введения или модификации активных групп ПАП проводят на полимеризационных или поликонденсационных матрицах, что позволяет синтезировать химически активные полимеры с различными функциональными группами, в том числе и различные ионообменные материалы.

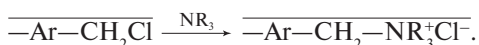
Поскольку понятие «молекулярная масса» для трехмерных полимеров некорректно, величина концентрации реагирующих полимерных групп базируется на понятии основомоль — количество вещества с массой элементарного повторяющегося фрагмента (звено) полимерной цепи. Например, для полистирола основомоль $[-CH_2-CH(C_6H_5)-]$ равен 104, для полимеризационных матриц основомоль соответствует молекулярной массе мономера. Концентрацию активных групп в полимере наиболее целесообразно выражать в моляльной шкале (моль/кг или ммоль/г обычно на 1 г сухого полимера или ионита). Например, для линейного полистирола содержание стирольных фрагментов просто вычислить, как концентрацию ароматических ядер в 1 г полимера $1000/MM_{CT} = 1000/104 = 9,62$ ммоль/г (моль/кг).

Форма записи формальных уравнений для ПАП также основывается на понятии «основомоль» и отражает изменения в элементарной ячейке — звене полимерной цепи. В качестве примера можно привести две типовые формы записи схемы двухстадийного синтеза высокоосновного анионита АВ-17 путем хлорметилирования монохлордиметилowym эфиром (МХДМЭ) или другими реагентами с последующим аминированием хлорметильных групп третичным амином:



где P — фрагмент элементарной ячейки полимерной цепи полистирольной матрицы, Pol — фрагмент полиэтиленовой цепи полистирольной матрицы.

В случае ПАП удобно давать уравнения только для реагирующих изменяющихся активных групп матрицы или их фрагментов:



Одна из первоочередных задач осуществления ПАП — введение возможно большего количества функциональных групп, т.е. выбор оптимальных условий для проведения данной реакции (по температуре, концентрации реагента и времени).

Наибольшую величину емкости можно получить при наибольшей степени превращения ($F_r \rightarrow 1$) исходных реакционноспособных групп. Методика расчета мольной степени превращения функциональных групп на трехмерных полимерах с изменением массы элементарного звена [38] будет рассмотрена далее.

Следует отметить, что слишком жесткие условия синтеза могут снизить другие важные характеристики ионита, например механическую прочность и осмотическую стабильность ионита, ухудшить порометрические характеристики сорбента и — как следствие — уменьшить скорость и полноту превращения на стадии сорбции и регенерации. Подобной ситуации способствует использование растворителей, вызывающих большое набухание сополимера, а также длительное пребывание гранул полимера при высокой температуре в активной реакционной среде. Поэтому выбор условий синтеза в первую очередь определяется технико-экономическими показателями ионита, необходимыми для эффективного применения сорбента в современных сорбционных технологиях. Так, в некоторых процессах реально используется только часть емкости ионита, так называемая быстрая емкость поверхностных слоев ионита, а емкость глубинных слоев практически не используется. При этом коэффициент использования емкости достигает не более чем 10–60%. В таком случае добиваться максимального превращения в ПАП вряд ли целесообразно, и более эффективно применение быстро работающих поверхностно-слоистых сорбентов с инертным ядром.

Краткий обзор полимераналогичных превращений для синтеза ионитов. Для синтеза ионообменных материалов (трехмерных и водорастворимых ионитов, нейтральных сорбентов и мембран) широко используют многообразные ПАП, аналогичные известным реак-

циям в общей органической и элементарорганической химии [20, 39–43]*.

Гетерогенные ПАП, применяемые для синтеза ионитов, обычно имеют целью получение конечного трехмерного продукта с высоким содержанием активных групп, определяющих основные функциональные свойства ионитов. ПАП проходят в твердой фазе между реакционноспособными группами исходного полимера (П) и реагентом, чаще всего жидким, с концентрацией $[R]$.

Реальная, или эффективная, концентрация реагента в твердой фазе $[\bar{R}]$ вблизи реагирующей группы определяется содержанием реагента в набухшем полимере или его порах. Причем в зависимости от сродства реагента к полимерной фазе величины $[\bar{R}]$ и $[R]$ могут существенно различаться. Так, при большом сродстве к полимеру реагент может концентрироваться в твердой (полимерной) фазе и его реальная концентрация может быть даже больше, чем в жидкой фазе ($[\bar{R}] > [R]$). Для малонабухающих макропористых полимеров концентрация реагента определяется только удельным объемом пор и полостей в трехмерной матрице.

Распределение реагента между фазами может осложняться различной полярностью и сильно разнящимися величинами диэлектрических постоянных фазы исходной матрицы ($\epsilon = 1,5 \div 2,5$) и, например, водной фазы реагента ($\epsilon = 80$). При этом полярный жидкий реагент плохо проникает в гранулы полимера и не удерживается малополярной полимерной фазой с недиссоциированными группами в углеводородной матрице.

Для преодоления подобного барьера и достижения большей действующей концентрации реагента в фазе полимера зачастую используют жесткие температурные режимы и значительные концентрации реагента. Подобная тенденция вынуждает выбирать те реакции, которые обеспечивают высокие выходы по целевому продукту и в то же время не дают побочных реакций, необратимо расходующих полимерный реагент. С этой же целью применяют катализаторы межфазного переноса и добавки растворителей, облегчающих межфазовый перенос реагента [44, 45].

Иногда по мере прохождения реакции, с введением в полимер полярных или диссоциирующих групп, средство к воде и полярным

* Получить информацию о литературе по отдельным химическим реакциям в области органической и элементарорганической химии можно в серии специальных выпусков «Реакции и методы исследования органических соединений» (М., Химия).

компонентам резко возрастает, что способствует их удерживанию и замедляет диффузию растворимых полярных продуктов ПАП. Например, вода, образующаяся при сульфировании винилароматического сополимера, прочно удерживается сульфированным сополимером и снижает действующую концентрацию серной кислоты в полимерной фазе.

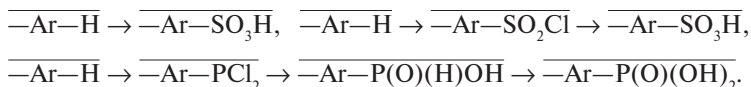
Выбор типа сополимера определяется реакционной способностью его активных групп и в значительной степени их исходным содержанием. Чем больше в исходном сополимере реакционноспособных групп, тем большей емкости можно достичь даже при большой молекулярной массе вводимого химического фрагмента.

Далее кратко рассмотрены наиболее распространенные реакции, иллюстрирующие большие синтетические возможности метода ПАП для синтеза полимерных сорбентов и ионитов.

Одно из самых важных применений ПАП, успешно обеспечивающих синтез необходимого ассортимента ионитов — это реакции винилароматических сополимеров с непосредственным введением ионогенных групп в ароматические ядра или с предварительной активацией ароматических ядер путем введения в них групп, более реакционноспособных, чем сами ядра.

Непосредственное замещение в ароматическом ядре по —Ar—H-связям. Для этих целей используют винилароматические сополимеры, содержащие 7–9 ммоль/г бензольных фрагментов. Наиболее часто применяют сополимеры стирола, имеющие большое количество реакционноспособных связей —Ar—H, для которых характерно большинство реакций ароматических соединений. Многие реакции могут быть проведены и на гетероароматических сополимерах, хотя обычно они менее реакционноспособны по сравнению с моно- и дизамещенными бензольными ядрами.

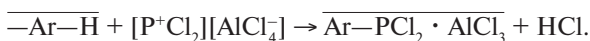
Первая группа реакций для синтеза катионитов — прямое введение элементсодержащей группировки в ароматическое ядро путем, например, сульфирования или фосфорилирования, проводимые с катализаторами Фриделя—Крафтса:



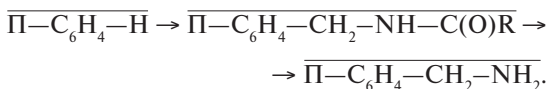
Сульфирование — обратимая реакция, в процессе которой выделяющаяся в полимерной фазе вода прочно удерживается полярной суль-

фированной фазой. В качестве водоотнимающих средств иногда используют тионилхлорид, реагирующий со следами воды с образованием только газообразных продуктов и предотвращающий разбавление сульфлирующего реагента.

Подобные реакции нуклеофильного замещения идут в присутствии катализаторов Фриделя—Крафтса, а без них — с атакой катиона, образующегося из реагента, на ароматическое ядро, как это наблюдается, например, в случае фосфорилирования ароматических ядер в сополимере Ст и ДВБ. Замещение в ароматическом ядре в реакциях подобного типа проходит преимущественно в *пара*- или *мета*-положение, в то время как *орто*-замещение обычно маловероятно из-за стерических затруднений вблизи основной полимерной цепи. Кроме того, наблюдается миграция, в основном алкильного заместителя, в стерически незатрудненное положение [20, 46]. При этом в присутствии катализаторов реакции проникают с высокими величинами степени превращения, близкой к теоретической ($F = 0,93 \div 0,99$).



Аминогруппы можно ввести в бензольное ядро по реакциям амидометилирования с помощью хлорметильных или гидроксипроизводных амидов и имидов в присутствии катализаторов.



После снятия амидной защиты получают анионит с первичными аминогруппами. Амидогруппа защищает амин от побочных реакции окисления или последующего N-алкилирования, практически это единственный путь получения анионитов с первичными аминогруппами (без вторичных и третичных).

По мере роста заместителя в амидогруппе в ряду гидроксипроизводных амидирующих реагентов степень превращения уменьшается [47]:

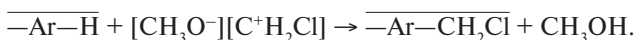


Для реакций с гидроксипроизводными эффективность катализаторов увеличивается в ряду:

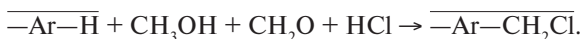


Активирование ароматического ядра. Для активации* ароматического ядра в него вводят группы, более реакционноспособные, чем само ядро, например хлорметильные, альдегидные или нитрогруппы [4, 20, 48].

Для синтеза анионитов широко используют активирование матриц введением хлорметильных групп с помощью МХДМЭ в присутствии различных катализаторов (ZnCl_2 , TiCl_4 , SnCl_4 , SO_2Cl_2 и т. п.). Реакция хлорметилирования протекает вследствие атаки карбокатиона, образующегося из комплекса МХДМЭ с катализатором, на ароматическое ядро:



Поскольку примеси в МХДМЭ канцерогенны, реакции хлорметилирования стараются проводить без выделения МХДМЭ, используя смеси различных реагентов, образующих МХДМЭ (метилаль + HCl , смесь метанола, формалина и HCl и т. п.). Проблемы получения и свойств различных галогенэфиров рассмотрены в монографии [60].

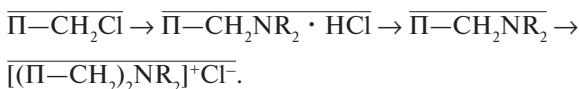


Хлорметилирование обычно происходит в присутствии катализаторов в мягких условиях практически количественно ($F \rightarrow 1$) и с высокой скоростью. Причем в случае слабосшитых сополимеров в жестких условиях, хлорметилируются и звенья кросс-агента (ДВБ), а также две хлорметильные группы могут частично войти в одно ядро.

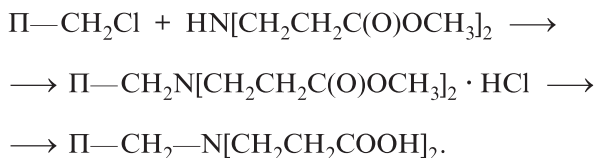
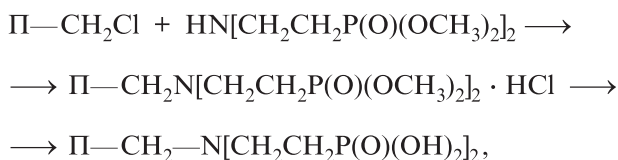
При повышении температуры реакции и переходе на более эффективный катализатор, например AlCl_3 , введенные хлорметильные группы взаимодействуют с непрореагировавшими ароматическими

* Литературные ссылки [49–60] посвящены способам химической активации различных функциональных групп сополимеров с образованием измененных, более реакционноспособных групп. Ссылки [99–108] содержат информацию о переводе ионогенных групп в диссоциированную форму, а ссылки [109–116] – о способах введения в сорбент активного комплексообразователя без образования ковалентных связей.

При таком аминировании большее влияние на полноту превращения оказывает не нуклеофильность агента, а стерические препятствия для атакующего нуклеофила (амин). В качестве аминов можно использовать простые и сложные амины различной степени алкилирования. Так, при переходе от триметиламина к более нуклеофильному триэтиламину, степень превращения существенно уменьшается, в то время как для менее стерически затрудненного трипропилфосфина достигается практически теоретическая степень превращения [50]. Для первичных и вторичных аминов в процессе аминирования возможно снятие хлоргидрата в твердой фазе избытком жидкого амина и дополнительное N-алкилирование следующей хлорметильной группой, вплоть до образования высокоосновной кватернизованной аммониевой группы.



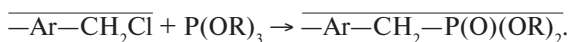
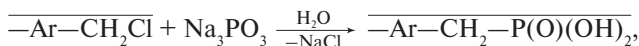
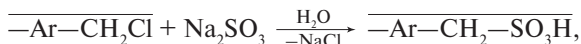
Иониты со структурой, аналогичной известным комплексонам, можно получить, применяя в качестве аминирующего агента эфиры иминодиэтиленфосфоновой [51] и иминодиуксусной [52] кислот, после гидролиза эфирных групп:



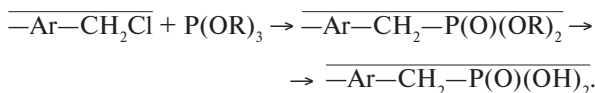
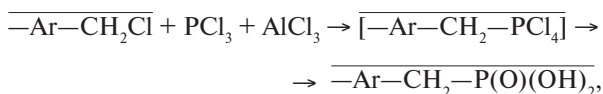
Большой интерес представляют сорбенты, получаемые аминированием хлорметилированных сополимеров производными гетероциклических аминов (пиколины, пиразолы и т. п.), что позволяет вводить в анионит кроме аминной дополнительные функциональные группы. Например, при аминировании глюкозамином, содержащим несколько гидроксигрупп, получают анионит, селективный к борат-ионам [53], а при аминировании пиразолом — анионит, избирательный к ионам бла-

городных металлов [26]. Ионит с высоким детоксикационным эффектом, имеющий большую емкость по фенолам, получен аминированием хлор-метилированного сополимера α -пирролидоном в присутствии KI [54].

Для получения катионитов на основе хлорметилированных сополимеров по реакциям с нуклеофилами [соединения S(IV) и P(III)] можно ввести различные элементсодержащие группы в одну стадию:

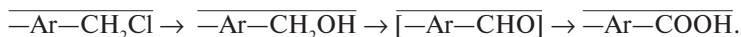


Так, различные фосфорсодержащие группировки могут быть введены по реакциям Клея—Киннера—Пиррена или по реакции Арбузова [42, 43]:



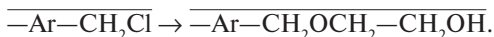
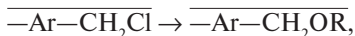
Попытки получить дифосфоновые катиониты обработкой хлор-метилированного сополимера смесью $\text{PCl}_3 + \text{AlCl}_3$ при одновременном фосфорилировании бензольного ядра и реакции Клея—Киннера—Пиррена по $\text{—CH}_2\text{Cl}$ -группам не дали существенного увеличения содержания фосфоновых групп по сравнению с монозамещением в ароматическом ядре [55].

Гидролизом хлорметильных групп до групп сополимера бензилового спирта с последующим окислением до групп бензальдегида и далее до бензойной кислоты можно получить арилкарбоксильные катиониты, имеющие более высокие константы диссоциации по сравнению с катионитами, содержащими остатки алкилкарбоновых кислот*:

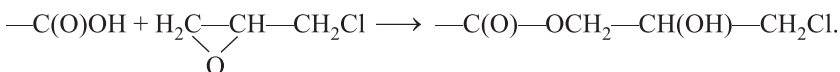


* Реакция образования альдегидных групп, даже проходящая с малой степенью превращения, представляет большой интерес при получении полимерных подложек и полимерных носителей для иммобилизации биологически активных веществ.

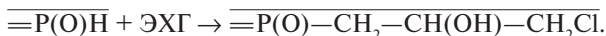
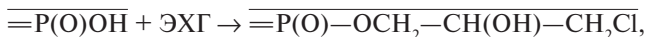
Реакции хлорметильных групп со спиртами или гликолями позволяют получать гидрофобные и гидрофильные сорбенты, например для сорбции высших спиртов из органической фазы или холестерина из крови [45]:



Для введения активной хлорметильной группы кроме хлорметилирования ароматических ядер можно применять этерификацию карбоксильных групп катионита эпихлоргидрином (ЭХГ) [20, 21, 56]. При большой емкости карбоксильных катионитов на основе акрильных производных (~9 ммоль/г) можно получить достаточно большие количества активного хлора (~5 ммоль/г).



Аналогичные реакции можно провести и с фосфоновыми и фосфонистыми кислотами (по =P(O)OH -группам), в том числе реакцию Р-алкилирования (по =P(O)H -группам), которая проходит с константами скорости, в 2 раза меньшими по сравнению с реакцией этерификации [21]. Полученные реакционноспособные хлорметильные группы далее используют для аминирования функциональными аминами и фосфинирования:



Весьма реакционноспособную структуру анилиновых фрагментов на полимере можно получить нитрованием сополимеров Ст с последующим восстановлением нитрогрупп до реакционноспособных анилиновых групп:

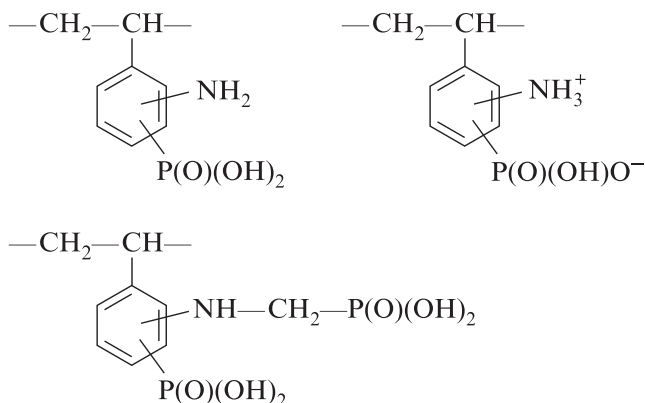


Нитрование можно проводить азотной кислотой или ее солями в присутствии серной кислоты. В последнем случае можно легко регулировать степень нитрования, меняя концентрацию нитратов [57], и останавливать реакцию на стадии образования моонитрованного бензольного ядра.

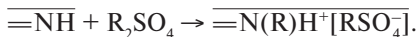
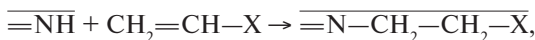
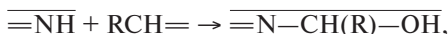
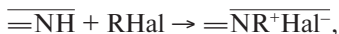
Реакция нитрования фосфоновокислотного катионита с последующим восстановлением может быть использована для получения

однозвенного полиамфолита с группами цвиттер-иона аминифенилен-фосфоновой кислоты*. Наличие сильноэлектроакцепторной аммониевой группы в цвиттер-ионе значительно повышает величины pK_a и делает фосфовую группу сильнокислотной.

Последующее N-алкилирование полученных таким образом анилиновых групп реакционной смесью формальдегида и соединений P(III) впервые позволило ввести две фосфовые группы в одно ароматическое ядро [59]:

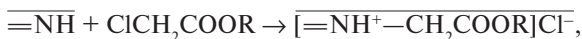


Реакции по аминогруппам. Множество реакций проводят по N—H-связям, характерным для первичных и вторичных аминов, которые способны к взаимодействию с целым рядом реагентов и обладают хорошей реакционной способностью. Одна из самых распространенных реакций для синтеза высокоосновных анионитов — реакция алкилирования. В качестве агентов алкилирующих N—H-связи, известны галогеналкилы, альдегиды, кетоны, винильные соединения, диметилсульфат, триалкилфосфаты и т. п.



* По данным элементного анализа, мольное соотношение фосфовых и нитрогрупп близко к единице.

Для введения дополнительных активных групп используют галоген-алкилы с функциональных группами, например эфиры или другие производные хлоруксусной кислоты [52]:

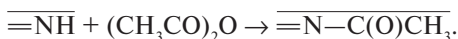


С целью дальнейших превращений весьма перспективно присоединение эпихлоргидрина по $\overline{=N-H}$ -связи. Это присоединение может дать в алкилированном полимере активные хлорметильные группы, способные реагировать с аминами или фосфинами, или эпокси-группы, способные реагировать с соединениями, содержащими связи $\overline{=N-H}$, $\overline{=P(O)OH}$ или $\overline{=P(O)H}$:



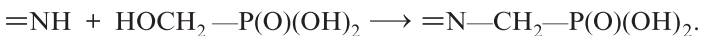
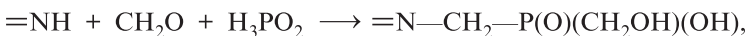
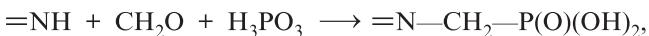
Низкомолекулярные аналоги с подобными аминогруппами показывают высокую селективность к циануратам [60].

Для снижения основности аминогруппы и изменения селективности применяют реакцию N-ацилирования. При этом образующиеся амидогруппы способны к сорбции сильных и полифункциональных кислот, например к сорбции примеси хромовой кислоты из концентрированной серной [64]:

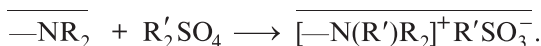
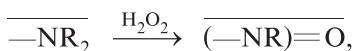
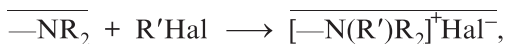


Аналогичного эффекта снижения основности аминогруппы и повышения комплексообразующей способности можно достигнуть при N-оксидировании различных аминогрупп. N-Оксидирование можно проводить в случае третичных алифатических аминов или пиридинов, причем N-оксидные группы имеют низкую основность и способность селективно извлекать сильные и полифункциональные кислоты [62].

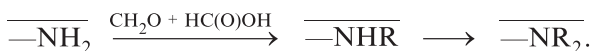
Группы $\overline{=N-H}$ способны взаимодействовать с формальдегидом с образованием метилольных производных, в свою очередь активно реагирующих с соединениями, содержащими P—H-связь. В качестве реагентов можно использовать и метилольные производные фосфоновых кислот, кислоты Пейджа, или исходные реагенты — формальдегид и соединения P(III), содержащие в таутомерной форме реакционноспособные P—H-связи [20, 42, 43, 58, 59].



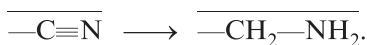
Для третичных аминогрупп существует меньшее число таких реакций, для них характерно только N-алкилирование и N-оксидирование. N-Алкилирование можно проводить галогеналкилами или низшими эфирами сульфонов, диметилсульфатом или триалкилфосфатами [63]:



Однако по сравнению с первичными и вторичными аминами третичные амины обладают значительно большей устойчивостью к химической, термической и термоокислительной деструкции. Для исчерпывающего метилирования аминогрупп используют реакцию Эшвайлера—Кларке (обработка формальдегидом и муравьиной кислотой) [61] или метилирование диметилсульфатом (в присутствии бикарбоната натрия) [63]. Этот метод позволяет получать третичные аминогруппы из первичных и вторичных.



Реакции по нитрильным группам. Большие синтетические возможности для химических превращений обеспечивают нитрильные группы, способные к ступенчатому щелочному и кислотному гидролизу, давая амидогруппы и затем карбоксильные группы, а также группы первичного амина [65]:

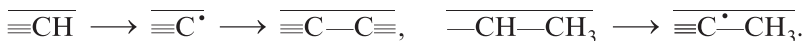


Реакция щелочного гидролиза нитрильной группы до карбоксильной позволяет получать на основе сополимеров акрилонитрила и ДВБ карбоксильные катиониты с высокими емкостью и механической прочностью [66].

Реакции замещения в алифатической цепи по —С—Н-связям. Относительно малая химическая активность —С—Н-связей в алифатических цепях не дает возможности эффективно проводить большинство реакций, характерных для ароматических соединений. Обычно для активации алифатической цепи полимеров используют излучения высоких

энергий или фотохимические реакции с участием пероксидов или газообразного хлора.

При действии пероксидов или излучения высоких энергий в полимерной алифатической цепи образуется радикал, который затем может взаимодействовать с различными реагентами, в том числе с мономерами, или вызывать реакции сшивания полимерных цепей:

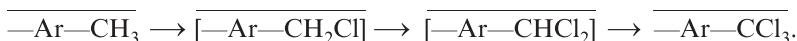


При этом метильная группа, находящаяся рядом с образующимся радикалом, стабилизирует его за счет резонансной составляющей. Указанные методы активации обеспечивают эффективную прививку мономеров с активными функциональными группами на инертную основу полиолефиновых волокон или минеральных носителей для ГЖХ и препаративной хроматографии. Подобные реакции обычно применяют для синтеза ионитовых мембран, ионитовых волокон и нетканых материалов на основе полиолефинов.

Высокие степени превращения характерны для хлорсульфирования полиэтилена совместным действием SO_2 и Cl_2 с получением сульфонилхлоридных групп и их последующим гидролизом:



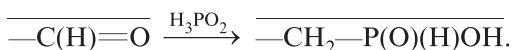
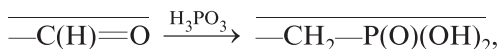
Реакции по метильным группам в ароматических ядрах. Значительно больше попыток было предпринято для использования в реакциях ПАП метильных групп. Метильные группы сополимеров винилтолуола, α -метилстирола и 2,5-винилметилпиридина весьма активны в реакциях окисления или хлорирования:



Обычно хлорирование трудно остановить на стадии образования моно- или дихлорпроизводных. Доминирующим продуктом этой реакции являются трихлорметильные группы, способные к гидролизу до карбоксильных лишь в жестких условиях из-за высокой гидрофобности ди- и трихлорметильных групп.

Реакции по альдегидным группам. Введение альдегидных групп в сополимер Ст и ДВБ со степенью превращения более 15–25 мол. % весьма трудно. Однако существует возможность получения сополимера акролеина и ДВБ с весьма высоким содержанием $-\text{CHO}$ -групп, способных эффективно реагировать с фосфористой и гипофосфорин-

стой кислотами. При этом достигаются наибольшие концентрации фосфорных групп:



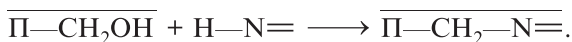
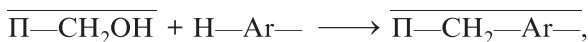
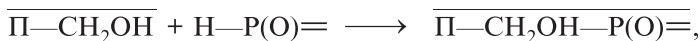
Этот сополимер реагирует также со вторичными аминами (NHR_2), например с иминодиуксусной кислотой (ИДУК), давая высокую степень превращения [35, 112]:



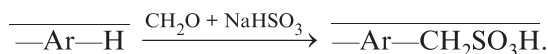
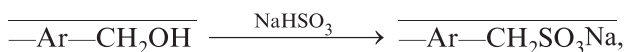
Реакции по метилольным группам. Метилольные группы различной природы, введенные к электроноакцепторным фрагментам (—Ar— , =P(O)— , =N—), отличаются от алифатических спиртовых групп большей реакционной способностью:



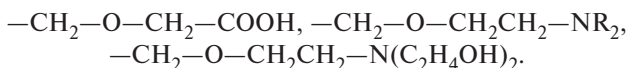
Производные, содержащие подобные группы, эффективно взаимодействуют с реагентами, обладающими активными Э—Н-связями, и позволяют создавать различные комбинации для бифункциональных групп. При этом через метиленовый мостик присоединяется вторая элементсодержащая группа по реакции Э-алкилирования [20, 59]:



Одной из немногочисленных возможностей для синтеза сульфокатионитов является реакция метилсульфонирования. Эта реакция может быть использована для получения как метилольных производных, так и сополимеров с фенольными группами. Ее осуществляют, например, обрабатывая сополимер смесью формалина и бисульфитов [20, 59]:



В ряде случаев ионогенная группа прикрепляется к метилольной простой эфирной связью, которая обладает большей гидролитической стабильностью по сравнению со сложноэфирной:



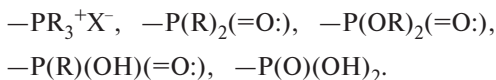
Превращения метилольных групп широко используют при синтезе различных сополимеров трехмерной структуры методом поликонденсации.

Реакции по гидроксигруппам. Гидроксигруппы ($\equiv\text{C}-\text{OH}$) участвуют в основном, в реакциях этерификации с образованием простых и сложных эфиров. В качестве этерифицирующих средств применяют минеральные, карбоновые, фосфорсодержащие кислоты и их производные. При этом для достижения высокой степени превращения необходимо присутствие эффективных водоотнимающих средств и катализаторов. Для модифицирования производных целлюлозы или поливинилового спирта и других гидроксилсодержащих полимеров широко используют реакцию фосфатирования [43]:



Реакции по фосфорсодержащим группировкам. Фосфорсодержащие соединения благодаря высокой реакционной способности и многообразию возможных реакций позволяют создавать полифункциональные экстрагенты и комплексоны высокой избирательности, а также реализовать принцип регулирования свойств и направленного синтеза полимерных комплексонов [20, 42, 43, 67, 68]*.

Четырехкоординационная структура фосфора в фосфорильной группе $\equiv\text{P}=\text{O}$: ионита общей формулы $-\text{P}(\text{O})(\text{R})\text{OH}$ дает возможность в широком интервале изменять величину электронного эффекта за счет заместителя R и, таким образом, регулировать кислотность этой группы и электронодонорность фосфорильного кислорода. Высокая реакционная способность фосфора позволяет создать большой ассортимент катионитов, анионитов и полифункциональных комплексонов благодаря использованию различных активных группировок:



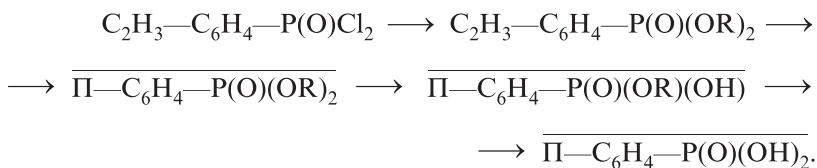
* По фосфорсодержащим ионитам имеется ряд подробных обзоров, в которых обсуждены в комплексе свойства и синтез сорбентов [69–72], что делает их весьма ценными.

Соединения трехвалентного фосфора по сравнению с пятивалентным отличается большей реакционной способностью, аналогичная ситуация сохраняется и для активных групп на полимере*. В случае групп Р(III) доминирует таутомерная форма четырехкоординационной структуры с Р—Н-связью:



Синтез фосфорсодержащих ионообменных материалов с применением достаточно многочисленных фосфорсодержащих мономеров — в основном солей и эфиров винилфосфоновой, стиролфосфоновой и α -винилфенилфосфоновой кислот — сопровождался большими затруднениями, которые возникли уже на стадии полупромышленного синтеза мономеров. Эти затруднения связаны со сложностями синтеза и очистки, а также с низкими показателями чистоты и выхода мономеров**. При формировании матрицы ионитов методами сополимеризации были обнаружены: относительно малые скорости гомополимеризации (кроме случая стирилфосфиновой кислоты), высокие скорости обрыва и передачи цепи, неполное вхождение фосфорсодержащих мономеров в сополимер с ДВБ.

Мономеры (диэфиры и дихлорангидрид), синтезированные на основе производных стиролфосфоновой кислоты позволяют провести ряд ПАП для получения различных комплексообразующих сорбентов [20, 23]. Показано, что диэфирные группы в условиях щелочного гидролиза избирательно превращаются в моноэфирные (аналоги селективных фосфорсодержащих экстрагентов), а при кислотном гидролизе — фосфоновокислотные группы.

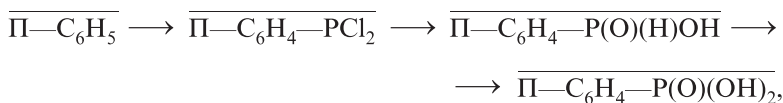


Наибольшее развитие получил метод ПАП на различных сополимерах, что позволило выпустить ряд фосфорсодержащих ионитов в про-

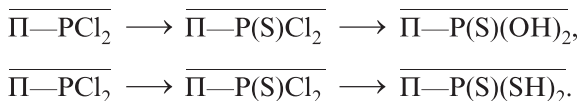
* Количество групп Р(III) определяется в гидрофильных ионитах методом бромирования с высокой точностью, сопоставимой с точностью определения емкости кислотных групп [23, 76].

** Следует отметить, что скорости гомополимеризации этих мономеров невелики и высокомолекулярные полимеры получены только для стирилфосфиновой кислоты, для которой такая скорость на порядки выше, чем для других мономеров [23–25].

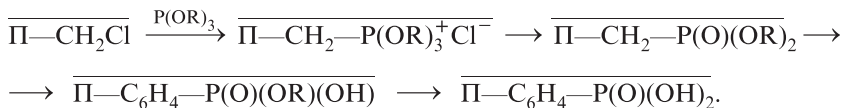
мышленном и полупромышленном масштабе [73]. Используя полупродукты фосфорилирования винилароматических сополимеров с группами фосфонистой кислоты ($-\text{P}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$) или ее дихлорангидрида ($-\text{PCl}_2$) и проводя ПАП на сополимерах, можно ввести разнообразные группировки, содержащие при фосфоре эфирные, алкильные и другие заместители. Подобные мономерные и полимерные реагенты — это полупродукты основной технологии получения фосфорсодержащих катионитов по схеме [74]:



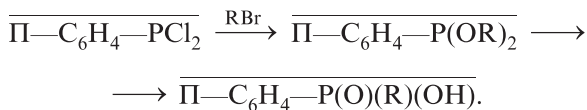
что позволяет проводить направленный синтез известных аналогов комплексонов и твердых экстрагентов. Применяя в качестве окислителя элементную серу, получают катиониты с тионфосфоновыми группами [75]:



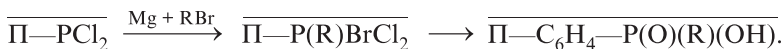
Для синтеза неионогенных сорбентов, содержащих группы фосфонатов, можно применять реакцию Арбузова на хлорметилированных сополимерах Ст и ДВБ [41–43]. В процессе реакции сополимер при повышенной температуре обрабатывают триэтилфосфитом, при этом образуется псевдофосфониевое основание, которое в соответствующих условиях дает фосфонатную группировку, способную к избирательному гидролизу [20, 23].



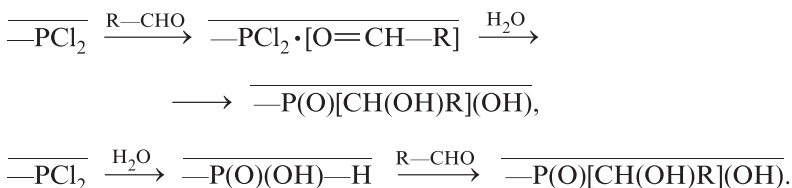
Фосфорсодержащая компонента для реакции Арбузова может быть получена и на полимере алкоголизом дихлорангидрида; в этом случае по реакции Р-алкилирования удастся получить катионит с группами алкилфосфиновых кислот [$-\text{P}(\text{O})(\text{R})(\text{OH})$], обладающий повышенной донорной активностью на фосфорильном кислороде [20, 23].



Высокой степени превращения при синтезе катионитов с группами алкилфосфиновых кислот ($R = C_1-C_8$) можно достичь, обрабатывая полимерный дихлорангидрид реактивом Гриньяра или исходными реагентами в перфторированных эфирах [20, 22]:

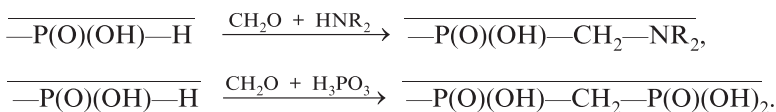


Более просто синтез катионитов, содержащих группы α -гидроксиполифосфоновых кислот ($R = C_1-C_4$) проходит при обработке сополимера с дихлорангидридными (исходными или гидролизрованными) группами альдегидом [20, 77]:



Этот вариант технологии Р-алкилирования наиболее прост и позволяет, применяя низшие альдегиды, достичь теоретических показателей емкости на макропористых сополимерах [20, 73, 78]*. Реакции Р-алкилирования могут быть использованы для введения к атому фосфора алкильных заместителей, содержащих в α -, β - и γ -положениях различные функциональные группы.

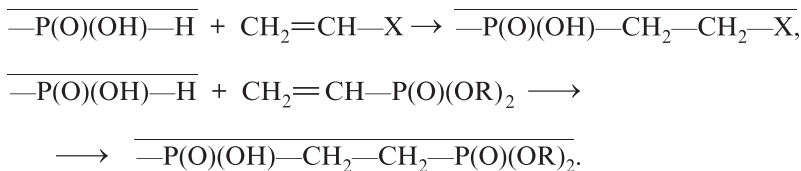
Для введения заместителей в α -положение применяют формальдегид и реагенты с реакционноспособными центрами $C-H$, $P-H$ и $N-H$ или их метилольные производные [20, 58, 59]:



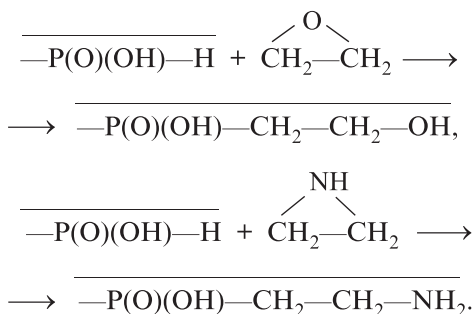
Использование гипофосфористой кислоты $H_2P(O)(OH)$, обладающей в таутомерной форме двумя реакционноспособными $-P-H$ связями, позволяет получать ди- и полифосфоновые фрагменты.

* Так, катионит СФМ-1 с группами метилолфосфиновой кислоты $-P(O)(CH_2OH)OH$ выпущен в полупромышленном масштабе, имеет практически теоретические величины емкости [20, 73, 78] и значительно превосходит по комплексообразующей способности типовой катионит СФ-5, содержащий группы незамещенной фосфоновой кислоты $-P(O)(OH)_2$.

Для введения заместителей в β -положение применили различные винильные мономеры: акриловая кислота, винилпиридины и диэфиры винилфосфоновой кислоты [20, 58, 59, 79, 113, 114]; в последнем случае были получены катиониты с группами β -дифосфоновой кислоты:

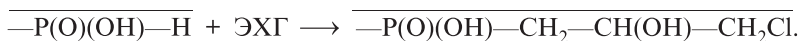


Кроме винильных мономеров при Р-алкилировании в мягких условиях весьма активны циклические мономеры, этиленоксид, эпихлоргидрин и этиленимин [20, 78, 79]:



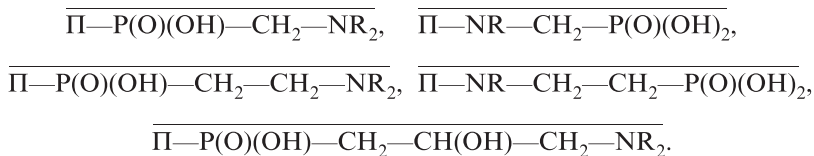
Полученные структуры не имеют гидролитически нестабильных связей и позволяют вводить в β -положение к атому фосфора активные функциональные группы.

Заместители в γ -положение можно ввести путем алкилирования Р—Н-связи эпихлоргидрином (ЭХГ). Реакция эффективно проходит в среде жидкого реагента на H^+ -форме катионита, при этом раскрывается эпоксицикл и сохраняется активная хлорметильная группа, способная ко всем реакциям по активным связям С—Н, Р—Н и N—Н [20, 58, 77].



Изменение длины межцентрового фрагмента и трансмиссионного коэффициента передачи взаимного влияния кислотного и основного центров обеспечивает [20, 58] большие возможности для регулирования прочности внутрисолевых форм и следовательно селективности однозвенных полиамфолитов с группами α -, β - и γ -аминоалкиленфос-

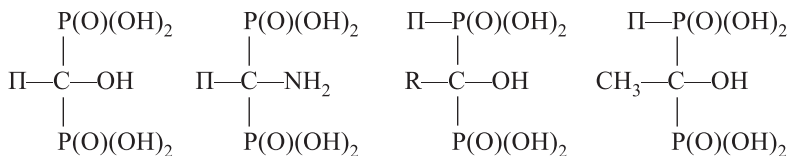
фоновых кислот. Причем эти реакции успешно проведены как на фосфорном (P—H), так и на аминном центрах (N—H):



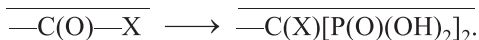
Наибольший интерес с точки зрения комплексообразования представляют ионогенные группы, дающие хелатный эффект, например группы α -, β -, γ -алкилендифосфоновых кислот. Подобные структуры содержат в одной ионогенной группе две фосфоновые группировки, разделенные различными межцентровыми фрагментами ($\text{C}_1\text{—C}_3$). Длина и подвижность межцентрового фрагмента определяют пространственные условия при образовании наиболее устойчивых дисольватных комплексов с комплексообразующими металлами.

Группы α -, β -, γ -дифосфоновых кислот представляет собой полилигандные комплексоны*, при этом возможность образования и устойчивость комплексов определяется длиной межцентрового алкиленового фрагмента и способностью передачи влияний через него.

Комплексоны с группами α -дифосфоновых кислот обычно синтезируют из карбонильных соединений и соединений трехвалентного фосфора. Для синтеза ионитов с группами α -дифосфоновых кислот были проведены соответствующие реакции на карбонильных и фосфорильных реакционных центрах полимера [20, 80, 83]. Из производных карбоновых кислот получают фрагменты метилидендифосфоновых кислот [68, 80] с α -гидрокси- или α -аминозаместителями:



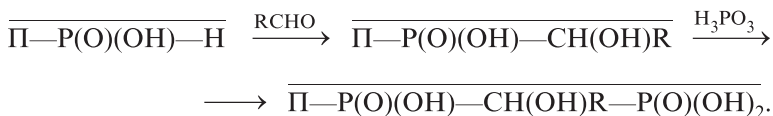
Аналогичные фрагменты можно получить на полимерах с группами карбоновых кислот, их хлорангидридов и амидов:



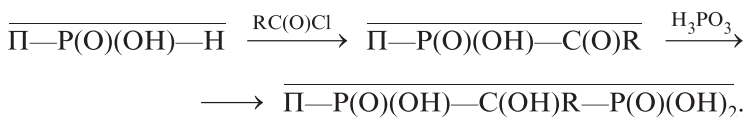
* Если считать, что каждая фосфонатная группа —P(O)OH обладает двумя местами связывания (P=O и P—OH), то такие группы четырехлигандны.

В качестве соединений Р(III) использованы трихлориды и триалкилфосфиты. Для алифатических карбоксильных групп без дополнительной активации степень превращения не превышает 0,5, в то время как для групп бензойной и иминодиуксусной кислот она весьма высока. Для них степень превращения, полученная на пористых матрицах, достаточно высока (0,70–0,99).

Подобные группы можно ввести и с использованием полимерной фосфорной компоненты. В качестве фосфорной компоненты применяли полупродукты синтеза фосфоновокислотного катионита, содержащие трехвалентный фосфор в виде дихлорангидридных ($-\text{PCl}_2$) или фосфонистокислотных ($-\text{P}(\text{O})(\text{H})\text{OH}$) групп после стадии гидролиза. Реакцию проводят в две стадии, обрабатывая полупродукты сначала альдегидом, а затем — фосфористой кислотой. В качестве карбонильного реагента использованы альдегиды (уксусный альдегид и бензальдегид). Превращение в расчете на конечный продукт для уксусного альдегида — практически полное, для бензальдегида — 0,83.



Аналогичный синтез можно провести, применяя в качестве карбонильного соединения уксусную кислоту, ее ангидрид или хлорангидрид. Реакция проходит через образование монофосфоновой кислоты, вторую фосфоновую группу вводят, обрабатывая продукт реакции фосфористой кислотой:

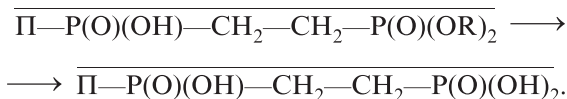


Используя заранее синтезированную α -оксофосфоновую кислоту, этот синтез проводят в одну стадию, что повышает степень превращения с 0,82 до 0,92*.

Катиониты с группами β -дифосфоновых кислот могут быть получены обработкой $\text{P}-\text{H}$ -центров на полимере диэфирами винилфосфоно-

* Дифосфоновый катионит СДФ-1 с α -метильной группой выпущен в промышленном масштабе путем обработки уксусным альдегидом и фосфористой кислотой неокисленного полупродукта катионита СФ-5 [20, 80].

вой кислоты с последующим полным гидролизом эфирных групп [20, 79, 114].



Катиониты с группами γ -дифосфоновых кислот могут быть синтезированы обработкой P—H-центров на полимере эпихлоргидрином с последующим присоединением фосфористой кислоты по хлорметильной группе [20, 58, 79].



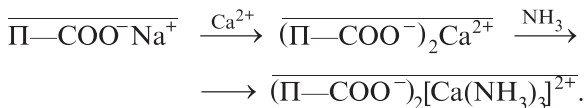
Введение в ионит вещества-модификатора — простой прием для улучшения его сорбционных свойств. Для модифицирования применяют органические или неорганические вещества с функциональными группами, обеспечивающими либо увеличение сорбции, либо повышение избирательности конечного сорбента. Удерживание модификатора в ионите достигается за счет физических взаимодействий или сродства «сорбент—модификатор».

Фосфорорганические соединения — модификаторы — хорошо совмещаются с полимерной фазой и удерживаются ею, на этом основаны способы получения ТВЭКСов. ТВЭКСы содержат в твердой фазе сополимера или ионита селективные фосфорорганические экстрагенты, обычно имеющие нейтральные фосфатные или фосфиноксидные группы. Модификатор, закрепленный на полимере, находится на поверхности пор и обеспечивает эффективное извлечение целевого компонента (фенолы, кислоты, комплексообразующие металлы) из водной фазы. В качестве модификаторов используют трибутилфосфат, триоктилфосфиноксид, ди-(2-этилгексил)фосфоновую кислоту. Емкость таких импрегнированных сорбентов в 1,5–2 раза выше, чем для исходных экстрагентов.

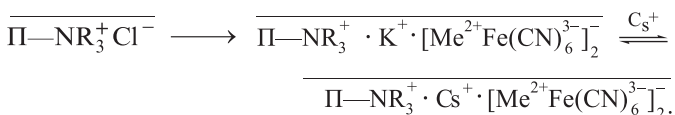
Известны также полимеризационные ТВЭКСы, полученные при сополимеризации Ст и ДВБ, когда в реакционную смесь мономеров вводят трибутилфосфат. При этом ТБФ более прочно удерживается в полимерной фазе за счет связей, возникающих при передаче растущей цепи через алкильные группы фосфата или фосфиноксида [110].

Из неорганических модификаторов известны ионы металлов и их соединения, обеспечивающие селективность к целевым ионам [110, 111, 115, 116]. Так, соли металлов (медь, кальций), сорбированные на катионитах, повышают их емкость по аммиаку и аминам за счет обра-

зования внешнесферных комплексов. Подобный катионит получают, вводя катионы с помощью модификатора (Cu^{2+} , Ca^{2+}):



Зарядка катионитов модификатором Fe^{3+} обеспечивает возможность селективной сорбции сульфид-ионов из водных и газовых сред [111]. Аналогично этому зарядка анионита гексацианоферратом меди или никеля (M^{2+}) обеспечивает его селективность к цезию и позволяет эффективно извлекать его изотопы.



Зарядка фосфорсодержащих катионитов цирконилфосфатом приводит к встраиванию фосфатных групп полимера в структуру фосфата циркония и позволяет повысить сорбционные свойства по некоторым радионуклидам [110].

2.4. Методы описания и моделирования полимераналогичных превращений

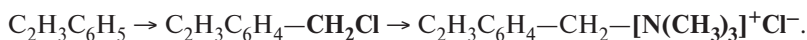
Степень превращения или конверсия в ПАП. Для расчета и моделирования ПАП необходимо определить молярную (моляльную) степень превращения (F_m), которую обычно рассчитывают по данным элементного и функционального анализа в исходном и превращенном в ПАП полимере. Расчет величины F_m в твердой фазе осложняется изменением молярной концентрации* определяемых групп за счет изменения массы реагирующего фрагмента [38].

Величину F_m рассчитывают в молярных долях по концентрациям превращенных ($C_{\text{пр}}$) и непревращенных ($C_{\text{неизм}}$) групп как отношение концентрации превращенных групп в полимере к общему содержанию групп [$F_m = C_{\text{пр}} / (C_{\text{пр}} + C_{\text{непр}})$], где концентрации всех групп выражены в

* Концентрацию ионогенных групп или емкость ионита определяют в миллимолях или миллиэквивалентах на 1 г сухого сорбента, что соответствует молярной шкале в расчете на 1 кг матрицы (ммоль/г, моль/кг или мэкв/г-экв/кг).

моляльной шкале (ммоль/г) сухого образца [38]. Причем сумма $C_{\text{пр}} + C_{\text{непр}}$ не равна $C_{\text{исх}}$ из-за возможной изменения массы и аналитической формы полимерной ячейки.

Рассмотрим основные принципы расчета мольной степени превращения F_m (далее просто F) на примере двухстадийного синтеза анионита путем хлорметилирования с последующим аминированием. (Полужирным шрифтом выделены изменяющиеся фрагменты.)



$$\text{MM}_{\text{Пс}} = 104$$

$$\text{MM}_{\text{ХМС}} = 152,5$$

$$\text{MM}_{\text{Амин}} = 211,5$$

$$\Delta_1 = 0,0485$$

$$\Delta_2 = 0,059$$

В ПАП происходит изменение молекулярной массы (ММ) фрагмента, что приводит к изменению моляльной концентрации всех групп в полимере. В рассматриваемом случае масса реагирующего фрагмента или функциональной группы трансформируется от массы фрагмента полистирола ($\text{MM}_{\text{Пс}}$) через хлорметилированный полистирол ($\text{MM}_{\text{ХМС}}$) до триметиламмониевого фрагмента в форме хлорида ($\text{MM}_{\text{Амин}}$). Величину изменения массы (Δ) при превращении 1 ммоль исходных групп рассчитывают через молекулярные массы исходного ($\text{MM}_{\text{исх}}$) и конечного ($\text{MM}_{\text{кон}}$) звеньев: $\Delta_i = (\text{MM}_{\text{кон}} - \text{MM}_{\text{исх}})/1000$. Величина Δ_i может быть и отрицательна, что характерно для процессов деструкции ионогенных групп с отщеплением части реагирующего фрагмента.

При этом, для расчета величины Δ_i можно использовать массу только изменяющейся части группы без расчета массы всего фрагмента. Масса 1 г полимера, содержащего $C_{\text{исх}}$ (ммоль/г) превращаемых в реакции групп после прохождения ПАП, изменится до $G_{\text{пр}}$ (г) по формуле:

$$G_{\text{пр}} = 1 + C_{\text{исх}} \Delta_i.$$

Максимальное изменение массы для 1 г исходного вещества, содержащего $C_{\text{исх}}$ (ммоль/г) исходных групп: $G_{F=1} = 1 + C_{\text{исх}} \Delta_i$, т. е. каждый ммоль/г превращенных групп дает изменение массы Δ_i . Например, для первой реакции хлорметилирования $\Delta = (\text{MM}_{\text{—CH}_2\text{Cl}} - \text{MM}_{\text{—H}})1000 = 0,0485$. При неполном превращении ($F_i < 1$) масса превращенного полимера $G_{\text{пр}} = C_{\text{исх}} F_i$ и соответственно измененная масса G_F для 1 г при степени превращения F_i составит:

$$G_F = 1 + C_{\text{исх}} \Delta_i F_i. \quad (2.20)$$

Чтобы привести к одной массовой форме G_F , необходимо пересчитать для прореагировавшего сополимера количество основомолей $C_{исх}$, которое изменяется до $C_{кон}$ за счет изменения массы G_F :

$$C_{исх} = \frac{C_{исх}}{G_{F_i}} = \frac{C_{исх}}{1 + C_{исх} F_i \Delta_i} = \frac{1}{1/C_{исх} + F_i \Delta_i}. \quad (2.21)$$

По этой формуле можно определить максимальное количество вводимых групп ($C_{теор}$) при $F_i = 1$:

$$C_{теор} = \frac{C_{исх}}{1 + C_{исх} \Delta_i}. \quad (2.22)$$

Следует отметить, что подавляющее большинство ПАП не затрагивают группы кросс-агента, находящиеся в узлах сшивки и обычно обладающие пониженной реакционной способностью за счет стерических препятствий химической реакции или затруднения диффузии реагента вблизи узла сшивки. Например, фрагменты ДВБ не подвержены ряду реакций, эффективно идущих на стирольных фрагментах, из-за стерических затруднений в свободном *орто*-положении, в то время как *пара*- и *мета*-положения в бензольном ядре ДВБ уже заняты алкильными заместителями.

Рассмотрим пример расчета величины концентрации первичных реакционноспособных групп (бензольных ядер) в сополимере Ст и ДВБ $C_{исх}$. Допустим, что в исходном сополимере Ст массовая доля кросс-агента $G_{сш}$ равна 0,1, что соответствует 10 мас. % ДВБ. Примем, что бензольные ядра кросс-агента не реакционноспособны, тогда масса звеньев Ст в 1 г сополимера составит $(1 - G_{сш})$. В результате содержание реакционноспособных стирольных фрагментов $C_{Ст}$ (ммоль/г) в таком сополимере составит:

$$C_{Ст} = (1 - C_{Ст}) \cdot 1000 / MM_{Ст} = (1 - 0,1) \cdot 1000 / 104 = 8,65 \text{ ммоль/г.}$$

Для многостадийных реакций синтеза при определении максимально возможной емкости ионита ($C_{теор}$) принимают, что на каждой стадии наблюдается полное превращение. Для пересчета концентраций от сополимера Ст в конечную структуру формы хлорида аммония следует учитывать величины изменения массы $\Delta_{общ}$ на 1 основомоль стирольных фрагментов. Величина $\Delta_{общ}$ для принятой шкалы концентраций (ммоль/г) соответствует разнице молекулярных масс конечного и исходного фрагментов:

$$\Delta_{общ} = (MM_{Амин} - MM_{Ст}) / 1000 = 0,1075.$$

Привес 1 г исходного сополимера при полном превращении на обеих стадиях составит $C_{\text{Ст}}\Delta_{\text{общ}}$. Таким образом, изменения массы 1 г сополимера полностью превращенного в высокоосновный анионит, равна $1 + C_{\text{Ст}}\Delta_{\text{общ}}$, а максимально возможная теоретическая емкость составит:

$$C_{\text{теор}} = \frac{C_{\text{Ст}}}{1 + C_{\text{Ст}}\Delta_{\text{общ}}} = \frac{1}{\frac{1}{C_{\text{Ст}}} + \Delta_{\text{общ}}} = \frac{1}{\frac{1}{8,65} + 0,1075} = 4,48 \text{ ммоль/г}.$$

В общем случае при неполном превращении ($F < 1$) сополимер содержит превращенные ($C_{\text{пр}}$) и непревращенные ($C_{\text{непр}}$) звенья Ст. При этом степень превращения можно определить по содержанию тех и других звеньев в конечном полимере:

$$F = C_{\text{пр}} / (C_{\text{пр}} + C_{\text{непр}}).$$

С учетом того, что изменение массы вызывают не все активные группы исходного сополимера ($C_{\text{исх}}$), а только превращенные, их мольная доля равна F . При этом прирост массы 1 г исходного сополимера составит: $1 + C_{\text{исх}}F\Delta$. В соответствии с подобным подходом величины F рассчитывают по концентрации введенных групп ($C_{\text{вв}}$), содержанию групп ($C_{\text{исх}}$) в исходном и конечном сополимерах и величине фактического изменения массы для 1 г исходного сополимера. Величины $C_{\text{кон}}$ и F определяют по общим формулам:

$$C_{\text{кон}} = \frac{C_{\text{исх}}}{1 + C_{\text{исх}}F\Delta} = \frac{1}{\frac{1}{C_{\text{исх}}} + F\Delta}, \quad F = \frac{C_{\text{вв}}}{C_{\text{кон}}} = \frac{1}{C_{\text{исх}} \left(\frac{1}{C_{\text{кон}}} - \Delta \right)}. \quad (2.23)$$

Например, после прохождения реакции хлорметилирования сополимер содержит хлорметилированные ароматические ($-\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl}$) и непревращенные стирольные ($-\text{Ar}-\text{H}$) фрагменты:

$$F = \frac{C_{-\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl}}}{C_{-\text{Ar}-\text{H}} + C_{-\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl}}}.$$

Количество исходных групп ($C_{-\text{Ar}-\text{H}}$) в основомолях равно сумме количеств непрореагировавших групп и хлорметильных групп ($C_{-\text{Ar}-\text{CH}_2\text{Cl}}$). Содержание хлорметильных групп в конечном сополимере $C_{\text{ХМС}}$ можно определить по содержанию хлора (в % или ммоль/г). Например, при содержании хлора 20,87% величина $C_{\text{ХМС}}$ (равная $C_{\text{вв}}$) составит:

$$C_{\text{ХМС}} = 10 C_{\text{Cl}} / \text{MM}_{\text{Cl}} = 10 \cdot 20,87 / 35,5 = 5,88 \text{ ммоль/г}.$$

Количество превращенных групп в эксперименте определяют методами функционального или элементного анализа. Метод элемент-

ного анализа азота (по сжиганию), как правило, обеспечивает меньшую точность при определении активных аминогрупп ($\pm 0,06$ – $0,15$ ммоль/г) по сравнению с данными функционального анализа ($\pm 0,01$ – $0,03$ ммоль/г).

На стадии хлорметилирования ($C_{\text{исх}} = C_{\text{Ст}}$) прирост массы для 1 г сополимера ($C_{\text{Ст}} F_1 \Delta_1$) зависит от содержания превращенных групп, т. е. обычно от количества введенного хлора ($C_{\text{вв}} = C_{\text{Cl}}$) при мольной степени превращения F_1 . От G_F , уравнение (2.20), зависит и количество групп исходных полистирольных (фениленовых) фрагментов в превращенном сополимере $C_{\text{кон}}$, которое можно рассчитывать по формулам:

$$C_{\text{кон}} = \frac{C_{\text{Ст}}}{1 + C_{\text{Ст}} F_1 \Delta_1} = \frac{1}{\frac{1}{C_{\text{Ст}}} + F_1 \Delta_1}, \quad F_1 = \frac{C_{\text{Cl}}}{C_{\text{кон}}},$$

$$F_1 = \frac{1}{C_{\text{Ст}} \left(\frac{1}{C_{\text{Cl}}} - \Delta_1 \right)} = \frac{1}{8,65 \left(\frac{1}{5,88} - 0,0485 \right)} = 0,95. \quad (2.24)$$

Система из первых двух уравнений позволяет определить степень превращения по количеству введенного элемента $F_1 = f(C_{\text{вв}})$ или количество введенного элемента по степени превращения $C_{\text{вв}} = f(F_1)$. На следующей стадии аминирования в качестве исходных групп выступают хлорметильные группы ($C_{\text{исх}} = C_{\text{ХМС}} = 5,88$ ммоль/г). Величина привеса составит $\Delta_2 = (\text{ММ}_{\text{Амин}} - \text{ММ}_{\text{ХМС}})/1000 = 0,059$. В качестве $C_{\text{вв}}$ в эксперименте наиболее часто используют величины емкости или содержание элементного азота ($C_{\text{вв}} = C_{\text{N}} = C_{\text{Амин}}$). Так, для содержания аминогрупп в конечном продукте $C_{\text{Амин}} = 4,20$ ммоль/г расчет степени превращения по приведенным формулам дает:

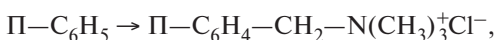
$$C_{\text{кон}} = \frac{C_{\text{ХМС}}}{1 + C_{\text{ХМС}} F_2 \Delta_2} = \frac{1}{\frac{1}{C_{\text{ХМС}}} + F_2 \Delta_2}, \quad F_2 = \frac{C_{\text{Амин}}}{C_{\text{кон}}},$$

$$F_2 = \frac{1}{C_{\text{ХМС}} \left(\frac{1}{C_{\text{Амин}}} - \Delta_2 \right)} = \frac{1}{5,88 \left(\frac{1}{4,20} - 0,059 \right)} = 0,949. \quad (2.25)$$

Аналогичные расчеты можно провести исходя из представленных формул и зная содержание элементного хлора в исходном и конечном полимере, однако точность определения F и $C_{\text{вв}}$ будет несколько ниже. Образцы непосредственно после синтеза могут содержать удерживаемый полимером реагент — триметиламин — или его хлоргидрат, что

приводит к завышению степени превращения. Поэтому необходимо проводить кондиционирование в цикле $\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^-$ -форма.

Подобный подход позволяет рассчитать содержание всех функциональных групп в сополимере на различных стадиях синтеза или в сложной композиции с несколькими конечными группами. Для многостадийных синтезов в качестве показателя оптимальности условий с учетом всех стадий синтеза можно использовать аддитивную степень превращения $F_{\text{адд}}$, рассматривая только исходные и конечные продукты для формально записанной суммарной реакции. Так, в случае двухстадийной реакции (превращение исходного сополимера стирола $C_{\text{Ст}}$ в конечный продукт $C_{\text{Амин}}$) для формальной суммарной реакции дает $F_{\text{адд}} = 0,9$:



$$F_{\text{адд}} = \frac{1}{C_{\text{Ст}}(1/C_{\text{Амин}} - \Delta_{\text{адд}})} = \frac{1}{8,65(1/4,23 - 0,1075)} = 0,9.$$

В ряде работ по расчету кинетики ПАП степень превращения определяют как массовую (ранее – весовую, $F_{\text{вес}}$), находя содержание вводимого в полимер элемента ($C_{\text{эл}}$) и относя эту величину к максимальному или теоретическому содержанию элемента для данного полимера $C_{\text{эл}}^{\text{теор}}$:

$$F_{\text{вес}} = C_{\text{эл}}/C_{\text{эл}}^{\text{теор}},$$

где $C_{\text{эл}}$ и $C_{\text{эл}}^{\text{теор}}$ – содержание элемента (в мас. % или ммоль/г).

Величины $F_{\text{вес}}$ существенно отличаются от истинных мольных степеней превращения F_m на ± 5 –12% и для любых кинетических расчетов мало применимы, причем при больших величинах Δ отклонения $F_{\text{вес}}$ от истинной F_m еще выше. Расчет констант скорости по величинам $F_{\text{вес}}$ явно некорректен для описания кинетики процесса, когда требуется мольная степень превращения.

В табл. 2.5 представлены сравнительные данные расчета F_m и $F_{\text{вес}}$ и величины абсолютных и относительных погрешностей для реакций хлорметилирования и аминирования, возникающих при использовании $F_{\text{вес}}$ вместо F_m .

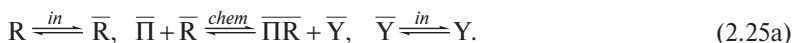
Величины F_m и $F_{\text{вес}}$, рассчитанные для идентичных содержаний элемента в полимере, совпадают лишь в точках $F = 0$ и $F = 1$. В остальной области абсолютные отклонения $F_{\text{вес}}$ от F_m весьма значительны и максимально составляют 0,08–0,12. Относительные погрешности использования величины $F_{\text{вес}}$ составляют 30–40 отн. % в зависимости от величины Δ и особенно велики для начального участка кинетической кривой, который обычно и используется для расчета констант скорости.

Таблица 2.5. Сравнительные данные расчета F_m и $F_{\text{вс}}$ и погрешности определения их расчетных величин в ПАП

Cl, %	Cl, ммоль/г	F_m	$F_{\text{вс}}$	ΔF абс.	ΔF отн., %	N, %	N, ммоль/г	F_m	$F_{\text{вс}}$	ΔF абс.	ΔF отн., %
<i>Хлорметилирование</i>						<i>Аминирование</i>					
0,61	0,172	0,020	0,028	-0,0082	-40,8	0,42	0,30	0,050	0,067	-0,017	-33,6
1,5	0,423	0,050	0,069	-0,0195	-39,1	0,82	0,59	0,100	0,131	-0,031	-31,3
2,95	0,831	0,100	0,136	-0,0363	-36,2	1,21	0,86	0,149	0,193	-0,043	-29,0
4,33	1,220	0,150	0,200	-0,0503	-33,6	1,59	1,14	0,200	0,253	-0,054	-26,9
6,95	1,958	0,250	0,321	-0,0712	-28,5	1,96	1,40	0,250	0,312	-0,062	-24,7
8,18	2,304	0,300	0,378	-0,0783	-26,1	2,31	1,65	0,300	0,368	-0,068	-22,7
10,5	2,958	0,399	0,485	-0,0862	-21,6	2,90	2,07	0,387	0,462	-0,075	-19,3
12,5	3,521	0,491	0,578	-0,0870	-17,7	3,50	2,50	0,481	0,558	-0,077	-15,9
14,5	4,085	0,589	0,670	-0,0815	-13,8	4,20	3,00	0,598	0,669	-0,071	-11,9
16,5	4,648	0,693	0,763	-0,0691	-10,0	4,80	3,43	0,705	0,765	-0,060	-8,5
18,5	5,211	0,806	0,855	-0,0491	-6,1	5,30	3,79	0,800	0,844	-0,045	-5,6
21,6	6,093	0,999	1,000	-0,0002	0,0	6,27	4,48	0,999	0,999	0,000	0,0

Равновесие в ПАП. Теоретическое описание и моделирование равновесия ПАП необходимо в первую очередь для достижения большей степени превращения и оптимизации условий синтеза: избытка и концентрации жидкого реагента, а также температуры и времени синтеза.

В общем виде обратимые ПАП можно схематически представить в виде гетерогенной реакции, включающей по крайней мере три стадии (символы с надстрочной чертой относятся к твердой фазе полимерного геля, без черты – к жидкой фазе реагента)*:



Реакции ПАП в системе «твердый полимер – реагент в парогазовой фазе» весьма редки при синтезе ионитов, причем эффективность диффузии и скорости реакции в парогазовой фазе значительно выше.

Рассмотрим систему «твердый полимер – жидкие реагенты или их концентрированные растворы», доминирующую в синтезе ионитов методом ПАП. В подобной системе на первой стадии жидкий реагент переходит в полимерную фазу \bar{R} , и эта стадия может лимитироваться

* Для удобства стадии обозначают соответствующими индексами: внутридиффузионная – *in*, внешнедиффузионная – *ex*, химическая – *chem*.

диффузией реагента в жидкой и твердой фазах. На второй стадии происходит собственно химическая реакция в полимерной фазе активных полимерных групп \overline{P} с реагентом \overline{R} , при этом образуются превращенные (прореагировавшие) группы полимера \overline{PR} и неполимерный продукт \overline{Y} . И на третьей стадии продукт реакции \overline{Y} диффундирует из твердой фазы в фазу раствора. Аддитивные показатели равновесия могут, в принципе, определяться любой из трех стадий.

Равновесие по реагенту и растворимому продукту реакции обуславливает концентрации этих реагентов в полимерной фазе с помощью коэффициентов распределения, обычно подчиняющихся закону Генри:

$$[\overline{R}] = P_R[R] \quad \text{и} \quad [\overline{Y}] = P_Y[Y].$$

Обычно ПАП проводят с предварительным набуханием полимера в реагенте, причем чем больше набухание, тем выше величины коэффициентов распределения реагента R . С учетом этих выкладок можно записать общее выражение для аддитивной константы равновесия:

$$K_p^{T^*} = \frac{[\overline{PR}_t][\overline{Y}_t]}{[\overline{P}_0 - \overline{PR}_t][\overline{R}_t]} = \frac{F_\infty^T[\overline{Y}_t]}{(1 - F_\infty^T)[\overline{R}_t]} = \frac{F_\infty^T[\overline{Y}_t]P_Y}{(1 - F_\infty^T)[\overline{R}_t]P_R}, \quad (2.26)$$

где $[\overline{PR}]$ – концентрация прореагировавших групп в конечном сополимере за время t , $[\overline{P}_0]$ – исходная концентрация реакционноспособных групп в сополимере, $[\overline{R}_t]$ – текущая концентрация реагента в конечном сополимере, $[\overline{Y}_t]$ – текущая концентрация растворимого продукта реакции в конечном сополимере.

Последний терм мало меняется с температурой, особенно в логарифмической шкале, поэтому для интерполяции и экстраполяции можно использовать кажущуюся константу равновесия $K_p^{T^*}$.

$$\ln K_p^{T^*} = \ln \frac{F_\infty^T}{1 - F_\infty^T} + \ln \frac{[Y]P_Y}{[R]P_R} = \ln K_p^T + \text{const.} \quad (2.27)$$

Зависимость константы K_p^T от температуры можно получить с помощью классических подходов при использовании закона Вант–Гоффа [81]. Прочное удерживание продукта реакции в геле и, следовательно, большие значения $[\overline{Y}]$ снижают величины достигаемой степени превращения F_∞^T , и, наоборот, увеличение концентрации исходного реагента $[\overline{R}]$ повышает значения F_∞^T .

Обычно в типичных условиях проведения ПАП при избытке жидкого реагента ($[R] \gg [Y]$) соотношение коэффициентов распределения

(P_Y/P_R) мало меняется с температурой. При этом содержание реагента в полимерной фазе $[\bar{R}]$ существенно превышает содержание жидкого продукта реакции $([R]P_R \gg [Y]P_Y)$, что может создавать условия необратимости ПАП.

Обычно для достижения более высокой степени превращения реакции синтез ионитов проводят в большом стехиометрическом избытке реагента. Так, в условиях ПАП величина объемного набухания в реагенте составляет 50–200 об. %, что заведомо создает большие концентрации реагента в расчете на 1 г сухой матрицы. Причем, для типовых ПАП реагент \bar{R} содержится не только в набухшем сополимере, но и в порах матрицы вблизи реагирующей группы; при этом доля пор составляет $V_{\text{пор}} = 0,2 \div 0,9$ от геометрического объема гранулы*. В этой ситуации реагент, содержащийся в начальный период в грануле матрицы \bar{R} , состоит из свободного реагента в пространстве пор и реагента набухания в полимерной фазе. Суммарное количество реагента в грануле может быть равно или даже многократно превышать стехиометрическое количество реагента, необходимое для полного превращения активных групп в этой грануле $([\bar{P}_0 - \Pi_t] \ll [\bar{R}_t])$.

Естественно, что значения $[\bar{R}_t]$, обычно снижающиеся при стехиометрическом соотношении $[\bar{P}_0] \approx [\bar{R}_t]$ за счет расхода в ПАП, во времени мало меняются (менее 2–5%) и значения $[\bar{R}_t]$ с учетом погрешности эксперимента можно полагать постоянным, как и терм соотношения концентраций продуктов реакции и реагента $[Y]P_Y/[R]P_R$. В варианте большой концентрации реагента в полимерной фазе общее уравнение реакции и выражения для констант равновесия при температуре T значительно упрощаются:

$$R \xrightleftharpoons{\text{in}} \bar{R}, \quad \bar{P} + \bar{R} \xrightleftharpoons{\text{chem}} \overline{PR}, \quad K_p^T = \frac{[\overline{PR}_t]}{[\bar{P}_0 - \Pi_t][\bar{R}_t]} = \frac{F_\infty^T}{(1 - F_\infty^T)[\bar{R}_t]},$$

$$K_{p,R}^T = \frac{[\overline{PR}_t]}{[\bar{P}_0 - \Pi_t]} = \frac{F_\infty^T}{(1 - F_\infty^T)}, \quad K_p^T = K_{p,R}^T[\bar{R}_t],$$

где F_∞^T — молярная степень превращения при температуре T для бесконечного времени, хотя в ряде случаев можно использовать и наибольшее экспериментальное время.

* Следует отметить, что для эффективного прохождения ПАП на гелевых сополимерах необходимо набухание сополимера в реагенте. В некоторых случаях для набухания сополимера в реакционную смесь приходится добавлять дополнительный растворитель, например токсичный дихлорэтан при сульфировании серной кислотой сополимера Ст и ДВБ.

Концентрация реагента в твердой фазе может быть описана по закону Генри с использованием массового коэффициента распределения реагента P_R между жидкой (R) и твердой (\bar{R}_l) фазами. При малых концентрациях реагента (раствор реагента) может иметь место и концентрирование реагента в твердой фазе ($P_R > 1$). В большинстве случаев проведения ПАП исходный сополимер хорошо набухает в реагенте с большим массовым коэффициентом распределения P_R , обычно возрастающим с ростом температуры.

Зависимость констант равновесия ПАП от температуры в интервале $+120 \dots -20^\circ\text{C}$ может быть описана в координатах $\ln K_p = f(1/T)$ по Вант–Гоффу с высокими коэффициентами корреляции ($r_{\text{cor}} \geq 0,97-0,99$). В свою очередь, величина степени превращения F_{max}^T , максимально достижимая при температуре реакции T , может быть спрогнозирована по величинам констант равновесия K_p^T и $K_{p,R}^T$ с вполне достаточной для практических целей точностью:

$$\begin{aligned} \ln K_p^T &= \ln K_p^\# - \Delta H_p/(RT), \quad F_{\text{max}}^T = K_p^T/(1 + K_p^T), \\ \ln K_{p,R}^T &= \ln K_{p,R}^\# - \Delta H_{p,R}/(RT), \quad F_{\text{max}}^T = K_{p,R}^T/(1 + K_{p,R}^T), \end{aligned} \quad (2.28)$$

где $K_p^\#$ — предэкспонента в уравнении изобары Вант–Гоффа.

На рис. 2.3 представлены три возможных варианта зависимости константы равновесия (кривые 1–3) от обратной температуры. В большинстве случаев зависимость ΔH_p от $1/T$ в малых температурных интервалах линейна и величины F_{max}^T и K_p^T возрастают с температурой (ветвь 3). Реальные кривые такой зависимости могут состоять из отрезков прямых 1 и 3, а также 2 и 3.

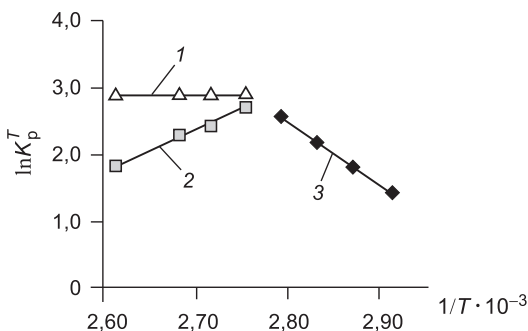


Рис. 2.3. Возможные варианты зависимости константы равновесия ($\ln K_p^T$) от обратной температуры $1/T$

Кроме основной целевой реакции могут иметь место различные побочные реакции, например реакции деградации превращенных групп, которые приводят к необратимому снижению величины F_{\max}^T со временем и температурой.

Скорость подобных побочных реакций обычно возрастает с повышением температуры, причем если скорость побочных реакций выше, чем скорость основной реакции, то может наблюдаться снижение F_{\max}^T и K_p^T с температурой (прямая 2) или приблизительное их равенство (независимость от температуры – прямая 1). Положение максимума величины $\ln K_p^T$ по оси температур для кривой, имеющей ветви 2 и 3 или 1 и 3, можно определять, исходя из экспериментальных зависимостей. Это позволяет найти значение оптимальной температуры при проведении ПАП.

Получение экспериментальных значений F_{\max}^T при $t \rightarrow \infty$ осложняется малой скоростью прямой реакции в области $F \rightarrow 1$ и возможностью установления ложного равновесия. Поэтому более приемлем расчет ΔH_p по значениям F_{\max}^T , полученным при достаточно большом времени контакта (8–16 ч). При таком подходе точность прогноза F_{\max}^T остается вполне достаточной для практических целей ($\pm 0,02$ – $0,04$) [20, 78, 81].

В табл. 2.6 представлены величины логарифма предэкспонента $\ln Z_p$ и энтальпий ΔH_p для 15 серий ПАП [20]. Как видно из таблицы, вели-

Таблица 2.6. Параметры равновесия для ряда ПАП

Номер серии	Полимерный и мономерный реагенты	$\ln Z_p$	ΔH_p , кДж/моль
1	$\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{H} + \text{CH}_3-\text{CHO}$	10,7	28,6
2	$\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7-\text{CHO}$	9,5	25,9
3	$\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$	13,5	41,2
4	$\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{H} + \text{ЭХГ}$	25,5	79,6
5	$\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{H})-\text{OH} + \text{ЭХГ}$	12,7	40,1
6	$\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{OH} + \text{ЭХГ}$	34,0	98,2
7	$\text{П}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	10,6	21,3
8	$\text{П}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	12,5	37,9
9	$\text{П}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	8,5	23,5
10	$\text{П}-\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_2$	27,6	84,8
11	$\text{П}-\text{NH}_3^+ + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_2$	20,7	60,5
12	$\text{П}-\text{CHO} + \text{H}_3\text{PO}_2$	43,4	138,3
13	$\text{П}-\text{P}(\text{S})(\text{OH})_2 + \text{NaOH}$	38,2	106,4
14	$\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{H} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	3,5	10,9
15	$\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{H} + 4\text{ВП}$	46,96	133,5

чины ΔH_p изменяются в широких пределах 10–150 кДж/моль, причем наибольшие величины характерны для реакций с введением полярных групп и изменением набухания полимерной фазы. Для серии ПАП показано существование четкой линейной зависимости энтальпийной составляющей ΔH_p и логарифма предэкспонент $\ln Z_p = \ln K_p^\#$ [20, 78]:

$$\Delta H_p = -2,369 + 3,075 \ln Z_p \quad (r_{\text{cor}} = 0,993).$$

Это свидетельствует о своеобразном компенсационном эффекте энтальпийной и энтропийной составляющих по принципу «чем больше энергия активных центров, тем меньше их количество».

Даже такой формальный подход и прогноз зависимости степени превращения и концентрации вводимых групп от температуры в конечном продукте весьма важен для выбора оптимальной температуры синтеза ионитов, в особенности если превращенная группа подвергается побочной реакции или деструкции. Подобный подход позволяет решить прямую и обратную задачи описания максимально достижимых степеней превращения для ПАП. На рис. 2.4 представлен график адекватности экспериментальных и расчетных максимально достижимых степеней превращения F_{max}^T .

Расчетные и экспериментально полученные величины констант равновесия (см. рис. 2.4) и максимальных степеней превращения, до-

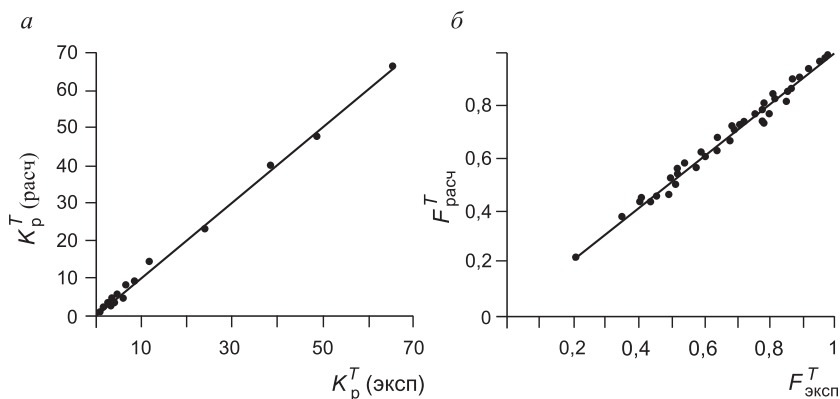


Рис. 2.4. Графики адекватности констант равновесия (а) и величин максимальных степеней превращения (б)

стигнутых при определенной температуре связаны линейными уравнениями:

$$K_p^T = 0,011 + 1,0004 K_{p, \text{эксп}}^T \quad (r_{\text{сог}} = 0,999);$$

$$F_{\text{раст}}^T = 0,183 + 0,973 F_{\text{эксп}}^T \quad (r_{\text{сог}} = 0,993).$$

Как видно, отклонения расчетных величин $F_{\text{расч}}^T$ от экспериментально найденных не превышают $\pm 0,03$, что вполне сопоставимо с экспериментальной погрешностью определения степени превращения. Рассмотренный подход, несмотря на кажущуюся формальность, может быть применен для прогноза зависимости максимальной степени превращения от температуры проведения обратимых и необратимых ПАП.

Кинетика ПАП. Полимераналогичные превращения относят к гетерогенным химическим реакциям, когда химическая реакция проходит в твердой фазе на активных группах полимера, а реагент первоначально находится в жидкой (редко в газовой) фазе. При этом закономерности гомогенной кинетики химической реакции существенно осложняются диффузионным транспортом жидкого реагента в твердой фазе и возможной неоднородностью реагирующих групп в трехмерной полимерной структуре.

Основные задачи кинетики ПАП — моделирование и математическое описание зависимостей степени превращения, концентраций реагента и реагирующих полимерных групп от времени, а также описание скоростей реакций и их изменений от условий проведения ПАП. Многочисленные детерминированные кинетические модели ПАП, пригодные для описания зависимостей «превращение—время» $F = f(t)$, можно условно разделить на два основных типа.

Модели первого типа построены в соответствии с принципом Флори — гомогенность фазы реагирующего полимера. Этот принцип постулирует равную реакционную способность для однотипных активных групп в полимерной цепи. В моделях такого типа химическая реакция может сочетаться с внутренней диффузией реагента, при этом сопоставляются расход реагента и его транспорт в микрообласти прохождения химической реакции. Скорость ПАП может определяться не только скоростью и энергетикой собственно акта химического взаимодействия, но и (в связи с полимерной спецификой) скоростью и энергетикой процессов необходимой конформационной перестройки в твердой фазе реагирующего полимерного центра или изменением конформации реагента в реакционноспособную форму для сложных органических молекул [16, 17, 82–85, 20].

Модели второго типа предполагают возможность изменения реакционной способности для однотипных групп в полимерной цепи по мере появления прореагировавших групп. Подобные изменения могут быть обусловлены как стерическими факторами (заполнение пространства вблизи реагирующей группы), так и различными электрическими эффектами прореагировавших групп. Такие, казалось бы максимально формализованные, модели более соответствуют условиям реакции в реальной неравномерной полимерной сетке с короткими отрезками цепей основного мономера между частыми узлами сшивки — кластерами. Основными детерминирующими параметрами являются константы скорости химических реакций для реагирующих групп трех типов (k_0 , k_1 , k_2) в соответствии со схемой триад [17, 18, 20].

Модели первого типа для однородной полимерной фазы позволяют широко использовать закономерности традиционной кинетики жидкостных систем [17, 82], а также разработанный и проверенный на задачах ионного обмена математический аппарат моделирования диффузионных процессов для описания транспорта реагента в твердой фазе [6, 10, 84].

В общем виде ПАП для синтеза ионитов относят к диффузионно-контролируемым химическим реакциям, при этом расход реагента, его концентрация и транспорт определяются скоростями расхода в химической реакции и эффективностью диффузии в плотной фазе.

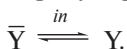
На первой стадии жидкий ПАП в соответствии с уравнениями (2.25а) реагент R переходит в полимерную фазу \bar{R} и по механизмам внешней диффузии в пленке жидкости вокруг гранулы и внутренней диффузии в полимерном геле подходит к месту прохождения химической реакции.

При исследовании кинетики ионного обмена для подобной стадии рассматривают диффузионное лимитирование двух типов: внешнюю, или пленочную, диффузию реагента к поверхности гранулы в жидкой фазе (обычно быструю) и внутреннюю диффузию реагента в твердой фазе (гораздо более медленную) с меньшими — на 1,5–2 порядка — коэффициентами диффузии. Внешнедиффузионное лимитирование характерно лишь для малых концентраций реагента ($<0,005$ моль/л). Особенности проведения ПАП для синтеза ионитов (большой стехиометрический избыток, высокие концентрации реагента в жидкой фазе, предварительное набухание в реагенте) с высокими значениями \bar{R} практически исключают заметное влияние стадии внешней диффузии и уж тем более нереален вариант внешнедиффузионного лимитирования. Действительно, сопротивление диффузии в твердой фазе на 1–2 поряд-

ка выше, чем в жидкой, поэтому внутридиффузионный транспорт является лимитирующим и определяет величины концентрации реагента \bar{R} в твердой фазе.

Вторая стадия — собственно химическая реакция — проходит между реагентами $\bar{P} + \bar{R}$, уже находящимися в полимерной фазе и определяется именно их концентрациями во времени. Константа скорости реакции определяет расход и изменение концентраций реагентов в твердой фазе, причем по мере расхода реагента его концентрация $[\bar{R}_t]$ поддерживается за счет внутридиффузионного транспорта.

В общем виде, если реакция обратима, то необходимо учитывать и влияние конечных растворимых продуктов реакции \bar{Y} . На третьей стадии продукт реакции диффундирует из твердой фазы в фазу раствора:



Первая и третья стадии характеризуют взаимную диффузию реагента R к центру гранулы и диффузию жидкого продукта Y в противоположном направлении.

В зависимости от того, какая стадия — диффузионная или химическая — проходит более эффективно, можно отметить модели с чисто химическим или чисто диффузионным лимитированием [10, 20]. Кроме чистых видов лимитирования известны и модели смешанного лимитирования с сопоставимыми вкладами обеих стадий (химической реакции и внутренней диффузии).

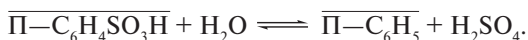
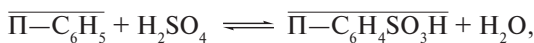
Специфика ПАП заключается в том, что для введения максимального количества функциональных групп обычно применяют относительно высокие температуры синтеза, а также большие избытки жидкого реагента, причем используют его концентрированные растворы или вообще чистый реагент. В подобных условиях больших концентраций жидкого реагента внешнелимитирование не может быть актуальным в отличие от кинетики ионного обмена. В результате основными детерминирующими параметрами смешанного лимитирования являются константа скорости химической реакции ($k_{\text{хим}}$) и коэффициент внутренней диффузии реагента в фазе полимера (\bar{D}). Для скриннинга моделей применяют критерии смешанного лимитирования, обычно представляющие соотношения скоростей обеих стадий [10].

Для диффузионных моделей важна и форма реагирующих частиц (сфера, цилиндр, пластина, волокно, частицы неправильной формы), причем для первых четырех существуют детерминированные модели диффузии. Наибольший интерес представляют гранульные иониты сферической формы, которые по объему производства абсолютно до-

минируют среди ионообменных материалов. Правильная сферическая форма частиц позволяет успешно использовать хорошо разработанный математический аппарат диффузии. Этот же аппарат формально со значительными ограничениями применяют и для частиц неправильной формы.

Для большинства ПАП формально характерен первый порядок реакции по жидкому реагенту (одна молекула реагента на одно звено полимера), причем при большом избытке жидкого реагента и практической неизменности его концентрации в твердой фазе возможен и псевдонулевой порядок по жидкому реагенту.

В основном, в условиях проведения ПАП большинство реакций могут считаться необратимыми, поскольку скорости обратных реакций несравненно меньше скорости прямых целевых реакций. Подбор реакций и реагентов для проведения ПАП, высокая концентрация и большой мольный избыток реагента создают условия кинетической необратимости таких реакций и исключают влияние жидкого продукта реакции. Однако иногда продукт реакции может ингибировать прямую реакцию. В качестве примера можно привести реакции сульфирования и десульфирования:



Прямую реакцию сульфирования сополимера стирола и ДВБ проводят в концентрированной серной кислоте при температурах до 100 °С, выделяющаяся при реакции вода быстро вытесняется в более полярную фазу серной кислоты, хотя, в принципе, она может разбавлять реагент в твердой фазе и снижать эффективность и скорость сульфирования. Обратная реакция становится заметной только при температуре более 120 °С во время длительного многочасового контакта с перегретой водой, например при глубокой очистке воды в байпасных линиях АЭС [85].

Скорость ПАП в общем виде при постулировании равной реакционной способности активных групп определяется концентрацией реагирующих групп в фазе полимера $[\overline{\text{P}}_r]$ и концентрацией реагента в полимерном геле вблизи реагирующей группы $[\overline{\text{R}}_r]$:

$$v_{\text{ПАП}} = k_{\text{ПАП}}[\overline{\text{P}}_r][\overline{\text{R}}_r], \quad (2.29)$$

где $[\overline{\text{P}}_r] = [\overline{\text{P}}_0](1 - F_r)$, а F_r – мольная степень превращения.

Реакционная способность активных групп на полимере определяется их химическим строением, электронным влиянием заместителей и энергией, необходимой для получения нужной пространственной

конформации полимерной цепи или реагирующей группы. Количество исходных и прореагировавших групп в виде моляльных концентраций (моль/кг, ммоль/г) определяется методами функционального и элементного анализа. Обычно синтез ионитов методом ПАП в подавляющем большинстве случаев проводят в системе «трехмерный полимер — жидкий реагент». При этом навеску g в (г) сополимера с концентрацией активных групп $[\Pi_0]$ (в ммоль/г) приводят в контакт с V (в мл) раствора реагента с концентрацией $[R_0]$ (в моль/л). Следует отметить, что для достижения высоких степеней превращения реагент R , как правило, берут в определенном мольном избытке (η), формальная величина которого может быть рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{[R_0]V_0}{g[\Pi_0]}. \quad (2.29)$$

Основной проблемой для описания кинетики ПАП является величина эффективной концентрации жидкого реагента в зоне реакции $[\bar{R}_t]$ и избыток жидкого реагента $[\bar{R}_t]$ в фазе полимерного геля в момент времени t . Избыток может изменяться во времени, и он равен отношению величины $[\bar{R}_t]$ к концентрации непрореагировавших активных групп полимера $[\bar{\Pi}_0 - \bar{\Pi}_t]$. В некоторых случаях общее количество реагента, содержащееся в начальный период в грануле, может многократно превышать количество, необходимое для полного превращения активных групп, содержащихся в этой грануле $[\bar{\Pi}_0 - \bar{\Pi}_t] \ll [\bar{R}_t]$. При этом значение $[\bar{R}_t]$ за счет расхода в реакции мало меняется и его также можно принять постоянным. При большом избытке реагента в полимерной фазе его концентрация $[\bar{R}_t]$ также может быть принята постоянной (псевдонулевой порядок по реагенту) и ее просто вводят в константу реакции:

$$k_{\text{ПАП}}^* = k_{\text{ПАП}}[\bar{R}_t], \quad v_{\text{ПАП}} = k_{\text{ПАП}}^*[\bar{\Pi}_t]. \quad (2.30)$$

Величина $[\bar{R}_t]$ в фазе реагирующего геля может существенно отличаться от концентрации в жидкой фазе $[R_t]$. Для чистого жидкого реагента или его раствора концентрация в твердой фазе $[\bar{R}_t]$ определяется величиной набухания или через коэффициент распределения P_R по уравнению $[\bar{R}_t] = [R]P_R$, причем величина P_R может быть как больше 1, в случае селективного набухания в реагенте, так и меньше единицы при значительных концентрациях жидкого реагента. В последнем случае жидкий реагент находится в твердой фазе в недостатке и определяет скорость ПАП. Снижение концентрации жидкого реагента за счет расхода в реакции может компенсироваться его диффузией к месту реакции из жидкой фазы в твердую (наиболее сложный случай).

Обычно при проведении ПАП сополимер сначала набухает в реакционной суспензии при низкой температуре для исключения разрывов и перенапряжений сетки сополимера и лишь затем температура реакционной смеси поднимается для ускорения ПАП. Таким образом, тепловой импульс поступает к внешним слоям гранулы и затем распространяется по концентрическим слоям к центру гранулы. Для подавляющего большинства ПАП при синтезе ионитов характерны относительно высокие концентрации реагента и значительный 1,5–6-кратный мольный избыток реагента. Высокая концентрация реагента в грануле практически исключает внешнEDIффузионное лимитирование и наиболее вероятно обуславливает внутрEDIффузионное лимитирование, если исходный сополимер плохо набухает в реагенте, например, как сополимер Ст и ДВБ в серной кислоте, для предварительного набухания добавляют дихлорэтан, который затем по мере сульфирования вытесняется из фазы сульфированного полистирола.

Таким образом, баланс реагента и его концентрация в микрообласти ПАП при постулировании равной реакционной способности идентичных активных групп определяются начальной концентрацией реагента, его расходом в химической реакции и эффективностью внутрEDIффузионного транспорта реагента из объема раствора в область реакции.

Соотношение потоков «диффузионный транспорт – химическая реакция» лимитирует фактическое изменение концентраций реагента в твердой фазе вблизи реагирующего центра и скорость ПАП. Обычно рассматривают поток реагента, расходуемого в химической реакции с константой скорости $k_{\text{хим}}$, и его возможный диффузионный транспорт в полимерной фазе с коэффициентом внутренней диффузии \bar{D} .

Скорость химической реакции в самом простом случае описывается уравнением (2.31) для реакции псевдопервого порядка по реакционно-способным группам полимера. При этом общее уравнение линеаризуется в координатах логарифмической скорости:

$$\ln(1 - F_t) = -k_{\text{хим}}t, \quad F_t = 1 - \exp(-k_{\text{хим}}t). \quad (2.31)$$

ВнутрEDIффузионное лимитирование предполагает концентрическую диффузию реагента из внешнего раствора к центру гранулы радиуса r с коэффициентом внутренней диффузии \bar{D} , определяемым природой реагента и проницаемостью (набуханием и пористостью) реагирующей полимерной матрицы.

Математический аппарат внутренней диффузии, который широко используется и проверен для описания кинетики ионного обмена

[10, 85, 86], можно применить при внутридиффузионном лимитировании ПАП. В общем виде для описания процесса внутренней диффузии в отсутствие реагента в грануле в начальный период времени используют полный диффузионный ряд по Бойду (2.32) или простое аппроксимационное уравнение (2.33) по Знаменскому, легко решаемое относительно t :

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-\frac{\bar{D} \pi^2 n^2 t}{r^2} \right], \quad (2.32)$$

$$t = -\lg(1 - F_t) \frac{2r^2 F_t}{\pi^2 \bar{D}}. \quad (2.33)$$

На рис. 2.5 представлены зависимости скорости внутридиффузионного транспорта реагента в грануле и расхода реагента в химической реакции от степени превращения F в координатах dF/dt . Так при радиальном движении фронта реакции в грануле целесообразно откладывать по оси абсцисс величину F вместо безразмерного времени, трудно совмещаемого в химических и внутридиффузионных процессах. Эти анаморфозы наиболее информативны для диффузионно-контролируемых реакций.

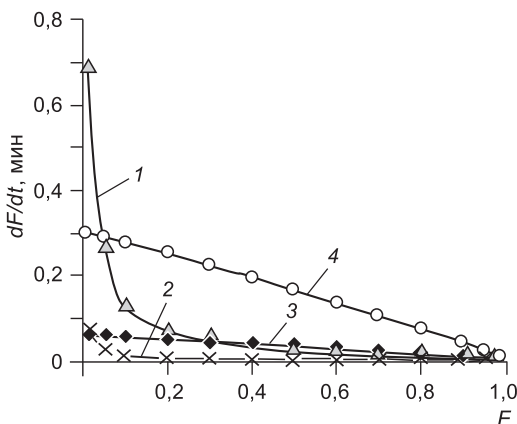


Рис. 2.5. Зависимости скоростей внутридиффузионного транспорта (1 и 2) и расхода реагента в химической реакции (3 и 4) от степени превращения: Коэффициенты диффузии D_{in} равны: $1 = 10^{-7}$ (1) и $1 \cdot 10^{-8}$ (2) $\text{см}^2/\text{с}$; Константы $k_{\text{хим}}$ равны: 0,001 (3) и 0,005 с^{-1} (4)

Следует отметить, что величина F при концентрическом движении реагирующего слоя тесно связана с радиусом концентрической поверхности, на которой во время t проходит и химическая реакция, и диффузия.

Зависимости $dF/dt = f(F)$ на рис. 2.5 рассчитаны при малой концентрации реагента для самых жестких начальных условий реакции, когда первоначально реагент в грануле отсутствует и расход в химической реакции создает максимально возможный дефицит реагента вблизи реагирующей группы (кривая 1). В этих условиях в начальный период при малых значениях F реагирует концентрический внешний слой с большим r , при этом сопротивление внутренней диффузии мало. По мере распространения реакции к центру гранулы радиус и поверхность реагирующей сферы уменьшаются, так же как и величина потока реагента за счет внутридиффузионного транспорта. В принятых анаморфозах основные уравнения внутренней диффузии и химической реакции описываются в безразмерных координатах мольной степени превращения F , не зависящей от абсолютной величины концентрации активных групп.

Скорость расхода реагента в химической реакции псевдопервого порядка по активным группам полимера (кривые 3 и 4 рис. 2.5) дает прямолинейные зависимости $dF/dt = f(F)$. Причем, выбраны варианты наиболее быстрых реакций ПАП, показывающие высокие константы скорости $k_{\text{хим}} = 0,001 - 0,003 \text{ с}^{-1}$ с наибольшими экспериментально наблюдаемыми расходами реагента, когда внутридиффузионный транспорт реагента должен компенсировать наибольшую скорость расхода реагента в химической реакции.

Оценка скорости внутридиффузионного транспорта проведена для значений коэффициентов внутренней диффузии \bar{D} , которые имеют реагенты со средней молекулярной массой (< 400), в ряду с возрастающей величиной \bar{D} от 10^{-8} до $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ (кривые 1 и 2). Все кривые внутридиффузионного транспорта имеют вид гипербола, асимптотически приближающихся к осям Y и X и пересекающих кривые расхода реагента в химической реакции.

Точки пересечения гипербола, определяющих скорости внутридиффузионного транспорта (кривые 1 и 2), рис. 2.5 и прямых линий, описывающих скорости расхода в химической реакции (кривые 3 и 4), соответствуют равенству потоков «расход–транспорт». На рис. 2.5 слева от точки пересечения возможная скорость транспорта реагента превышает его расход в реакции, при этом общая скорость процесса лимитируется химической реакцией. При увеличении $k_{\text{хим}}$ (от 3 к 4) и

снижении \bar{D} (от 1 к 2) точка перемещения смещается в сторону меньших значений F и лимитирование смещается к внутридиффузионному. Так, для пары кривых 3 и 1 при $k_{\text{хим}} = 0,001 \text{ с}^{-1}$ и $\bar{D} = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ скорость транспорта много больше скорости расхода в реакции. При увеличении $k_{\text{хим}}$ до $0,005 \text{ с}^{-1}$ и уменьшении \bar{D} на порядок – до $10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ – скорость транспорта становится меньше скорости расхода в реакции (кривые 4 и 2). Значительная доля гетерогенных процессов в твердой фазе сорбента определяется на различных участках как химической реакцией, так и внутренней диффузией реагента или их суперпозицией. Смешанное диффузионно-химическое лимитирование в ПАП предполагает сопоставимые вклады внутренней диффузии и химической реакции.

Для смешанного лимитирования необходимо также учитывать обратимость или необратимость химической реакции. Более простое описание получено для необратимой химической реакции псевдопервого порядка с внутренней диффузией реагента через концентрические слои прореагировавшего полимера [10, 20]. Основное уравнение (2.34) определяется двумя детерминирующими параметрами: \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии и $k_{\text{хим}}$ – константа скорости необратимой химической реакции; различный вклад диффузионной и химической составляющих характеризуется критерием χ :

$$F = 1 + 3 \left[\frac{1}{\sqrt{\chi} \operatorname{tg} \sqrt{\chi}} - \frac{1}{\chi} \right] \exp(-k_{\text{хим}} t) - \sum \frac{6\chi}{\pi^2 n^2 [\chi - \pi^2 n^2]} \exp \left[-\frac{\bar{D} \pi^2 n^2 t}{r^2} \right]. \quad (2.34)$$

Первый терм кинетического уравнения описывает вклад необратимой химической реакции с константой скорости $k_{\text{хим}}$, второй – вклад внутренней диффузии со скоростью \bar{D}/r^2 для коэффициента диффузии \bar{D} на гранулах с радиусом r . Критерий χ характеризует соотношение скоростей химической реакции и внутренней диффузии:

$$\chi = k_{\text{хим}} r^2 / \bar{D}.$$

Анализ кинетических кривых может быть проведен в анаморфозах логарифмической скорости $\ln(1 - F) = f(t)$. Вариант чисто химического лимитирования ($k_{\text{хим}} \ll \bar{D}/r^2$) наблюдается при величине критерия $\chi \rightarrow 0$, при этом второй терм становится незначимым и сложное кинетическое уравнение переходит в простое уравнение химической реакции: $\ln(1 - F) = -k_{\text{хим}} t$.

Для противоположной ситуации, при $\chi \rightarrow \infty$ наблюдается чисто внутридиффузионное лимитирование ($k_{\text{хим}} \gg \bar{D}/r^2$), при этом пер-

вый терм становится незначимым и основное кинетическое уравнение переходит в обычное внутридиффузионное уравнение (2.32). Ряд в правой части основного уравнения модели при больших величинах времени быстро сходится, а при $F > 0,5$ полностью описывается уже первым членом ряда [86], давая линейную зависимость в координатах $\ln(1 - F) = f(t)$:

$$\ln(1 - F) = A + Bt = \ln \frac{6}{\pi^2} - \frac{\pi^2 \bar{D} t}{r^2}. \quad (2.35)$$

Отрезок A , отсекаемый на оси ординат графика, построенного в координатах уравнения (2.35), равен $-0,498$, а тангенс угла наклона позволяет легко найти величину коэффициента внутренней диффузии \bar{D} .

В этих же координатах логарифмической скорости $\ln(1 - F) = f(t)$ обычно проводят анализ кинетических кривых (рис. 2.6). При лимитировании скорости ПАП химической реакцией (кривая 1) для анаморфоз логарифмической скорости характерна прямолинейная зависимость, исходящая из нуля и описывающая процесс, как правило, до высоких степеней превращения — $F > 0,8$. В этом случае размер реагирующих гранул не влияет на скорость процесса и даже при их измельчении зависимость остается неизменной в соответствии с уравнением (2.31).

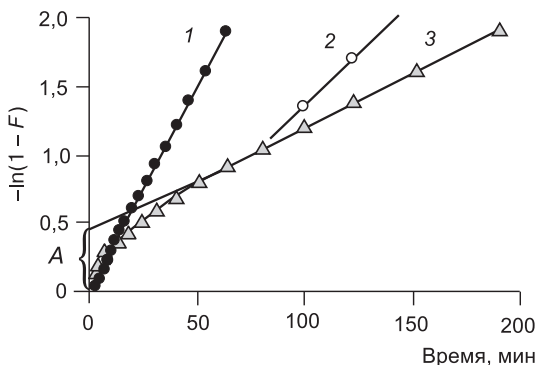


Рис. 2.6. Типовые кинетические кривые ПАП для лимитирования различного вида

Чисто химическая реакция с $k_{\text{хим}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ (1), диффузия после прерывания контакта фаз (2), чисто внутренняя диффузия с $D_{\text{ин}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}^{-1}$ (3)

Для чисто внутридиффузионного лимитирования (кривая 3) в отсутствие жидкого реагента в грануле в начальный период имеет место более сложная зависимость, состоящая из двух участков. Конечный участок (для $F > 0,6$) линейен и при экстраполяции на ось ординат отсекает отрезок, приблизительно равный $-0,498$, в соответствии с уравнением (2.35).

Большую информацию о типе лимитирования дает метод прерывания (кривая 2), при этом понижают температуру реакционной смеси или разделяют фазу сополимера и реагента на 2–4 ч, после чего фазы объединяют и проводят ПАП далее. При этом возможны два варианта в зависимости от типа лимитирования. При химическом лимитировании скорость реакции остается неизменной и соответствует конечному линейному участку кривой 3. При внутридиффузионном лимитировании за время прерывания происходит дополнительная диффузия реагента в гранулу, что вызывает увеличение скорости после объединения фаз и соответствует кривой 2.

Для смешанного лимитирования в координатах уравнения (2.35) характерна линия второго порядка, аппроксимирующаяся ломаной линией (типа 3). Начальный участок, включая точку $F, t = 0$ (приблизительно до $F \leq 0,4$), хорошо аппроксимируется по уравнению $\ln(1 - F) = -B_0 t$, типичному для химической реакции. Конечный участок – от $F > 0,6$ до 1 – при экстраполяции уравнения $\ln(1 - F) = A - B_t$ на нуль дает на оси абсцисс величину A , находящуюся в интервале $-0,498 \div 0$.

На рис. 2.7 представлены расчетные кривые гипотетической модели для постоянного коэффициента диффузии \bar{D} и различных величин скорости $k_{\text{хим}}$ необратимой химической реакции. Как видно, при быстрой реакции (кривые 1 и 2) общая скорость лимитируется внутренней диффузией при больших значениях критерия лимитирования $\chi > 90$. Причем в интервале значений $k_{\text{хим}} = 0,1 \div 0,005 \text{ с}^{-1}$ критерий χ становится достаточно большим и после величины $\chi = 1801 \div 90$ (на рисунке соответственно кривые 1 и 2) кривые мало отличаются друг от друга, особенно на конечном участке $F \geq 0,5$.

При дальнейшем снижении величины $k_{\text{хим}}$ от $0,005$ до $0,0005 \text{ с}^{-1}$ и замедлении химической реакции наблюдается переход к чисто химическому лимитированию, когда транспорт реагента обеспечивает достаточное для этой скорости реакции поступление реагента к месту реакции (кривые 3 и 4), чтобы компенсировать расход реагента в реакции и поддержать его концентрацию, близкую к исходному уровню.

Более сложный вид имеет модель для внутренней диффузии реагента в обратимой химической реакции (скорость прямой реакции k_1 и об-

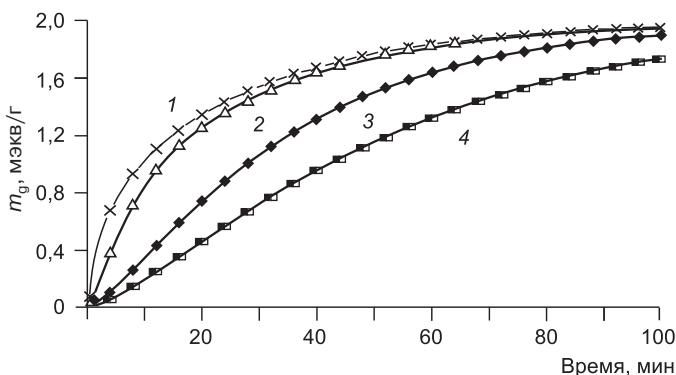


Рис. 2.7. Кинетические кривые при смешанном лимитировании «внутренняя диффузия + химическая реакция» для $D_{in} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и различных величин скоростей химической реакции:

1 – $k_{\text{хим}} = 0,1 \text{ с}^{-1}$, $\chi = 1800$; 2 – $k_{\text{хим}} = 0,005 \text{ с}^{-1}$, $\chi = 90$; 3 – $k_{\text{хим}} = 0,001 \text{ с}^{-1}$, $\chi = 18$; 4 – $k_{\text{хим}} = 0,0005 \text{ с}^{-1}$, $\chi = 9$

ратной k_2) с постоянным коэффициентом диффузии в твердой фазе \bar{D} . При этом обобщенный критерий

$$\chi = k_2 r^2 / \bar{D}.$$

Общее уравнение дает два сходящихся ряда:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} B_{1,n} \exp(-\mu_{1,n}^2 F_0) - \sum_{n=1}^{\infty} B_{2,n} \exp(-\mu_{2,n}^2 F_0), \quad (2.36)$$

где $F_0 = \bar{D}/r^2$, $\mu_{1,n}$ и $\mu_{2,n}$ – ненулевые корни уравнений.

$$\mu_{1,n}^2 = \frac{2\chi n^2 \pi^2}{Z} \quad \text{и} \quad \mu_{2,n}^2 = \frac{Z}{2},$$

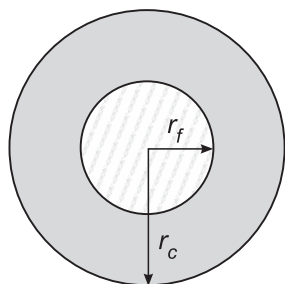
$$B_{1,n}, B_{2,n} = f(\chi, K_1/K_2, \mu_{1,n}, \mu_{2,n}).$$

Несмотря на кажущуюся громоздкость формул и большой объем вычислительной работы, уравнение вполне применимо для расчетов с помощью современной вычислительной техники.

Кинетические модели с движущейся реакционной границей. Многие ПАП на гранулах могут быть успешно описаны с использованием моделей с движущейся концентрической реакционной границей [84, 87]. Как уже отмечалось для ПАП в системе «полимерная гранула – реагент»,

тепловой импульс и фронт концентрации реагента движутся от периферии к центру гранулы. При этом для внешних концентрических слоев по сравнению с внутренними создаются более благоприятные условия прохождения химической реакции по температуре и концентрации реагента. Далее, когда последовательные концентрические внешние слои реагируют и фронт реакции продвигается к центру гранулы, площадь сферы уменьшается, так же как общий поток диффузии реагента.

При равномерном распределении по объему гранулы ионогенных или активных групп реакционный фронт движется с постоянной радиальной скоростью к центру гранулы, создавая прореагировавшую концентрическую сферу вокруг непрореагировавшего ядра. В принятых терминах степень превращения F_t соответствует отношению объема ($V_{\text{пр}}$) прореагировавшей полой сферы ($r_c - r_f$) ко всему объему реагирующей гранулы (V_0) с внешним радиусом r_c :



$$F_t = \frac{V_{\text{пр},t}}{V_0} = 1 - \left(\frac{r_{f,t}}{r_0} \right)^3, \quad (2.37)$$

где r_c — радиус исходной частицы, r_f — радиус границы реакционной зоны или радиус непрореагировавшего ядра.

Рассмотрим наиболее напряженный по транспорту реагента вариант, когда в начальный период реагент в грануле отсутствует. Внутренняя диффузия однозначно предполагает заполнение концентрических поверхностей от внешнего радиуса гранулы к центру. При этом диффундирующий реагент на пути к свободной непрореагировавшей активной группе проходит концентрический слой уже прореагировавшего сорбента с определенным сопротивлением диффузии, характеризующейся коэффициентом внутренней диффузии \bar{D} . От соотношения двух потоков — расхода в химической реакции и возможного диффузионного транспорта реагента в геле — зависит величина эффективной концентрации реагента в твердой фазе $[\bar{R}_r]$. Сравнение этих потоков для определенной концентрической поверхности (например, с радиусом r_f) позволяет оценить стадию, лимитирующую скорость всего процесса.

Постулат однородности твердой полимерной фазы реагирующей сферы соблюдается на обычных гелевых и микропористых сополимерах, когда размеры микронеоднородностей (пор) невелики — не более 100 Å. Однако этот постулат может не соблюдаться на макропористых матрицах из-за большого количества и размера пор при чередовании сплошной фазы набухшего сополимера и сечения крупной поры. В этом случае можно использовать усредненные параметры поверхности сферы по диффузионному сопротивлению и плотности реагирующего вещества.

Подобные процессы хорошо описываются с помощью математического аппарата теории зародышеобразования, когда на реакционной поверхности возникают активные точки с высокой энергией (зародыши), с которых и начинается реакция. Реагент из жидкой фазы диффундирует через слой прореагировавшего вещества с постоянным коэффициентом диффузии. В этом случае нарушается эстафетный механизм переноса диффундирующего компонента, когда диффундирующий ион как бы перескакивает в направлении диффузии к центру зерна от занятого места фиксации к следующему свободному. В результате имеет место диффузия через образующийся прореагировавший концентрический слой — диффузия через слой золы. По такой модели хорошо описываются системы «жидкость—твердое», а также реакции в гранулах с не взаимодействующим инертным ядром.

Наиболее разработан и известен ряд химико-диффузионных моделей с постоянной скоростью продвижения концентрической реакционной границы (h_{mov} , см/с) [77,84,87]. Подобный подход позволяет описывать процессы с химическим, внутри- и внешнедиффузионным лимитированием, а также варианты со смешанным лимитированием. Для ПАП наибольший интерес представляет вариант «химия + внутренняя диффузия». Как критерий скрининга моделей используют безразмерный критерий λ , пропорциональный соотношению коэффициента внутренней диффузии (\bar{D}) и скорости продвижения реакционной границы (h_{mov}):

$$\lambda = \frac{6\bar{D}}{h_{\text{mov}}r_c} = \frac{6\bar{D}t_\infty}{r_c^2}, \quad \tau_\infty = \frac{r_0}{h_{\text{mov}}} = \frac{\lambda r_0^2}{6\bar{D}}. \quad (2.38)$$

Величина t_∞ — время полного прохождения реакции и достижения реакционной границей центра гранулы $r_c = h_{\text{mov}}t_\infty$. Подобная модель применима для гранул с не взаимодействующим ядром при синтезе сорбентов с активным внешним слоем. Для упрощения получаемых уравнений переходят к новой, более удобной для расчетов геометрической

переменной $Z_i = r_{f,i}/r_0 \sqrt[3]{1 - F_i}$. Общее уравнение для модели со смешанным лимитированием химической реакцией и внутренней диффузией представляется следующим [84]:

$$\frac{t_i}{t_\infty} = \frac{(1 - Z_i)^2 (1 + 2Z_i) + \lambda(1 - Z_i)}{1 + Z_i}. \quad (2.39)$$

Величина t_∞ при $F_i \rightarrow 1$ весьма важна при оптимизации технологии синтеза и прогноза времени синтеза для достижения максимальной конверсии в ПАП, однако в эксперименте ее весьма проблематично проверить. Поэтому предпочтительно использовать не абсолютную величину t_i , а величины безразмерного отношения t_i ко времени для экспериментально определяемой реперной точки $t_{\text{реп}}$. Реперными опорными точками можно считать величины реального времени $t_{0,5}$ ($F = 0,5$) и $t_{0,9}$ ($F = 0,9$), по которым нормируются значения t_i :

$$\begin{aligned} \frac{t_i}{t_{0,5}} &= \frac{(1 - Z_i)^2 (1 + 2Z_i) + \lambda(1 - Z_i)}{0,1101 + 0,2063\lambda}, \\ \frac{t_i}{t_{0,9}} &= \frac{(1 - Z_i)^2 (1 + 2Z_i) + \lambda(1 - Z_i)}{0,0035 + 0,0345\lambda}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Для химической реакции при эффективном диффузионном транспорте реагента с большим \bar{D} и малой скоростью перемещения реакционной границы h критерий $\lambda \rightarrow \infty$ и уравнения (2.39) и (2.40) значительно упрощаются:

$$t_i/t_\infty = 1 - Z_i = 1 - \sqrt[3]{1 - F_i}. \quad (2.41)$$

Это уравнение формально соответствует химической реакции дробного порядка $n = 2/3$, проходящей по объему гранулы с постоянной скоростью перемещения концентрической реакционной границы.

При малой концентрации реагента или невысокой скорости перемешивания теоретически может наблюдаться и внешнедиффузионное лимитирование, описываемое простым уравнением:

$$t_i/t_\infty = F_i; \quad t_i/t_{0,5} = 2F_i. \quad (2.42)$$

В случае лимитирования процесса внутренней диффузией при малом коэффициенте \bar{D} и относительно большой скорости движения реакционной границы h_{mov} ($\lambda \rightarrow 0$), уравнение преобразуется до сравнительно простого кубического уравнения:

$$t_i/t_\infty = (1 - Z_i)^2 (1 + 2Z_i) = 1 + 3Z_i^2 + 2Z_i^3. \quad (2.43)$$

Решение прямой и обратной задач наиболее просто можно провести в анаморфозах $t_i = f(F_i)$. Для уравнения в виде $F_i = f(t_i)$ получается значительно более сложное кубическое уравнение, решаемое с использованием тригонометрических функций.

На рис. 2.8 представлено семейство подобных кинетических кривых, полученных при постоянном коэффициенте внутренней диффузии D_{in} и различных значениях скорости движения реакционной границы h_{mov} . Начиная с величины критерия $\lambda \geq 10$ форма кривых практически не меняется, что соответствует $\lambda \rightarrow \infty$, когда скорость диффузии велика и процесс лимитируется скоростью химической реакции. В случае быстрой химической реакции $\lambda \leq 0,30$ внутренняя диффузия практически полностью лимитирует процесс (кривые 5 и 6) и дальнейшее увеличение скорости реакции не изменяет форму кривых. Кривые с величинами $10 \geq \lambda \geq 0,3$ являются типичными случаями смешанного диффузионно-химического лимитирования.

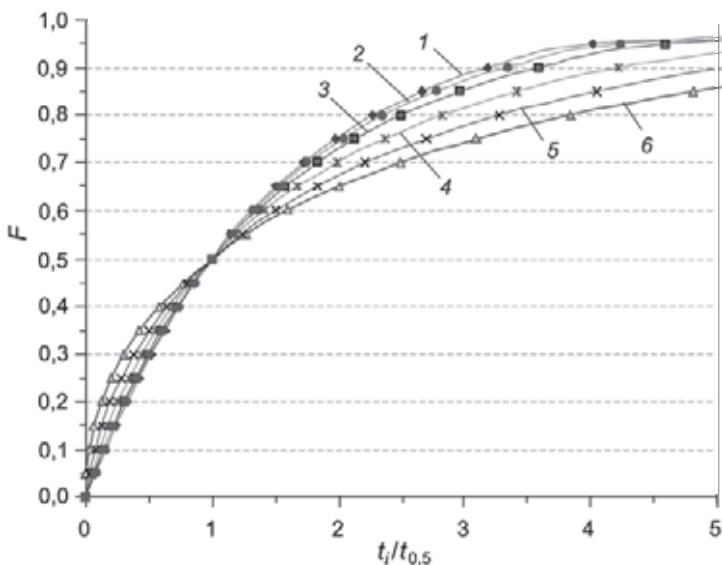


Рис. 2.8. Кинетические кривые реакции на поверхности раздела при постоянном значении $D_{in} = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ для гранул $r_0 = 0,0425 \text{ см}$ и различной величине λ и скорости движения реакционной границы h_{mov} :

1 — $\lambda = 1000$; $h_{mov} = 3,32 \cdot 10^{-7}$; 2 — $\lambda = 10$; $h_{mov} = 3,3 \cdot 10^{-5}$; 3 — $\lambda = 3,32$; $h_{mov} = 1 \cdot 10^{-4}$; 4 — $\lambda = 1,00$; $h_{mov} = 3,3 \cdot 10^{-4}$; 5 — $\lambda = 0,03$; $h_{mov} = 1,11 \cdot 10^{-3}$; 6 — $\lambda = 0,001$; $h_{mov} = 0,333 \text{ см/с}$

Из-за экспериментальных трудностей и больших погрешностей при определении $t_{0,9}$ в качестве реперных точек вместо отношения $t_i/t_{0,9}$ часто используют $t_i/t_{0,5}$. Особенно часто это происходит в случае, когда экспериментальные данные определены для ограниченного интервала степени превращения ($F \leq 0,6$).

Тип лимитирующей стадии сильно зависит от структуры матрицы. Для гелевых малопроницаемых матриц более вероятен внутридиффузионный механизм; для макропористых матриц с развитой внутренней поверхностью для F до 0,5 – в основном химический.

В реальных условиях ложные равновесия наиболее часто обнаруживают по резкому увеличению максимальной емкости S с повышением температуры, изменением концентрации раствора и времени контакта. Такое явление особенно характерно для диффузионных процессов с $F > 0,8$, когда в эксперименте скорость процесса резко падает, что приводит к кажущемуся ложному равновесию. Для устранения ошибок, связанных с установлением ложного равновесия, в частности, в случае химических превращений, проходящих с небольшой скоростью и конверсией $F < 1$ при относительно низкой температуре, целесообразно применить нормированные координаты, например $t_i/t_{0,5}$.

Подобное нормирование позволяет установить стадию, определяющую скорость процесса для предельных и переходных случаев той или иной кинетики. Наиболее благоприятные области определения $t_i/t_{0,5} < 0,5$ или 0,6. Критерии применимости модели могут быть получены при построении экспериментальных кривых в безразмерных координатах для различного типа лимитирования (рис. 2.9).

Для различных лимитирующих стадий характерны различные степенные зависимости времени от величины прореагировавшей сферы (r_i или r_j). Так, для двух различных точек кинетической кривой соотношение времен (t_i/t_j) дает следующие пропорциональные зависимости:

$$\text{для внутренней диффузии} \quad t_i/t_j = f(r_i/r_j)^{-2},$$

$$\text{для внешней диффузии} \quad t_i/t_j = f(r_i/r_j)^{-1/2},$$

$$\text{для химической реакции} \quad t_i/t_j = f(r_i/r_j)^0.$$

В табл. 2.7 приведены величины безразмерного времени, необходимые для расчета. Определяя для различных точек кривой степени превращения (F) и соответственно радиусы прореагировавшей сферы,

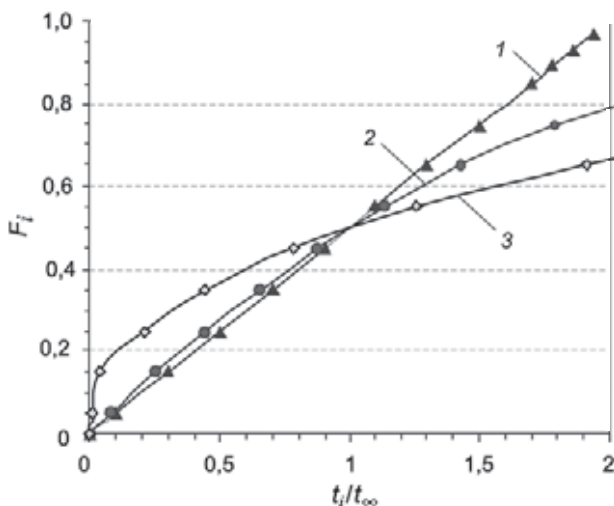


Рис. 2.9. Кинетические кривые гетерогенной реакции с движущейся границей для различных скоростей лимитирующих стадий в координатах $F_t = f(t_i/t_\infty)$:

1 — *ex*-лимитирование, внешняя диффузия; 2 — *chem*-лимитирование, химическая реакция $\lambda = 0$; 3 — *in*-лимитирование, $\lambda \rightarrow \infty$

Таблица 2.7. Величины безразмерного времени $t_i/t_{0,5}$ при лимитирующих стадиях различного типа

F	Лимитирующая стадия		
	внешнедиффузионная	химическая	внутридиффузионная
0,05	0,1000	0,0821	0,0077
0,15	0,3000	0,2556	0,0430
0,25	0,5000	0,4432	0,2139
0,35	0,7000	0,6484	0,4439
0,45	0,9000	0,8758	0,7822
0,55	1,1000	1,1327	1,2560
0,65	1,3000	1,4312	1,9076
0,75	1,5000	1,7937	2,8102
0,85	1,7000	2,2718	4,1144
0,89	1,7800	2,5249	4,8246
0,93	1,8600	2,8496	5,7254
0,97	1,9400	3,3413	6,9961

можно идентифицировать лимитирующую стадию на определенном интервале значений степени превращения и даже определить область смены лимитирующей стадии. Однако из-за возможной погрешности в определении значений F целесообразно применять только широкие интервалы этих величин.

В случае дефицита реагента в твердой фазе расход в быстрой химической реакции обуславливает изменение концентрации реагента $[\bar{R}]$ во времени, не компенсируемое внутренней диффузией. Этот вариант по аналогии с кинетикой ионного обмена может быть описан моделью химической реакции, проводимой при дефиците реагента с концентрацией, изменяющейся за счет его расхода в реакции [84].

Наиболее удобно представлять процессы с химическим лимитированием в анаморфозах $\ln(1 - F) = f(t)$. Кривые выходят из нуля и могут не достигать $F=1$ (запределиваться) в зависимости от соотношения концентрации реагентов в различных фазах, характеризуемой величиной ω . Основным признаком чисто химического лимитирования процесса — независимость скорости процесса от размера гранул, вплоть до измельчения их в порошок.

Общее уравнение реакции ионного обмена для стехиометрической реакции



преобразуется в кинетическое уравнение



При этом кинетические коэффициенты могут в общем случае не соответствовать стехиометрическим $n_i \leq v_i$. В подавляющем большинстве задач по описанию ПАП и сорбции предполагают ионогенные группы формально «однофункциональными, или одновалентными» ($n_A = n_B = 1$), что значительно упрощает рассмотрение кинетических уравнений в общем виде.

При корректном рассмотрении скорости собственно химической реакции, проходящей в объеме твердой фазы, необходимо в качестве реально действующих концентраций использовать концентрации в твердой фазе. Причем именно удерживающая способность полимера и концентрация реагента в твердой фазе $[\bar{R}_i]$, а не общая концентрация во внешнем растворе $[R_i]$ определяют скорость ПАП. В таких реакциях с малонабухающим полимером концентрация в твердой фазе $[\bar{R}_0]$ может быть ниже, чем таковая в жидкой фазе $[R_0]$, что радикально меняет скорость ПАП.

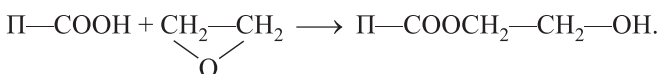
Диффузионные модели предполагают ситуацию, когда концентрация реагента в твердой и жидкой фазах определяется эффективностью внешней или внутренней диффузии реагента. Концентрации в твердой фазе существенно отличаются от соответствующих концентраций в жидкой фазе и могут быть связаны с ними с помощью коэффициентов распределения жидкого реагента P_R :

$$[\bar{R}] = [R]P_R.$$

Основное дифференциальное уравнение для реакции второго порядка (по концентрации ионогенных групп и жидкого реагента), характеризующего кинетику заполнения ионогенных групп \bar{P} или расхода реагента \bar{R}_t в общем виде представляется следующим:

$$-d[\bar{P}_t]/dt = k_{\text{хим}}[\bar{P}_t][\bar{R}_t].$$

Рассмотрим в этом аспекте простую реакцию взаимодействия оксида этилена с карбоксильным катионитом:



Рассчитывая общее количество активных карбоксильных групп (G_B), получаем:

$$G_B = S_g g,$$

где S_g — содержание карбоксильных групп в полимере (емкость ионита, ммоль/г), g — навеска полимера (г).

Затем, рассчитывая общее количество активных полимерных групп ($G_B = [\bar{P}_0] g$) и жидкого реагента в системе ($G_R = R_0 V_{\text{жф}}$), получаем параметр ограниченности раствора (ω) или формальный избыток реагента $Z_{\text{ос}}$. Величина ω характеризует долю реагента, расходующуюся при полном превращении всех реакционноспособных групп полимерной фазы. Величина $Z_{\text{ос}}$ определяет сверхстехиометрический избыток «реагент–полимер», остающийся после полного прохождения реакции:

$$\omega = \frac{[\bar{P}_0] g}{R_0 V_{\text{жф}}} = \frac{S_g g}{R_0 V_{\text{жф}}}, \quad Z_{\text{ос}} = \frac{1}{\omega} - 1 = \frac{R_0 V_{\text{жф}}}{S_g g} - 1. \quad (2.44)$$

Далее удобно описать кинетическую кривую, применяя безразмерный параметр X_t [6, 82]:

$$\text{при } q = v_B/v_A = 1 \quad X_t = 1 - F_t \omega.$$

При использовании параметра избытка реагента (Z_{os}) обычное кинетическое уравнение для любого соотношения реагирующих веществ, кроме стехиометрического, преобразуется в следующее выражение:

$$\ln \left[\frac{X_t + Z_{os}}{X_t (Z_{os} + 1)} \right] = \ln \left[\frac{1 - F_t \omega^2}{1 - F_t \omega} \right] = k_{хим} Z_{os} R_0 q t. \quad (2.45)$$

где F_t — степень прохождения реакции (в мольных долях), R_0 — исходная концентрация реагента в растворе, $k_{хим}$ — константа реакции второго порядка.

При $Z_{os} \rightarrow \infty$ ($\omega \rightarrow 0$) стехиометрическое соотношение фаз обеспечивает большой избыток жидкого реагента и уравнение соответствует таковому для химической реакции псевдопервого порядка по реагирующим группам твердой фазы:

$$\ln(1 - F_t) = -k_{хим}^* [\bar{\Pi}_0] t, \quad k_{хим}^* = k_{хим} [\bar{R}_0]. \quad (2.46)$$

Для стехиометрического соотношения фаз ($\omega = 1$, $Z_{os} = 0$) основное кинетическое уравнение трансформируется в линейное, относительно F_t , уравнение:

$$F_t / (1 - F_t) = k_{хим}^* [\bar{R}_0] [\bar{\Pi}_0] q t.$$

На рис. 2.10 приведено семейство кинетических кривых при постоянной константе скорости ($k_{хим}$), а также различных величинах параметра ограниченности раствора (ω) и сверхстехиометрического избытка жидкого реагента (Z_{os}).

Для варианта $\omega = 1$ характерно стехиометрическое соотношение реагентов в фазах. При дальнейшем уменьшении величины ω мольный избыток реагента Z_{os} возрастает; симбатно растет и скорость реакции при переходе от кривой 5 к кривой 1.

При относительно больших избытках реагента кинетические кривые близки к линейным (кривые 1–3), когда значения dF/dt практически не изменяются в большом интервале F до 0,7–0,9. В этих случаях величина R остается практически постоянной и может быть введена в константу равновесия. Для случая практической неизменности концентрации реагента (± 5 отн. %), что наблюдается при $\omega \rightarrow 0$ или его малых значениях ($\omega < 0,1$), кривые практически совмещаются друг с другом. Причем в координатах логарифмической скорости $\ln(1 - F) = f(t)$ эти кривые исходят из нуля и сохраняют линейность до высоких значений степени превращения.

При увеличении ω , уже начиная с весьма небольших значений $\omega \geq 0,06$, кинетические кривые в координатах логарифмической скоро-

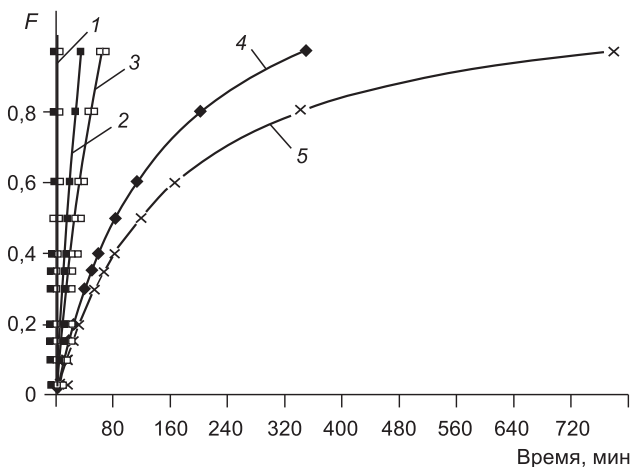


Рис. 2.10. Кинетические кривые реакции второго порядка ($k_{\text{хим}} = 0,001 \text{ с}^{-1}$) с различной величиной параметра ограниченности раствора (ω)

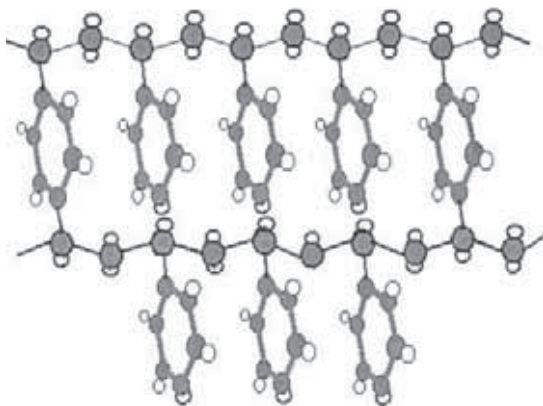
1 — для $\omega = 0,1$ $Z_{\text{ос}} = 11,1$; 2 — для $\omega = 0,4$ $Z_{\text{ос}} = 2,5$; 3 — для $\omega = 0,5$ $Z_{\text{ос}} = 2,0$; 4 — для $\omega = 0,8$ $Z_{\text{ос}} = 1,25$; 5 — для $\omega = 0,9$ $Z_{\text{ос}} = 1,11$

сти $\ln(1 - F) = A - Bt$ распадаются на два участка. Первый из них практически показывает $A \approx 0$ (до $F \leq 0,6$). Второй участок ($F \geq 0,65$) также дает линейную зависимость, однако величины отсекаемого отрезка на вертикальной оси графика указанной выше зависимости $A \geq 0$ с ростом ω возрастают в области $A \geq 0$ в отличие от области $A \leq 0$, типичной для внутридиффузионного лимитирования. Таким образом, знак коэффициента A — это определенный критерий для лимитирования внутренней диффузией или химической реакцией. Аналогичную форму кривой в тех же координатах дает и внутридиффузионное лимитирование при значениях F в пределах 0,5–0,9. Однако в этом случае они имеют общую точку по оси ординат, равную $-0,498$.

Модели первого типа адекватно описывают кинетику ПАП для гомогенных полимерных гелей, когда можно постулировать равномерность свойств гранулы по концентрации и реакционной способности полимерных групп и жидкого реагента, а также по коэффициенту диффузии геля. Для трехмерных полимерных матриц реагирующие группы в участках вблизи узла сшивки и в середине межузлового отрезка цепи основного полимера находятся в различных условиях. Особенно явны эти различия для макропористых полимерных мат-

риц, в которых диффузия в гелевых участках разительно отличается от диффузии в макропорах.

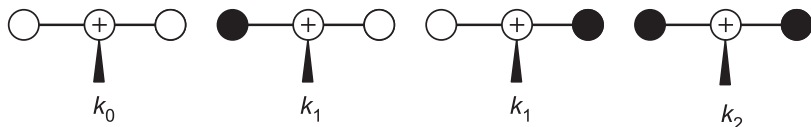
Реакционная способность групп в плотных участках даже набухшего полимера существенно снижается из-за стерических затруднений, создаваемых полимерными цепями и объемистыми заместителями вблизи реагирующих групп. Все эти влияния можно квалифицировать как эффект соседей и принять для таких затрудненно реагирующих групп измененные константы скорости ПАП. Определенное применение для описания сорбции затрудненных субстратов находит и теория триад, позволяющая описывать ПАП на линейных и сшитых матрицах с короткоцепными кластерами [20, 87].



На схеме представлен фрагмент сетки – кластер гипотетического сополимера стирола и *n*-ДВБ, содержащий три звена Ст между узлами сшивок, находящихся в первом и последнем звеньях цепи. Видно, что только среднее звено в исходном сополимере не имеет стерически затрудненных соседей. Формально изображенный участок соответствует усредненной ячейке сополимера с 25%-й мольной сшивкой, где каждое четвертое звено представляет собой кросс-агент. Эта модель допускает также построение трехмерных гомополимеров *n*- или *m*-ДВБ, в которых сетка строится с образованием двух полиэтиленовых цепей, соединенных между собой в каждом звене. При минимизации энергии такого фрагмента сетки по компьютерной программе CS Chem3D Pro именно среднее звено вытесняется из объема ячейки сетки, расположенной между двумя узлами сшивки, на противоположную сторону полимерной цепи.

Таким образом, образование большого количества химических и физических узлов в сшитых сополимерах Ст и ДВБ при сшивке более 8 мас. % сопровождается образованием короткоцепных кластеров с небольшой длиной межузлового фрагмента порядка 3–5 мономерных единиц Ст. При этом содержание кластеров различного размера в исходном сополимере однозначно определяется типом и количеством сшивок. К таким полимерам относятся большинство матриц для синтеза ионитов со степенью сшивки 8–20 мас. % ДВБ.

Предполагается [16–18], что скорость реакции на полимере зависит от того, какое количество прореагировавших соседей имеет реагирующая группа. Наиболее простая модель, представленная ниже, рассматривает три рядом стоящие реакционноспособные группы в цепи полимера – триаду. Для акта атаки реагента на триады полимерной цепи в момент времени t возможны три варианта: первый – когда реагирующая группа в триаде не имеет прореагировавших соседей $P_{0,t}$, второй – когда она имеет только одного прореагировавшего соседа (только справа или только слева) $P_{1,t}$ и третий – когда реагирующая группа имеет двух прореагировавших соседей $P_{2,t}$ ($P_{i,t}$ – концентрация триад соответствующих типов во времени).



○ – исходные группы, ⊕ – реагирующая группа,

● – прореагировавшая соседняя группа

Допустим, что в полимере к моменту времени t имеется $P_{0,t}$ групп, не имеющих прореагировавших соседей справа и слева (константа скорости k_0), $P_{1,t}$ групп, имеющих одного прореагировавшего соседа только справа или только слева (константа скорости k_1) и, наконец, $P_{2,t}$ групп, имеющих двух соседей справа и слева (константа скорости k_2). В результате конечную скорость можно описать аддитивным уравнением Маккарри:

$$-\partial P_{\text{общ}}/\partial t = k_0 P_{0,t} + k_1 P_{1,t} + k_2 P_{2,t}. \quad (2.47)$$

При значительном объеме молекулы реагента и близком расположении активных групп превращение на одной группе может существенно изменять ее реакционную способность и константу скорости ре-

акции на рядом стоящей непрореагировавшей группе. Несмотря на то, что в начальный период все группы обладают равной реакционной способностью, после акта реакции рядом стоящие группы испытывают эффект соседа, и дают измененную константу скорости — k_i . Подобный подход позволяет формализовать отклонения в реакционной способности полимерных активных групп с помощью 2–3 различных констант скорости согласно теории триад. В этом случае могут учитываться различные причины изменения реакционной способности: изменение концентрации жидкого реагента в полимере, диффузионных параметров среды или электронных влияний заместителей вблизи реагирующей группы.

В матрице сильносшитых сополимеров количество стерически незатрудненных групп незначительно и их вкладом можно пренебречь. Это позволяет уменьшить количество детерминирующих (определяющих) констант скоростей до двух или постулировать, что при введении прореагировавшей группы возникает определенное среднестатистическое количество групп с измененной реакционной способностью [20, 50].

Общая модель подобного химического лимитирования получена исходя из содержания групп двух типов: исходных P_0 , не имеющих прореагировавших соседей, и измененных $P_{\text{изм}}$ (например, стерически затрудненных) групп, реакционная способность которых изменена из-за электронных эффектов или стерических затруднений, создаваемых соседней прореагировавшей группой. При этом введение каждой прореагировавшей группы дает N затрудненных групп, которые реагируют, показывая измененные константы скорости $k_{\text{изм}}$:



Прореагировавшие группы из исходных ($P_{\text{пр}}^0$) и измененных ($P_{\text{изм}}^0$) дают общее количество прореагировавших групп $P_{\text{пр}}^{\text{общ}}$.

Основное уравнение модели определяется всего двумя детерминированными константами k_0 (для исходных групп) и k_2 (для затрудненных групп):

$$F_i = 1 - \left[1 - \frac{Nk_0}{k_0 - k_2} \right] \exp(-k_0 t) - \frac{Nk_0}{k_0 - k_2} \exp(-k_2 t). \quad (2.49)$$

Величина N показывает степень взаимного влияния различных групп в плотной структуре матрицы с близко расположенными активными группами. Чем больше соседних групп испытывают влияние про-

реагировавшей группы, тем выше величина N . Подобные двухэкспонентные зависимости весьма часто встречаются в гетерогенных и гомогенных процессах в виде формально общих координат логарифмической скорости [10, 20, 86]:

$$\ln(1 - F_t) = a_1 \exp(-b_1 t) \pm a_2 \exp(-b_2 t).$$

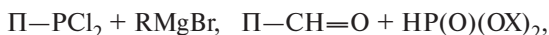
Например, при $N \rightarrow 0$ уравнение 2.49 превращается в простое уравнение для химической реакции с одной константой k_0 , а при $N \rightarrow 1$ оно переходит в известное уравнение для последовательных реакций.

Константы, полученные по этой модели, дают хорошие корреляции с электронными эффектами заместителей в различных шкалах. Например, для реакций макропористого хлорметилированного сополимера Ст и ДВБ с пятью различными фосфинами (трибутил-, трипропил-, триэтил-, трифенил- и тригидроксиметилфосфинами) получены корреляционные уравнения для констант начальных скоростей ПАП $\beta_R = k_0(1 - N)$ по Гаммету с использованием констант σ_R^Φ по Кабачнику и σ^* по Тафту [88, 89]:

$$\ln \beta_R = -4,999 - 0,474 \sum \sigma_R^\Phi \quad (r_{\text{cor}} = 0,998),$$

$$\ln \beta_R = -3,488 - 0,444 \sum \sigma^* \quad (r_{\text{cor}} = 0,998).$$

Подобные четкие корреляционные зависимости получены для той же реакции в присутствии катализатора KI, а также для ряда других реакционных серий с различными реакционными центрами [88, 89].



Определяемые по схеме триад константы скорости k_0 и k_2 включают влияние не только электронных эффектов заместителей в прореагировавшей группе, но и стерических постоянных заместителей (E_s), что следует из корреляций постоянных заместителей R в альдегиде для реакционной серии фосфонистая кислота + альдегид при 120 °C:

$$\ln k_0 = -6,707 - 2,311 \sigma_R^\Phi + 2,158 E_s \quad (r_{\text{cor}} = 0,99),$$

$$\ln k_2 = -9,036 - 2,942 \sigma_R^\Phi + 1,867 E_s \quad (r_{\text{cor}} = 0,99).$$

Изменения констант скорости k_0 и k_2 в зависимости от температуры синтеза обычно хорошо описываются по Аррениусу с высокими r_{cor} . В качестве примера приведены корреляции зависимости всех трех па-

параметров рассматриваемой модели от температуры для реакции фосфинирования макропористого хлорметилированного сополимера трипропилфосфином [50]:

$$\ln k_0 = 7,450 - 40,8/RT \quad (r_{\text{cor}} = 0,994), \quad \ln k_2 = 6,364 - 48,4/RT \quad (r_{\text{cor}} = 0,964), \\ \ln N = 3,405 - 89,5/RT \quad (r_{\text{cor}} = 0,997), \quad (\Delta H \text{ выражена в кДж/моль}).$$

Как показал эксперимент, подобные зависимости позволяют описать температурный блок кинетики и равновесия ПАП в достаточно больших температурных интервалах.

Формально аналогичные основному кинетическому уравнению двухэкспоненциальные уравнения известны также для описания в процессах сорбции по смешанной модели с лимитированием внутренней (*in*) и внешней (*ex*) диффузии [20, 77, 78]. В этом случае можно определить β_{ex} , \bar{D} , Bi и долю процессов, лимитирующихся внутренней диффузией, используя основное уравнение как опорное:

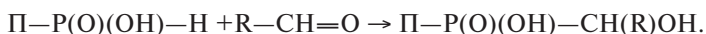
$$\beta_{\text{ex}} = k_0(1 - N), \quad \bar{D} = k_2 r^2 / \pi^2, \quad Bi = \beta_{\text{ex}} r^2 / (3\bar{D}). \quad (2.50)$$

Доля внешнедиффузионного лимитирования может быть определена как отношение максимальной степени превращения, лимитирующейся внешней диффузией, к общей степени превращения:

$$Q_{\text{ex}} = \exp \left(\frac{\ln \frac{Nk_0}{k_0 - k_2}}{1 - k_2 k_0 (1 - N)} \right) = \exp \left(\frac{\ln \frac{Nk_0}{k_0 - k_2}}{1 - \frac{\pi^2}{3Bi}} \right). \quad (2.51)$$

В табл. 2.8 представлены ПАП с различными реакционными центрами и жидкими реагентами [20].

В сериях 1–3 рассмотрены взаимодействия реакционных центров фосфонистой кислоты $\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{H}$ на полимере с жидкими альдегидами:



В серии 12, наоборот, реакционный альдегидный центр сополимера акролеина и ДВБ взаимодействует с гипофосфористой кислотой в растворе:

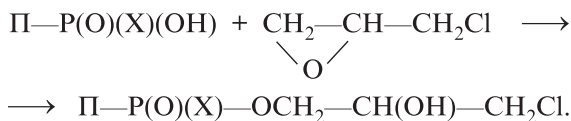
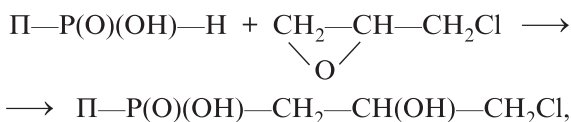


В сериях 4–6 рассмотрены взаимодействия реакционных центров фосфонистой ($\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})-\text{H}$) и фосфоновой ($\text{П}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$) кислот

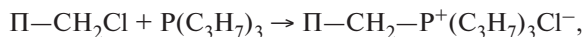
Номер серии	Реакционный центр на полимере + реагент	k_0		k_2		N	
		$\ln Z_0$	$E_{\text{акт},0},$ кДж/моль	$\ln Z_2$	$E_{\text{акт},2},$ кДж/моль	$\ln Z_N$	$E_{\text{акт},N},$ кДж/моль
1	$-\text{P}-\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	9,46	52,9	6,41	50,5	-5,82	-15,8
2	$-\text{P}-\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7\text{CH}=\text{O}$	0,61	23,0	2,03	38,3	-7,92	-22,2
3	$-\text{P}-\text{H} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}$	-1,17	20,8	4,68	49,0	-6,32	-18,0
4	$-\text{P}-\text{H} + \text{ЭХГ}$	5,13	43,0	20,2	101,1	-1,87	-4,38
5	$-\text{P}(\text{O})(\text{H})\text{OH} + \text{ЭХГ}$	-8,44	-0,763	-18,7	-19,1	-7,51	-22,0
6	$-\text{P}(\text{O})\text{OH} + \text{ЭХГ}$	3,25	32,5	-8,64	7,11	-9,65	-26,9
7	$-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	0,64	30,9	0,641	30,7	-	-
8	$-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-3,44	18,9	-20,9	-27,1	-56,8	-167,5
9	-эпоксиды + $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-6,09	9,63	-47,4	-109,9	-78,1	-237,3
10	$-\text{NH}_3^+ + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_2$	-2,82	12,6	-4,08	17,0	-6,69	-17,0
11	$-\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_2$	0,947	26,9	4,67	48,2	-5,53	-15,1
12	$-\text{CH}=\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_2$	0,845	28,5	3,04	25,3	-17,6	-53,8
13	$-\text{P}(\text{S})(\text{O}-)_2 \rightarrow -\text{P}(\text{O})(\text{O}-)_2$	0,105	24,6	12,7	61,2	-9,94	-26,1

Примечание. Уравнение Аррениуса: $k = Z_0 \exp(-E_{\text{акт}}/RT)$.

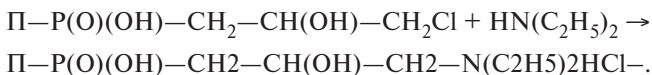
на полимере с эпихлоргидрином (ЭХГ) по реакциям алкилирования — Р—Н-связей (серия 4) и этерификации —РО—Н-связей (серии 5 и 6):



В серии 7 представлены реакции фосфинирования реакционных хлорметильных центров трипропилфосфином:

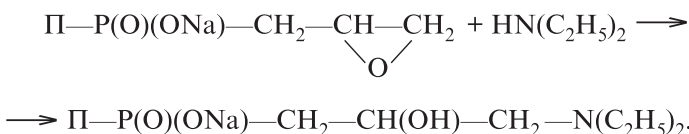


а в серии 8 — реакция аминирования диэтиламиноом хлорметильных центров в β -гидроксипропил- γ -хлорфосфоновых кислотах:



Следует отметить, что серия 7 при расчете основного кинетического уравнения показала малые значения N ($\rightarrow 0$), в результате чего эта серия была описана [50] по одноэкспонентному уравнению с высокими значениями $r_{\text{кор}}$ ($>0,99$). Подобная аномалия может быть объяснена небольшими стерическими трудностями в реакциях алкилгалогенидов и триалкилфосфинов. В то же время при аминировании триэтиламиноом скорость реакции и максимальная степень превращения резко падают по сравнению с реакцией аминирования триметиламиноом.

В серии 9 представлена реакция эпоксицентров на полимере с диэтиламиноом:



В сериях 10 и 11 рассмотрены реакции Филдса—Кабачника на аминогруппах полимера с гипофосфористой кислотой H_3PO_2 . Серия 11 соответствует ПАП на сополимере Ст и ДВБ с аминогруппами в ароматическом ядре:



Аналогичная реакция (серия 10) исследована на амфолите СФА, содержащем группы аминифенилфосфоновой кислоты в цвиттер-ионной форме.

В серии 13 представлены параметры реакции таутомерного щелочного гидролиза групп тиофосфоновой кислоты до фосфоновой:



Для всех исследованных серий характерна изокинетическая линейная зависимость [20, 88] предэкспоненты $\ln Z_0$ и энергии активации в уравнении Аррениуса $E_{\text{акт},0}$.

На рис. 2.11 представлена изокинетическая зависимость $E_{\text{акт}}$ для констант k_0 в исследованных сериях:

$$E_{\text{акт},0} = 25,09 + 2,943 \ln Z_0 \quad (r_{\text{кор}} = 0,981).$$

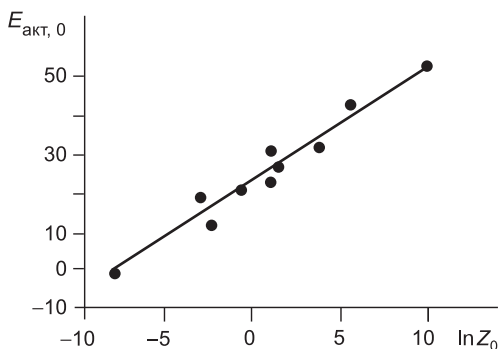


Рис. 2.11. Общая зависимость величин энергии активации и предэкспоненты уравнения Аррениуса в серии реакций ПАП для констант k_0 по данным табл. 2.8

Как видно из этой зависимости, повышение температуры приводит к росту константы скорости k_0 , не измененной эффектом соседа. Величины энергии активации изменяются в широких пределах (0–60 кДж/моль); наименьшие величины $E_{акт}$ характерны для реакций по связям $-N-H$ и $-PO-H$ с участием эпоксигрупп, наибольшие $E_{акт}$ получены для реакции алкилирования по $-P-H$ -связи. В общую зависимость попадает и серия 7 [20, 50], для которой $N = 0$ и реакция полностью описывается константой k_0 до конечных степеней превращения (0,95–0,99).

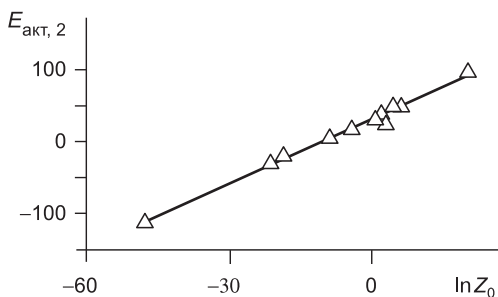


Рис. 2.12. Общая зависимость величин энергии активации и предэкспоненты в уравнении Аррениуса для серии реакций ПАП для констант k_2 по данным табл. 2.8

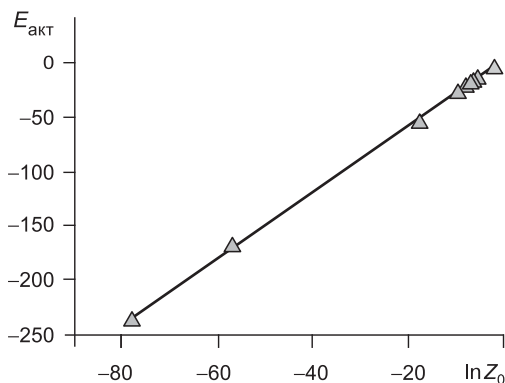


Рис. 2.13. Общая зависимость величин энергии активации и предэкспоненты в уравнении Аррениуса для серии реакций ПАП для констант N по данным табл. 2.8

Для константы k_2 , измененной эффектом соседа, характерен больший интервал $E_{\text{акт},2}$ (от -110 до 110 кДж/моль, рис. 2.12) с равным размахом в положительной и отрицательной области:

$$E_{\text{акт},2} = 32,08 + 2,990 \ln Z_2 \quad (r_{\text{кор}} = 0,993).$$

В сериях 8 и 9 в отличие от k_0 , наблюдается снижение константы k_2 при повышении температуры (серии 8 и 9). Такая ситуация имеет место в основном для реакций аминирования диэтиламиноом эпоксидных и хлорметильных групп на полимере. Это может быть объяснено увеличением диэлектрической постоянной фазы полимера с появлением аминогрупп или их хлоргидратов по мере протекания реакции, а также возможным гидролизом эпоксигрупп за счет наличия воды в набухшей полимерной фазе.

Четкая линейная корреляция величин энергии активации $E_{\text{акт},N}$ и предэкспоненты $\ln Z_N$ в уравнении Аррениуса наблюдается и для констант N по данным табл. 2.8:

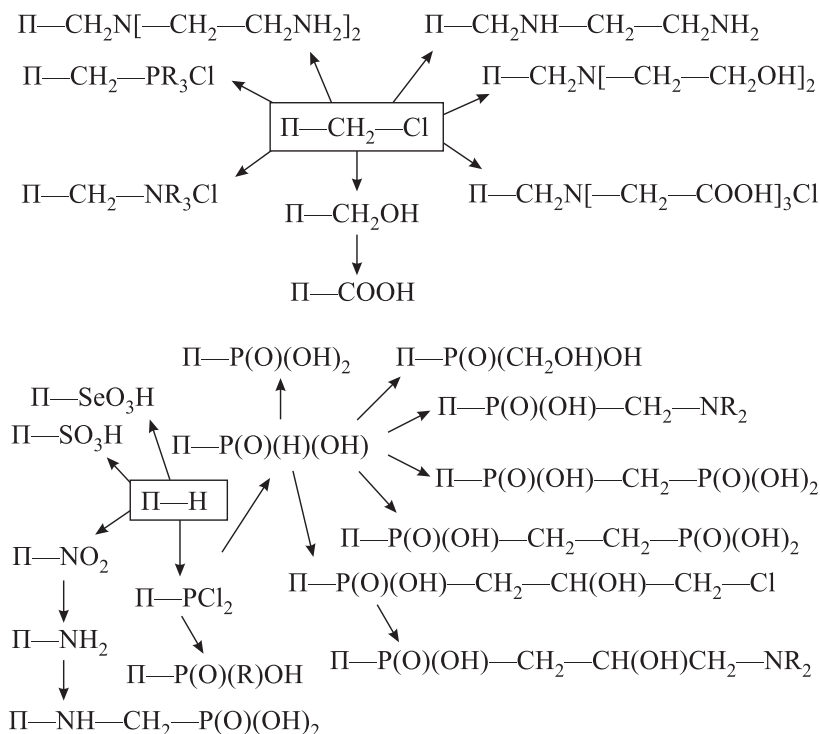
$$E_{\text{акт},N} = 1,9236 + 3,0382 \ln Z_N \quad (r_{\text{кор}} = 0,999).$$

На рис. 2.13 представлена зависимость $E_{\text{акт}} = f(\ln Z_0)$ для исследованных серий ПАП.

Все рассчитанные величины $E_{\text{акт},N}$ отрицательны, и с ростом температуры для всех исследованных серий наблюдается снижение параметра N , характеризующего количество затрудненных групп при введении

прореагировавшей группы. Можно предположить, что основной вклад в величину N вносит стерический фактор, который уменьшается с температурой за счет увеличения подвижности фрагментов полимерной цепи и снижения стерических затруднений в реакции ПАП.

Большинство ПАП базируются на достижениях современной органической и элементоорганической химии или синтеза комплексонов и избирательных аналитических реагентов. В качестве примера возможного многообразия ПАП достаточно привести лишь некоторые известные реакции модификации и синтеза ионитов, представленные ниже, которые были эффективно проведены на обычных сополимерах Ст и ДВБ с реакционноспособными ароматическими бензольными кольцами.



Обычно, в ПАП на полистирольных фрагментах заместители ориентируются в *пара*-, *мета*-положения бензольного ядра; *орто*-положение в подобных фрагментах, как правило, стерически затруднено и доступно только для относительно малых заместителей, например для хлорметильных групп. В эксперименте по определению равновесных сорбции-

онных и кинетических характеристик, за исключением реакций сополимеризации, существенных различий в случае *пара*- и *мета*-замещенных групп не наблюдается. Это можно объяснить близкими величинами электронных эффектов и стерических затруднений у этих изомеров. Подобная химическая неоднородность существует в большинстве катионитов и анионитов на основе Ст и четко видна в ИК-спектрах. ПАП с катализаторами Фриделя—Крафтса дополнительно обеспечивают изомеризацию алкилароматических углеводородов, при этом смесь продуктов реакции обычно обогащается *мета*-изомером [20].

Сорбенты на основе сополимеров Ст весьма многочисленны; их отличает стабильность физико-химических и механических свойств и возможность выбора селективных функциональных групп, обеспечивающих избирательное выделение и концентрирование целого ряда элементов и сложных веществ. В результате подобного модифицирования емкость и избирательность сорбентов по целевым ионам в 2–3 раза выше по сравнению с природными немодифицированными сорбентами. Многочисленные специфические реакции, известные из органической химии фосфора, проведены с целью синтеза высокоэффективных комплексонов [67, 68] и селективных комплексообразующих ионитов [20, 78].

В последнее время четко прослеживается тенденция к широкому применению различных акриловых мономеров для промышленного синтеза катионитов, анионитов и полиамфолитов методами ПАП. Малая молекулярная масса мономерного акрилового фрагмента позволяет достигать значительно большего содержания активных групп по сравнению с сополимерами Ст.

Метод ПАП широко используют для одно- и многостадийных синтезов, а также для химической модификации активных групп ионообменных материалов. Следует отметить, что в сравнении с методами полимеризации и поликонденсации мономеров, содержащих ионогенные группы, большинство полимерных сорбентов и ионитов синтезируют путем ПАП на трехмерных полимерных матрицах, обрабатывая трехмерные полимерные гранулы жидкими химическими реагентами. Использование пористых и макропористых матриц позволяет повысить степень превращения в гетерогенных ПАП с затрудненной диффузией реагента по сравнению с гелевыми сополимерами.

Применение синтетических сорбентов предполагает большие капитальные затраты на их первоначальную загрузку и дозагрузку, что окупается возможностью организовать высокоэффективные, технологически стабильные процессы «сорбции—десорбции» и процессы тонкого хроматографического разделения.

2.5. Проблема направленного выбора и модифицирования свойств сорбентов

Для направленного модифицирования полимерных сорбентов или выбора сорбента при проведении конкретного сорбционного процесса с целью повышения избирательности и емкости по целевому компоненту используют возможности варьирования комплекса химических и физических факторов. Физические — структурные — факторы (тип кросс-агента, степень сшивки, тип и содержание регулирующих структуру добавок, размеры и тип пор) определяют пространственную объемистую структуру гранулы, величины набухания и перенос воды между фазами, а также в основном кинетические и динамические характеристики сорбента в процессах сорбции и десорбции. Химические факторы (тип, строение и взаимное расположение ионогенных и комплексообразующих групп) определяют химическое строение фазы ионита, функциональную силу групп и, в конце концов способность к связыванию сорбтива в твердой фазе.

Решение реальной сорбционной задачи обычно начинают с выбора химических факторов — типа и строения ионогенных и дополнительных функциональных групп, обеспечивающих избирательность к целевому иону или веществу, т. е. с выбора и направленного синтеза сорбента. Затем на последующем этапе оптимизируют физические факторы, кинетические и динамические показатели сорбции и десорбции целевого компонента, варьируя структуру матрицы, тип кросс-агента, степень сшивки, размер и общий объема пор.

2.5.1. Свойства, определяемые физическими (структурными) факторами

Пространственная структура трехмерной матрицы может определять как равновесные, так кинетические и динамические свойства ионитов. Практически все сорбенты проявляют *ситовой эффект*, т. е. снижение или даже отсутствие емкости и дополнительные кинетические затруднения при сорбции ионов, размер которых соизмерим с эффективным средним диаметром пор или больше проходного сечения пор. Существенные преимущества при формировании такой структуры дают направленное модифицирование и создание оптимальной физической структуры трехмерных полимеров (размер и доля пор в грануле полимера), а также реальная возможность получения более однородной, воспроизводимой пористой структуры.

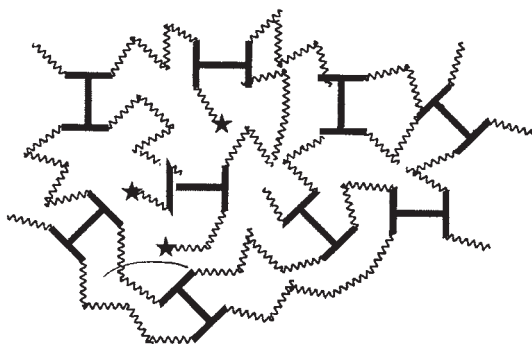


Рис. 2.14. Схема трехмерной сетки для сильносшитых и макропористых стирол—дивинилбензольных матриц

— Ст, — дивинилбензол

Тип и способ формирования структуры полимерной цепи матрицы и ионогенных групп определяют и многие потребительские свойства ионитов, по которым судят о проницаемости и эффективности ионита. К таким свойствам относят набухание, проницаемость, способность к быстрой и полной регенерации, химическую и термическую стабильность, устойчивость к биодеструкции, осмотическую и механическую прочность. Для большинства процессов весьма важна также способность выдерживать многократные циклы «сорбция—регенерация» без растрескивания, разрушения гранул или изменения набухаемости, а также без снижения основных функциональных и кинетических показателей.

Матрица ионита обуславливает ряд контролируемых характеристик сорбента: расстояние между узлами сшивок, подвижность фрагмента между узлами, количество и размер пор, набухаемость, механическую и осмотическую прочность, а также расходы реагентов на стадии регенерации и величину проскока сорбируемого компонента (рис. 2.14).

При построении макромолекулы сополимера Ст—ДВБ в компьютерном варианте на плоскости видны сильносшитые микрогелевые участки, поры и петли, выходящие за пределы плоскости (на рис. 2.14 обозначены звездочками) на фоне слабосшитого сополимера. Для подобной системы в широком интервале содержания ДВБ (2–20%)

получаются матрицы, имеющие в сухом состоянии микропоры с радиусом менее 50–80 Å, хотя иногда и способные в набухшем состоянии к сорбции достаточно крупных молекул.

Классификация традиционных непористых в сухом виде ионообменных материалов (гелевая структура) может быть проведена по типу матрицы и строению кросс-агента. Наиболее распространен в качестве кросс-агента ДВБ. В зависимости от его количества в смеси сомономеров формирующиеся матрицы условно подразделяют на следующие:

- *слабосшитые*, соответствующие сшивке менее 4% ДВБ, с набухаемостью >30 об. %;
- *гелевые*, соответствующие сшивке ~8% ДВБ, с набухаемостью до 30 об. %.
- *сильносшитые*, соответствующие сшивке более 10% ДВБ, с набухаемостью <10 об. %.

Превалирующее влияние на набухаемость и проницаемость матрицы, получаемой в отсутствие инертного растворителя или модификатора сшивки, оказывает количество кросс-агента. В научной литературе, чтобы корректно сравнивать эффективность различных кросс-агентов, принято выражать их содержание в реакционной смеси «бифункциональный мономер – кросс-агент» в мольных долях, в отличие от технологической практики и описаний товарных ионитов, когда предпочитают использовать массовые или объемные проценты. В общем виде изменение объема при набухании трехмерных ионитов с хорошей степенью приближения описывается уравнением:

$$\lg \frac{V_{\text{наб}} - V_{\text{сух}}}{V_{\text{наб}}} = A + B \lg C_{\text{сш}}, \quad (2.52)$$

где $V_{\text{наб}}$, $V_{\text{сух}}$ – объем ионита в набухом и сухом состояниях; $C_{\text{сш}}$ – концентрация или доля кросс-агента (сшивающий агент), дающего поперечные связи в матрице.

Наличие в мономерной смеси неполимеризующихся и модифицирующих добавок, например инертных растворителей или передатчиков цепи, содержащихся в товарном ДВБ, может существенно изменять структуру образующегося сополимера. Так, при больших концентрациях ДВБ (более 10–15 об. %) создаются условия, характерные для осадительной сополимеризации. Выпадение полимерных агломератов в реагирующей мономерной смеси приводит к образованию пористых сополимеров. На рис. 2.15 представлены схематические области образования сополимеров Ст и ДВБ различного типа.

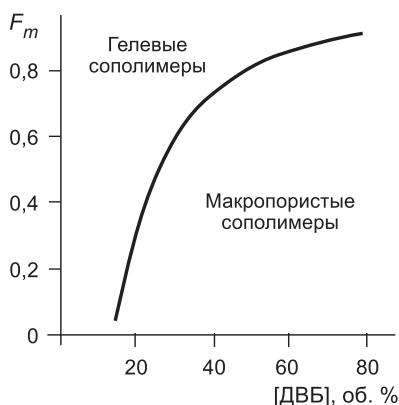


Рис. 2.15. Области образования сополимеров макропористой структуры
 F_m — доля винильных компонентов в реакционной смеси

Гелевые слабосшитые сополимеры имеют сетки, расширяющиеся при набухании, и обычно микропористую структуру, при этом, как видно из рисунка, они обладают малой сорбционной способностью по органическим веществам (менее 0,1 г циклогексана на 1 г сорбента).

Макропористые частые сетки (Ст–ДВБ) могут образовываться в области относительно высоких содержаний ДВБ (более 10–14% сшивки) в мономерной смеси. Макропористые сополимеры по сравнению с гелевыми сорбируют больше органических веществ (более 0,1 г циклогексана на 1 г), отличаются *внутренним набуханием** и могут не изменять внешний размер гранул даже при значительной сорбции органических веществ. При увеличении доли винильных компонентов в реакционной смеси (F_m) количество сшивающего агента, необходимого для образования прочных макропористых сеток, также возрастает.

Направленное модифицирование матрицы, так же как и выбор ее структуры для конкретного разделения, можно проводить в двух направлениях: уплотнение или разрыхление структуры трехмерной полимерной сетки и направленное формирование доминирующих пор определенных размеров.

* Внутреннее набухание — это заполнение набухшим полимером пор и полостей внутри гранулы сорбента. При этом размер гранул может не изменяться.

Уплотнение структуры трехмерной сетки ионита достигается благодаря использованию более эффективного кросс-агента и большей степени сшивки, характеризующейся, например, содержанием ДВБ или степенью набухания ионита в воде или органических растворителях. Уплотнение сетки ужесточает ситовой эффект, исключает сорбцию более крупного или сильнее гидратированного иона и придает иониту избирательность к малым или слабогидратированным ионам.

Товарные крупномасштабные иониты в России, которые базируются на 8%-й сшивке ДВБ, — это гелевые иониты. Полупромышленными модификациями являются более плотные матрицы с 12–20% ДВБ. Иониты уплотненной структуры могут быть получены и полимеризацией мономера, содержащего ионогенные группы, например соли стирол-сульфокислоты, в геле исходного катионита. Ситовой эффект может быть реализован и ужесточен при поверхностном покрытии гранул тонкой пленкой полимера (микрокапсулирование). Этот прием широко применяют для исключения сорбции больших молекул, например при извлечении ионов металлов из белковых сред.

Обычный недостаток приема уплотнения сетки — увеличение диффузионного сопротивления при сорбции и десорбции, что значительно снижает эффективность использования сильносшитых уплотненных ионитов в технологической практике.

Разрыхление структуры ионита увеличивает проницаемость матрицы в набухом состоянии, снимает ситовой эффект или повышает границу его обнаружения до более высоких величин молекулярных масс сорбируемых веществ.

Первая реальная возможность разрыхления структуры ионита — переход к слабосшитым матрицам со степенью сшивки 2, 4 и 6% ДВБ. Подобные матрицы и иониты на их основе показывают большую набухаемость при гидратации и большие изменения объема при переходе из одной ионной формы в другую. Так, когда набухаемость превышает 40 об. %, величина объемной емкости снижается и зачастую становится неэффективной работа в неподвижном слое.

Вторая возможность — применение метода телогенирования, т. е. введения в процессе полимеризации веществ, передающих радикал от растущей полимерной цепи и снижающих величину полимерного фрагмента между узлами сшивок. При этом в структуре образуется много коротких цепей основного мономера возле узлов сшивки. В качестве телогенов используют вещества с большими константами передачи цепи: алкилзамещенные ароматические углеводороды (толуол, ксилол), хлорорганические соединения (CCl_4 , хлор-, бром- или иодуксусные

кислоты), а также соединения с атомами серы и первичными и вторичными аминогруппами.

Сорбенты на основе матриц подобного типа отличаются высокой набухаемостью и находят практическое применение как своеобразные полимерные гели для разделения и сорбции биологически активных веществ большой молекулярной массы, а также для сорбции нейтральных веществ из ионных растворов. Большие успехи достигнуты на пористых сополимерах Ст и ДВБ или сополимерах ДВБ (типа «порапак», «полисорб» или ХАД), обладающих хорошим сродством к органическим соединениям и способностью к разделению таких соединений различных классов.

Специфическими свойствами обладает сорбент типа «поролас», полученный сополимеризацией Ст и ДВБ в присутствии большого количества толуола, как передатчика цепи. Сорбент обладает эластичной сеткой, набухающей в органических растворителях; его выпускают в двух модификациях — неполярной ($S_{уд} = 500 \div 1000 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{пор} = 0,75 \div 1,25 \text{ мл/г}$; $d_{ср\text{едн}} = 30 \div 60 \text{ \AA}$) и полярной ($S_{уд} = 100 \div 800 \text{ м}^2/\text{г}$; $V_{пор} = 0,7 \div 1,5 \text{ мл/г}$; $d_{ср\text{едн}} = 40 \div 130 \text{ \AA}$). Такой сорбент обладает оптимальной емкостью в набухом состоянии.

Третья возможность разрыхления структуры ионита — использование длинноцепных сшивающих агентов, дающих более редкую сетку с малыми порами в сухом состоянии и большими порами в набухом состоянии. Использование таких кросс-агентов с жестким фрагментом между винильными связями позволяет получать сорбенты с заметной пористостью в сухом состоянии. В качестве длинноцепных кросс-агентов известны диметилакрилаты полигликолей и бисфенолов. Подобные *сорбенты*, называемые *макроресетчатыми*, промышленно важны; они способны к сорбции крупных ионов и сохраняют пористость в сухом состоянии.

Формирование структуры сетки методом осадительной сополимеризации наиболее часто применяют в промышленном масштабе для получения макропористых матриц и сорбентов. По этому методу в смесь мономеров добавляют инертный растворитель, не входящий в полимерную цепь. В качестве растворителя выбирают *термодинамически плохой* растворитель, растворяющий смесь мономеров, но осаждающий из смеси сомономеров даже относительно короткие полимерные цепи, тем более разветвленные олигомерные фрагменты.

Инертный растворитель обычно вводят на стадии полимеризации в реакционную смесь — «мономер—кросс-агент—инициатор». Достигнув определенного размера, полимеризующаяся цепь в виде сшитого клуб-

ка выпадает в осадок из раствора. Полости, остающиеся после удаления растворителя, обеспечивают пористость подобных сорбентов в сухом виде. Для обеспечения жесткой нерелаксирующей структуры количество кросс-агента должно быть весьма значительным (10–30 об. %). В качестве инертных растворителей используют различные углеводороды и их смеси (гептан, октан, бензины различных марок, синтин) или высшие спирты (C_4 – C_8) в количествах 60–200 об. % по отношению к смеси мономеров. Доля пор, достигаемая таким технологическим приемом, составляет 0,4–0,7 от общего объема гранул, средний размер пор характеризуется на порограмме интервалом 400–1500 Å.

Аналогичный эффект пористости может быть достигнут и введением в реакционную смесь инертных веществ, не растворяющихся в смеси мономеров, например парафина и некоторых неорганических солей, которые после их извлечения оставляют свободные поры в грануле [6]. Достаточная жесткость сетки обеспечивает сохранение поровой структуры и в сухом виде.

Известны *настроенные сорбенты*, получаемые полимеризацией или поликонденсацией комплексов «мономер–сорбтив». При этом образуется трехмерная структура, «запоминающая» пространственно выгодную для сорбтива структуру сетки, формирующуюся вокруг целевого иона, и создаются наиболее благоприятные стерические условия для образования связи «сорбтив–сорбент». Поверхностные взаимодействия при копланарности поверхностей сорбируемого вещества и внутренней поверхности поры обеспечивают возможность образования многочисленных связей между этими поверхностями [90]. Форма поры является как бы слепком с сорбируемой молекулы и сорбируемая молекула входит в пору с малым зазором.

Матрицы настроенных сорбентов могут создаваться в процессе формирования трехмерной структуры. Размер и форма поры по принципу настроенных сорбентов, когда твердая фаза формируется вокруг молекулы целевого вещества, могут сохраняться после его удаления и обеспечивать копланарность для части поверхности сорбируемой молекулы (объект 2 на рис. 1.2).

Направленное регулирование поровой структуры относительно жестких матриц неорганических сорбентов по размерам и форме пор сопровождается большими проблемами из-за неопределенности типа и формы пор, а также из-за необходимости сочетания сорбирующих и транспортных пор. Несмотря на слабость и малую энергию каждой отдельной связи, большая поверхность взаимодействия и многочисленность этих связей позволяют обеспечивать в высшей степени прочную

структуру сорбата для подобных матрично-настроенных сорбентов. К таким сорбентам относят, например, сополимеры винилпиридина с ДВБ, полученные в присутствии солей меди, которые затем предпочтительнее сорбируют ионы меди. После вымывания этих солей остаются поры, в определенной степени повторяющие форму сорбируемой молекулы или иона. Последующая сорбция в настроенных порах (объект 2 на рис. 1.2) создает возможности взаимодействия частицы сорбируемого вещества с поверхностью сорбента по большей части контура сорбируемой частицы.

Некоторые соединения с кристаллической и полукристаллической или объемной структурой («хозяева») как бы «настроены» на молекулы определенного типа («гости»). Структура таких соединений, например соединений включения (в том числе краун-эфиров), содержит поры или пустоты (полости) определенных размеров, в которые могут входить и прочно удерживаться «гости» (молекулы или ионы). Такая сложная объемистая структура и «эффект памяти» могут частично нарушаться при циклировании сорбента или в процессе длительной работы.

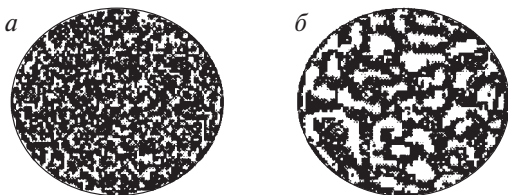
Подобные настроенные, или впечатанные, полимеры (inprinting, templating polymers) могут быть успешно использованы при создании селективных детекторов для аналитических целей. Так, формирование тонкого слоя настроенного полимера на внешней поверхности волокна позволяет создавать сенсоры для определения малых и следовых количеств целевого вещества. Например, можно получать мембранные электроды с высокой чувствительностью и четкой линейной функцией ЭДС от $\lg C_{эл}$ в интервале четырех порядков концентрации $C_{эл}$. Так, по относительно простым неорганическим ионам предел определения для солей Pb^{2+} весьма мал (20 ppb), несколько большие концентрации определяют для сложных органических молекул (30 ppb по зарину) [91].

В настоящее время можно выделить несколько основных типов важных в прикладном отношении модифицированных матриц, выпускаемых в промышленном и полупромышленном масштабе. Их получение основано на рассмотренных ранее приемах создания модифицированных полимерных сеток, широко известных в химии высокомолекулярных соединений.

Макропористые матрицы, содержащие поры относительно большого размера (более 200–300 Å), устойчиво получают методами осадительной водно-суспензионной сополимеризации при относительно большой сшивке ДВБ (13–40%) и содержании инертного растворителя 30–200%. Соответственно для макропористых матриц указывают коли-

чество как ДВБ, так и инертного растворителя, добавляемого для порообразования. Например, маркировка «15–100 октан» соответствует сополимеру, полученному с 15% ДВБ в присутствии 100% октана, а маркировка «20–150 БР» (бензин БР) соответствует сополимеру с 20% ДВБ и 150% бензина БР [6]. Инертный растворитель малоактивен в реакциях передачи цепи и создает полости между участками микрогеля. После завершения полимеризации и удаления растворителя сополимер за счет этих полостей становится в сухом состоянии оптически неоднородным (матовым) по сравнению с прозрачным гелевым.

Как видно из ниже приведенного рисунка, микропористый сополимер (а) имеет мелкие поры, практические не создающие в сухом состоянии оптической неоднородности. Макропористый сополимер (б) представляет собой островки микрогеля, достаточно жестко связанные в грануле мостиками сшивки, с большим количеством крупных полостей между ними. Срезы специально обработанных микропористых и макропористых сорбентов различаются размерами и количеством таких полостей. В конечном счете плотность сетки зависит только от доли сшивающего агента в реакционной мономерной смеси, а количество инертного растворителя определяет долю полостей в грануле.



Методы определения порометрических кривых сорбента дают распределение величины или доли объема пор в зависимости от их радиуса. К сожалению, этот метод отличается малой воспроизводимостью. Непосредственно в эксперименте можно определить ряд показателей, характеризующих поровую структуру сорбента, например долю пор ($V_{\text{пор}} = 0,5 \div 1,2 \text{ см}^3/\text{г}$), насыпную и истинную плотность, а также удельную поверхность ($S_{\text{уд}} = 5 \div 1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Чем больше $S_{\text{уд}}$ и чем меньше $V_{\text{пор}}$, тем меньше средний размер пор и больше доля микропор [6, 20, 92]. Далее, постулируя сферическую форму пор и имея объем и поверхность пор, формально рассчитывают средний радиус $d_{\text{средн}}$ сферических пор как соотношение $V_{\text{пор}}$ к $S_{\text{уд}}$:

$$d_{\text{средн}} = 6(V_{\text{пор}}/S_{\text{уд}}). \quad (2.53)$$

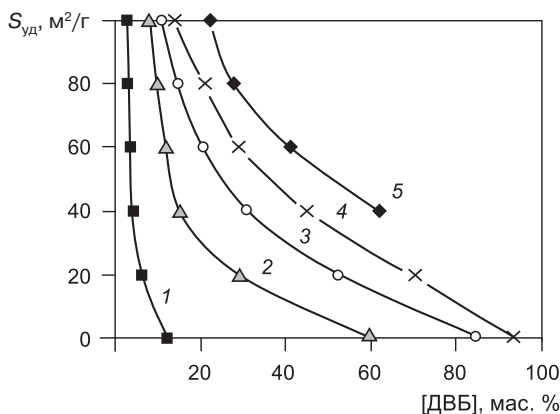


Рис. 2.16. Номограммы величины удельной поверхности $S_{уд}$ в зависимости от содержания n -ДВБ в мономерной смеси «Ст — ДВБ» при добавлении инертного порообразователя n -гептана

$S_{уд}$, м²/г: 1 — 10; 2 — 30; 3 — 50; 4 — 60; 5 — 70

Размер реальных пор может изменяться от 60 до 3400 Å, при этом доля микропор (менее 100 Å) может составлять 0,1–0,95 от всего объема пор. Диаграммы пористости строят в координатах «доля инертного растворителя—доля кросс-агента» (рис. 2.16), соединяя на плоскости точки с равной величиной $S_{уд}$. Нижняя область под кривыми на рисунке ($S_{уд} < 10$ м²/г) соответствует макропористой структуре и наибольшему среднему радиусу пор.

Как видно, при получении макропористой структуры необходимо увеличивать количество инертного растворителя, обеспечивающего относительно большие объем и долю макропор. Для поддержания жесткости сетки необходимо повышать и количество кросс-агента при наименьшей величине удельной поверхности.

Телогенированные матрицы содержат короткие разветвленные цепи линейного полимера, полученного введением в мономерную смесь добавок с высокой константой передачи цепи, передающих радикал от растущей цепи полимера на жидкую фазу [5, 6, 93]. При этом, несмотря на большую степень сшивки, сополимер содержит множество коротких линейных цепей, закрепленных в узлах сшивки только одним концом. При введении большого количества сшивающего агента в присутствии передатчика цепи получаются специфические макропо-

ристые в набухшем состоянии матрицы типа «поролас». Подобные матрицы не содержат ионогенных групп, но способны эффективно сорбировать органические соединения за счет взаимодействия последних с матрицей.

Макросетчатые матрицы получают введением дивинильных соединений с большим и подвижным разделительным фрагментом типа метакриловых диэфиров моно-, ди- и триэтиленгликоля или бисметакриламидов с различной длиной алкильного фрагмента между амидогруппами. Получаемые матрицы содержат не только подвижные линейные цепи основного мономера между узлами сшивки, но и более подвижные по сравнению с ДВБ межвинильные фрагменты в кросс-агенте. Матрицы отличаются высокой набухаемостью (более 300 об. %), а также относительно большими порами в набухшем состоянии.

Специальные матрицы с комбинированной сшивкой содержат химические узлы различных типов. Обычно наблюдается тенденция увеличения частоты сшивки по количеству химических и физических узлов.

«Змея в клетке» — так была образно названа система, которая получается при образовании линейного полимера — «змеи» — в сетке исходного сополимера — «клетке». Линейный полимер может быть сформирован в сетке методами радикальной, ионной и радиационной полимеризации или поликонденсации. При этом заполняются поры исходного сополимера и возникают дополнительные физические узлы и запутанные петли. В результате этого получается структура типа полимерного войлока и увеличивается частота сшивки.

Взаимно проникающие сетки формируются при добавлении кросс-агента к предыдущей системе и сшивании линейных молекул «змеи». Возникающая при полимеризации новая сетка дает собственные химические и физические узлы, а также, переплетаясь с исходной сеткой, образует дополнительные физические узлы. Подобная система иногда называется «клетка в клетке» и также связана с заполнением пор исходной матрицы, уменьшением их размера и большим увеличением частоты сшивки.

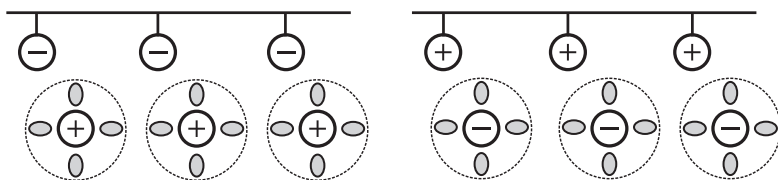
Дополнительно сшитые матрицы получают различными способами обычно из слабосшитых матриц путем их активации с образованием химических узлов на линейных участках основного мономера исходной сетки. Активировать линейную цепь можно путем образования на ней радикалов, например, облучением или введением пероксидного радикального инициатора в набухший сополимер. Образующиеся полимерные радикалы рекомбинируют друг с другом, давая дополни-

тельные химические узлы. Аналогичного эффекта можно достигнуть, вводя бифункциональные реагенты, способные присоединяться к линейной цепи по реакциям поликонденсации. Так, подобные матрицы синтезируют, добавляя бисхлорметильные производные и катализаторы сшивания в слабосшитый сополимер Ст. Химические узлы получают за счет реакций ароматических ядер полистирольной цепи и бисхлоралкильных соединений, например дихлорэтана или ксилидендихлорида. Известны «сверхсшитые матрицы», получаемые дополнительной сшивкой бисхлорметильными производными слабосшитого сополимера Ст и ДВБ. Выпускаемые промышленностью подобные нейтральные сорбенты принадлежат к трем группам с различным суммарным объемом пор и весьма большими величинами удельной поверхности ($S_{\text{уд}} > 3200 \text{ м}^2/\text{г}$). Первая группа: $S_{\text{уд}} = 800 \div 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 1 \div 1,1 \text{ мл/г}$, вторая: $S_{\text{уд}} = 800 \div 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,6 \div 0,8 \text{ мл/г}$, третья: $S_{\text{уд}} = 1000 \div 1300 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 0,2 \div 0,4 \text{ мл/г}$. Формальный расчет среднего диаметра пор однозначно соответствует микропористой структуре, хотя, по данным авторов, сополимер является изопористым и содержит мезопоры $300\text{--}950 \text{ \AA}$.

Большая активная поверхность пор в этих сополимерах способствует специфическому удерживанию и сорбции органических соединений за счет поверхностных взаимодействий и матричной селективности.

2.5.2. Свойства, определяемые химическим строением ионогенных групп

К химическим факторам, определяющим важнейшие параметры ионитов, относят в первую очередь химическое строение функциональных групп полимерного фрагмента ячейки матрицы и их взаимное расположение во фрагменте. Один из основных факторов ионной избирательности – преимущественный заряд фиксированного на полимерной матрице полииона. Обменивающиеся гидратированные ионы, нейтрализующие заряд матрицы имеют, соответственно противоположные заряды.



Способность к избирательному обмену катионов или анионов обуславливается зарядом матрицы и типом ионогенных групп на полимерной цепи. Если заряд на основной полимерной цепи отрицателен («–», *полианион*), то полиэлектролит способен к обмену катионов, и, наоборот, если заряд положителен («+», *поликатион*), то полиэлектролит способен к обмену анионов. Полиионы, как правило, обладают малой осмотической активностью и мало гидратированы по сравнению с гидратированными противоионами.

Концентрации ионогенных и функциональных групп выражаются по данным функционального анализа, в основомолях на 1 г сухого сорбента и определяют в мольной (эквивалентной) шкале на единицу массы сухого ионита (мэкв/г, экв/кг и ммоль/г, моль/кг) или в молярной шкале на единицу объема набухшего ионита (ммоль/мл, моль/л, мэкв/мл, экв/л) для динамики сорбции. В случае эквивалентной шкалы необходимо указывать валентность или форму сорбируемого иона. Содержание ионогенных и функциональных групп определяет *теоретическую емкость* сорбента – максимальное количество целевого компонента, которое может удерживаться твердой фазой. По концентрации этих групп можно рассчитать величины максимально возможной емкости, исходя из химического строения сорбата и стехиометрии сорбатного комплекса.

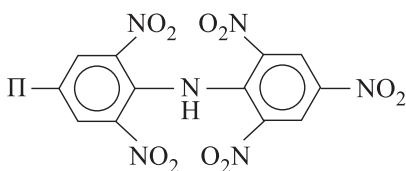
Сродство диссоциированных ионогенных групп для простых ионообменных систем, например для не комплексообразующих одновалентных металлов, по сути, не зависит от химического строения такой группы. Оно в большей степени определяется типом входящего иона и количеством гидратационной воды, привносимой в ионит этим ионом: чем это количество выше, тем ниже сродство. Так, константы обмена, характеризующие сродство сорбируемого иона к сульфогруппам сорбента, и ионные объемы (или удельные объемы ионита в форме целевого сорбируемого иона) линейно растут в ряду щелочных металлов от Cs^+ к Li^+ , причем эти величины связаны друг с другом весьма простым линейным уравнением:

$$r_{\text{гидр}} = 3K/(4aN_0), \quad (2.54)$$

где K – константа обмена, $r_{\text{гидр}}$ – радиус гидратированного иона, N_0 – число Авогадро, a – коэффициент пропорциональности для катионов одного типа.

Однако и в этих простых системах (в ряду щелочных металлов) уже возможны исключения. Так, Скогсайд (см. [94]) синтезировал катио-

нит, избирательный к калию, вводя в полимер группы дипикрилами-на. Это был один из первых высокоизбирательных ионитов, селективность которого обусловлена химическим строением ионоген-ных групп. Группы дипикриламины дают со слабым комплексообразователем (ион калия) слабодиссоциированное внутрикомплексное со-единение (ионная пара). Впоследствии катиониты, селективные в ряду катионов щелочных металлов, были получены введением в поли-мерную структуру краун-эфиров и валиномицина — фрагмента, селе-ктивного к иону калия. Емкость подобных ионитов по калию превы-шает емкость по натрию.



В подавляющем большинстве систем набор и концентрация функциональных групп определяют прочность связи целевого ком-понента с твердой фазой. При этом наиболее важная возможность образования полидентатных комплексов зависит от подвижности сегментов матрицы и способности фиксированных групп к повороту для достижения оптимальных валентных углов в конечном сорбат-ном комплексе.

Для прогноза порядка избирательности сорбентов при сорбции ионов различных элементов Периодической таблицы на однотипных функциональных группах можно использовать такие фундаменталь-ные константы, как потенциал ионизации (I_p), ионный потенциал (P_i), величины электронного сродства ($\mathcal{E}c$) и групповую константу (K) [95]:

$$I_p = kB/r_i, \quad P_i = Z/r_i, \quad \mathcal{E}c = Z^2/r_i, \quad K_j = I_p^2 r_i, \quad (2.55)$$

где B — коэффициент Косселя, отвечающий валентности иона Z , r_i — радиус негидратированного иона, K_j — групповые константы элемен-тов.

Если величины ионного потенциала P_i меняются в зависимости от типа иона, то величины групповых констант K_j остаются достаточно

постоянными в пределах принятых аналитических групп металлов. Так, величины K_j следующим образом изменяются по группам:

I группа (щелочные металлы)	1,35–1,4
II группа (щелочноземельные металлы, Be, Mg, Eu, Yb)	2,14–2,20
III группа	
• подгруппа сульфидов [Mn, Co, Ni, Zn]	2,28–2,43
• подгруппа гидроокисей M^{3+} [Fe, Cr, Mn, V, Ti, Al, Y, La, Sc, Ga, In]	2,65–2,84
• подгруппа гидроокисей M^{4+} [Ti, Ge, Sn, Zr, Th, Ce]	2,97–3,12
IV группа	
• подгруппа хлоридов [Cu, Ag, Au(I), Tl(I)]	1,73–2,04
• подгруппа сульфидов [Cu(I), Cd, Hg(II), Pb(II), Pt(II)]	2,43–2,59
V группа [As(V), Sb(V), Mo(VI), W, Re(VII)]	3,09–3,38

Направленный синтез высокоизбирательных низкомолекулярных аналогов ионитов (растворимые комплексоны, экстрагенты и аналитические реагенты) дает возможность в значительной степени прогнозировать чисто химическую селективность соответствующих функциональных групп в ионитах, зная ряды селективности и устойчивости комплексов с растворимыми аналогами. При этом для растворимых систем «металл–лиганд» известны склонность металлов к образованию прочных комплексов, типы гибридизации и пространственные структуры лигандов, а также порядок изменения констант устойчивости комплексов.

Пространственная специфика фрагмента лиганда и его преимущественная способность к образованию комплексов определенного типа дают возможность прогнозировать зависимости «строение–сродство (избирательность)». В результате ряд избирательности, известный для модельных низкомолекулярных аналогов, может быть реализован при синтезе ионитов с группировками такого типа, если обеспечить доступность и подвижность групп лиганда в полимерной структуре. Исключение иногда составляют системы, в которых гидрофильные функциональные группы, образующие комплекс, обычно вводят в негидрофильную полимерную матрицу, что затрудняет или исключает вхождение гидратированных ионов в малополярную полимерную фазу.

В значительной мере прочность образующихся комплексов с ионами различных металлов определяется сродством к электронодо-

норным центрам лиганда трех основных типов: $=O: < \equiv N: < =S:$. При выборе лиганда и типа активных групп в сорбенте для целевого металла определенную ориентацию дает классификация Сиджвика (см. [68, 96]), который разделил металлы на три группы по родству к наиболее часто встречающимся электронодонорным группировкам:

1. Связь с группой $=O$: сильнее, чем с группой $\equiv N$:
 $Mg, Ca, Sr, Ga, Tb, Ti, Zn, Th, Ge, Sn, V^{5+}, V^{6+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, Mo^{5+}, Fe^{3+}, Co^{2+}$.
2. Связи с группой $=O$: и группой $\equiv N$: равноценны
 Be, Cr^{3+}, Fe^{2+} .
3. Связь с группой $\equiv N$: прочнее связи с группой $=O$:
 $Cu^+, Ag^+, Au^+, Cu^{2+}, Cd, V^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}$.

Высокую специфику связи с диалкилсульфидными группами $=S$: показывают тиофильные металлы: ртуть, благородные металлы, платиноиды и некоторые цветные металлы.

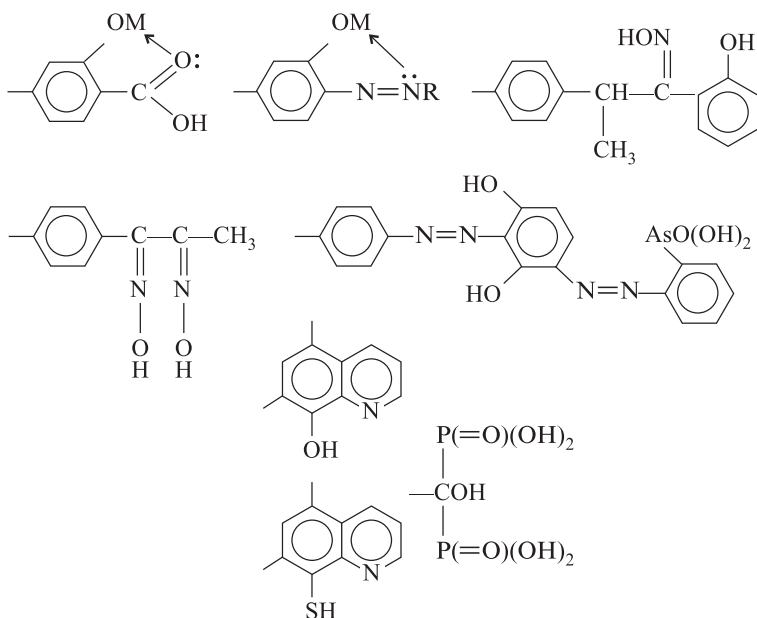
Показательной является и способность металлов к образованию низко- и высокоспиновых комплексов, в которых металл сольватируется органическими лигандами, а гидратационная вода вытесняется из комплекса. Глубокое проникновение электронов лиганда на более низкие электронные уровни (в низкоспиновых комплексах) обеспечивает более прочную связь в комплексе и лучшую сольватацию сорбированного иона с частичным или полным вытеснением воды из его гидратной оболочки.

Проникновение электронов лиганда только на высшие орбитали металла дает, как правило, менее прочные высокоспиновые внешнесферные комплексы, в которых ион металла (а более точно, его соль) частично гидратирован и дополнительно сольватирован лигандами. В подобных комплексах лиганды могут частично или даже полностью вытеснять гидратационную воду из окружения сорбируемого металла. В случае некоторых металлов подобное взаимодействие и степень передачи заряда могут быть оценены по мёссбауеровским спектрам, а также по спектрам ЭПР.

Иногда для образования подобных внешнесферных комплексов необходимо, чтобы полимерная фаза обладала хотя бы минимальной гидрофильностью, способствующей первоначальному проникновению гидратированных ионов к связывающим их функциональным группам. После образования сольватированного комплекса внешнесферные лиганды вытесняют воду из полимерной фазы комплекса иона металла и

анионов, компенсирующих его заряд. Примером подобной ситуации является сорбция переходных металлов на анионитах с первичными, вторичными и третичными аминогруппами, при которой требуется протонирование на 10–15% низкоосновных аминогрупп [97].

Большой эффект дает и введение в структуру сорбента различных активных фрагментов, обеспечивающих одновременное образование ионных и координационных связей с целевым ионом. При этом четкое образование хелатной структуры, имеющей устойчивые копланарные циклы с соответствующими валентными углами, зависит от стерического расположения групп лиганда. В качестве фрагментов, содержащих набор функциональных групп, избирательных к одному или нескольким металлам (М) одной группы Периодической системы, можно привести структуры активных групп хелатных сорбентов:

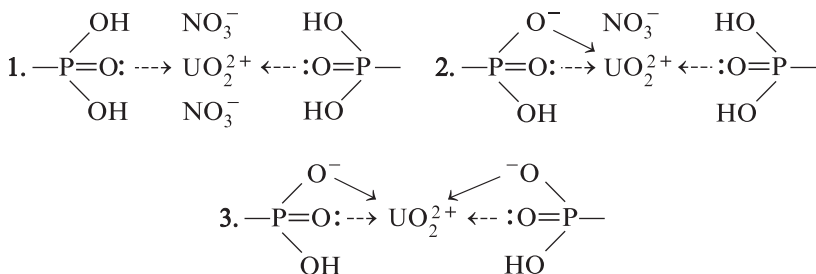


При образовании хелатных структур по набору избирательных группировок большое значение приобретают слабокислотные и слабоснóвные группы, способные к образованию донорно-акцепторных комплексов и хелатных соединений. К этим группировкам принадлежат фенольные, диазо-, карбоксильные, фосфоновые и арсоновые группы, а также группировки 8-гидроксихинолина, 8-меркаптохинолина, 3,5-диметилпиразола, бисглиоксимные и бисгидроксиметилиденди-

фосфоновые. Обычно такие группировки дают устойчивые комплексы при полном вытеснении молекул воды из сферы сорбируемого иона и показывают при сорбции определенные ряды избирательности по металлам, причем порядок селективности обычно идентичен для полимерных структур и их низкомолекулярных моделей.

Из катионообменных электронодонорных групп наибольший интерес представляют фосфорсодержащие группировки =P(=O)—OH . Разнообразие химических реакций фосфорорганических соединений позволяет широко варьировать химическое строение ионогенных групп П—P(R)(=O)OH . Наличие двух заместителей при фосфоре (П и R), один из которых полимерный, дает возможность в широких пределах изменять кислотную силу и электронодонорность фосфорильного центра. Выбор основного мономера для построения полимерной цепи (производные винилфосфоновой или стирилфосфоновой кислоты) уже обуславливает большое различие в кислотной силе арил- и алкилзамещенных фосфоновых кислот. Заместитель R можно варьировать на стандартной пористой матрице — от сильных электронодонорных алкильных заместителей ($\text{C}_4\text{—C}_8$) до электроноакцепторного во фторметильной группе $\text{—CH}_2\text{F}$. Так, значения $\text{p}K_a$ ионитов, содержащих подобные группы, лежат в области от 2 до 8, т. е. от сильнокислотных до слабокислотных катионитов.

Для групп с большей электронодонорностью, например для индивидуальных фосфорильных групп, возможны различные механизмы связывания даже в случае сорбата формально одного и того же дисольватного строения (две фосфорильные группы на одну молекулу металла). В качестве примера приведены механизмы сорбции уранилнитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ на фосфоновокислотном катионите с образованием дисольватных комплексов:



Механизм 1 — чисто координационный, когда катион M^{2+} удерживается за счет двух электронодонорных фосфорильных групп =P=O , причем молекула соли сорбируется целиком и заряд уранила компенси-

руется зарядами двух нитрогрупп. Иногда этот механизм называют экстракционным по аналогии с механизмом экстракции уранилнитрата трибутилфосфатом $[(\text{BuO})_3\text{P}=\text{O}]_2 \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

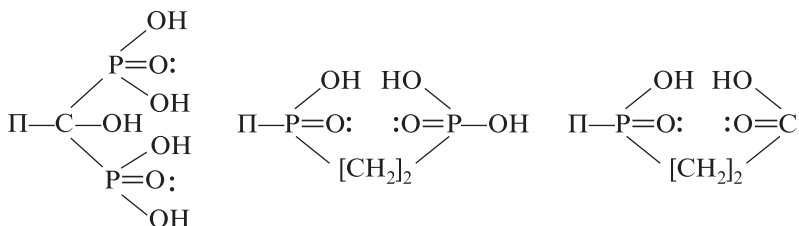
Для ионно-координационного механизма **2** характерно образование трех связей: тех же двух координационных связей плюс одна ионная. При этом происходит сорбция моонитрата $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)]^+$ с образованием одного четырехчленного цикла и вытеснением одной нитрогруппы из сферы металла [98].

И наконец, для ионно-координационного механизма **3** характерна полная сольватация катиона уранила с вытеснением обоих нитрат-анионов. При этом образуются четыре связи UO_2^{2+} —фосфорил: две ионные и две координационные связи, а также имеет место четкий хелатный эффект за счет образования двух четырехчленных циклов. Причем в последнем случае в фазе сорбента находятся только слабогидратированные ионы.

Следует отметить, что емкость по металлу для всех трех механизмов постоянна и стехиометрически соответствует дисольвату, хотя устойчивость этих комплексов весьма различна [20, 98].

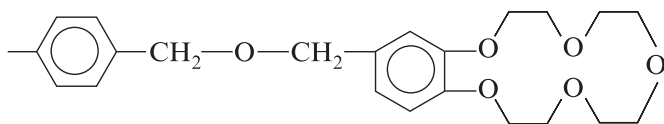
При полной сольватации иногда требуется и определенная конформационная перестройка подвижного фрагмента полимерного лиганда. Для полилигандов она может быть связана с определенными пространственными затруднениями, снижающими кинетические и даже равновесные характеристики сорбента при образовании подобных сорбатов.

Исключить энергетические затраты на необходимую конформационную перестройку такого фрагмента можно, вводя группы, определяющие полилигандное связывание. В этом случае обе комплексообразующие группы находятся рядом друг с другом, разделены химически четким межцентровым фрагментом и обеспечивают стерические условия образования полилигандных комплексов. Примером таких групп являются аналоги гидроксипропилидендифосфоновых или этилиденфосфонкарбоновых кислот, содержащих 5—7 потенциальных комплексообразующих центров. Подобные функциональные группы с четким химическим строением были получены с высокой степенью превращения ($F \geq 0,8$) на продуктах фосфорилирования макропористых сополимеров Ст и ДВБ [20, 59, 80]:

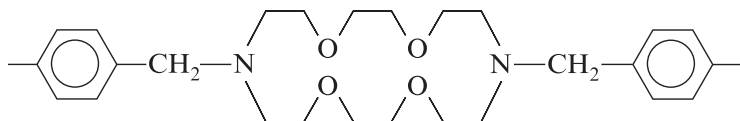


Для жестких неорганических катионов большого эффекта можно достигнуть, вводя в полимерную структуру циклические лиганды. При этом строение такого лиганда и размеры внутренних полостей циклов, а также тип и расположение донорных групп в этом лиганде позволяют достигать полной сольватации входящего в полость катиона и четко разделять катионы металлов с различными ионными радиусами.

Для получения подобных высокоизбирательных фрагментов в полимерную структуру вводят высокоспецифические группы типа краун-эфиров, например бензо-15-краун-5:



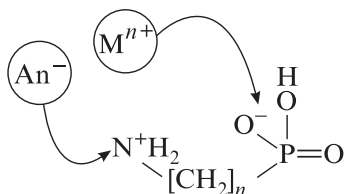
или гетероциклические соединения типа азакриптандов, например, криптанд [2,2]:



Подобные сорбенты содержат «внутримолекулярные» поры, которые соответствуют «слепок иона» определенного размера и вследствие этого обладают высокой избирательностью к металлам одной группы (в основном одновалентным). Гетероатомы кислорода и азота с неподеленной электронной парой, входящие в состав криптанд- или краун-лигандов («хозяева»), обеспечивают эффективное электронодонорное взаимодействие с включенным внутрь молекулы лиганда ионом металла («гость») [99].

Мощное средство для регулирования избирательности ионитов — введение в их структуру полииона, имеющего одноименный заряд с сорбируемым противоионом. Например, при сорбции катиона металла M^{n+} , последний конкурирует за полианион $-P(O)O^-$ с поликатионом $-NH_2^+$. Поскольку концентрация M^{n+} в растворе для сорбционных процессов обычно невелика (0,001–0,05 моль/л), а концентрация поликатиона в геле на 2–3 порядка выше (1–1,5 моль/л), то даже при селективной сорбции конкуренция складывается в пользу поликатиона [100]. Причем, полиамфолиты в отличие от монополярных ионитов одновременно содержат катионные и анионные центры и в принципе

способны к сорбции анионов и катионов в зависимости от величины рН раствора.



Таким образом, для полиамфолитов наблюдается эффект конкуренции одноименно заряженного сорбируемого иона и полииона за счет образования внутрисолевых (ВС) связей различной прочности между поликатионом и полианионом, причем только при ее расщеплении возможна сорбция противоионов. Прочность ВС-связи снижается при уменьшении силы образующих ее кислотных и основных групп. При этом можно выделить несколько типовых вариантов классификации солей, образованных сильными или слабыми кислотами и основаниями:

1. Сильная кислота — сильное основание.
2. Сильная кислота — слабое основание.
3. Слабая кислота — сильное основание.
4. Слабая кислота — слабое основание.

При переходе от типа 4 к типу 1 возрастает прочность ВС-связи, что приводит к резкому снижению сорбции катионитов M^+ и M^{2+} , не дающих комплексы, и к возрастанию избирательности к целевым комплексобразующим и поливалентным ионам.

Изменение прочности ВС-связи даже при малом выборе ионогенных групп позволяет варьировать селективность ионитов при разделении металлов с близкими свойствами. При этом в случае разноразных полиамфолитов можно регулировать их избирательность и проводить направленный синтез.

Для третичных аминогрупп имеются реальные синтетические возможности изменения основности путем N-оксидирования с понижением основности или N-алкилирования галогеналкилами с повышением основности:

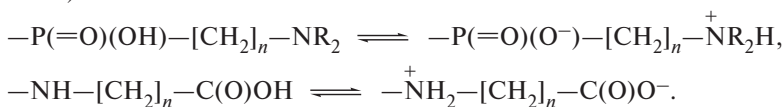


Например, прочная ВС-связь, образованная сильнокислотными сульфогруппами и сильноосновными пиридиновыми группами полиамфолита, практически не расщепляется. При этом полиамфолит сор-

бирует анионы или катионы только за счет нестехиометрии пиридиновых и сульфогрупп, а также за счет групп, которые не могут образовать ВС-связь из-за стерических затруднений. Величины pK_a для подобной ВС-связи лежат в нейтральной области ≈ 7 .

В полиамфолитах с пиридиновыми и слабокислотными фосфонокислотными группами ВС-связь легче расщепляется, и подобный полиамфолит способен к селективной сорбции комплексообразующих металлов [20, 52, 58].

В однозвенных полиамфолитах кислотность и основность групп определяются их четким взаимным влиянием. Обычно катионный и анионный центры разделены межцентровыми метиленовыми фрагментами ($n = 1 \div 3$):

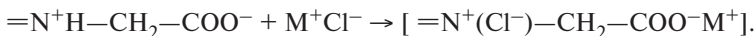


В подобных структурах характерно сильное взаимное влияние протонированного катионного центра и аниона кислотной группы, передаваемое через метиленовый фрагмент, разделяющий разнополярные центры. Так, при протонировании слабоосновной $-NR_2$ -группы создается сильноэлектроноакцепторный катионный центр $-N^+R_2H$, к которому смещается электронная плотность; при этом значительно усиливается кислотная сила фосфоновокислотной группы — эта группа фактически становится сильнокислотной ($pK_a < 1,5$). То же самое происходит и с карбоксильной группой ($pK_a < 2$). В случае диссоциации кислотной группы, образующаяся электронодонорная группировка аниона ($-COO^-$) увеличивает электронную плотность на третичном амине $-NR_2$ и делает его практически сильноосновным.

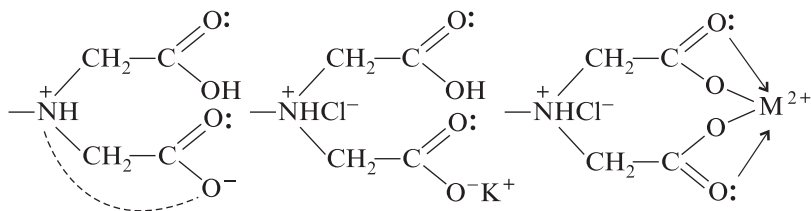
Передача электронных эффектов через межцентральный фрагмент определяется величиной трансмиссионного коэффициента ρ , который для $-CH_2$ -группы составляет 0,42, что близко к таковому для *пара*-положения бензольного ядра. С увеличением длины фрагмента величина ρ падает до 0,16 в случае $-CH_2-CH_2-$ и до 0,06 в случае $-CH_2-CH_2-CH_2-$ фрагмента. Для групп однозвенных полиамфолитов может быть характерна и бетаиновая структура, внутренне нейтрализованная ВС-связями и неспособная к расщеплению солей в разбавленных растворах [20, 89].

Однако даже бетаиновые формы полиамфолитов могут одновременно удерживать катион и анион из молекул нейтральных солей или из их концентрированных растворов по принципу *ионной задержки*. Этот

принцип используют при сорбционном или хроматографическом разделении диссоциированных нейтральных солей и недиссоциированных веществ, а также при разделении веществ с различными изоэлектрическими точками.

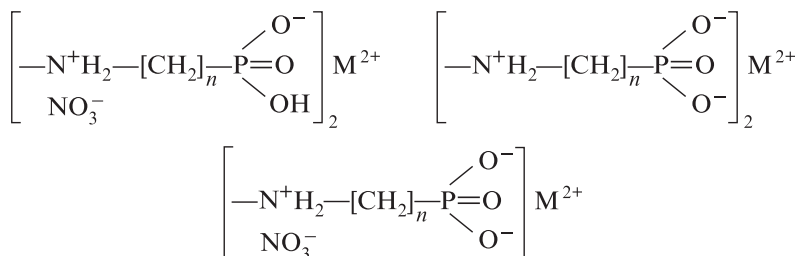


Наличие в полиамфолитах дополнительных координирующих групп обеспечивает избирательность к комплексообразующим поливалентным металлам M^{n+} по сравнению со щелочными и некоторыми щелочноземельными металлами. Одновалентные, например K^+ , и некомплексообразующие поливалентные металлы благодаря большой концентрации поликатионных фрагментов эффективно вытесняются из фазы полиамфолита, который переходит во взаимно нейтрализованную ВС-форму. При сорбции комплексообразующих металлов образуются сорбатные комплексы с 3–6-членными циклами.



Наиболее выгодно образование прочных 4-членных циклов в варианте с ионом двухвалентного металла M^{2+} , который дает большой выигрыш энергии и обеспечивает высокое сродство сорбирующегося вещества к иониту.

В случае фосфоновокислотных групп аминокислотных фосфоновокислот благодаря сильному электроноакцепторному влиянию поликатиона кислотность второй гидроксильной группы $-P(O)(O^-)OH$ значительно возрастает. При этом может образоваться ион металла полностью сольватированный фосфоновыми группами.



Обычно из-за конкуренции полииона при сорбции одноименно заряженного противоиона полиамфолиты показывают меньшие величины емкости, особенно по некомплексообразующим ионам, но, как правило, высокую избирательность к комплексообразующим ионам. Таким образом, сродство целевого иона или молекулы к твердой фазе лимитируется набором ионогенных и функциональных групп сорбента с учетом прочности образующихся связей «сорбтив—сорбент», которая определяется химическим строением лиганда. Следует отметить, что комплекс взаимодействующих с целевым ионом функциональных групп должен быть расположен в порах, размер которых превышает размер целевого иона. В противном случае малая доступность или подвижность ионогенных и координирующих групп может значительно снизить емкость сорбента вплоть до полного отсутствия сорбции больших молекул. Это положение используют при выборе типа матрицы с оптимальной структурой для направленного синтеза сорбента.

Принцип фиксации молекулы и ее антипода применяют для создания диссимметрических сорбентов, селективных к отдельным оптическим изомерам и работающих по принципу образования рацемата в полимерной фазе. Для создания диссимметрических сорбентов на полимере фиксируют один из оптических изомеров; при этом, фиксируя *D*-изомер, получают сорбент, селективный к *L*-изомеру и наоборот. Обычно отдельные изомеры или смеси, обогащенные одним из изомеров, получают расщеплением рацемата. Например, при сорбции на группах с фиксированным *L*-изомером раствор обогащается *D*-изомером, а *L*-изомер можно получить элюированием сорбента.

Для сложных органических молекул стабильный избирательности можно достичь лишь при *молекулярной настройке*, фиксируя на матрице крупные биологически активные молекулы с четкой пространственной структурой. Так, наибольшая избирательность, известная в современной химии и биохимии, проявляется в системах «антиген—антитело» для иммунокомпетентных молекул или их фрагментов. Хорошее соответствие сорбируемой молекулы («гость») и полости «хозяина» (для нее предназначенной) по размерам, форме поверхности и месту расположения активных центров должно исключать неспецифическую сорбцию и прочную фиксацию сложной молекулы в сорбенте по принципу «замок—ключ».

Сила функциональных групп. Понятие «сила функциональных групп» широко используют для оценки способности к диссоциации растворимых кислот или оснований, а также донорно-акцепторной способности функциональных групп.

Для трехмерных полиэлектролитов под силой ионита чаще всего понимают способность ионогенных групп расщеплять соли сильных кислот и оснований*. Сильнодиссоциированные ионогенные группы, способные вытеснять сильные кислоты или основания, являются сильнофункциональными (соответственно сильнокислотными или сильноосновными). Группы, неспособные к расщеплению нейтральных солей, — слабофункциональные, соответственно слабокислотные или слабоосновные. Наиболее простая классификация, основанная на способности к диссоциации ионогенных групп, подразделяет монополярные иониты (катиониты и аниониты) по функциональной силе на слабо- и сильнофункциональные, в зависимости от того, расщепляют они или не расщепляют нейтральные соли типа KCl , $NaCl$ **.

Следует отметить, что именно доля диссоциированных групп определяет максимальную емкость ионита в реакциях простого ионного обмена. Причем к реакциям ионного обмена способны только диссоциированные ионогенные группы, содержание которых в ионите может быть значительно меньше, чем общее содержание ионогенных групп.

Количество диссоциированных групп, способных к реакциям ионного обмена, и величину максимальной емкости (COE_{\max}) ионита определяют, исходя из общей концентрации ионогенных групп (S_0) и их степени диссоциации: ($COE_{\max} = S_0 \alpha_i$). Емкостные характеристики ионита в растворах с различным рН весьма важны для направленного выбора ионита при решении конкретных задач ионного обмена. С этой позиции наибольший интерес вызывает количественное описание кислотно-основного равновесия на полиэлектролитах, определяющее степень диссоциации ионогенных групп α_i в зависимости от pH_i равновесного раствора.

Понятие «сила активного центра» можно использовать также и для оценки его способности образовывать донорно-акцепторные комплексы с сорбируемой молекулой или ионом. При этом величина электрон-

* Справедливости ради следует отметить, что к сильнофункциональным ионитам принадлежат лишь катионит с сульфогруппами и анионит с группами триметиламмониевых оснований.

** В ряду катионитов иногда из слабодиссоциированных выделяют дополнительно среднекислотные катиониты (фосфоново- и фосфиновокислотные), занимающие по кислотности промежуточное положение между катионитами с сульфо- и карбоксигруппами.

ной плотности на активном центре полимерного лиганда определяет способность функциональных групп к образованию донорно-акцепторных комплексов, как раньше она количественно определяла способность к диссоциации. Причем для отдельных активных групп сила донорного или акцепторного центров хорошо коррелируется с константой кислотно-основного равновесия и данными ИК-спектров для этой группы.

Как правило, электронодонорная способность ионогенной группы катионитов обратно пропорциональна ее кислотной силе и положению полосы поглощения для комплексобразующей оксидной группы ($=O:$) в ИК-спектрах. Эта зависимость для карбоксильных и фосфорсодержащих катионитов носит количественный характер [20].

Таким образом, сила функциональных групп в реакциях простого ионного обмена или образования комплексов и хелатов зависит от химического строения функциональных групп и определяет прочность образующихся ионных и координационных связей, а также способность сорбента к удерживанию целевого компонента. Подобная способность к диссоциации и комплексообразованию в значительной степени можно прогнозировать, используя сумму электронных эффектов заместителей у реакционного центра на основе фундаментальных закономерностей «строение—свойства».

Кислотно-основные свойства ионитов. В общем виде кислотно-основное равновесие для растворимых электролитов описывается простым уравнением по Гендерсону—Гассельбаху с учетом константы диссоциации (K_D) как зависимость pH_i от степени диссоциации (α_i).

$$[HA] \xrightleftharpoons{K_D} [H^+] + [A^-],$$
$$K_D = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}, \quad pK_a = pH_i - \lg \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i}. \quad (2.56)$$

Однако при исследовании кислотно-основного равновесия даже на растворимых полиэлектролитах были обнаружены значительные отклонения расчетных и экспериментальных данных от уравнения (2.56) [101, 102], не позволяющие использовать подходы, обычно применимые для индивидуальных веществ. Подобные сложности возникают из-за изменения объема, энергии полимерного геля и величины осмотического давления для реагирующего трехмерного ионита, а также из-за процессов ассоциации диссоциированных и недиссоциированных форм в обычно концентрированном (1–4 моль/л) полиэлектролите.

По сравнению с обычным уравнением для растворимых кислот уравнение кислотно-основного равновесия, даже для линейных полимерных электролитов, усложняется за счет введения в него ряда поправок на изменение химического потенциала и свободной энергии полимерного геля:

$$\text{pH}_i = \text{p}K_a^0 + \lg \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} + \Delta \text{p}K + \lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}^+}^*} + \frac{\pi}{2,3RT} (V_{\text{H}^+} - V_{\text{Na}^+}), \quad (2.57)$$

где pH_i — показатель кислотности внешнего раствора; α_i — доля нейтрализованных диссоциированных ионогенных групп; $\Delta \text{p}K$ — терм, ответственный за изменение свободной энергии геля; a_{Na^+} — активность ионов в растворе; $a_{\text{Na}^+}^*$ — активность ионов в ионите; π — осмотическое давление в фазе ионита; V_{H^+} и V_{Na^+} — удельные объемы до и после обмена, например для катионитов H^+ - и Na^+ -формах соответственно.

Из-за сложностей учета всех факторов, влияющих на процесс, для количественного описания кислотно-основного равновесия и диссоциации на трехмерных полиэлектролитах наибольшее распространение получили полуэмпирические уравнения [91–96]. Из ряда простых способов описания подобных систем наиболее применимо эмпирическое уравнение, предложенное Грегором* для описания кислотно-основного равновесия и диссоциации ионогенных групп в полимерных электролитах [102–107].

$$\text{pH}_i = \text{p}K'_a + n \lg \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i}, \quad \alpha_i = \frac{1}{\exp_{10} \left(\frac{\text{p}K'_a - \text{pH}_i}{n} \right)}, \quad \text{COE}_j = S_0 \alpha_i. \quad (2.58)$$

Формально уравнение Грегора (2.58) может быть получено из уравнения (2.57), если учесть, что три последних термина, характеризующие изменение химического потенциала и гидратации полимерной фазы, дают линейные зависимости pH_i от $\lg[\alpha_i/(1 - \alpha_i)]$:

$$\text{pH}_i = \text{p}K'_a + \lg \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} + \Delta \text{p}K'_a + m \lg \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i}.$$

В результате вклад изменений гидратации $m \lg[\alpha_i/(1 - \alpha_i)]$, объясняет увеличение коэффициента n сверх единицы ($n = 1 + m$) для трехмерных полиэлектролитов по сравнению с $n = 1$ для растворимых электролитов.

* В разд. 2.5 и гл. 3 (кроме специально оговоренных случаев) n — параметр уравнения Грегора (2.58). Величина $\text{p}K'_a$ для упрощения индекса обозначается как $\text{p}K$.

Таким образом, зависимости «емкость—pH», уравнение (2.58), могут быть описаны с помощью трех детерминирующих параметров: концентрации ионогенных групп (S_0), кажущейся константы диссоциации (pK'_a) и дополнительного параметра n , характеризующего кооперативное взаимодействие полимерных ионов. Обычно величина n для веществ неполимерной природы кроме цвиттер-ионов близка к единице. При переходе к олигомерным и полимерным веществам зависимость $pH = f(\alpha)$ также сохраняет линейность, однако в этом случае обычно $n > 1$. Если для обычных электролитов область диссоциации $\alpha_i = 0,01-0,99$ достигается в интервале $pK - pH = \pm 2$, то для полиэлектролитов интервал возрастает в 1,5–4 раза [105, 108]. Физический смысл подобной «растянутой» области диссоциации полиэлектролитов можно объяснить образованием ионных ассоциатов и димеров.

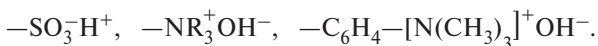
Уравнение Грегора и его различные модификации широко используют для количественного и полуколичественного описания диссоциации ионогенных групп в трехмерных полиэлектролитах. Как видно, по сравнению с обычным уравнением Гендерсона—Гассельбаха для растворимых веществ уравнение Грегора (2.58) усложняется за счет введения величин «кажущейся константы диссоциации», или ее показателя кислотности, pK'_a , а также параметра кооперативных полимерных взаимодействий n .

Величина pK'_a характеризует функциональную силу диссоциирующих ионогенных групп. Подобным закономерностям подчиняются практически все нерастворимые сорбенты с различными ионогенными группами, например глины, угли и карбонизаты углей с карбоксильными группами, а также продукты их сульфирования или фосфорилирования (соответственно сульфоугли и фосфатированные угли) и полиэлектролиты биологической природы.

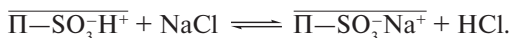
Как и в случае растворимых кислот и оснований, функциональная сила полимерных кислот и оснований оценивается величиной константы диссоциации K_D или ее показателем $pK_D = -\lg K_D$, соответственно pK_a для кислот и pK_b для оснований. Эти параметры характеризуют способность кислотных и основных ионогенных групп к диссоциации и к расщеплению нейтральных солей, т. е. к работе ионитов в широком диапазоне pH.

Сильнофункциональные иониты (катиониты или аниониты) в реакциях простого ионного обмена способны к расщеплению нейтральных солей, т. е. к вытеснению соответственно сильных кислот или оснований из нейтральных солей. Обычно сильнофункциональные иониты не

отличаются высокой избирательностью в ряду близких по свойствам простых противоионов и считаются универсальными, т. е. не избирательно сорбирующими противоионы в широком интервале pH раствора. Ассортимент сильнофункциональных групп в ионитах практически ограничивается хорошо диссоциирующими ионогенными группами трех типов:



Так, сульфокатиониты в H^+ -форме расщепляют нейтральные соли, например NaCl , с вытеснением соляной кислоты:

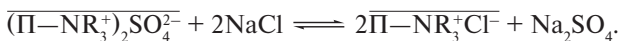


Сильноосновные аниониты в OH^- -форме также способны к расщеплению солей сильных кислот, например NaCl , с вытеснением гидроксида натрия:



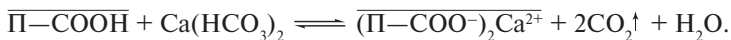
Прямые реакции (стадия сорбции) проходят при относительно малой концентрации соли, причем равновесие смещено вправо за счет большей концентрации фиксированных на полимере ионогенных групп по сравнению с концентрациями соли и выделяемых в раствор кислоты или щелочи.

Обратные реакции, протекающие на стадии регенерации на сильнофункциональных ионитах, обычно проводят в системе неселективного обмена за счет больших концентраций регенерирующего раствора. При этом сродство вытесняющего иона к иониту меньше, чем сродство вытесняемого. Чем интенсивнее проходит прямая реакция, тем труднее осуществляется регенерация, требующая больших сверхстехиометрических объемов и повышенных концентраций регенерирующего агента — соли, кислоты или щелочи. Избыток регенерирующего реагента в значительной степени определяет технико-экономические показатели сорбционных процессов, особенно эта ситуация характерна для стадии регенерации сильноосновных анионитов. В случаях, когда к степени регенерации не предъявляют высоких требований, например для подготовки воды средних кондиций, используют *бедную регенерацию* концентрированными растворами соли без применения щелочных или кислотных растворов:



Слабофункциональные иониты (катиониты или аниониты) — наиболее многочисленный класс ионитов. Обычно они содержат группы слабодиссоциированных кислот или оснований, которые не расщепляют нейтральных солей, но способны к реакциям нейтрализации, а в диссоциированном состоянии — и к реакциям ионного обмена.

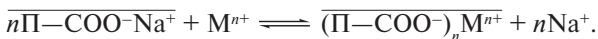
К слабокислотным группировкам принадлежат катионообменные группы различных типов: карбоксильные, фосфатные, фосфонатные, фенольные, мышьяковокислотные. Типичными представителями этих группировок являются карбоксильные катиониты, которые способны в слабощелочных средах давать более высокие величины емкости по щелочным агентам по сравнению с сильнокислотными сульфокатионитами. В H^+ -форме они могут расщеплять соли слабых кислот, например угольной или органических карбоновых кислот:



а также эффективно поглощать щелочи по реакции нейтрализации со смещением равновесия и образованием слабодиссоциированного компонента — воды (H_2O):



Карбоксильные катиониты в Na^+ -форме способны к обычным реакциям катионного обмена по аналогии с сульфокатионитами:



Емкость слабофункциональных ионитов сильно зависит от величины равновесного pH фазы раствора. Реальная емкость, т. е. концентрация способных к реакциям ионного обмена ионогенных групп, равна $\alpha_i COE_{общ}$ и зависит от величины pH сорбируемого раствора и степени диссоциации ионита α_i . Экспериментальные зависимости «емкость—pH» (потенциометрические кривые), позволяют оценить реальную емкость при равновесном значении pH раствора для систем с постоянной ионной силой внешнего раствора.

В случае всех катионитов величина ионообменной емкости возрастает при увеличении pH, асимптотически приближаясь к COE_{max} равной концентрации ионогенных групп (рис. 2.17).

Кривая 1 получена для сильнокислотного катионита с сульфогруппами на сополимере Ст и ДВБ ($pK_a = 1,12$; $n = 1,6$; $COE_{max} = 3,8$ экв/г). Емкость сульфокатионитов наблюдается и в кислотных средах, а при $pH > 3$ достигает максимальной и остается практически постоянной и равной содержанию сульфогрупп.

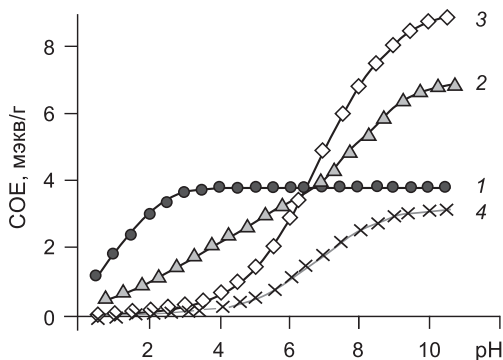


Рис. 2.17. Зависимости «емкость—рН» для катионитов различной кислотности при ионной силе внешнего раствора 1 н. NaCl

1 — с сульфогруппами, 2 — с фосфоновокислотными группами, 3 — с карбоксильными акрилатными группами, 4 — с фенольными группами, параметры кислотно-основного равновесия приведены в тексте

Кривая 2 соответствует катиониту типа СФ-5 с группами двухосновных фосфоновых кислот* ($pK_{a1} = 3,25$; $n = 3,242$; $COE_{\max} = 3,50$ мэкв/г, ($pK_{a2} = 8,05$; $n = 1,898$; $COE_{\max} = 3,50$ мэкв/г) на сополимере Ст—ДВБ. Иногда эти катиониты называют среднекислотными, хотя по первой ступени катиониты этого типа ближе к сильнокислотным, по второй — они явно принадлежат к слабокислотным.

Кривая 3 получена для слабокислотного карбоксильного катионита ($pK_a = 6,85$; $n = 2,5$; $COE_{\max} = 9,12$ мэкв/г) на основе сополимеров акрилатов и ДВБ. В области $pH > 7$ количество диссоциированных групп превышает таковое для сильнокислотного катионита, получаемого сульфированием сополимера Ст—ДВБ.

Кривая 4 соответствует слабокислотному фенолформальдегидному катиониту с фенольными группами ($pK_a = 10,5$; $n = 2,1$; $COE_{\max} = 3,25$ мэкв/г). Заметная емкость для слабокислотного катионита, получаемого на основе сополимеров акрилат—ДВБ с меньшей массовой долей матрицы и боль-

* Заданная точность величины n (три знака после запятой) не является излишней ввиду ее большого влияния на величины степени диссоциации и емкости, для которых величина n входит в степень. Следует отметить, что погрешность определения величины емкости в большей степени зависит от величины n , чем даже от величины pK . Так, изменение $n \pm 0,01$ приводит к отклонению величин емкости на $\pm 0,02$ – $0,03$ мэкв/г при экспериментальной погрешности определения емкости $\pm 0,02$ мэкв/г.

шей величиной $\text{COE}_{\text{общ}}$, наблюдается при $\text{pH} > 3$ и возрастает при увеличении pH .

Аналогичный подход используют при оценке изменения емкости от pH раствора для анионитов. Наиболее распространены N-содержащие аниониты с аминогруппами различного строения и разной степенью алкилирования. Если сравнивать аниониты с различными элементсодержащими группировками по функциональной силе, то наибольшую основность должны давать аниониты с полностью алкилированными группами аммониевых оснований $[-\text{NR}_1\text{R}_2\text{R}_3]^+$. Причем реально к сильноосновным анионитам с группами ониевых оснований можно отнести только аниониты с триметиламмониевыми и метилпиридиниевыми группами, в то время как остальные иониты с N-содержащими ионогенными группировками принадлежат к слабоосновным анионитам.

Подобная ситуация наблюдается для четвертичных, или кватернизованных форм аминогруппы с электроноакцепторными заместителями в алкиле, которые также не обеспечивают высокой основности. Так, аминирование того же самого сополимера триэтаноламиноом (кривая 4) дает лишь низкоосновные кватернизованные группы ($\text{p}K_{a1} = 7,61$; $n = 1,825$; $\text{COE}_{\text{max}} = 2,92 \text{ мэкв/г}$)*.

На примере слабоосновных групп третичного амина далее показаны типовые реакции анионитов этого класса. Так, для слабоосновных анионитов эффективно проходят реакции нейтрализации с образованием полностью диссоциированных солевых форм. При попытке перевода в OH -форму путем обработки щелочами или аммиаком слабоосновные аниониты переходят в форму слабогидратированного свободного амина:

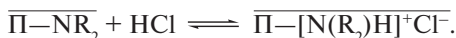


Подобные группы свободного амина гидрофильны, но не диссоциируют, как высокоосновные, и не расщепляют нейтральных солей. Вместе с тем на слабоосновных протонированных группах, например на группах хлоргидрата аминов, эффективно проходят обычные реакции простого ионного обмена с сорбцией аниона An^- :



* Аниониты с группами фосфониевых $[-\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3]^+$ и сульфониевых $[-\text{SR}_1\text{R}_2]^+$ оснований по величинам $\text{p}K_b$ также не являются высокоосновными. Подобный эффект наблюдается из-за больших размеров и специфической поляризуемости центрального атома.

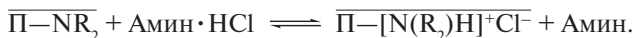
Сорбция диссоциированных кислот, протекающая по типу реакции нейтрализации, — весьма эффективный процесс на анионитах этого класса:



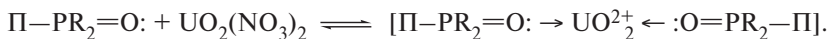
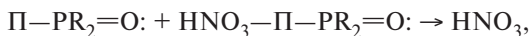
Наряду с реакциями нейтрализации возможна сорбция недиссоциированных кислот с образованием недиссоциированной пары «слабое основание — слабая кислота»:



Слабоосновные группы способны также к расщеплению солей слабых оснований и сильных кислот с выделением этого основания:



Слабоосновные аниониты наиболее многочисленны и могут содержать различные группы: первичные, вторичные, третичные алифатические и гетероароматические амины, группы гидросиламина —NH—OH и этаноламинов, а также группы алифатических и гетероароматических N-оксидов и фосфиноксидов —PR₃(=O). Группы N-оксидов и фосфиноксидов способны также извлекать диссоциированные и недиссоциированные кислоты за счет электронодонорности оксидного кислорода.



Слабоосновные свойства и неспособность расщеплять нейтральные соли показывают некоторые группы четвертичных ониевых оснований (фосфониевые, сульфониевые), а также алкоксиаммониевые группировки, например продукты аминирования хлорметилированного сополимера различными алкилэтаноламинами общей формулы NR_{3-n}(CH₂—CH₂OH)_n. Сополимеры ВП и ДВБ с группами пиридиноксида показывает определенную селективность к кремниевой кислоте.

Величины максимальной емкости слабоосновных анионитов сильно зависят от величины рН раствора. При обмене простых ионов, не связанном с комплексообразованием и другими специфическими взаимодействиями, концентрация активных групп, способных к реак-

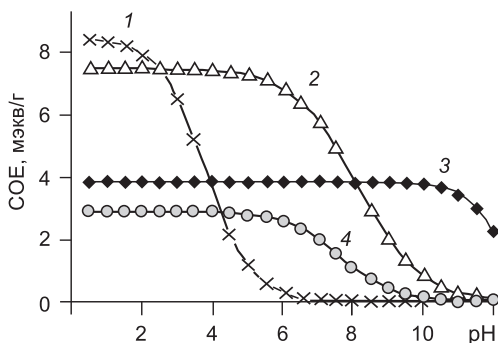


Рис. 2.18. Зависимости «емкость–pH» для анионитов с различными аминогруппами при ионной силе 1 н. NaCl

1 – сополимер ВП и ДВБ, 2 – с группами анилина, 3 – с группами триметиламмония $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$, 4 – с группами триэаноламмония. Параметры кислотно-основного равновесия приведены в тексте

циям ионного обмена, определяется не просто содержанием функциональных групп $\text{COE}_{\text{общ}}$, а концентрацией диссоциированных ионогенных групп. Как и в случае слабокислотных катионитов, величина реальной емкости равна $\alpha_i \text{COE}_{\text{общ}}$ и зависит от величины pH_i сорбируемого раствора.

Экспериментальные зависимости «емкость–pH», определенные при постоянной ионной силе внешнего раствора (потенциометрические кривые), позволяют оценить величины реальной емкости для равновесного значения pH раствора. Зависимости «емкость–pH» для сильноосновного и слабоосновного анионитов представлены на рис. 2.18.

Как видно из этого рисунка, для сильноосновного анионита типа АВ-17 с группами триметиламмония в OH^- -форме (кривая 3) количество способных к ионообменным реакциям ионогенных групп практически не изменяется до $\text{pH} > 10$. Из всех анионитов, представленных на рисунке, лишь один (кривая 3) не изменяет емкость в широкой области pH 1–10. Кривая 3 соответствует сильноосновному аниониту типа АВ с группами триметиламмония $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$ ($\text{p}K_{a1} = 12,2$; $n = 1,211$; $\text{COE}_{\text{max}} = 3,80$ мэкв/г), получаемому аминированием триметиламином хлорметилированного сополимера Ст и ДВБ.

Для первичных, вторичных и третичных аминогрупп их основная сила в определенной степени соответствует модельным растворимым

аминам. Так, величины pK_b для различных аминов можно расположить в порядке увеличения основности:

анилин (9,42); *n*-толуидин (8,88); пиридин (8,77); N,N-диметиланилин (8,75); триэтаноламин (7,18); N,N-диметилбензиламин (4,98); бензиламин (4,38); триметиламин (4,2); метиламин (3,38); N,N-диметиламин (3,29); триэтиламин (3,13).

Как видно, наиболее основны аминогруппы с электронодонорными алкильными заместителями. В то же время менее донорные заместители, например заместители в гетероциклических аминах (кривая 1) или в анилине (кривая 2), существенно снижают основность аминогрупп. Так, для слабоосновного анионита с группами гетероароматического амина на основе сополимеров ВП и ДВБ ($pK_a = 3,80$; $n = 1,532$; $COE_{max} = 8,49$ мэкв/г) на потенциометрической кривой 1 видно четкое падение емкости при $pH > 2$.

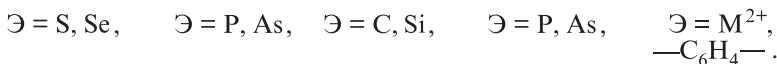
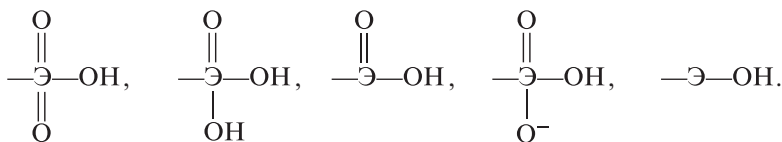
Для слабоосновного анионита с первичными аминогруппами в бензольном ядре ($pK_a = 8,10$; $n = 2,111$; $COE_{max} = 7,49$ мэкв/г), полученного нитрованием Ст и ДВБ с последующим восстановлением нитрогрупп до первичных аминогрупп с образованием анилиновых фрагментов, падение емкости начинается при $pH > 6$ (кривая 2).

Следует отметить, что некоторые слабоосновные аниониты за счет меньшей массы элементарного звена и большего содержания амино-групп, значительно превосходят сильноосновные аниониты по величинам емкости в кислотной среде (кривые 1 при $pH < 3$ и 2 при $pH < 7$). Большие емкости обеспечивают анионитам этого типа преимущества в сорбционных процессах, связанных с нейтрализацией и извлечением сильных кислот. Слабоосновные аниониты имеют существенные преимущества на стадии регенерации по расходу регенерирующего агента и обычно меньшей его рабочей концентрации. Для анионитов с триэтанол-аммониевыми группами (кривая 4) характерны аномально слабоосновные свойства среди анионитов с кватернизованными аммониевыми группами ($pK_a = 7,95$; $n = 2,210$; $COE_{max} = 2,95$ мэкв/г). Подобная аномалия объясняется наличием у атома азота трех слабоэлектронодонорных заместителей $-CH_2CH_2OH$.

2.5.3. Методы описания кислотно-основного равновесия полиэлектролитов

Величина кислотного показателя pK_a для катионитов обратно пропорциональна силе ионогенных групп и в подавляющей степени зависит от химических факторов. Так, типовые ионогенные группы катионитов обычно содержат окисленные формы различных элементов Периодической

системы. В случае элементсодержащих кислотных групп $-\text{Э}(=\text{O})_n(\text{OH})$ величины констант диссоциации зависят от степени окисления и способности к поляризации системы центрального атома (Э):



$$pK_a = 0,5 \div 1,5, \quad pK_a = 3 \div 4, \quad pK_a = 4 \div 6, \quad pK_a = 6 \div 8, \quad pK_a = 9 \div 12.$$

Как видно, чем больше электроноакцепторных оксидных ($=\text{O}$) групп содержится в ионогенной группе, тем большей кислотной силой она обладает. Наиболее кислотными являются универсальные сульфокатиониты, расщепляющие нейтральные соли и сорбирующие любые катионы. Наименее сильные катионообменные группы — фенольные гидроксилы и гидроксигруппы амфотерных металлов, способных к реакциям диссоциации по кислотному типу. Следует отметить, что полимерные тиолпроизводные по сравнению с гидроксипроизводными должны показывать более высокие константы диссоциации. Так, величины pK_a для тиофенола (6,5) и бензилмеркаптана (9,43) значительно ниже, чем для соответствующих гидроксисоединений (фенола и бензильного спирта). Показатель кислотности функциональных групп* в ионитах (pK_a^*) обычно выше, чем в их химических аналогах на ΔpK_a^* :

$$pK_a^* = pK_{0a} + \Delta pK_a^* = pK_{0a} + \lg C_0 + \lg(S_{06}/2). \quad (2.59)$$

Наиболее четкие зависимости «строение—свойства» найдены в ряду слабокислотных катионитов с группами $\text{Э}(\text{O})\text{OH}$. Известно, что чем выше значения электронодонорности заместителей, тем больше избыточная электронная плотность на карбоксильном или фосфорильном кислороде и соответственно выше способность к образованию донорно-акцепторных комплексов и избирательность катионита.

Таким образом, кислотная сила и электронодонорная способность для фосфорильной и карбоксильной групп, имеющих общий фрагмент

* При потенциометрическом титровании кажущиеся показатели кислотности (pK_a^*) отличаются от показателей растворимых аналогов (pK_{0a}) на величину ΔpK_a^* , которая зависит от концентрации солевого фона потенциометрического титрования C_0 (обычно раствор NaCl) и объемной концентрации ионогенных групп в набухшем геле полимера (S_{06}).

—Э(О)ОН, показывают аналогичную зависимость: чем выше кислотность этого фрагмента, тем меньше электронодонорность оксидной группы Э=О: и ее способность к образованию донорноакцепторных комплексов. Избыточная электронная плотность на оксидной группе Э=О: определяет электронодонорную способность фрагмента —Э(О)ОН при образовании донорно-акцепторных комплексов и хорошо описывается по принципу линейности свободной энергии (ЛСЭ) в зависимости от суммы величин электронных эффектов заместителей (σ_X , σ_Y , σ_Z) при центральном атоме (Э) и от коэффициента передачи таких эффектов (ρ) для алкильных и арильных, обычно электронодонорных эффектов, заместителей:

$$\ln K_i = \ln K_0 + \rho \Sigma(\sigma_X + \sigma_Y + \sigma_Z).$$

Аналогичная зависимость pK_i от суммы величин электронных эффектов заместителей (σ_X , σ_{Pol}) при атоме Э и от коэффициента передачи (ρ) наблюдается и для полиэлектролитов:

$$\ln K_i = \ln K_0 + \rho \Sigma(\sigma_X + \sigma_{Pol}).$$

Способность кислотных групп катионитов к диссоциации зависит также от типа и количества заместителей при центральном атоме (Э). Электронные эффекты заместителей передаются через систему этого атома на реакционный центр в соответствии с величинами коэффициентов передачи (ρ) и оказывают существенное влияние на кислотную силу катионообменных групп.

Тип матрицы также может влиять на силу функциональных групп за счет различной электронодонорности фрагмента полимерной матрицы. В случае сульфо- или карбоксигрупп единственный заместитель, который влияет на диссоциацию, — это полимерный заместитель (поливинилароматического или полиакрилового типа). К сожалению, электронодонорность и кислотную силу карбокси- и сульфогрупп можно изменить, лишь варьируя величину σ_{Pol} единственного заместителя, т. е. выбирая ароматическую или алифатическую матрицу.

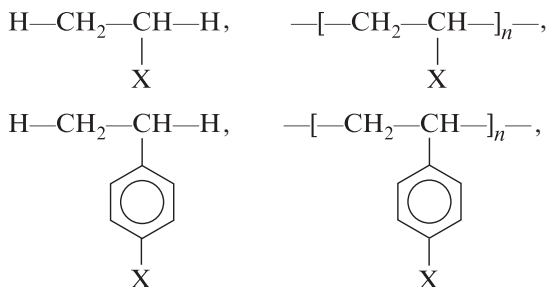
В случае сульфогрупп с малыми коэффициентами передачи электронных эффектов через систему —S(=O)₂— тип заместителей (Pol) мало влияет на величины pK'_a . Так, для катионитов с группами арил- и алкилсульфоновых кислот общей формулы Pol—SO₃H величины pK'_a изменяются незначительно: ~0,5–1,5. В случае же легче поляризующейся карбоксильной системы—C(=O)— влияние заместителей гораздо заметнее сказывается на величинах pK'_a . Так, для катионитов с группами арил- и алкилкарбоновых кислот общей формулы Pol—C(O)ОН величины pK'_a изменяются более существенно: в интервале значений $pK'_a \sim 4$ –6 [20]. По-

сколько алкильный заместитель обладает бóльшим электронодонорным эффектом по сравнению с арильным, алкилкарбоновые катиониты на основе акриловых мономеров показывают величины pK'_a карбоксильных групп, на 1–2 единицы большие по сравнению с арилкарбоновыми, полученными гидролизом хлорметильных групп сополимера Ст–ДВБ до групп бензилового спирта с последующим их окислением.

Наибольшие возможности для регулирования кислотной силы ионогенной группы варьированием заместителей имеет фосфорильная система Pol-P(=O)(X)OH , в которой суммарный эффект достигается для двух заместителей – полимерной матрицы Pol- и алкильного или алкоксильного заместителя X . В этой системе алкильные и арильные заместители обладают электронодонорным эффектом, увеличивающим избыточную плотность на комплексообразующей оксидной группе Э=O : и снижающим кислотную силу группы.

При рассмотрении электронных эффектов заместителей большую информацию можно получить по ИК-спектрам полимерных и модельных им соединений. Так, фосфорсодержащие и карбоксильные катиониты, содержащие фосфорильные (=P=O) и карбонильные (=C=O) группы обычно дают сильные полосы поглощения, которые достаточно точно идентифицируются. При этом частоты полос поглощения $\nu_{\text{P=O}}$ четко зависят от заместителей при реакционном центре $\nu_{\text{P=O}} = f\left(\sum_{i=1}^n \sigma_i\right)$ и идентичны для мономерных и полимерных аналогов [23].

В качестве моделей для соединений поливинильного и полистирольного рядов лучше всего подходят их этильные аналоги, обычно четко описанные индивидуальные вещества. Для поливинильных – этиленовые, для полистирольных цепей – этилбензольные заместители:



где $\text{X} = \text{—C(=O)(OR)}, \text{—P(=O)(OR)}_2, \text{—C(=O)(OH)},$
 $\text{—P(=O)Cl}_2, \text{P(=O)(OH)}_2.$

Причем, частоты полос поглощения $\nu_{P=O}$ или $\nu_{C=O}$ четко совпадают для модельных этильных аналогов и соответствующих им ионитов в воздушно-сухом состоянии.

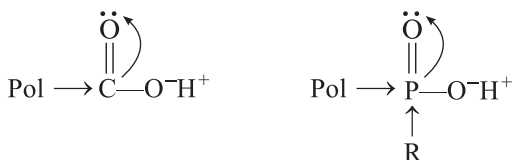
Это совпадение свидетельствует об идентичности электронных эффектов при реакционном центре и о том, что различия pK_a полимерных и мономерных соединений могут быть обусловлены снижением (примерно в 40 раз) диэлектрической постоянной в фазе ионита по сравнению с водным раствором и накоплением заряда по полимерной цепи. Специально определенная величина σ_Φ полимерного полистирольного заместителя ($\sigma_\Phi = -0,705$) оказалась близкой к таковой для *n*-этилбензольного заместителя.

При рассмотрении передачи электронных эффектов от рядом стоящей функциональной группы через полимерную цепь можно отметить, что результирующий трансмиссионный коэффициент ($\pi_{\text{общ}}$) равен произведению трансмиссионных коэффициентов для всех групп π_i , расположенных между этими центрами и весьма мал.

$$\pi_{\text{общ}} = \prod \pi_i = \pi_{-CH_2} - \pi_{-CH_2} - \pi_{-C_6H_4} - \pi_{-C_6H_4} - \pi_{-P(=O)-} = \\ = 0,4 \cdot 0,4 \cdot 0,33 \cdot 0,3 = 0,016.$$

Таким образом, через полимерную цепь может передаваться лишь ~2% электронного эффекта заместителя. Идентичность величин электронных эффектов и коэффициентов передачи в полимерных веществах и их низкомолекулярных аналогах позволяет успешно использовать основные фундаментальные закономерности «строение—свойства» для описания силы функциональных центров в реакциях комплексообразования и диссоциации [20]. Близость значений электронодонорных и трансмиссионных эффектов для *para*- и *meta*-замещения в фосфоновых кислотах позволяет формально считать, что их влияние на реакционный центр идентично.

В фосфорильной системе наибольший электронодонорный эффект от двух заместителей (Pol и R) наблюдается для групп фосфиновых кислот общей формулы $Pol-P(O)(R)OH$ с большими алкилами $R = C_3-C_8$:



В катионитах с группами алкилполистирилфосфиновых кислот за счет двух заместителей суммарный электронный эффект варьируется в

весьма большом диапазоне и pK_a изменяется от 2 до 8 в зависимости от типа заместителя R (от электроноакцепторного заместителя $-\text{CH}_2-\text{F}$ до электронодонорного $-\text{C}_5\text{H}_{11}$). Следует отметить, что избыточная электронная плотность на оксидной группе ($\text{O}=\text{O}$), например на фосфорильной ($\text{P}=\text{O}$) или карбонильной ($\text{C}=\text{O}$), может быть оценена по частоте полосы поглощения в ИК-спектрах сорбентов [23, 109].

Для серии фосфорсодержащих катионитов с ионогенными группами общей формулы $\text{Pol}-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$, полученных методами ПАП, впервые удалось рассчитать и спрогнозировать кислотную силу и способность к комплексообразованию с использованием различных шкал электронных эффектов заместителей по Тафту, Гаммету или Кабачнику [89, 105, 109]:

$$pK_a = pK_0 + \rho \sum \sigma_X, \quad (2.60)$$

где pK_0 — кислотный показатель для базового заместителя серии $\text{X} = \text{H}$; ρ — коэффициент передачи электронных эффектов (трансмиссионный коэффициент), зависящий от поляризуемости фосфорильной системы; σ_X — электронный эффект заместителя σ_f или σ^* , σ_0 — для других шкал электронных эффектов [89].

Увеличение степени сшивки в трехмерной структуре повышает величину pK'_a , так же как и уменьшение концентрации внешнего раствора, используемого при снятии потенциометрических кривых, что и будет рассмотрено ниже.

Обычно величины pK'_a или pK_{0a} описывают лишь точку половинной диссоциации, но не позволяют описать весь ход экспериментальной потенциометрической кривой без дополнительного параметра (n). Так, для сорбентов с ионогенными группами типа полиионов по сравнению с диссоциацией электролитов неполимерной природы характерна растянутая шкала диссоциации α_i –pH. Несмотря на то, что точка половинной нейтрализации ($\alpha_i = 0,5$) для трехмерных электролитов дает $\text{pH} \approx pK'_a$ (с учетом поправки на ионную силу внешнего раствора), точки начала и полной диссоциации смещены по шкале pH. Начало диссоциации, например в точке $\alpha_i = 0,01$, смещается от $\text{pH} = pK'_a - 2$ (для неполимерных электролитов) до $(\text{pH} - pK'_a)/n = -2$, или $\text{pH} = pK'_a - 2n$ (для полимерных). При этом условная точка полной диссоциации $\alpha_i = 0,99$ смещается соответственно от $\text{pH} = pK'_a + 2$ до $\text{pH} = pK'_a + 2n$.

Параметр n учитывает кооперативные взаимодействия в полиионе, аналогичные ассоциации и димеризации в концентрированном электролите, а также эффекты взаимного влияния ионизированных и неионизированных ионогенных групп, объединенных или закрепленных на

полимерной органической или неорганической цепи. Этот параметр учитывает также влияние заряда полииона, накопленного на полимерной цепи. Определенный вклад в величину n может вносить изменение гидратации ионогенных групп в полимерном геле. Для потенциометрических кривых нейтрализации слабокислотных катионитов (обмен $H^+ \rightarrow Na^+$) характерно увеличение гидратации и набухания, поскольку исходные недиссоциированные формы в этих системах слабо гидратированы. Величины n обычно растут с увеличением количества образующихся физических и химических поперечных связей и узлов в макромолекуле, степени сшивки матрицы, гидрофильности ионогенных групп, а также при снижении концентрации внешнего раствора.

На рис. 2.19 представлена линейная корреляционная зависимость $pK'_{aj} = f(\sigma_\phi)$ для восьми фосфорсодержащих катионитов с различными заместителями – от OR до R ($R = C_1-C_4$) – и, соответственно, с разными величинами электронного влияния заместителей при атоме фосфора по Кабачнику (σ_ϕ) [20].

Общее корреляционное уравнение показывает высокие коэффициенты корреляции для этой важной зависимости «строение–свойства», номера на рисунке соответствуют номерам в табл. 2.9:

$$pK'_a = 2,678 - 2,291 \Sigma \sigma_\phi \quad (r_{\text{cor}} = 0,997).$$

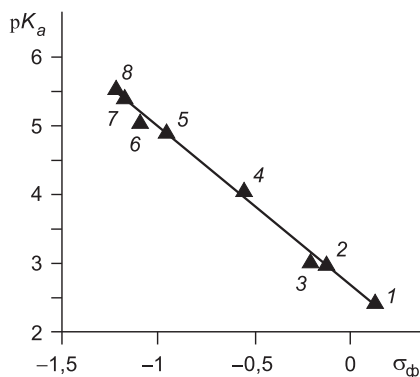


Рис. 2.19. Корреляция значений pK'_a для ряда фосфоновых катионитов общей формулы $Pol-P(X)(O)-OH$ (табл. 2.9) с величинами электронных эффектов σ_ϕ для заместителя X

Катиониты: 1 – СФН-5, 2 – СМФ, 3 – СЭФ, 4 – СФМ-1, 5 – СФМ, 6 – СФЭ, 7 – СФП, 8 – СФБ

Таблица 2.9. Параметры уравнения Грегора для фосфоновых катионитов $\text{P}-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$ общей формулы в зависимости от величины $\sigma_{\text{ф}}$ заместителя X

Номер катионита	Марка	X	$\sigma_{\text{ф}}$	$\text{p}K_a$	n	r_{cor}	$\Delta_{\text{кв}}^*$
1	СФН-5	$-\text{Ar}(\text{NO}_2)-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	+0,13	2,42	2,061	0,998	0,02
2	СМФ	$-\text{OCH}_3$	-0,13	2,97	2,951	0,996	0,03
3	СЭФ	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	-0,21	3,04	3,528	0,999	0,02
4	СФМ-1	$-\text{CH}_2\text{OH}$	-0,55	4,05	4,420	0,986	0,05
5	СФМ	$-\text{CH}_3$	-0,96	4,91	4,810	0,981	0,06
6	СФЭ	$-\text{C}_2\text{H}_5$	-1,10	5,05	4,460	0,985	0,06
7	СФП	$-\text{C}_3\text{H}_7$	-1,18	5,40	3,930	0,991	0,06
8	СФБ	$-\text{C}_4\text{H}_9$	-1,22	5,54	3,980	0,990	0,05
9	СФН-5	$-\text{OH}$ и $\text{P}-\text{Ar}(\text{NO}_2)-$	+0,13	2,42	2,061	0,998	0,02
10		$-\text{O}^-$ и $\text{P}-\text{Ar}(\text{NO}_2)-$		7,54	1,175	0,981	0,06
11	СФ-5	$-\text{OH}$	-0,39	3,14	4,705	0,992	0,03
12		$-\text{O}^-$	0,00	7,18	5,754	0,983	0,05
13	СФМ-1	$-\text{CH}_2\text{OH}$	-0,55	4,05	4,42	0,998	0,02
14	СФГ	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$		5,31	6,22	0,991	0,06

* $\Delta_{\text{кв}}$ — среднеквадратичная погрешность расчета величины $\text{p}K_a$ по данным эксперимента.

Стандарт серии $\text{p}K_0 = 2,678$ соответствует $\text{p}K'_a$ групп неокисленной полистиролфосфонистой кислоты $\text{Pol}-\text{P}(\text{H})\text{OON}$. Отдельно определенная величина $\sigma_{\text{ф}}$ полимерного заместителя ($\sigma_{\text{ф}} = -0,705$) оказалась близкой к таковой для *n*-этилбензольного заместителя [20, 108]. Характерно, что подобная зависимость «строение—свойства» может быть получена и на основе данных ИК-спектров по положению полосы поглощения фосфорильного кислорода $\nu_{\text{P=O}}$ [20, 23].

Коэффициент передачи влияния заместителей (ρ) для полимерных кислот значительно выше, чем для исходной серии растворимых фосфорсодержащих кислот. Следует отметить, что величина коэффициента ρ в уравнении (2.60), даже для серии растворимых кислот существенно увеличивается с понижением диэлектрической постоянной растворителя. Так, при переходе от воды ($\rho \approx 1$) к менее полярному 95%-му этиловому спирту величина ρ возрастает до 1,6. Одновременно с этим возрастают и значения $\text{p}K_a^0$ для стандарта серии гипофосфористой кислоты от 1 до ~3 [108].

Подобного эффекта следует ожидать и для трехмерных нерастворимых кислот, когда диэлектрическая постоянная фазы ионита крайне

мала ($\epsilon < 2 \div 3$), что приблизительно соответствует таковой для этилового спирта.

В табл. 2.9 приведены катиониты с группами фосфоновых кислот общей формулы $\text{Pol}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$, для которых полимерный заместитель Pol идентичен, а различные заместители X находятся у фосфорильной группировки. Катиониты получены на основе макропористых сополимеров Ст и ДВБ с Р-содержащими заместителями в *пара*- и *мета*-положениях к полимерной цепи.

Катионит СФН-5 (в 3-м столбце приведена его полная структура) получен нитрованием полистиролфосфонового катионита СФ-5 нитратом калия в серной кислоте и дополнительно содержит одну нитрогруппу в ароматическом ядре. Для катионита СФН-5 (№ 1, 9, 10) общей формулы $\text{Pol}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ практически в каждое ароматическое ядро введена нитрогруппа, обуславливающая электроноакцепторный характер полимерного заместителя. Для этого катионита указаны два заместителя при фосфоре и полимерный. В общем случае электронный эффект оценивается по сумме $\Sigma\sigma_{\text{ф}}$ обоих заместителей при атоме фосфора – полимерного и заместителя X .

Далее в этом же ряду можно проследить зависимость величины параметра n от эффекта заместителя. На рис. 2.20 показана общая зависимость $n_i = f(\sigma_{\text{ф}})$. Подобная зависимость связана со способностью фосфорильного кислорода к образованию донорно-акцепторных комплексов и реализации кооперативных взаимодействий с другими группами.

Зависимость параметра n от величины электронного эффекта заместителей при фосфоре $\sigma_{\text{ф}}$ для выбранного набора заместителей имеет явно нелинейный характер с четко выраженным максимумом и по правилу полилинейности соответствует квадратичному уравнению:

$$n = -3,205\sigma_{\text{ф}}^2 - 5,089\sigma_{\text{ф}} + 2,608 \quad (r_{\text{кор}} = 0,979).$$

Приведенная на рис. 2.20 кривая второго порядка легко может быть разложена на две линейные зависимости. Так, в ряду фосфорсодержащих катионитов с ионогенными группами общей формулы $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$ (где $\text{X} = \text{R}, \text{OR}$) для правой ветви наблюдается четкая линейная зависимость – увеличение n с ростом электронодонорности фосфорильного кислорода (величины $\sigma_{\text{ф}}$ отрицательны):

$$n = 2,576 - 3,496\sigma_{\text{ф}} \quad (r_{\text{кор}} = 0,989),$$

$$n = 8,222 + 3,522\sigma_{\text{ф}} \quad (r_{\text{кор}} = 0,966).$$

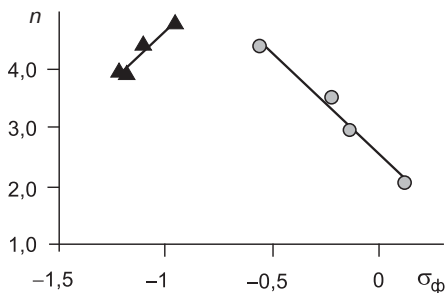


Рис. 2.20. Зависимость параметра n по Грегору от величины σ_ϕ заместителя X в ряду фосфонатных катионитов с ионогенной группой $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$

Значительные отклонения от этой зависимости наблюдаются для алкильных заместителей начиная уже с $X = \text{CH}_3$. Причем, наблюдается обратная зависимость, и с увеличением алкила величина n уменьшается (на рисунке слева). Следует отметить, что в ряду ионогенных групп с алкильными заместителями $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ также наблюдается хорошая корреляция зависимости $n_i = f(\sigma_\phi)$. Это объясняется тем, что с увеличением алкила хотя и происходит весьма незначительное повышение электронодонорности (σ_ϕ меняется только во втором знаке от $-1,10$ до $-1,22$), но оно сопровождается значительным увеличением объема заместителя, создающего стерические препятствия различным кооперативным взаимодействиям и экранирующего активные группы.

Следует отметить, что ионогенные группы, содержащие дополнительные гидроксильные группы (№ 11–14 в табл. 2.9) и способные к дополнительным кооперативным взаимодействиям за счет водородных связей, показывают аномально высокие значения n . Подобный эффект отмечался ранее для фактора фронта Φ_ϕ при сравнении реакционной способности к полимеризации метилакрилатов и высших алкилакрилатов [6].

Далее было рассмотрено влияние степени сшивки полимерной матрицы на диссоциацию ионита. Для катионита СФ-5 с фосфоновокислотными группами $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ на фоне 1 н. NaCl по первой ступени диссоциации были получены простые линейные зависимости $\text{p}K'_{aj}$ и n_j от степени сшивки ([ДВБ] в мас. %) с высокими значениями r_{cor} :

$$\text{p}K'_{aj} = A_i + B_i[\text{ДВБ}]_j, \quad n = a_i + b_i[\text{ДВБ}]_j.$$

Таблица 2.10. Параметры аппроксимирующих уравнений для зависимостей pK'_{aj} и n_j от степени сшивки для фосфоновокислотного катионита СФ-5

Параметр	Степень сшивки сополимера, мас. %				Параметры аппроксимирующего уравнения		
	1	4	8	12	r_{cor}	A_j, a_j	B_j, b_j
pK'_{aj}	2,653	2,992	3,292	3,591	0,9953	2,6094	0,0836
n_j	1,919	2,267	2,498	2,728	0,9849	1,9092	0,0710

В табл. 2.10 приведены параметры аппроксимирующих уравнений для гелевого катионита СФ-5 с различной степенью сшивки ДВБ. Подобная система уравнений позволяет рассчитать параметры кислотно-основного равновесия в интервале сшивки, характерном для гелевых сополимеров, и построить кривые потенциометрического титрования.

В результате можно с достаточной для практических целей точностью рассчитать параметры уравнения Грегора для катионита СФ-5 при заданной степени сшивки в интервале 1–12% по уравнениям:

$$pK_a = 2,6094 + 0,0836 W_{\text{ДВБ}}, \quad n = 1,9092 + 0,0710 W_{\text{ДВБ}},$$

где $W_{\text{ДВБ}}$ – [ДВБ] в мас. %.

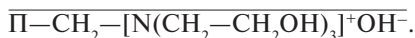
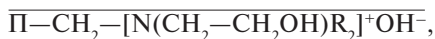
Для анионитов зависимость основной силы в аспекте «строение—свойства» менее исследована, практически отсутствуют и удовлетворительные корреляции. Возможные синтетические варианты изменения химического строения анионогенных групп менее разнообразны по сравнению с таковыми для катионообменных групп. В основном аниониты ограничиваются производными аминов различной степени алкилирования или оксидами аминов. Из них наиболее диссоциированы аниониты с группами ониевых оснований, имеющие катионный центр на атоме элемента с максимальным числом алкильных заместителей:

$$-\Theta R_n^+ \text{An}^-, \text{ где для } \Theta = \text{P, N}, n = 3; \text{ а при } \Theta = \text{S}, n = 2.$$

Среди групп ониевых оснований в зависимости от типа основного элемента известны аммониевые, фосфониевые и сульфониевые ионогенные группы: $-\text{NR}_3^+ \text{An}^-$, $-\text{PR}_3^+ \text{An}^-$, $-\text{SR}_2^+ \text{An}^-$. Формально эти группы следует причислить к группам сильнодиссоциированных оснований по аналогии с кватернизованным тетраалкиламмонием.

Как уже отмечалось, из ряда анионитов с кватернизованными тетраалкиламмониевыми группами к сильноосновным группам можно отне-

сти лишь группы триалкиламмония $\text{P}-\text{NR}_3^+\text{Y}$ — с алкильными заместителями (в основном, группы триметиламмония в анионитах типа АВ, АМ); аниониты этого типа показывают значения $pK_a \sim 12 \div 13$. Даже введение одного гидроксиметильного или более стабильного гидроксипропильного заместителя делает иониты с подобными группами слабофункциональными:



При переходе к группам замещенных аминов, фосфинов и сульфидов, являющихся слабоосновными, величины pK_a изменяются в диапазоне 3–10; в том же диапазоне находятся иониты с группами ониевых оснований типа фосфониевых и сульфониевых: $-\text{P}(\text{C}_3\text{H}_7)_3]^+\text{An}^-$, $-\text{SR}_2^+\text{An}^-$.

Относительно малый ассортимент групп ониевых оснований объясняется, во-первых, пространственными затруднениями при аминировании хлорметилированных сополимеров разнорадикальными третичными аминами с образованием групп $[-\text{N}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)]^+\text{An}^-$. Так, даже при аминировании триэтиламиноом с относительно короткоцепными радикалами R молярная степень превращения не превышает $F > 0,5$. В то же время для подобной реакции фосфинирования трипропилфосфином хлорметилированного ПС наблюдается практически полное превращение ($F \sim 1$) благодаря большему размеру атома фосфора по сравнению с атомом азотом и соответственно меньшим стерическим затруднениям вблизи ароматического ядра.

Группы анионитов неониевого типа $-\text{ER}_n\text{H}_m$, где $\text{E} = \text{N}, \text{S}, \text{P}$, являются, как правило, слабоосновными. Наиболее распространены аниониты с первичными, вторичными и третичными аминогруппами ($-\text{NH}_2$, $-\text{NRH}$, $-\text{NR}_2$), которые обычно плохо различаются на кривых потенциометрического титрования. Ионогенные группы фосфинов $-\text{PR}_2$ нестойки к окислению, как и иониты с подобными группами.

Наименее основны аниониты, содержащие N- и P-оксидные группировки. Аниониты первого типа с группой $\equiv\text{N}=\text{O}$, получают окислением пиридиновых или диалкиламиновых групп. Аниониты второго типа, с группами $-\text{P}(\text{R}_2)(=\text{O})$, — окислением до разнорадикальных диалкил- или диарилфосфиноксидов.

Группы алифатических триалкиламинов обычно более основны по сравнению с гетероциклическими пиридиновыми или анилиновыми фрагментами (типа ароматически замещенного полистироламина), содержащими при азоте электроноакцепторные заместители.

Литература

1. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 499 с.
2. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960. 355 с.
3. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978. 183 с.
4. Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты. Алма-Ата: Наука, 1979. 300 с.
5. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971. 523 с.
6. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Л.: Наука, 1969. 333 с.
7. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1969. 536 с.
8. Никифорова Е.С. Синтез и исследование продуктов поликонденсации солей гуанидина с альдегидами: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987.
9. Алферов А.В. Синтез и исследование Р-, N- и S-содержащих селективных ионитов: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1971.
10. Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Е. Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 286 с.
11. Васильев А.А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот. Л.: Наука, 1971. 299 с.
12. Даванков А.Б., Лейкин Ю.А., Алферов А.В. Синтез и исследование водорастворимых смол на основе гуанидина и формальдегида // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. 1595 с.
13. Коршак В.В., Лейкин Ю.А., Алферов А.В., Даванков А.Б. Сорбция серебра из растворов N-, O- и P-содержащими сорбентами // Журн. прикл. химии. Т. 50. 1977. С. 296–300.
14. Джалилов А.Т. Водорастворимые полиэлектролиты на основе полифениленэтила и его привитых сополимеров: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1968.
15. Аскарлов М.А., Джалилов А.Т. Синтез ионогенных полимеров. Ташкент: Фан, 1978. 157 с.
16. Коноваленко В.В., Иванчев С.С., Хойблайн Г. и др. Реакции в полимерных системах. Л.: Химия, 1987. 304 с.
17. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 368 с.

18. *Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа О.В.* Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. 255 с.
19. *Хэм Д.Е.* Сополимеризация: Пер. с англ. М.: Химия, 1971. 616 с.
20. *Лейкин Ю.А.* Исследование в области химии комплексообразующих фосфорсодержащих полимеров трехмерной структуры: Дис. ... докт. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978. 440 с.
21. *Лейкин Ю.А., Коршак В.В., Гладков С.Ю.* и др. // Высокомолек. соед. 1979. Т.А21, №6. С. 1220–1224.
22. А.с. 574935 СССР / Лейкин Ю.А., Филиппов Е.А., Черкасова Т.А., Ильинский А.А.
23. *Лейкин Ю.А.* Синтез фосфорсодержащих стиролов и сорбентов на их основе: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1965.
24. *Аловитдинов А.Б.* Синтез и исследование фосфорсодержащих ионитов на основе сополимеров α -фенилвинилфосфоновой кислоты: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1967.
25. *Фетин И.Н.* Синтез и полимеризация α -фенилвинилфосфоновой кислоты и некоторых ее производных: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1967.
26. *Петрова М.Л.* Селективные сорбенты, содержащие пиразольные циклы: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990.
27. *Алфрей Т., мл., Янг Л.Д.* // Сополимеризация. Пер. с англ. М.: Химия, 1971. С. 65–82.
28. *Schwan T.C., Price C.C.* // J. Polymer. Sci. 1959. Vol. 40. P. 457.
29. *Кабанов В.А., Топчиев Д.А.* Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 223 с.
30. *Светлов А.К.* Синтез и исследование новых высокопроницаемых серосодержащих полимерных сорбентов: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. 385 с.
31. *Лейкин Ю.А.* Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, Т. 1, 1972. 695 с.
32. А.с. 173222 СССР / Лейкин Ю.А., Кривова Т.И.
33. А.с. 235303 СССР / Лейкин Ю.А., Даванков А.Б., Смирнов А.В., Коршак В.В.
34. Общеотраслевые вопросы. Синтез, свойства и применение карбоксильных катионитов: Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1988. Вып. 11, 41 с. (Химическая промышленность и промышленность минеральных удобрений).
35. *Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Мещеряков М.А., Зорина А.И.* // Пластмассы. 1983. №11. С. 13–15.

36. Антоновский В.Л., Хурсан С.Л. Физическая химия органических пероксидов. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 391 с.
37. А. с. 1077248 от 01.11.83 СССР / Лейкин Ю.А., Мейчик Н.Р.
38. Коршак В.В., Лейкин Ю.А., Поликарпова А.П., Амелина Ж.С. // Высокомолек. соед. 1975. Т. Б17, №5. С. 440–443.
39. Федтке М. Химические реакции полимеров: Пер. с нем. М.: Пер. с англ. Химия, 1990. 151 с.
40. Бюлер Л., Пирсон Д. Органические синтезы, М.: Мир, 1973. Ч. 1. 615 с.; Ч.2. 590 с.
41. Маки Р., Смит Д. Путеводитель по органическому синтезу: Пер. с англ. М.: Мир, 198. 351 с.
42. Пурделла Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора: Пер. с англ. М.: Химия, 1973. 752 с.
43. Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1971. 350 с.
44. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 465 с.
45. Мрачковская Т.А. Синтез и исследование полимерных сорбентов для извлечения токсических веществ из биологических жидкостей: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982.
46. Коптюг В.А. Изомеризация ароматических соединений. М.: Наука, 2003. 245 с.
47. Мазур С.Г. Синтез и исследование комплексообразующих сорбентов с амидогруппами на основе макропористых сополимеров стирола с ДВБ: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982.
48. Ергожин Е.Е., Уткелов Б.А. Хелатные полимерные реагенты. Алма-Ата: Наука, 1998. 247 с.
49. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // Reactive polymers. 1985. Vol. 25, P. 69–78.
50. Ильинский А.А., Лейкин Ю.А., Филиппов Е.А. // Высокомолек. соед. 1984. Т. А26. №5. С. 1033–1038.
51. Ратайчак В.П. Синтез и исследование полимерных фосфоросодержащих комплексов с группами 2-аминоэтилфосфоновых кислот и их производных: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1970.
52. Лобачев А.А. Хелатообразующие полимерные сорбенты с группами аминокарбоновых и аминфосфиновых кислот: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983.
53. Косаева А. Иониты для селективного извлечения борат-ионов из водных растворов: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1987.

54. *Елинек А.Ф.* Синтез и исследование гемосорбентов: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982.
55. А.с. 584016 СССР / Макарова С.Б., Лейкин Ю.А., Телегин А.С.
56. А.с. 1143046 СССР / Лейкин Ю.А., Тарасова Т.И., Треушникова М.Ю.
57. А.с. 568263 СССР / Лейкин Ю.А., Макарова С.Б., Смирнов А.В. и др.
58. *Тарасова Т.И.* Синтез и исследование фосфор-, азотсодержащих ионитов: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.
59. *Амелина Ж.С.* Синтез и исследование Р-, N-содержащих комплексообразующих ионитов: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1974.
60. *Поконова Ю.В.* Галоидэфиры. Л.: Химия, 1966. 338 с.
61. *Горчаков В.Д.* Синтез и исследование ионообменных гемосорбентов: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.
62. А.с. 283574 СССР / Лейкин Ю.А., Смирнов А.В., Даванков А.Б., Авдюнина Н.Н.
63. А.с. 910666 СССР / Лейкин Ю.А., Горчаков В.Д., Баскаков А.Ю., Авдюшкина Т.В.
64. *Шкондина Л.А.* Ионит с направленной избирательностью для концентрирования Cr (VI) из кислых сред: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1994.
65. *Зильберман Е.Н.* Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972. 448 с.
66. *Попов А.К., Лейкин Ю.А., Зорина А.И.* // Высокомолек. соед. 1999. Т. Б.41, №11. С. 1850–1853.
67. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д.* Комплексоны. М.: Химия, 1970. 415 с.
68. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексоны металлов. М.: Химия, 1988. 354 с.
69. *Копылова В.Д., Гефтер Е.Л., Меквабишвили Т.В.* Фосфлосодержащие иониты. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 1992. 192 с.
70. Производство и переработка пластических масс. Синтез, свойства и применение фосфорнокислых катионитов: Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1987. 67 с. Химическая промышленность.
71. Производство и переработка пластических масс. Синтез, свойства и применение фосфорсодержащих анионитов и полиамфолитов, Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 75 с. Химическая промышленность.
72. *Гладков С.Ю., Лейкин Ю.А., Шевченко Н.М.* Изучение совмещения шитых полимеров с ТБФ методом распределения низкомолекулярного реагента. С. 12. Деп. ВИНТИ 19.04.83, № 2068-83.

73. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки. Справочник. М.: ВНИИХТ, Госкомитет по использованию атомной энергии СССР, 1989. 206 с.
74. Маловик В.В., Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А. и др. // Хим. технология. 1978. №5. С. 16–18.
75. А. с. 336990 СССР / Лейкин Ю.А., Алферов А.В., Даванков А.Б., Коршак В.В.
76. Лейкин Ю.А., Тарасова Т.И., Мейчик Н.Р. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. С. 2516–2519.
77. Гладков С.Ю. Синтез и исследование катионитов с группами фосфоновых и оксифосфоновых кислот: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1975.
78. Лейкин Ю.А., Коршак В.В. и др. Исследование кинетики гетерогенных полимераналогичных превращений. 25 с. Деп. в ВИНТИ 3.11.78, №6337-78.
79. Мейчик Н.Р. Синтез и исследование катионитов с группами этилендифосфоновых кислот: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1981.
80. Поликарпова А.В. Синтез и исследование комплексообразующих ионитов с группами оксиалкендифосфоновых кислот: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.
81. Лейкин Ю.А., Гладков С.Ю., Коршак В.В. // Докл. АН СССР. Физ. химия. 1970. Т. 252. С. 919–923.
82. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высш. шк., 1978. 367 с.
83. А. с. 603215 СССР / Лейкин Ю.А., Поликарпова А.П., Маловик В.В., Семенит В.Я.
84. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 554 с.
85. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В.: Пер. с англ. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск: ПРИНТЕР, 2000. 204 с.
86. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 331 с.
87. Кульчицкий Ю.Л. Аффинные гепариносодержащие сорбенты: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1991.
88. Гаммет Л. Основы физической органической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 534 с.
89. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. 360 с.

90. Эфендиев А.А., Шахтактинская А.Т., Николаев Н.И. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 398–404.
91. Zeng X., Murray G.M. // Sep / Set Technology 1996. Vol. 31. P. 2403.
92. Лейкин Ю.А., Гладков С.Ю., Камнев Ю.В. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. С. 1755–1759.
93. Тевлина А.С. Синтез и исследование новых ионообменных материалов: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1970.
94. Гельферих Ф. Иониты: Основы ионного обмена: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 489 с.
95. Миклишанский А.З., Лейкин Ю.А., Догадкин Н.Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968. № 7. 1457 с.
96. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с.
97. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 335 с.
98. Лейкин Ю.А., Гладков С.Ю., Филиппов Е.А., Ильинский А.А. и др. // Радиохимия. №4. 1979. С. 516–523.
99. Ергожин Е.Е., Курманалиев М.К. Полимеры на основе краун-эфиров. Алма-Ата: Гылым, 1994. 268 с.
100. Kertman S.V., Kertman G.M., Leykin J.A. Thermochim. Acta. 1995. Vol. 256. P. 227–235.
101. Katchalsky A. // Pro gr. Biophys. 1954. Vol. 4. P. 1–8.
102. Gregor H.P., Hamilton M.J., Becher J., Bernstein F. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. P. 874–879.
103. Солдатов В.С. Расчет кривых потенциометрического титрования ионитов // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. №1. С. 154–158.
104. Лейкин Ю.А., Даванков А.Б., Гладков Ю.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим 1971. №2. С. 273–277.
105. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loebel E. M. // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. P. 366.
106. Gregor H.P., Hamilton M.J., Bernstein F. // Ibid. P. 879–884.
107. Michaeli I., Katchalsky A. // J. Polymer Sci., 1957. Vol. 23. P. 683–688.
108. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А. // Сорбционные и хроматографические процессы (Воронеж). 2004, Т.4, вып. 5 . С. 625–638.
109. Цундель Г. // Гидратация и межмолекулярное взаимодействие: Пер. с англ. М.: Мир, 1972 . 404 с.
110. Шевченко Н.В. // Модификация полимерных сорбентов путем введения органических и неорганических лигандов, направленно из-

- меняющих избирательность: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983.
111. Пат. 2082496 РФ / Костылева Е.В., Лейкин Ю.А.
112. А. с. 679593 СССР / Черкасова Т.А., Костылева Е.В., Зорина А.И.
113. А. с. 1096921 СССР / Лейкин Ю.А., Мейчик Н.Р., Гладков С.Ю.
114. А.с. 616943 СССР / Мейчик Н.Р., Гладков С.Ю., Лейкин Ю.А.
115. *Гладков С.Ю., Лейкин Ю.А., Шевченко Н.М.* Исследование сорбции фенола сорбентами с активной нанесенной фазой. С. 17. Деп. ВИНТИ 29.04.83, № 2065-83.
116. *Кириллов Е.А.* Полимерные сорбенты для селективного извлечения аммиака из водных растворов: Дис. ... канд. хим. наук. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1996.

РАВНОВЕСИЕ В СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

3.1. Адсорбционные равновесия (общие положения)

Равновесие в сорбционных процессах определяется в первую очередь суперпозицией равновесий в фазах раствора и сорбента. Физико-химические подходы имеют наибольшее значение для понимания и количественного описания равновесия, особенно в условиях многообразия форм существования компонентов в фазах раствора и сорбента. Эти подходы дают необходимую информацию по исходным и конечным формам реагирующих веществ и определяют пути возможного технологического воздействия на химические процессы. Именно они позволяют определить такие важнейшие параметры сорбции, как емкость и избирательность, а также найти возможности для направленного смещения равновесия и оценить возможную эффективность процессов в конкретных условиях их проведения.

Задача равновесия сорбции и ионного обмена — описать концентрацию сорбируемого компонента в твердой фазе (емкость сорбента m , или C_R) в зависимости от его равновесной концентрации в жидкой фазе C_s . Основные практические задачи — это определение констант различного уровня для описания изотерм сорбции целевого компонента $m = f(C_s)$ или расчет величин равновесной емкости m с использованием определенных констант изотермы. Исследование равновесия на уровне оценки термодинамических параметров позволяет определить энтальпийный и энтропийный вклады в энергетику взаимодействия и причины изменения сродства «сорбтив—сорбент».

Адсорбция — процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной, более плотной фазой адсорбента (жидкой или твердой). При этом в системе происходит изменение химических потенциалов (μ_i), т. е. превращение поверхностной энергии в химическую. Подобный переход описывается с помощью уравнения для изменения внутренней энергии поверхности:

$$dU = TdS + \sigma ds + \sum \mu_i n_i. \quad (3.1)$$

В общем уравнении, описывающем изменение внутренней энергии, второй терм (σds) учитывает изменение поверхностной энергии за счет образования новой поверхности ds с удельной энергией σ , а третий терм $\sum_i n_i \mu_i$ — выражает изменения величины химического потенциала (μ) фазы.

Из общего уравнения при постоянстве температуры следует адсорбционное уравнение Гиббса:

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i,$$

где $\Gamma_i = n_i/s$ — избыток i -го компонента на поверхности (s) по сравнению с его равновесной концентрацией в объемной фазе.

Адсорбционное уравнение Гиббса дает степень зарядки активных мест сорбента:

$$\Gamma_i = \frac{N_{\text{общ}} - C_i V_i}{s} = \frac{V_i (C_{0,i} - C_i)}{s} = A_i - C_i h_s, \quad (3.2)$$

где $N_{\text{общ}}$ — общее число молей i -го вещества в системе, C_i — равновесная объемная концентрация вещества, V_i — объем и s — поверхность фазы, $C_{0,i}$ — исходная объемная концентрация вещества, A_i — величина десорбции, h_s — толщина поверхностного слоя.

Для адсорбируемого газа или растворенного вещества уравнение Гиббса можно записать следующим образом:

$$\Gamma_i = -\frac{P}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial C}, \quad \Gamma_i = -\frac{C}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial C},$$

где P — парциальное давление газа, C — концентрация вещества в растворе.

Процессы адсорбции классифицируют по типу движущих сил или взаимодействий, определяющих перераспределение компонентов между объемной фазой и поверхностью. Для физической молекулярной адсорбции характерно образование связи «сорбтив–сорбент» за счет водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Последние включают дисперсионное взаимодействие между неполярными молекулами (силы Лондона), ориентационные эффекты диполь-дипольного взаимодействия (силы Кeesома) и индукционный эффект за счет индуцирования диполей в нейтральной молекуле и взаимодействия «диполь — индуцированный диполь». Для химической адсорбции характерно взаимодействие молекул, атомов или ионов (ионный обмен) с активными группами или поверхностью сорбента [1–3].

Обычно химическое равновесие в гетерогенных системах рассматривают с учетом фазовых равновесий в жидкой и твердой фазах [3–7], при-

чем равновесие в жидкой фазе определяет многие важные характеристики сорбционного процесса. Так, изучение равновесия в фазе раствора позволяет определить концентрации различных форм целевого компонента при изменении параметров раствора, таких как общая концентрация сорбтива и комплексообразователей, рН, ионная сила, активность воды и т. п. Подобные подходы дают возможность более точно оценить реальную концентрацию активной сорбируемой формы (молекула или ион) в фазе раствора. Достижение состояния равновесия в гетерофазных процессах особенно в системах «твердое–жидкость», может осложняться установлением ложного равновесия из-за замедления обменных и химических реакций в твердой фазе на активных группах.

Активность функциональной группы может проявляться как способность к ионному обмену (ионогенные группы), как возможность к образованию донорно-акцепторных комплексов (комплексообразующие группы), а также как способность к образованию полилигандных пространственных комплексов — хелатов (хелатообразующие группы).

Рассмотрим наиболее общий вариант протекания процесса — гетерогенную химическую реакцию обмена двух компонентов в твердой фазе ($\bar{Y} \rightleftharpoons \bar{Q}$) с различными стехиометрическими коэффициентами:



При реакции исходной формы сорбента \bar{Y} с реагентом жидкой фазы X в твердой фазе образуются сорбат \bar{Q} и побочный продукт в жидкой фазе Z . Константа равновесия, согласно закону действующих масс (ЗДМ), может быть записана через концентрации компонентов следующим образом:

$$K_{\text{ЗДМ}} = \frac{[\bar{Q}]^q [Z]^z}{[\bar{Y}]^y [X]^x}. \quad (3.4)$$

Предполагается, что движущей силой процесса в этом случае является изменение концентраций реагирующих компонентов без учета различных поправок на неидеальность системы с введением коэффициентов активности. Это уравнение обычно справедливо лишь для систем с малыми концентрациями компонентов, когда коэффициенты активности компонентов близки к единице или мало изменяются в исследуемом интервале концентраций.

Более точное описание дает термодинамический подход с учетом активности реагирующих компонентов, что особенно важно для описания реальных систем в области высоких концентраций компонентов и для сложных многоионных равновесий. Подобные строгие подходы с уче-

том поправок на неидеальность жидких и твердых фаз наиболее применимы к описанию равновесия в экстракционных и сорбционных процессах. Практически лишь в этих случаях возможно адекватное описание достаточно сложных реальных многокомпонентных систем. Для массопереноса в жидкой фазе характерно более четкое установление равновесия по сравнению с таковым в системе «твердое—жидкость».

В случае неидеальных систем выражение для термодинамической константы равновесия записывается по Никольскому с использованием активностей компонентов ($a_i = C_i f_i$), корректирующих величины концентраций (C_i) с учетом поправок на неидеальность системы в виде коэффициентов активности компонентов (f_i — в жидкой и γ_i — в твердой фазе):

$$K_{\text{терм}} = \frac{[\overline{a_Q}]^q [a_Z]^z}{[\overline{a_Y}]^y [a_X]^x} = \frac{[\overline{Q}\gamma_Q]^q [Zf_Z]^z}{[\overline{Y}\gamma_Y]^y [Xf_X]^x}, \quad (3.5)$$

где a_i — величина активности реагентов и продуктов реакции.

Уровень исследования равновесия определяется его практическими задачами и целями. Для термодинамических исследований большие проблемы возникают как при расчете констант обмена, так и при описании связи емкости сорбента с равновесной концентрацией в растворе. Более целесообразно использовать этот подход для разработки фундаментальных закономерностей или описания и оптимизации важных в практическом отношении систем разделения компонентов с близкими свойствами.

Описание равновесия в сорбционных процессах позволяет в наиболее распространенных простых случаях определить основные функциональные зависимости концентрации извлекаемого компонента (сорбтив) в твердой фазе (емкость m) от концентрации этого компонента в газовой (p_j — парциальное давление сорбируемого газа или пара) или жидкой фазе (C_s — равновесная концентрация сорбируемого компонента в растворе):

$$m = f(p_j), \quad m = f(C_s).$$

Подобную зависимость, полученную при постоянной температуре, называют *изотермой*. Тип и параметры изотермы определяют эффективность извлечения и прочность связывания извлекаемого компонента на сорбенте. Первая проблема, с которой встречаются на практике при описании равновесия, — это решение обратной задачи, т. е. расчет параметров равновесия (тип изотермы, вид сорбата, константы обмена и максимальная емкость) по экспериментальным данным равновесия

сорбции. Расчет и прогноз изотерм сорбции по приведенным выше параметрам равновесия – это решение прямой задачи.

Выбор уровня обработки данных равновесия и необходимость решения прямой и обратной задач обуславливаются практическими соображениями и поставленными перед исследователем задачами. Обработку экспериментальных данных обычно начинают с наиболее простых способов и затем, если простые подходы не дают адекватных описаний, переходят к более сложным.

Выбор модели для описания изотермы и необходимость ее усложнения определяют адекватностью модели, например коэффициентом корреляции ($r_{\text{кор}}$) зависимости $m_{\text{расч}} = f(m_{\text{эксп}})$ или величиной дисперсии неадекватности. В ряде случаев, например для селективного обмена, корректное описание удается получить на основе диссоциативных или концентрационных констант по ЗДМ. Затем в модель вводят дополнительные элементы, описывающие отклонения от ЗДМ для сорбируемой фазы (комплексобразование, диссоциация, ассоциация) и сорбирующей твердой фазы (полифункциональность сорбента, изменение активности сорбционных центров).

Для описания сорбционного равновесия в основном применяют две группы моделей твердой фазы сорбента с различным распределением энергии активных групп.

Первая группа моделей описывает однородный сорбент с равноценными активными центрами и идентичной энергией взаимодействия «сорбтив–сорбент» для всех активных групп [1–7], из них наибольшее распространение получила модель Гельфериха [1]. Знаменский [8] предложил двухзонную модель ионита с учетом микронеоднородностей на границе «матрица–раствор», которая позволяет объяснить некоторые аномалии кинетики ионного обмена.

Вторая группа описывает модели «неоднородного» сорбента с изменяющейся энергией взаимодействия «сорбтив–сорбент» [9], когда прочность связывания зависит от степени заполнения емкости*.

Наиболее разработаны и проверены классические модели равновесия для однородного сорбента, которые широко используют для описа-

* Обычно при исследовании изотерм емкость ионита определяют в расчете на 1 г сухого ионита (m_g в ммоль/г, моль/кг, экв/кг), в то время как равновесная концентрация в растворе (C_s в моль/л, экв/л). При этом коэффициент распределения P_g имеет размерность л/кг, мл/г. Для технологических целей в ряде случаев емкость выражается в миллиграммах сорбируемого компонента на 1 г сухого (или воздушно-сухого) сорбента (в мг/г, г/кг).

ния большого круга задач: термодинамики, равновесия, кинетики и динамики сорбционных процессов [2–7].

В настоящей книге рассмотрены только наиболее распространенные и разработанные подходы к расчету равновесия на однородных активных группах. Многочисленные специальные виды изотерм на сорбентах с неоднородными по энергии связывания группами подробно рассмотрены в работе [9].

Адсорбционные равновесия могут быть описаны в зависимости от целесообразности, уровня значимости задачи и практической необходимости на пяти уровнях, отличающихся описательными возможностями для различных изотерм и степенью сложности для практического применения.

1. Изотерма адсорбции Ленгмюра (K_L) по доле активной поверхности (Θ) сорбента (Ads), занятой сорбируемым веществом X, равновесной концентрации C_X или равновесному парциальному давлению p_X :

$$\overline{\text{Ads}} + X \xrightleftharpoons{K} \overline{\text{Ads} \cdot X}, \quad A = \frac{A_\infty K_L C_X}{1 + K_L C_X},$$

$$K_L = \frac{A}{(A_\infty - A)C} = \frac{\Theta}{(1 - \Theta)C_X}, \quad (3.6)$$

где A и A_∞ — соответственно поверхность, занятая сорбирующимся веществом, и вся активная поверхность сорбента; K_L — константа Ленгмюра, Θ — степень заполнения поверхности сорбента ($\Theta = A/A_\infty$).

2. Концентрационные константы закона действующих масс (K_{3DM}) с учетом равновесной концентрации вытесняемого вещества или иона (C_Z):

$$\overline{\text{Ads} \cdot Z} + X \xrightleftharpoons{K} \overline{\text{Ads} \cdot X} + Z, \quad K_{3DM} = \frac{m_X C_Z}{C_{s,X} m_Z} = \frac{m_X C_Z}{C_{s,X} (S - m_X)}, \quad (3.7)$$

где m_X и m_Z — равновесные концентрации в твердой фазе или емкости по компонентам X и Z, $C_{s,X}$ и C_Z — равновесные концентрации в растворе этих же компонентов, S — максимальная емкость сорбента.

Уравнение 3ДМ (3.7) может быть использовано и для описания равно- и разновалентного обмена*. Например, для наиболее часто встреча-

* В общем виде процесс сорбции на сорбенте Ads в форме компонентов Z фактически проходит путем замены или обмена на компонент X. Например, даже при сорбции из парогазовой фазы на нейтральных АУ проходит вытеснение газов воздуха и паров воды из исходной формы сорбента $\text{Ads} \cdot Z$.

ющейся задачи обмена поливалентного катиона (X^{n+}) на катионите уравнение ЗДМ может быть записано следующим образом:

$$\overline{\text{Ads} \cdot Z} + 1/n X^{n+} \xrightleftharpoons{K} 1/n [\overline{\text{Ads}^-}]_n X^{n+} + Z^+, \quad K_{\text{ЗДМ}} = \frac{\sqrt[n]{m_X} C_Z}{\sqrt[n]{C_{s,X}} (S_X - m_X)}. \quad (3.8)$$

3. $K_{\text{ЗДМ}}$ с учетом дополнительных диссоциативных равновесий (диссоциация, ассоциация и комплексообразование). Этот подход широко используют как при учете неидеальности жидкой и твердой фаз, так и для описания сорбционных, кислотно-основных равновесий и комплексообразования в гетерогенной системе.

4. $K_{\text{ЗДМ}}$ через концентрации компонентов с использованием поправок на неидеальность только жидкой фазы, когда вместо концентраций вводят активности ионов X^{n+} (a_X) и Z^+ (a_Z) в жидкой фазе:

$$\overline{\text{Ads} \cdot Z} + 1/n X^{n+} \xrightleftharpoons{K} 1/n [\overline{\text{Ads}^-}]_n X^{n+} + Z^+, \\ K_{\text{ЗДМ}}^{\text{ж}} = \frac{\sqrt[n]{m_X} C_Z f_Z}{\sqrt[n]{C_{s,X}} f_X (S_X - m_X)} = \frac{\sqrt[n]{m_X} a_Z}{\sqrt[n]{a_X} (S_X - m_X)}. \quad (3.9)$$

5. Термодинамические константы ($K_{\text{терм}}$) с использованием активностей компонентов и поправок на неидеальность в жидкой и твердой фазах и на межфазный перенос воды:

$$K'_{\text{терм}} = \frac{[\overline{a_Q}]^q [a_Z]^z}{[\overline{a_Y}]^p [a_X]^x} \exp \left(\frac{\Delta G}{RT} \right) = \frac{[\overline{Q_Y_Q}]^q [Z f_Z]^z}{[\overline{Y_Y_Y}]^p [X f_X]^x} \exp \left(\frac{\Delta G}{RT} \right), \quad (3.10)$$

где ΔG — общая энергия взаимодействия «сорбтив—сорбент», включающая энергию набухания сорбента.

Все способы постулируют однородность активных групп сорбента и постоянство энергии связи «сорбтив—сорбент». Описательные возможности, степень сложности описания и трудоемкость в эксперименте значительно возрастают от первого уровня к пятому, и их выбор определяется необходимой точностью и экономической целесообразностью.

Способы 1 и 2 [уравнения (3.6)—(3.8)] представления равновесия могут быть использованы для описания изотерм в системах «твердое—газ» и «жидкость—газ»; в ряде случаев их также успешно применяют для систем «твердое—жидкость». Их используют и для формального описания равновесий с неопределенной структурой сорбата, например при сорбции крупных полимерных молекул, когда энергия связывания весьма велика, но неизвестны количество связей «макромолекула—сорбент», величины основомоля и посадочного места. В отличие от изотер-

мы адсорбции Ленгмюра изотерму ЗДМ можно применять для описания сорбции поливалентных катионов и анионов, чаще всего катионов металлов при высокой селективности.

Способ 3 предполагает использование диссоциативных представлений для учета особенностей жидкой фазы или в основном полуэмпирических описаний кислотно-основных сорбционных равновесий и равновесий, осложненных комплексообразованием.

Поправки на неидеальность жидкой и реже твердой фазы (способ 4) вводят при неудовлетворительной корреляции для уравнения изотермы ионного обмена и больших отклонениях константы обмена. Так, способы с введением коэффициентов активности по жидкой фазе позволяют в большой степени исключить отклонения при расчете экспериментальных изотерм сорбции комплексообразующих металлов в широком интервале изменения концентраций кислоты и определении заряда сорбируемого иона. Например, для зависимости $\lg P_M = f(C_{\text{кисл}})$ в широком интервале кислотности введение коэффициентов активности позволяет расширить интервалы указанной линейной зависимости от 1 н. до 5 н. HNO_3 . Подобную коррекцию проводят по справочной литературе, посвященной химии растворов; методики расчета представлены далее.

Наиболее строгий способ – способ 5 [уравнение (3.10)] – дает описание равновесия ионного обмена в широких пределах концентраций, изменения ионной силы и межфазового переноса воды, но требует большей информации о жидкой фазе, знания коэффициентов активности компонентов в системе. Подобный подход позволяет получить корректное описание для наиболее сложных случаев многокомпонентной сорбции и разновалентного обмена, принципы и способы таких расчетов подробно рассмотрены в монографиях [4–7].

Для расчета констант равновесия по экспериментальной изотерме этот способ наиболее трудоемок и требует высокого уровня при постановке и обработке эксперимента, тем более, что расчет равновесной емкости по константам с поправками на неидеальность фаз сопровождается аналогичными проблемами.

На практике решение задач определения констант изотермы и расчета емкости для конкретных условий сорбции весьма сложно и требует массы дополнительных экспериментальных данных для каждой конкретной системы «сорбтив–сорбент». Видимо, из-за этих проблем константы с поправками на неидеальность фаз практически не используют при описании динамического эксперимента, наиболее близкого к технологии.

3.2. Способы описания сорбционного равновесия

Обычно при описании и расчете равновесия сорбции на начальном этапе проверяют соответствие экспериментальных изотерм одному из простых уравнений изотерм. Основной физико-химический параметр изотермы — это константа обмена K , определяющая сродство сорбента к целевому сорбируемому иону, прочность связывания и энергетику процесса сорбции.

Важнейшим, особенно для практических целей, параметром является величина максимально возможной емкости S , которая зависит от количества активных групп в сорбенте и реализуется лишь при полной зарядке сорбента. Эта величина определяется в молярной или эквивалентной шкале на единицу массы, объема или поверхности сорбента при максимальной концентрации сорбируемого вещества $C_s \rightarrow \infty$, что физически не всегда осуществимо. В ряде случаев величину S можно определить экстраполяцией к состоянию полной зарядки (для $C_s \rightarrow \infty$), используя удобные для этого анаморфозы или уравнение выпуклой изотермы.

Производная $\partial m / \partial C_s$ соответствует величине коэффициента распределения целевого вещества или иона между твердой и жидкой фазами (P), которые зависят от величины равновесной конечной концентрации в растворе C_s :

$$P = m / C_s.$$

Подобными параметрами пользуются в первую очередь для приближенного инженерного описания процесса концентрирования и избирательности сорбции. Величина P характеризует концентрирующую способность сорбента в данных конкретных условиях (температура, соотношение массы сорбента (g) и объема жидкой фазы (V_s) при определенной равновесной концентрации в растворе C_s).

Обычно величину P можно получить, построив касательную к линии изотермы в выбранной точке C_s , или, в общем виде, по аналитическому уравнению производной для изотермы ($\partial m / \partial C_s$). Использовать величину P как меру сродства или степени концентрирования при сравнительном анализе серии ионитов формально можно лишь при постоянстве соотношения фаз и идентичности равновесной концентрации (C_s).

Большее представление о сродстве дает предельный коэффициент распределения P_∞ или P_{\lim} . Величина P_∞ характеризует максимально

возможную концентрирующую способность сорбента при малых и следовых равновесных концентрациях в фазе раствора ($C_s \rightarrow 0$):

$$P_\infty = \lim_{C_s \rightarrow 0} \frac{\partial m}{\partial C_s},$$

и может быть оценена при экстраполяции к нулю концентраций в жидкой и — как следствие — в твердой фазе, когда m и $C_s \rightarrow 0$.

В ряде случаев для практических целей описания изотерм целесообразно использовать простые полуэмпирические методы без учета особенностей фазы раствора, получая зависимость $m = f(C_s)$. При этом наиболее часто используют их линеаризацию в координатах:

$$m = f(C_s), \quad m = f(P) \quad \text{или} \quad \ln m = f(\ln C_s).$$

Основные параметры, получаемые при таком описании, определяют эффективность сорбционного процесса и характеризуют в данных условиях концентрирующую способность, сродство сорбента к извлекаемому веществу и количество групп, способных сорбировать данное вещество или ион.

3.2.1. Простые одноступенчатые изотермы

Традиционный эмпирический подход к выбору типа изотерм и описанию равновесия — формальная классификация по признаку выпуклости или вогнутости изотерм по отношению к оси абсцисс. На рис. 3.1 представлены простые типовые изотермы с различной кривизной относительно оси C_s .

Выпуклые изотермы описывают емкость твердой фазы в любых пределах изменения концентрации жидкой фазы и позволяют оценить величину емкости путем экстраполяции. Вогнутая и линейная изотермы при выходе на насыщение не дают четкого описания конечных участков, соответствующих максимальной емкости.

Для определения типа изотермы и оценки концентрирующей способности сорбента весьма важной характеристикой является вид зависимости коэффициента распределения от величины емкости или равновесной концентрации. Вид зависимостей $C_R = f(P_g)$, представленных на рис. 3.2, позволяет уточнить тип изотермы и дает важную информацию для определения и прогнозирования типов формирования хроматографического фронта в динамике*.

* Емкость адсорбента вместо C_R часто обозначают m , что принято в настоящей главе для уравнений изотерм сорбции. Наиболее применяемую величину — емкость на единицу массы сорбента — обозначают иногда m_g , а емкость на единицу объема — m_v .

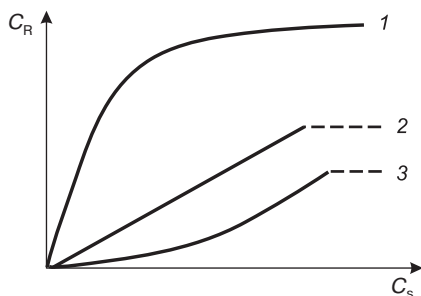


Рис. 3.1. Основные типы изотерм сорбции

1 — выпуклая изотерма (по изотерме ЗДМ или изотерме Ленгмюра), 2 — линейная или псевдолинейная изотерма, 3 — вогнутая изотерма (изотерма Фрейндлиха)

Для выпуклых изотерм (кривая 1) наблюдаются повышенные величины P_g для малых степеней зарядки, т. е. чем меньше равновесная концентрация в растворе, тем больше коэффициент распределения или степень концентрирования. Для изотерм подобного типа в динамике при прямотоке характерны самоаострающийся фронт сорбции и наиболее крутые выходные кривые, когда раствор с малой концентрацией контактирует со свежими незаряженными слоями сорбента.

Для линейной изотермы (кривая 2) вплоть до полного исчерпывания емкости характерны постоянство коэффициента распределения и его независимость от концентраций в обеих фазах.

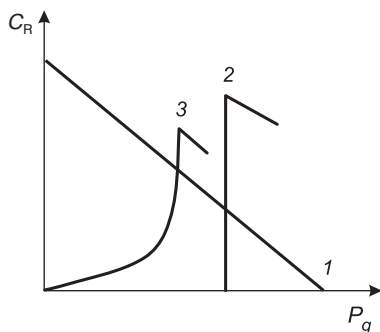


Рис. 3.2. Вид кривых «емкость — коэффициент распределения» для изотерм сорбции основных типов

1 — выпуклая изотерма (изотерма ЗДМ и изотерма Ленгмюра), 2 — линейная или псевдолинейная изотерма, 3 — вогнутая изотерма (изотерма Фрейндлиха)

Для вогнутых изотерм (кривая 3), в отличие от выпуклых, чем больше равновесная концентрация в растворе, тем меньше коэффициент распределения и степень концентрирования. Для линейных и вогнутых изотерм в области достижения полной емкости может наблюдаться и снижение величин P_g .

Линейные и псевдолинейные изотермы описываются законом распределения Генри с постоянным коэффициентом распределения P_Γ или константой линейной изотермы $K_{\text{лин}}$:

$$m = P_\Gamma C_s, \quad m = K_{\text{лин}} C_s. \quad (3.11)$$

Псевдолинейная изотерма наиболее вероятна при неселективной сорбции микроколичеств сорбируемого компонента на фоне макроконцентрации вытесняемого вещества или иона. Для изотермы этого типа величины коэффициента распределения и энергия взаимодействия не изменяются во всем интервале степени зарядки сорбента, а крутизна изотермы соответствует величине коэффициента распределения P_Γ или $K_{\text{лин}}$. Точка полного насыщения в условиях реального статического эксперимента обычно не достигается и не описывается, хотя на практике величина максимальной экспериментальной емкости, несомненно, зависит от концентрации сорбируемого компонента в растворе, что и получают в динамическом эксперименте.

Уравнение линейной или псевдолинейной изотермы легко можно получить из уравнения ЗДМ (3.4) при условии малой изменяемости или постоянства соотношения $C_Z/(S - m)$. На практике подобная ситуация наблюдается при сорбции микрокомпонента на фоне макрокомпонента, полностью заряжающего сорбент. В этом случае достигаемая емкость m обычно невелика, причем терм $(S - m)$ мало изменяется и может быть введен в константу как постоянный. В результате из уравнения (3.4) получаем уравнение линейной изотермы как частный случай уравнения ЗДМ:

$$K_{\text{ЗДМ}} = \frac{m C_Z}{C_s (S - m)} = \frac{m}{C_s} \frac{C_Z}{(S - m)} = \frac{m}{C_s} \text{const};$$

$$K_{\text{лин}} = \frac{m}{C_s} = \frac{K_{\text{ЗДМ}}}{\text{const}} = \frac{K_{\text{ЗДМ}} (S - m)}{C_Z}. \quad (3.12)$$

Вогнутые изотермы, в том числе изотермы Фрейндлиха, описываются степенным уравнением:

$$m = q C_s^n. \quad (3.13)$$

Параметры подобной изотермы рассчитывают в билогарифмических координатах:

$$\ln m = \ln q + n \ln C_s, \quad \ln P = \ln q + (n - 1) \ln C_s.$$

При графическом решении в билогарифмических координатах тангенс угла наклона дает величину n , а точка пересечения прямой с осью ординат ($\lg C_s = 0$ при $C_s = 1$) дает величину $\lg q$. Степенной параметр n для вогнутых изотерм обычно больше единицы и по экспериментальным данным n находится в пределах 1,5–4. Для изотермы Фрейндлиха величины коэффициентов распределения и энергия взаимодействия возрастают с увеличением степени зарядки сорбента.

Изотерма Фрейндлиха описывает полислойную сорбцию, когда последующий слой придает сорбенту большее сродство к сорбируемому компоненту по сравнению с предыдущим. Эта ситуация может возникать при сорбции полимерных молекул на инертном сорбенте, например при сорбции белков, когда слой сорбированного белка более активен в сорбции по сравнению с инертной поверхностью исходного сорбента и имеет больше активных групп, связывающих сорбируемую молекулу. Точка полного насыщения в эксперименте обычно не достигается и по изотерме не описывается. Подобная ситуация возникает при сорбции некоторых поверхностно-активных веществ или при полилигандном обмене.

Вогнутая изотерма также может быть формально получена из ЗДМ при условии постоянства терма $(S - m)$ и агрегации сорбируемого компонента X:

$$\overline{\text{Ads}} + X_m \xrightleftharpoons{K} \overline{\text{Ads} \cdot X_m}, \quad K = \frac{m}{C_s^n (S - m)}, \quad (3.14)$$

$$K_\Phi = K(S - m), \quad m = K_\Phi C_s^n.$$

(Обычно в качестве m используют величины емкости на единицу массы сорбента — m_g .)

При приближении степенного параметра n к единице изотерма Фрейндлиха мало отличима от псевдолинейной изотермы $m = K_{\text{лин}} C_s$, причем величина q формально соответствует величине P_Γ или $K_{\text{лин}}^*$. При $n \approx 1$ форма изотермы приближается к псевдолинейной, а при $n < 1$ изотерма становится выпуклой.

В сорбционной практике наиболее часто имеют дело с выпуклыми изотермами. Для их описания используют два основных подхода: с использованием уравнений Ленгмюра и ЗДМ.

Выпуклые изотермы характеризуются снижением производной $\partial m_g / \partial C_s$ (равна коэффициенту распределения P_s) и увеличением вели-

чин коэффициента концентрирования при снижении равновесной концентрации C_s . Такие процессы чаще всего встречаются в сорбционной практике и эффективно реализуются в динамических условиях, давая самоаостряющиеся фронты сорбции.

Изотерма Ленгмюра, строго говоря, может использоваться для описания монослойной сорбции на поверхности при условии равенства энергии активных центров:

$$A = \frac{A_\infty K_L C}{1 + K_L C}, \quad K_L = \frac{A}{(A_\infty - A)C} = \frac{\Theta}{(1 - \Theta)C}, \quad \frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty} + \frac{1}{A_\infty K_L} \frac{1}{C}, \quad (3.15)$$

где A и A_∞ — поверхность, занятая сорбирующимся веществом, и вся активная поверхность сорбента соответственно; K_L — константа Ленгмюра; Θ — степень заполнения поверхности сорбента ($\Theta = A/A_\infty$).

Общее уравнение получено из условий равенства скоростей поверхностной сорбции и десорбции индивидуального вещества на одинаковых и независимых активных центрах:

$$v_{\text{сорб}} = k_{\text{сорб}}(1 - \Theta), \quad v_{\text{дес}} = k_{\text{дес}}\Theta,$$

где $k_{\text{дес}}$ — константа скорости десорбции, Θ — степень заполнения поверхности сорбента, $k_{\text{сорб}}$ — константа скорости сорбции.

Константа K_L численно и по размерности соответствует $1/C_{0,5}$ ($C_{0,5}$ — равновесная концентрация сорбируемого вещества, при которой сорбент заряжен наполовину: $A = A_\infty/2$; $\Theta = 0,5$).

Уравнение (3.15) в гармонических координатах позволяет оценить величину активной поверхности A_∞ по отрезку на вертикальной оси. Экстраполяция $1/A$ для $C = \infty$ дает величину $1/A_\infty$, которая позволяет оценить величину A_∞ или максимальную емкость S , пропорциональную A_∞ .

Если в качестве концентрации при сорбции из газовой или паровой фазы использовать парциальное давление компонента (p), то константа K_L безразмерна. Уравнение для сорбции газового сорбата с парциальным давлением p :

$$K_L = \frac{\Theta}{p(1 - \Theta)} = \exp\left[\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H_{\text{сорб}}}{RT}\right], \quad (3.16)$$

где $\Delta H_{\text{сорб}}$ — изменение энтальпии, а ΔS — изменение энтропии при образовании сорбата.

Уравнение Ленгмюра может быть использовано и для описания изотерм сорбции из водных сред. При этом величину емкости m обычно определяют в зависимости только от концентрации сорбируемого ком-

понента C_s при постоянстве константы равновесия K_L и максимальной емкости сорбента S :

$$m = \frac{SC_s}{\frac{1}{K_L} + C_s} = \frac{S}{1 + \frac{1}{K_L C_s}} = \frac{K_L SC_s}{1 + K_L C_s}. \quad (3.17)$$

Наиболее часто решают подобное уравнение графически или по методу наименьших квадратов (МНК) в обратных величинах емкости m и равновесной концентрации в растворе C_s [$1/m = f(1/C_s)$]:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{S} + \frac{1}{K_L S} \frac{1}{C_s}, \quad (3.18)$$

где S — максимальная емкость, или количество активных для сорбтива мест, K_L — константа изотермы Ленгмюра.

Использование в качестве величины C концентрации компонента [уравнение (3.15)] в растворе формально не изменяет характер аппроксимационной кривой. Однако для получения K_L в безразмерной шкале вместо величины C следует подставлять C_s в мольно-дольной шкале, т. е. как долю сорбируемого вещества от суммы концентраций сорбируемого и десорбируемого веществ (C_0). Чаще всего в качестве десорбируемого вещества в растворе можно принять воду. В первоначальный момент активная поверхность сорбента насыщена водой, которая в процессе сорбции вытесняется сорбируемым компонентом с концентрацией C_s . При этом безразмерная величина C в уравнении (3.15) равна $C = C_s / (C_B + C_s)$, где C_B — концентрация воды в растворе.

В подобных гармонических координатах, уравнение (3.18), величина максимальной емкости S может быть определена экстраполяцией по отрезку на вертикальной оси, который равен $1/S$. Приблизительные величины константы K_L можно определить по равновесной концентрации C_s в точке половинной зарядки $m = S/2$ при этом $K = 1/C_{0,5}$.

Многие простые равновесия для объемной абсорбции при выпуклой изотерме также достаточно хорошо описываются с формальным использованием уравнения Ленгмюра. Уравнение Ленгмюра распространяют также и на объемную сорбцию, полагая, что Θ — доля заполнения объема или емкости сорбента. Уравнение (3.19) описывает и равновалентный селективный ионный обмен. Для выпуклых изотерм, в том числе и изотерм типа Ленгмюра, величина коэффициента распределения зависит только от равновесной концентрации:

$$P = \frac{m}{C_s} = \frac{K_L S}{1 + K_L C_s} = \frac{P_\infty}{1 + K_L C_s}. \quad (3.19)$$

Величина предельного коэффициента распределения P_∞ для равновалентного обмена может быть точно определена по формуле $P_\infty = K_{\text{Л}}S$ и соответствует произведению константы обмена на количество активных для сорбции мест. Эта величина не зависит от равновесной концентрации и характеризует параметр максимального концентрирования для данной системы «сорбтив–сорбент».

Следует отметить, что уравнение Ленгмюра не является термодинамическим, оно не учитывает концентрацию вытесняемого иона, может применяться только к описанию равновалентного обмена и ограничено применимо к описанию более сложных равновесий. Для описания конкурентной или многокомпонентной сорбции близких по свойствам сорбтивов, а также подавляющего большинства ионообменных равновесий более целесообразно описывать изотермы по ЗДМ.

Изотермы, основанные на ЗДМ, представляют большие возможности для описания различных моно- и полифункциональных изотерм, а также конкурентной сорбции с использованием основных положений термодинамики и химии растворов. Так, вводя поправки на коэффициенты активности компонентов, можно скорректировать неидеальность жидкой фазы, что будет показано далее. В этом разделе рассматриваются лишь случаи применения простой изотермы ЗДМ для равновалентного обмена.

В наиболее простом общем варианте равновалентной конкурентной сорбции компонент Z на сорбенте Ads замещается сорбируемым компонентом X . В соответствии с ЗДМ равновесие описывается уравнением (3.4):

$$\overline{\text{Ads} \cdot Z} + X \xrightleftharpoons{K} \overline{\text{Ads} \cdot X} + Z, \quad K = \frac{\bar{m}C_Z}{C_s(\bar{S} - \bar{m})}, \quad (3.20)$$

где \bar{m} – концентрация сорбируемого вещества (или иона) X в фазе сорбента, или его емкость, \bar{S} – максимальная емкость сорбента (или концентрация активных групп), $(\bar{S} - \bar{m})$ – концентрация свободных активных центров в фазе сорбента или их доля, C_Z – концентрация выходящего в раствор вытесняемого противоиона (или вещества) Z , C_s – концентрация сорбируемого противоиона или вещества в растворе.

Наиболее простые подходы предполагают описание зависимости емкости только от равновесной концентрации сорбируемого компонента и могут быть выведены как частные случаи (константа K^*) из уравнения ЗДМ.

$$\overline{\text{П} \cdot Z} + X \xrightleftharpoons{K} \overline{\text{П} \cdot X} + Z.$$

Можно показать, что уравнения изотермы Ленгмюра и линейной вогнутой изотермы — это частные случаи уравнения ЗДМ. Так, когда $C_Z \ll C_X$, то концентрация выходящего из твердой фазы компонента (C_Z) не оказывает заметного влияния на ход процесса и реакция имеет нулевой порядок по вытесняемому компоненту. Эта ситуация может иметь место, если концентрация компонента Z практически не изменяется или сродство его к сорбенту пренебрежимо мало. Вводя величину C_Z под знак константы K^* , можно существенно упростить общее уравнение изотермы ЗДМ. Формально этот частный случай уравнения ЗДМ упрощается следующим образом:

$$\overline{П + Z} \xrightleftharpoons{K} ПZ, \\ K = \frac{mC_Z}{C_s(S-m)}, \quad K = K^*C_Z, \quad K^* = \frac{m}{C_s(S-m)}. \quad (3.21)$$

Последнее уравнение, будучи решенным относительно m , формально соответствует широко известному уравнению Ленгмюра в различных его модификациях:

$$K^* = \frac{m}{C_s(S-m)}, \quad m = \frac{SK^*}{K^* + 1/C_s} = \frac{S}{1 + 1/(K^*C_s)}. \quad (3.22)$$

Подобная ситуация возникает при сорбции газовых компонентов, когда исходный сорбент насыщен парами воды или газами воздуха. При сорбции из водных растворов на инертных сорбентах сорбируемый компонент вытесняет молекулы воды с активных групп, при этом концентрация воды в водном растворе практически не меняется. Та же тенденция наблюдается, когда имеет место низкое сродство сорбента к вытесняемому компоненту с концентрацией C_Z или величина его активности остается практически неизменной, например, если компонент удаляется или образует слабодиссоциирующее вещество. Аналогичная ситуация характерна и для ионообменных реакций при постоянной или практически неизменяемой ($\pm 0,2$ отн. %) концентрации вытесняемого компонента Z .

Для выпуклых изотерм наиболее удобно использовать предложенные нами анаморфозы [10], легко получаемые из уравнения ЗДМ при постоянной концентрации вытесняемого компонента ($C_Z \gg C_s$):

$$m = S - \frac{C_Z m}{KC_s} = S - \frac{m}{K^*C_s} = S - \frac{P_i}{K^*}, \quad (3.23)$$

где P_i — коэффициент распределения i -го компонента, равный m/C_s , обычно массовый ($P_g = m_g/C_g$).

Уравнение (3.23) выведено из термодинамических посылок и позволяет вводить поправки на активность в водной фазе, хотя формально оно полностью идентично уравнению Ленгмюра в гармонических координатах:

$$m = S - \frac{1}{K^*} \frac{m}{C_s} = S - \frac{1}{K^*} P, \quad \frac{1}{m} = \frac{1}{S} + \frac{1}{K^* S} \frac{1}{C_s}. \quad (3.24)$$

Подобная ситуация имеет место при сорбции из водных растворов, когда активные группы и поровая структура исходного сорбента первоначально насыщены водой, которая затем вытесняется сорбируемым веществом X. При этом величина C_Z остается практически неизменной, что наблюдается при относительно большой концентрации противоиона C_Z в растворе ($C_Z \gg C_s$). В случае постоянства концентрации C_Z , она может быть введена в константу равновесия $K^* = K/C_Z$ и из уравнения (3.23) легко получить обычные ленгмюровские анаморфозы. Причем по уравнению ЗДМ (3.4) можно с равным правом оценивать как поверхностную сорбцию (уравнение Ленгмюра), так и объемную сорбцию.

В этих анаморфозах (рис. 3.3, а) возможно использование МНК для определения максимальной емкости S и константы K^* по экспериментальным данным m , C_s , C_Z , где C_Z — концентрация элюируемого иона, десорбируемого с ионита, а также уточнить валентность сорбируемого иона при разновалентном обмене [3, 10].

Для выпуклых изотерм величины коэффициента распределения (P_i) снижаются с увеличением степени зарядки. Эти анаморфозы также удобны и более надежны и для определения P_∞ и S путем экстраполяции зависимости (рис. 3.3, а) на оси абсцисс и ординат, а величины K — по наклону кривой в соответствующих координатах.

Следует отметить, что экстраполирование величины m на $P_i = 0$ дает возможность определить максимальную емкость S и сопоставить ее с экспериментальными данными, что особенно важно при разновалентном обмене, когда емкость всегда меньше, чем количество способных к обмену ионогенных групп $S_{\text{теор}}$.

Предельный коэффициент распределения P_∞ получают экстраполяцией C_s и m на нулевую концентрацию. Эта величина, будучи экстраполированной величиной, не зависит от условий проведения эксперимента, таких как соотношение фаз «сорбент—раствор», и интервала экспериментально заданных концентраций в растворе. Эта величина в определенной степени фундаментальна и характеризует концентрирующую способность сорбента.

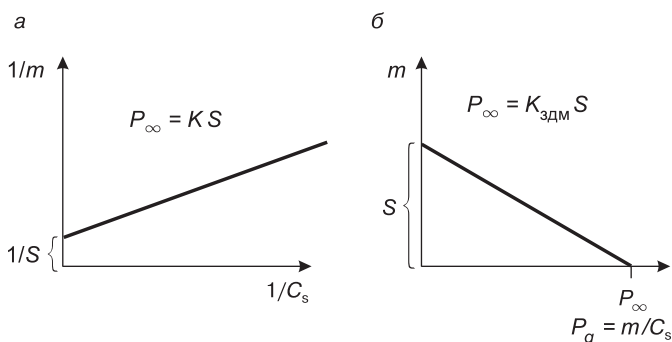


Рис. 3.3. Анаморфозы для определения параметров изотерм Ленгмюра *а* – по уравнению (3.24), *б* – по уравнению (3.23)

На рис. 3.3, *а* показаны анаморфозы для определения параметров изотермы Ленгмюра в гармонических координатах $1/m = f(1/C_s)$. В большинстве случаев более удобны координаты с понижением порядка кривой $m = f(P_g)$, (рис. 3.3, *б*). Вариант *б* обеспечивает большую точность экстраполяции при определении максимальной емкости S (из-за большей погрешности обратной величины $1/S$ в случае варианта *а*), а также непосредственное определение такой важной величины, как предельный коэффициент распределения P_∞ . Как далее будет показано, в подобных анаморфозах можно описать и случаи разнвалентного обмена ионного обмена и обмена на бифункциональном ионите.

Таким образом, анаморфозы рис. 3.3, *б* наглядно показывают два важнейших параметра сорбции: максимальную емкость и предельный коэффициент распределения. По степени крутизны кривой рассчитывают величину K^* и сравнивают серию изотерм по величине константы обмена.

На рис. 3.4 представлены анаморфозы изотермы ($K_{\text{обм}} = 5$, $S = 1$ ммоль/г) в гармонических координатах Ленгмюра (*а*) и координатах ЗДМ (*б*).

Анаморфозы на рис. 3.4 показывают существенные преимущества перед гармоническими координатами Ленгмюра как при графической обработке, так и расчете по МНК экспериментальных изотерм.

Как видно из рис. 3.4, *а*, наклон аппроксимационной прямой определяется для гармонических анаморфоз в основном точками в правой

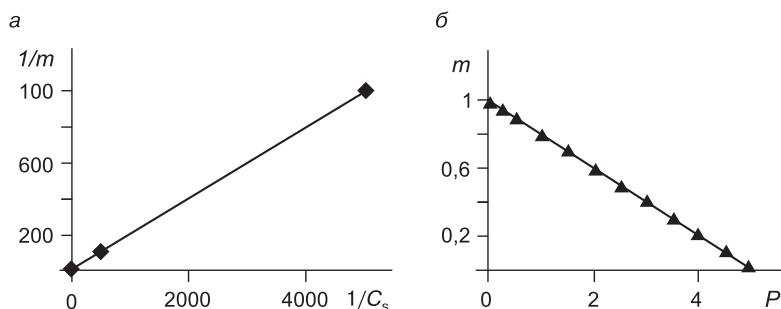


Рис. 3.4. Изотерма Ленгмюра ($K_{\text{обм}} = 5$, $S = 1$ ммоль/г в координатах Ленгмюра ($1/m = f(1/C_s)$) (а) и в координатах ЗДМ ($m = f(P)$) (б)

части кривой, соответствующими области малых, аналитически трудно определяемых равновесных концентраций C_s . При этом область больших равновесных концентраций $C_s > 0,3$ моль/л левой части прямой, рис. 3.4, а экспериментально малодоступна.

Следует отметить, что при экстраполяции $1/m \rightarrow 0$ на $1/C_s \rightarrow 0$ погрешность частного по закону сложения ошибок всегда выше, и, таким образом, анаморфозы $1/m = f(1/C_s)$ дают большую относительную погрешность при оценке максимальной емкости S . Так, линейная экстраполяция m (при $P \rightarrow 0$) в координатах уравнения (3.23) по ЗДМ (рис. 3.4, б) дает меньшие на 3–7 отн. % погрешности S по сравнению с экстраполяцией по Ленгмюру.

Другие анаморфозы, удобные для определения параметров изотермы, предложены Скогсайдом (см. [1]) для обработки равновесия сорбции в биохимии. Эти анаморфозы также легко выводятся из уравнения ЗДМ:

$$\frac{C_s}{m} = \frac{1}{S} C_s + \frac{1}{K^* S}, \quad \frac{1}{P} = \frac{1}{S} C_s + \frac{1}{K^* S}, \quad (3.25)$$

и их, как далее будет показано, можно успешно использовать для описания двухступенчатой сорбции. С уменьшением равновесной концентрации при $C_s \rightarrow 0$ величина коэффициента распределения увеличивается и достигает максимума при предельном коэффициенте распределения P_∞ .

3.2.2. Сложные двухступенчатые изотермы

Такие изотермы могут наблюдаться и при сорбции на однородной твердой фазе, даже в случае, когда жидкая фаза содержит лишь одно химическое вещество. Подобные ситуации наблюдаются при существовании в растворе различных форм сорбируемого вещества. Особенно сильно меняются сорбционные параметры различных ступеней, когда сорбируемое вещество склонно к образованию агрегированных форм и ассоциатов, например димеров, тримеров, n -меров или мицелл.

При любой агрегации тип и форма молекулы сорбируемого компонента могут существенно изменяться не только в зависимости от его концентрации, но и от pH раствора или активности воды. Переход в агрегированную форму может описываться соответствующими константами равновесия, комплексообразования, а также параметрами димеризации или мицеллообразования. Подобные способы описания позволяют для данных условий вычислить концентрацию исходной и агрегированной форм. Так, сложные белковые молекулы изменяют свою форму в зависимости от концентрации в жидкой фазе. Сорбируемая молекула может быть развернутой или, наоборот, свернутой в глобулу, при этом меняется как прочность связи «сорбтив–сорбент», так и размер посадочного места, занимаемого молекулой на сорбирующей поверхности. Таким образом, при содержании только одного вещества в растворе появляются два или несколько сорбируемых компонентов с весьма различными свойствами, что естественно, резко изменяет условия взаимодействия «сорбтив–сорбент». При этом две формы вещества могут сорбироваться по двум независимым или двум взаимозависимым ступеням изотермы.

Рассмотрим подобный подход на примере сорбции с мицеллообразованием, широко распространенный при сорбции нефтяных углеводородов (НУ) из водных сред в присутствии ПАВ. Первая ступень – обычная сорбция отдельных молекул L с заполнением емкости S_L (или поверхности сорбента):

$$\overline{\text{П}} + \text{L} \xrightleftharpoons{K_L} \overline{\text{П} \cdot \text{L}}, \quad K_L = \frac{m_L}{C_{s,L}(S_L - m_L)}, \quad m_L = \frac{S_L}{1 + 1/(K_L C_{s,L})}, \quad (3.26)$$

где K_L – константа равновесия сорбции по ЗДМ, m_L – концентрация компонента L в сорбенте, $C_{s,L}$ – концентрация сорбируемого компонента L в растворе, S_L – максимальная емкость сорбента.

При увеличении концентрации сорбируемого компонента выше критической концентрации мицеллообразования ($C_{s,L} \geq \text{ККМ}$) начи-

нается агрегация и образование мицелл Mi , а затем в жидкой фазе появляется новый компонент, для которого характерны свои параметры изотермы. Так, для изотермы сорбции мицелл константа их сорбции K_{Mi} связывает равновесную концентрацию мицелл $C_{s,Mi}$ и емкость сорбента по мицеллам m_{Mi} .

Для двухступенчатых изотерм с мицеллообразованием возможны два варианта, когда ступени независимы друг от друга и когда равновесная емкость второй ступени определяется емкостью первой, сорбат которой и дает активные группы для сорбции агрегированного компонента.

Независимые ступени. В этом случае обе ступени имеют индивидуальные параметры изотерм по каждой ступени (S_L , K_L и S_{Mi} , K_{Mi}). При малых концентрациях индивидуальный компонент L сорбируется на первой ступени [уравнение (3.26)] по своим активным центрам, которые имеются в сорбенте в количестве S_L . При дальнейшем повышении концентрации выше ККМ в жидкой фазе появляются мицеллы, концентрация которых $C_{s,Mi} = (C_{s,L} - \text{ККМ})/n$.



На второй ступени сорбируемым компонентом является агрегат — мицелла ($Mi = L_n$). При независимости ступеней сорбция мицелл происходит на «своих» определенных активных центрах в сорбенте, взаимодействующих только с мицеллами, количество которых равно S_{Mi} . Вторая ступень может быть описана обычным уравнением для равновесного обмена:

$$K_{Mi} = \frac{m_{Mi}}{C_{s,Mi}(S_{Mi} - m_{Mi})}, \quad m_{Mi} = \frac{S_{Mi}}{1 + 1/(K_{Mi}C_{s,Mi})}, \quad (3.27)$$

где m_{Mi} — концентрация сорбированных мицелл в сорбенте, $C_{s,Mi}$ — концентрация мицелл в растворе, S_{Mi} — максимальная емкость сорбента по мицеллам, K_{Mi} — константа равновесия сорбции мицелл по ЗДМ.

Общая сорбция по обоим ступеням рассчитывается по компоненту L как сумма сорбированных молей свободного компонента L (S_L) и компонента, содержащегося в сорбированных мицеллах (nS_{Mi}). Подобная сорбция описывается аддитивным уравнением (3.28):

$$m_{L, \text{общ}} = m_L + nm_{Mi}, \quad m_{Mi} = \frac{S_L}{1 + 1/(K_L C_{s,L})} + \frac{nS_{Mi}}{1 + 1/(K_{Mi} C_{s,Mi})}. \quad (3.28)$$

В результате для аддитивной емкости по обоим ступеням образуются выпуклые изотермы (рис. 3.5) с двумя областями. Максимальная емкость сорбента по компоненту L будет $S_{L, \text{общ}} = S_L + nS_{Mi}$. Первая об-

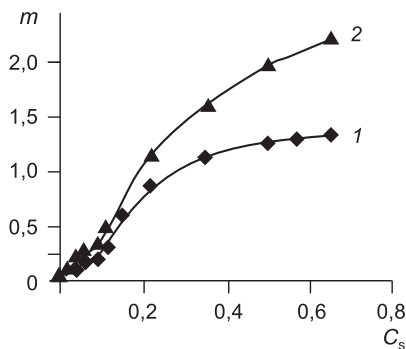


Рис. 3.5. Двухступенчатые изотермы сорбции нефтяных углеводородов на инертном сорбенте при независимости ступеней

1 – $K_L = 5$, $S_L = 0,6$, $K_{Mi} = 21$, $S_{Mi} = 0,5$, $n = 2$, $KKM = 0,103$; 2 – $K_L = 21$, $S_L = 0,5$, $K_{Mi} = 5$, $S_{Mi} = 1,5$, $n = 2$, $KKM = 0,095$

ласть характерна для сорбции исходного компонента L при малых концентрациях, когда $C_{s,L} < KKM$, а вторая – для сорбции мицелл Mi при $C_{s,L} \geq KKM$ или агрегатов исходного компонента.

Вид двухступенчатой изотермы отличается от вида обычной выпуклой только аномалией (небольшой перегиб) на начальном участке в области концентраций $C_{s,L}$ от нуля до KKM. На рис. 3.5 кривые 1 и 2 представляют крайние случаи обратимости сродства по ступеням $K_L < K_{Mi}$ и $K_L > K_{Mi}$.

Для обеих ситуаций при малой емкости первой ступени на изотерме наблюдается перегиб в переходной области $C_{s,L} \approx KKM$. При большой емкости второй ступени относительно первой для изотермы в большем масштабе может создаваться видимость отсутствия сорбции, своеобразный индукционный период (кривая 2). Изотерма как бы не исходит из нуля, и заметная сорбция начинается только после начала агрегации (достижение KKM) сорбируемого вещества (мицелл, димеров, тримеров). Следует отметить, что в отсутствие экспериментальных точек в этой переходной области кривая получается достаточно гладкой и формально рассчитывается как одноступенчатая с высокими значениями r_{cor} . В противоположном случае (кривая 1) наблюдается четкое разложение общей кривой на две.

Анализ подобных сложных изотерм можно проводить (рис. 3.6) в анаморфозах уравнения Ленгмюра (рисунок а – корреляционное уравнение $1/m = a + b/C_s$) и уравнения ЗДМ (рисунок б – корреляционное уравнение $m = a + bP$).

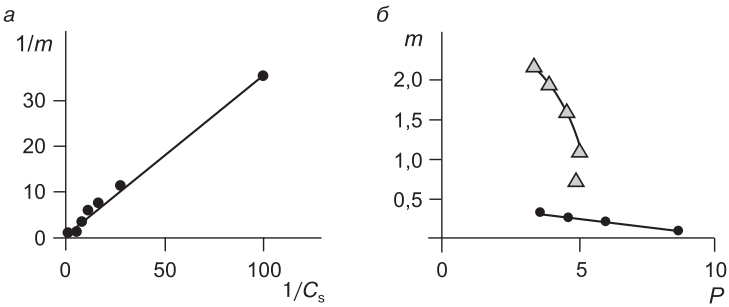


Рис. 3.6. Анаморфозы двухступенчатых изотерм для кривой 2 рис. 3.5
а — в гармонических координатах по Ленгмюру, *б* — в модифицированных координатах по ЗДМ

В табл. 3.1 представлены результаты расчета двухступенчатой изотермы по рис. 3.6, *б* в анаморфозах ЗДМ и Ленгмюра. Расчет по Ленгмюру формально дает одноступенчатую изотерму (рис. 3.6, *а*) при далеких от заданных величинах *S* и *K*_{обм} и высоком *r*_{сог}.

Предложенные нами анаморфозы по ЗДМ дают при линейно-кусочной аппроксимации кривую второго порядка с высокими значениями *r*_{сог} и параметрами *S* и *K*_{обм}, близкими к исходным. Особенно это заметно для величин максимальной емкости по обеим ступеням (действительная максимальная емкость по обеим ступеням для рис. 3.6 составляет 3,50).

Как видно, в гармонических координатах проанализировать изменения изотермы на начальном участке довольно проблематично, в то

Таблица 3.1. Данные расчета двухступенчатой изотермы (кривая 2, рис. 3.5) в анаморфозах ЗДМ и Ленгмюра

Ступень	Данные расчета				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>S</i> _{max}	<i>K</i> _{обм}	<i>r</i> _{сог}
1+2	Расчет по Ленгмюру				
	0,3277	0,3509	3,05	0,93	0,998
1 (L) 2 (Mi) 2 (ад.)	Расчет по ЗДМ				
	0,50	0,0476	0,50	21,0	0,999
	1,50	0,200	1,50	5,0	0,982
	4,365	0,6193	4,36	1,60	0,987

время как координаты $m = f(P)$ позволяют не только отметить искажения изотерм, но и рассчитать методом линейно-кусочной аппроксимации индивидуальные параметры двухступенчатых изотерм.

Взаимозависимые ступени. Жесткая зависимость второй ступени от первой наблюдается, когда сорбция агрегированной формы L_n (Ми, мицелла) преимущественно происходит на сорбате первой ступени $\overline{ПЛ}$. Эта ситуация возникает, если первый сорбат $\overline{ПЛ}$ обладает большим сродством к агрегированным молекулам по сравнению с исходными группами сорбента $\overline{П}$. Аналогичная ситуация наблюдается при полислойной сорбции, например, когда на первой ступени при первом акте сорбции исходная поверхность покрывается первичным слоем белка. При этом, образовавшийся слой обладает большей активностью в сорбции агрегированных молекул белка.

Подобная ситуация может возникать, например, при сорбции НУ из эмульгированных систем, содержащих мицеллы. При малой концентрации L мицеллы отсутствуют и проходит сорбция только компонента L по исходным активным центрам $\overline{П}$. Затем, когда концентрация превышает ККМ начинается образование и сорбция мицелл Mi на активных группах первичного сорбата $\overline{ПЛ}$:

$$nL \rightleftharpoons L_n = Mi, \quad \overline{ПЛ} + Mi \xrightleftharpoons{K_2} \overline{ПЛ \cdot Mi} = \overline{П \cdot L_{n+1}},$$

$$K_{Mi} = \frac{m_{Mi}}{m_{Mi}(S_{Mi} - m_{Mi})},$$

$$m_{Mi} = \frac{m_L}{1 + 1/(K_{Mi} C_{s,Mi})} = \frac{m_L}{1 + n/[K_{Mi}(C_{s,L} - \text{ККМ})]}, \quad (3.29)$$

где m_{Mi} — концентрация сорбированных n -меров или мицелл в сорбенте, K_{Mi} — константа обмена по ЗДМ, $C_{s,Mi}$ — концентрация мицелл в растворе.

Общая аддитивная емкость по компоненту L :

$$m_{L, \text{общ}} = m_L + nm_{Mi} = \frac{S_L}{1 + 1/(K_L C_{s,L})} \left[1 + \frac{n}{1 + n [K_2(C_s - \text{ККМ})]} \right]. \quad (3.30)$$

Двухступенчатые изотермы с зависимыми степенями мало отличаются от одноступенчатых изотерм и весьма близки к ним по внешнему виду (рис. 3.7).

Обычно для подобных изотерм вне зависимости от того, какая из ступеней имеет большую константу, характерно плавное возрастание

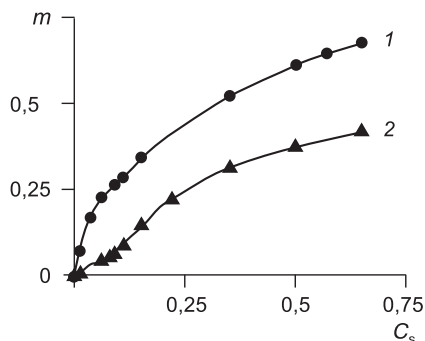


Рис. 3.7. Двухступенчатые изотермы с зависимыми ступенями при сорбции нефтяных углеводородов на инертном сорбенте

1 – $K_L = 21,0$, $S_L = 0,4$, $K_{Mi} = 5,0$, $n = 2$, $KKM = 0,103$; 2 – $K_L = 5,0$, $S_L = 0,2$, $K_{Mi} = 21,0$, $n = 2$, $KKM = 0,095$

емкости с увеличением равновесной концентрации. Когда группы сорбата $\overline{ПЛ}$ более активны в сорбции, чем активные группы исходного полимера $\overline{П}$, максимальная емкость по второй ступени $S_{Mi,L} = nS_{Mi}$ и $S_{max,L} = S_L(n + 1)$.

На рис. 3.8 представлен анализ подобной сложной изотермы (кривая 2 рис. 3.7) в анаморфозах уравнения Ленгмюра (рис. 3.8, а) и уравнения ЗДМ (рис. 3.8, б).

Данные по обработке изотермы (кривая 2 рис. 3.7) приведены в табл. 3.2. Как видно, несмотря на аномальный характер изотерм, гармо-

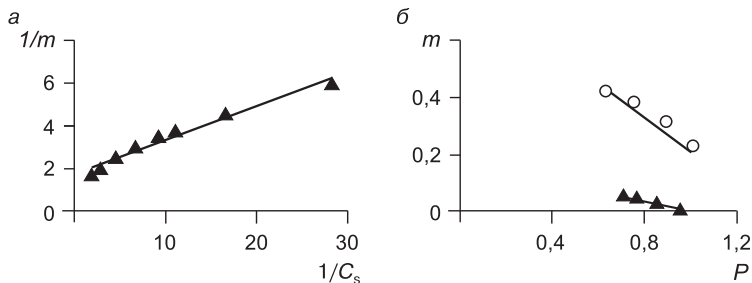


Рис. 3.8. Анаморфозы двухступенчатых изотерм для кривой 2 на рис. 3.7

а – в координатах Ленгмюра, б – в модифицированных координатах по ЗДМ

Таблица 3.2. Данные расчета двухступенчатой изотермы (кривая 2 рис. 3.7) в анаморфозах ЗДМ и Ленгмюра

Ступень	Данные расчета				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>S</i>	<i>K</i>	<i>r</i> _{сog}
1+2	1,746	0,156	0,57	11,2	0,977
			<i>Расчет по Ленгмюру</i>		
			<i>Расчет по ЗДМ</i>		
1 (L)	0,200	0,200	0,20	5,0	0,999
2 (Mi)	0,199	0,148	0,200	6,8	0,999
2 (адд.)	0,737	0,493	0,493	2,03	0,982

нические анаморфозы по Ленгмюру дают достаточно четкую прямолинейную зависимость с высокими $r_{\text{сog}}$ ($\geq 0,97$). При этом величины K далеки от реальных и, скорее, являются аддитивными для двух ступеней.

Как видно из табл. 3.2, анаморфозы по ЗДМ обладают большей чувствительностью и дают для бифункциональной изотермы кривую второго порядка, распадающуюся на два линейных участка, соответствующих двум ступеням изотермы, с переходной областью. Величины S для индивидуальных ступеней и рассчитанные по приведенным уравнениям весьма близки к исходным. Величины K_{Mi} по второй ступени получить графически достаточно трудно, хотя их можно точно определить поисковыми вычислительными методами для трех детерминированных констант модели (K_L , K_{Mi} , S_L) при постоянной величине n . Погрешность экстраполяции емкости по Ленгмюру также существенно выше по сравнению с предлагаемыми анаморфозами по ЗДМ.

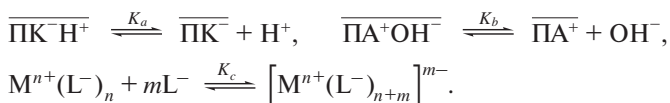
Описанные в настоящем разделе методы используют лишь для приближенных расчетов. Они корректны только в случаях равновалентного обмена и малых отклонений фазы раствора от идеальности, т. е. соблюдения постоянства ионной силы и независимости коэффициентов активности от концентраций во всем исследуемом интервале изотермы. В монографии [9] рассмотрены многочисленные виды изотерм с изменением энергии сорбционного связывания в интервале степени заполнения или неоднородности активных центров.

Для описания изотерм на практике в большинстве случаев определяют формальные величины константы равновесия по ЗДМ. Это особенно целесообразно при малом изменении концентраций компонентов или постоянстве ионной силы. В первую очередь следует отметить эффективность подобного подхода для описания неидеальности жидкой фазы с использованием диссоциативных равновесий. Его можно,

например, применить для описания кислотно-основного равновесия и диссоциации в жидкой и твердой фазах с помощью величин pK_a , а также при описании многоступенчатых равновесий комплексообразования для последовательных ступеней образования комплексов в жидкой фазе с помощью набора величин $pK_{уст}$. Используя только концентрации компонентов по уравнению ЗДМ, можно получить в некоторых частных случаях для одной ступени сорбции простые уравнения, адекватно описывающие экспериментальные равновесия [10].

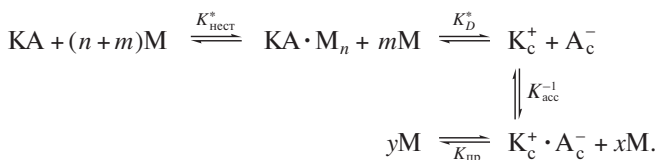
3.3. Диссоциативные равновесия

Особое место в ряду процессов, изменяющих свойства соединений, занимают процессы диссоциации. Процесс диссоциации активирует исходное нейтральное соединение с образованием двух и более заряженных гидратированных или сольватированных ионов. Диссоциативные равновесия определяют важнейшие свойства водной фазы и активность компонентов в растворах различных электролитов: солей, кислот (K_a), оснований (K_b) и комплексов (K_c).



При этом меняется подавляющее большинство свойств диссоциирующего соединения: эффективная концентрация, растворимость, реакционная способность, характер рассеивания в окружающей среде, эффективность транспорта в плотных средах и механизм проникновения через клеточные мембраны и барьеры организма, а также способность к трансграничному переносу в окружающей среде и т. п. Для ионитов диссоциативные процессы определяют способность ионогенных групп к различным реакциям ионного обмена и комплексообразования в твердой фазе [11].

Общую схему равновесий, устанавливающихся в растворах электролитов, можно записать по Измайлову [12] следующим образом:



Эту схему называют *единой схемой диссоциации электролитов*. Над стрелками равновесий помещены обозначения соответствующих констант равновесия. В соответствии с общей приведенной схемой на первом этапе вещество КА взаимодействует с растворителем, затем образующийся сольват $\text{КА} \cdot \text{М}_n$ диссоциирует на ионы в соответствии с величиной константы диссоциации K_D^* , или имеет место процесс образования ионных пар с константой превращения в ионные пары $K_{\text{ас}}^{-1}$. Сумма стехиометрических коэффициентов $x + y = m$, подстрочный индекс «с» относится к сольватированному состоянию. Для сильных электролитов процессы сольватации и диссоциации практически идут до конца, и лимитирующим процессом становится ассоциация. Для слабых электролитов могут быть значимы все указанные равновесия, причем чем ниже диэлектрическая постоянная среды, тем больше доминирует процесс ассоциации с величиной константы $K_{\text{ас}}$.

Диссоциативные взаимодействия, происходящие в растворах, могут дополняться рядом ассоциативных процессов [13]:

1. Ассоциация молекул и ионов растворенного вещества с молекулами растворителя или ионами и молекулами других компонентов системы в реакциях сольватации и комплексобразования.

2. Ассоциация ионов с образованием ионных пар, тройников и квадруполов.

3. Ассоциация молекул растворителя.

Для случая, когда проявляются все виды равновесия, процессы описываются комплексом всех указанных констант.

Характерная для первого равновесия константа нестойкости:

$$K_{\text{нест}} = a_{\text{КА}} a_{\text{М}}^n / a_{\text{КА} \cdot \text{М}_n}.$$

Для случая бесконечно разбавленного раствора активность растворителя $a_{\text{М}}^n$ постоянна и может быть внесена в константу при отнесении активностей к бесконечно разбавленному раствору:

$$K_{\text{нест}}^* = a_{\text{КА}} / a_{\text{КА} \cdot \text{М}_n}.$$

Константы третьего и четвертого процессов (ассоциация и превращение в ионные пары) соответственно:

$$K_{\text{ас}}^{-1} = \frac{a_{\text{K}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{K}^+ \text{A}^-}}, \quad K_{\text{пр}} = \frac{a_{\text{K}^+ \text{A}^-}}{a_{\text{КА} \cdot \text{М}_n} a_{\text{K}^+}}.$$

Общая эффективная константа диссоциации $K_{\text{общ}}$ связана с другими константами уравнениями:

$$K_D^* = K_{\text{ас}}^{-1} K_{\text{пр}}, \quad K_{\text{общ}} = \frac{a_{\text{K}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{недис}}},$$

где $a_{\text{недис}}$ — общая концентрация всех недиссоциированных форм исходного вещества.

Наиболее распространены следующие случаи:

1. Кислотно-основное равновесие в растворителе с высокой диэлектрической постоянной (водная фаза) описывается уравнениями:

$$K_{\text{общ}} = K_D^* (1 + K_{\text{нест}}), \quad K_{\text{общ}}^{-1} = K_D^*.$$

При $K_{\text{нест}} \ll 1$ преимущественно работают другие формы уравнения:

$$K_{\text{общ}} = \frac{K_D^*}{1 + K_{\text{пр}}}, \quad K_{\text{общ}}^{-1} = \frac{1}{K_D^*} + \frac{1}{K_{\text{ас}}}.$$

2. В средах с большим сродством к электролиту и относительно малой диэлектрической проницаемостью, например в биомассе, в уравнении доминируют параметры, описывающие ассоциацию:

$$K_{\text{общ}} = K_{\text{ас}}^{-1}.$$

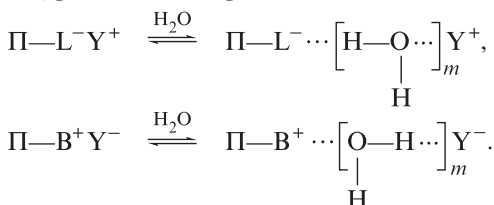
В отличие от ионофорных систем, таких, как галогениды щелочных металлов, которые существуют исключительно в ионной форме, для полимерных электролитов более характерны ионогенные системы, которые только при взаимодействии с растворителем образуют ионные фрагменты в результате гетеролитического разрыва ковалентной связи. Причем малая диэлектрическая постоянная фазы ионита $\epsilon = 1 \div 3$ явно затрудняет эффективную диссоциацию. Общая схема подобных трансформаций представляется следующей:



Образующиеся на стадии ионизации ионные пары (ИП) могут быть двух типов: контактные и сольватно разделенные, в случае последних между ионами существует прослойка из одной или нескольких молекул растворителя [13].



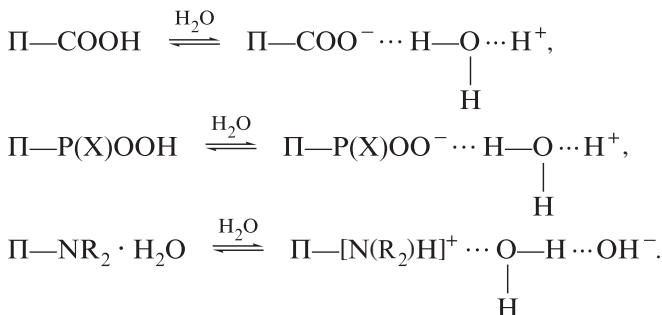
Контактные (L^-Y^+) и сольватно разделенные (B^+Y^-) ионные пары имеют существенные различия в расстоянии между ионами и, естественно, различные энергии диссоциации.



Ионные пары характеризуются диполь-дипольными и ион-дипольными взаимодействиями и могут соответствовать внешним и внутренним комплексам:



Подобные сольватно разделенные структуры характерны и для слабифункциональных ионитов (карбоксильных, фосфоновокислотных катионитов или низкоосновных анионитов в форме свободного амина), которые практически не диссоциированы, но по экспериментальным данным явно гидратированы:



Подобные структуры обнаруживаются по данным ИК-спектров [14] даже в воздушно-сухих сорбентах.

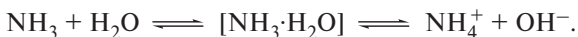
Специфика кислотно-основного равновесия полиэлектролитов. Диссоциативные представления позволяют количественно описать кислотно-основное равновесие в жидкой фазе. Диссоциацию электролитов оценивают по основному уравнению ЗДМ в исходном и логарифмическом виде, например для растворимых кислот [13]:

$$\begin{aligned} \text{HA} &\xrightleftharpoons{K_D} \text{H}^+ + \text{A}^-, \\ K_D &= \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+]\alpha_i}{1-\alpha_i}, \quad \text{pH}_i = \text{pK}_a + \lg \frac{\alpha_i}{1-\alpha_i}, \end{aligned} \quad (3.31)$$

где α_i — степень диссоциации электролита или ионогенных групп полиэлектролитов.

При этом условная точка практически полной (на 99%) диссоциации ($\alpha_i = 0,99$) соответствует величине $\text{pH} = \text{p}K_a + 2$, точка полунейтрализации $\alpha_i = 0,5$ соответствует $\text{pH} = \text{p}K_a$, а условная точка минимальной диссоциации на 1% ($\alpha_i = 0,01$) отвечает величине $\text{pH} = \text{p}K_a - 2$.

Для слабых электролитов, например для аммиака, диссоциация может протекать в две стадии: присоединение к аммиаку растворителя и последующая диссоциация комплекса для гидратированной формы [15]:



Равновесие в этом случае описывается уравнениями с учетом константы нестойкости $K_{\text{нест}}$ и константы диссоциации и выражается через общую константу $K_{\text{общ}}$:

$$K_{\text{общ}} = \frac{K_D}{1 + K_{\text{нест}}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} + [\text{NH}_3],$$

где $K_{\text{нест}} = [\text{NH}_3][\text{NH}_4\text{OH}]$.

Величины индивидуальных констант для аммиака дают типичную для слабого электролита картину: $K_D = 6,3 \cdot 10^{-5}$, $K_{\text{нест}} = 2,6$, $K_{\text{общ}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$, при этом величина $K_{\text{нест}} > 1$.

В разд. 2.5.2 были рассмотрены особенности диссоциации одноосновных кислот и оснований. Более сложные потенциометрические кривые в диссоциативных процессах показывают полиэлектролиты — вещества, молекулы которых содержат более одной заряженной группы. Для таких веществ характерны полисигмоидные кривые кислотно-основного равновесия. Подобные ступенчатые равновесия характерны для полифункциональных кислот неорганических (серная, угольная, фосфорная), органических дикарбоновых кислот (фталевая, малеиновая, щавелевая, винная и т. п.) и амфотерных соединений, одновременно содержащих кислотные и основные группы.

Значительно более сложные ступенчатые равновесия встречаются для аминокислот и сложных белковых молекул полиамфолитной природы или в аналогичных им системах равновесных полиамфолитов. В качестве примера в монографиях [16, 17] приведена схема кислотно-основного равновесия иминодиуксусной кислоты — простейшего представителя таких систем. Причем эта схема является модельной для поли-

мерных комплексонов с ионогенными группами иминодиуксусной кислоты (ИДУ).

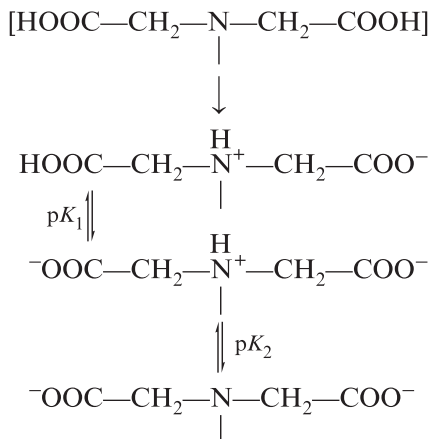


Схема иллюстрирует последовательное двухступенчатое депротонирование от исходной формы (неионной формы ИДУ) до полностью депротонированной формы. В водных средах ИДУ переходит в бетаино-вую форму с перескоком протона от одной из недиссоциированных карбоксильных групп. При этом без депротонирования образуется *цвиттер-ион* (внутримолекулярная внутренняя соль) и затем на первой ступени депротонируется вторая карбоксильная группа.

На экспериментальной кривой титрования ИДУ дает лишь две ступени с различными pK_a (2,54 и 9,12) [16]. Еще одна возможная ступень, соответствующая форме с протонированным амином и двумя недиссоциированными карбоксильными группами в водных средах, не наблюдается. Как видно по величине pK_a для депротонирования карбоксильной группы (2,54), ее кислотность значительно увеличивается за счет близко расположенного катиона бетаиновой формы, соответственно снижается ее электронодонорная способность.

Подобные схемы могут быть рассмотрены для последовательного протонирования или депротонирования полифункциональных соединений. Обычно принимают последовательность депротонирования — кислотной диссоциации — сверху вниз по схеме с приведением величин $pK_{a,i}$.

Для всех ступеней диссоциации могут быть рассчитаны или получены графически характеристические точки полисигмоидной кривой (см. рис. 3.9). Так, точки полунейтрализации каждой ступени $pH_{0,5,i} = pK_i$ соответствуют максимумам кривой буферной емкости, а точки конца и начала ступеней — минимумам буферных емкостей или максимумам на

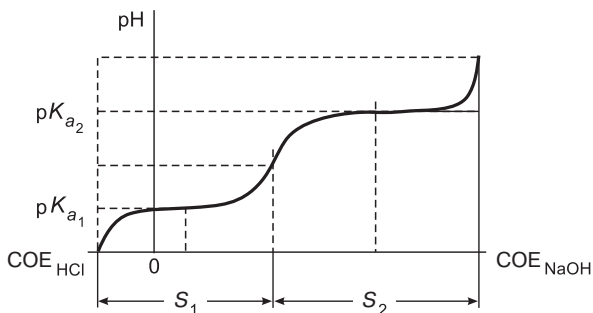


Рис. 3.9. Характеристические точки полисигмоидной кривой потенциометрического титрования полифункционального ионита

кривых индексов крутизны [10, 18, 19]. Прямой расчет можно провести поисковыми методами и МНК [10]. На практике в качестве величины статической обменной емкости ступени используют данные функционального и элементного анализа или степени заполнения активных групп (COE , m_i), соответствующие концентрации диссоциированных групп. При этом величина емкости определяется произведением степени диссоциации (α_i) на концентрацию исходного диссоциирующего вещества (S_0): $m_i = \alpha_i S_0$.

Для двухосновных растворимых кислот характерны полисигмоидные зависимости степени диссоциации α_i и общей емкости m_i (или количество нейтрализованных групп) по обеим ступеням от величины pH_i [10, 18, 19]:

$$\alpha_{j,i} = \frac{1}{1 + \exp_{10}(\text{p}K_j - \text{pH}_i)}, \quad C_{R,i} = \sum_{j,i=1}^{2,n} S_j \alpha_{j,i}, \quad (3.32)$$

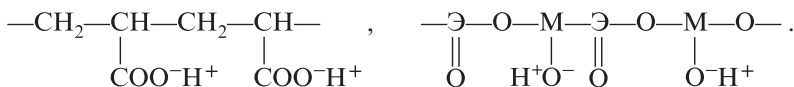
где S_j — емкость индивидуальной j -той ступени диссоциации, $\text{p}K_j$ — ее показатель диссоциации ($\text{p}K_a$).

Для сложных процессов диссоциации полифункциональных ионитов в качестве модельных принимают схемы диссоциации растворимых электролитов с химически подобными ионогенными группами.

Для ионитов процессы диссоциации определяют важнейшие емкостные характеристики или количество групп, способных к реакциям ионного обмена. Полная схема диссоциации для сильнокислотных и сильноосновных групп не может быть реализована в водных средах, особенно при малой ионной силе солевого фона (0,1–1 н.). При оцен-

ке экспериментальной емкости по таким группам полной их зарядки можно достичь только в неводных, чаще всего в спиртовых средах, например в спиртовых растворах NaOH или HClO₄ [10].

Аналогичный подход используют и для описания кислотно-основного равновесия полифункциональных гетерогенных и трехмерных лигандов. Как правило, более сложные равновесия диссоциации наблюдаются на примере длинноцепных полимерных молекул, которые могут иметь различные по типу заряда ионогенные группы, расположенные в их цепях. Подобное строение характерно для полимеров органической, неорганической и биологической природы. В качестве примера приведены полимерная полиакриловая кислота и полисиликат трехвалентного металла, гидроксильные группы которого способны к обмену катионов металла:



В подобных системах наблюдаются дополнительные эффекты: кооперативные взаимодействия в полиионе, аналогичные димеризации в концентрированном электролите; эффекты взаимного влияния ионизированных и неионизированных ионогенных групп, объединенных или закрепленных на полимерной органической или неорганической цепи, а также эффект влияния поля заряда, накопленного на полимерной цепи.

Для полиэлектролитов, особенно трехмерных, такие, казалось бы, относительно простые реакции нейтрализации весьма сложны с точки зрения строгого физико-химического описания. При диссоциации полиэлектролитов наблюдается изменение гидратации ионогенных групп, значительный межфазный перенос воды (особенно при нейтрализации), изменение активности воды в твердой фазе, изменение набухаемости и удельного объема полимерного геля. Значительные затруднения при описании процесса вызываются и весьма большой объемной концентрацией ионогенных групп в набухшем полимерном геле ионита (от 2 до 8 моль/л).

Для ионитов процессы диссоциации определяют важнейшие емкостные характеристики или количество групп, способных к реакциям ионного обмена. Для исследования кислотно-основного равновесия ионитов в эксперименте получают потенциометрические кривые при постоянной ионной силе (обычно 0,5–3 н. NaCl), дающие зависимости емкости ионита (в моляльной шкале моль/кг, ммоль/г) от величины pH, равновесного раствора.

На рис. 3.9 представлена полисигмоидная потенциометрическая кривая полиамфолита. В отличие от комплексонов кислотные и основные функциональные группы в геле полиамфолита могут иметь различную концентрацию с преобладанием катионной или анионной составляющей [18, 19]. В эксперименте, особенно при малой ионной силе солевого фона (0,1–1 н.), полная схема диссоциации для ряда ионогенных групп не может быть реализована в водных средах. Так, полная зарядка слабых катионогенных групп в полиамфолитах осуществляется в неводных, чаще всего спиртовых средах растворами щелочей или алкоголятов [10]. Для слабых amino-, амидо- и N-оксидных групп и полиамфолитов пригодны растворы хлорной кислоты в сухих спиртах и ледяной уксусной кислоте.

Уравнение Грегора. Наибольшее распространение для практических целей описания диссоциации на трехмерных полиэлектролитах получили полуэмпирические уравнения. Из ряда известных способов описания подобных систем наиболее простым является эмпирическое уравнение, предложенное Грегором для описания кислотно-основного равновесия и диссоциации ионогенных групп в полимерных электролитах [20]. Обычное описание для нерастворимых веществ в этом уравнении усложняется за счет введения поправок на кооперативные взаимодействия (терм n), а также изменения концентрации ионообменных групп в геле набухшего ионита $\lg(S_0/2)$ и концентрации нейтральной соли во внешнем растворе $\lg C_0$:

$$\text{pH}_i = \text{p}K_j + n_j \lg \frac{\alpha_{i,j}}{1 - \alpha_{i,j}} + \lg C_0 + \lg \frac{S_0}{2}. \quad (3.33)$$

Величина n учитывает кооперативные взаимодействия в полиионе, аналогичные димеризации в концентрированном электролите, и эффекты взаимного влияния ионизированных и неионизированных ионогенных групп, объединенных или закрепленных на полимерной органической или неорганической цепи, а также эффект влияния накопленного на полимерной цепи заряда полииона. Определенный вклад в величину n вносит и изменение гидратации ионогенных групп в полимерном геле. Для потенциометрических кривых, связанных с реакциями нейтрализации полимерных кислот (обмен $\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$) или полиоснований (обмен $\text{OH}^- \rightarrow \text{Cl}^-$) характерно снижение гидратации и набухания, поскольку исходные противоионы (H^+ или OH^-) более гидратированы. При этом изменение гидратации полимерной фазы пропорционально степени превращения α_j . Вклад изменения энергии гидратации можно выразить через отношение концентраций обменивающихся противоио-

нов, например, для катионита $\overline{[\text{Na}^+]/[\text{H}^+]} = \alpha_i/(1 - \alpha_i)$. В результате можно представить уравнение Грегора в виде:

$$\lg K_D = \lg \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i} + \lg [\overline{\text{H}^+}] - \lg C_{\text{фон}} + (n - 1) \lg \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i}, \quad (3.34)$$

где $C_{\text{фон}}$ — концентрация фонового электролита. В уравнении (3.34) вклад изменений гидратации в определенной степени объясняет увеличение для трехмерных полиэлектролитов коэффициента n сверх единицы по сравнению с $n = 1$ для растворимых электролитов. Это уравнение и его различные модификации (при постоянстве ионной силы внешнего раствора) широко используют для количественного и полуколичественного описания диссоциации ионогенных групп* в трехмерных полиэлектролитах [5, 10, 18, 19].

Иногда применяют более простое уравнение без поправки на ионную силу и с учетом величин кажущейся константы диссоциации $pK_{a,j}^*$, включающей в себя логарифм величины ионной силы раствора:

$$pH_i = pK_{a,j}^* + n_j \lg \frac{\alpha_{i,j}}{1 - \alpha_{i,j}}. \quad (3.35)$$

Однако в этом случае рассчитанные величины pK_a^* и n зависят от принятой в эксперименте величины ионной силы, обусловленной концентрацией фонового электролита. Обычно измерения проводят в 1 н. растворе NaCl при постоянной ионной силе (отклонение ± 2 отн. %). Величина $pK_{a,j}^*$ характеризует функциональную силу диссоциирующих ионогенных групп. Подобным закономерностям подчиняются практически все нерастворимые сорбенты с различными ионогенными группами, например глины, угли и карбонизаты углей с карбоксильными группами, а также продукты их сульфирования или фосфорилирования (соответственно сульфоугли и фосфатированные угли) и полиэлектролиты биологической природы. Для сульфокислотных групп (арил- и алкилсульфоновые группы $\text{P}-\text{SO}_3\text{H}$) катионитов $pK_a \sim 0,5 \div 1,5$; для фосфоновокислотных $\text{P}-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ $pK_a \sim 2,5 \div 3,5$; для карбоксильных (ароматических и алифатических) $\text{P}-\text{COOH}$ $pK_a \sim 4 \div 6$ [21]. Увеличение степени сшивки в трехмерной структуре повышает величину pK_a , так же как и уменьшение концентрации внешнего раствора, используемого при снятии потенциометрических кривых. Величины n обычно растут с увеличе-

* Ссылки [21–26] посвящены вопросам влияния заместителей в ионогенной группе и их электронных эффектов на показатели кислотно-основного равновесия.

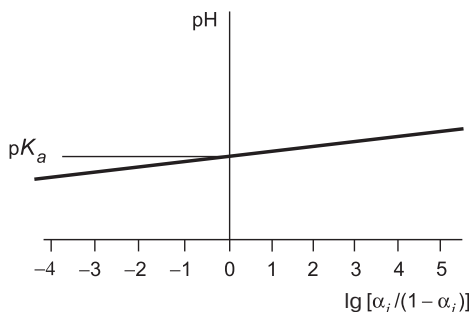


Рис. 3.10. Анаморфозы для расчета моносигмоидной кривой потенциометрического титрования монофункционального ионита

нием количества образующихся физических и химических поперечных связей и узлов в макромолекуле, например степени сшивки матрицы, гидрофильности ионогенных групп, а также при снижении концентрации внешнего раствора.

На рис. 3.10 показаны координаты, в которых наиболее удобно графически получать параметры кислотно-основного равновесия для одной ступени диссоциации [26].

Точка пересечения с осью pH дает значение pK_a , а тангенс угла наклона прямой — величину n . Для полифункциональных ионитов и полиамфолитов характерны полисигмоидные кривые потенциометрического титрования (см. рис. 3.9).

Для сорбентов с ионогенными группами типа полиионов по сравнению с диссоциацией электролитов не полимерной природы характерна растянутая шкала диссоциации, $\alpha_i = f(pH_i)$. Хотя точка половинной нейтрализации, $\alpha_i = 0,5$, для трехмерных электролитов также дает $pH \approx pK_a$ (с учетом поправки на ионную силу внешнего раствора), точки начала и полной диссоциации смещены по шкале pH. Начало диссоциации, например точка $\alpha_i = 0,01$, смещается от $pH = pK_a - 2$ (для неполимерных электролитов) до $(pH - pK_a)/n = -2$ или $pH = pK_a - 2n$ (для полимерных). При этом условная точка полной диссоциации ($\alpha_i = 0,99$) смещается соответственно от $pH = pK_a + 2$ до $pH = pK_a + 2n$.

Каждая ступень диссоциации полифункционального ионита описывается моносигмоидной кривой, которая решается отдельно для этой ступени методами линейно-кусочной аппроксимации по МНК или

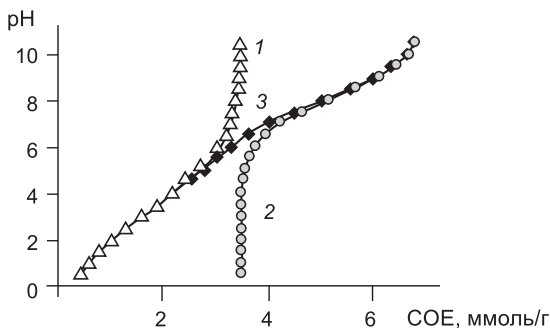


Рис. 3.11. Потенциометрическая кривая макропористого катионита СФ-5 с группами двухосновных кислот $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ на фоне 1 н. раствора NaCl
1 – первая ступень, 2 – вторая ступень, 3 – общая аддитивная кривая

графически. Общая потенциометрическая кривая описывается блоком параметров $\text{p}K_j$, n_j , S_j , по уравнению:

$$C_{\text{R},j,i} = S_j \alpha_i = \frac{S_j}{\exp_{10} \left(\frac{\text{p}K_j - \text{pH}_{j,i}}{n_j} \right)}. \quad (3.36)$$

Большую информацию для расчета кислотно-основного равновесия полимерных систем дают дифференциальные кривые, полученные из общей интегральной кривой «pH – обменная емкость» [22]. Обычно они строятся по совмещенной вертикальной оси, соответствующей величине емкости, и позволяют определить характеристические точки полисигмоидной кривой (начальную и конечную точки ступеней и индивидуальные величины их $\text{p}K_a$).

Наиболее простая задача – расчет двухсигмоидных потенциометрических кривых, характерных для фосфоновокислотных катионитов. На рис. 3.11 представлена потенциометрическая кривая макропористого катионита СФ-5 с группами двухосновной кислоты $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$. Две ступени могут быть описаны индивидуальными моносигмоидными кривыми: первая, более кислотная, ступень соответствует индивидуальной кривой 1 ($\text{p}K_1 = 3,25$; $n_1 = 3,251$; $S_1 = 3,50$), вторая, менее кислотная, ступень описывается кривой 2 ($\text{p}K_2 = 8,049$; $n_2 = 1,898$; $S_2 = 3,50$).

Аддитивная кривая 3 ($\text{COE}_{\text{общ}} = \text{COE}_1 + \text{COE}_2$) состоит из двух сигмоид, каждая из которых имеет свою асимптоту – предел по шкале емкостей. Интегральная кривая – достаточно гладкая и не показывает точек перехода ступеней, причем в области сильной кислотности она

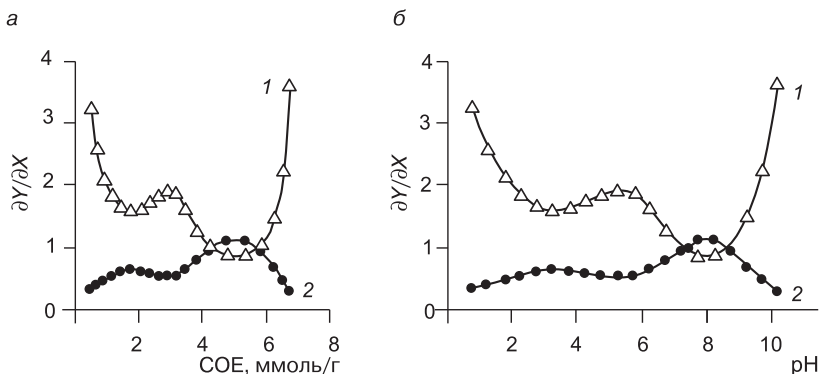


Рис. 3.12. Потенциометрические кривые рис. 3.11 в дифференциальной форме

$\partial Y / \partial X$ равно: для кривой 1 — $\partial \text{pH} / \partial \text{COE}$, для кривой 2 — $\partial \text{COE} / \partial \text{pH}$

повторяет кривую 1, а в щелочной области — кривую 2. Тем не менее в дифференциальной форме (рис. 3.12) аддитивная интегральная кривая 3 (см. рис. 3.11) дает положения основных характеристических точек потенциометрической кривой.

В качестве дифференциалов можно использовать буферную емкость $\partial \text{COE} / \partial \text{pH}$ (кривая 2) и индекс крутизны $\partial \text{pH} / \partial \text{COE}$ (кривая 1) в зависимости от величин COE (рис. 3.12, а) или pH (рис. 3.12, б). Наиболее точные значения характеристических точек можно получить по анаморфозам $\partial \text{pH} / \partial \text{COE} = f(\text{pH})$, которые далее можно уточнить по ранее описанным вычислительным алгоритмам [10].

Величина буферной емкости системы $\partial \text{COE}_i / \partial \text{pH}$ соответствует количеству титранта (в молях), которое необходимо добавить к системе, чтобы изменить величину pH в ней на единицу. Максимумы на дифференциальных кривых « $\partial \text{COE} / \partial \text{pH}$ — обменная емкость» дают точки полунейтрализации ступеней, по которым затем определяют значения pK_j . Точки минимума этих кривых буферной емкости, т. е. точки перехода ступеней, обычно показывают большой «шум» за счет погрешностей эксперимента и трудно поддаются корректировке.

Неменьшее значение имеет и величина, обратная буферной емкости, — индекс крутизны $\partial \text{pH}_i / \partial \text{COE}_i$ показывающий возможное изменение pH при добавлении 1 моля нейтрализующего вещества. Максимумы на дифференциальных кривых « $\partial \text{pH} / \partial \text{COE}$ — обменная емкость» дают границы ступеней по емкости. Определение их по минимуму кривой буферной емкости связано на практике со значительно большей погрешностью.

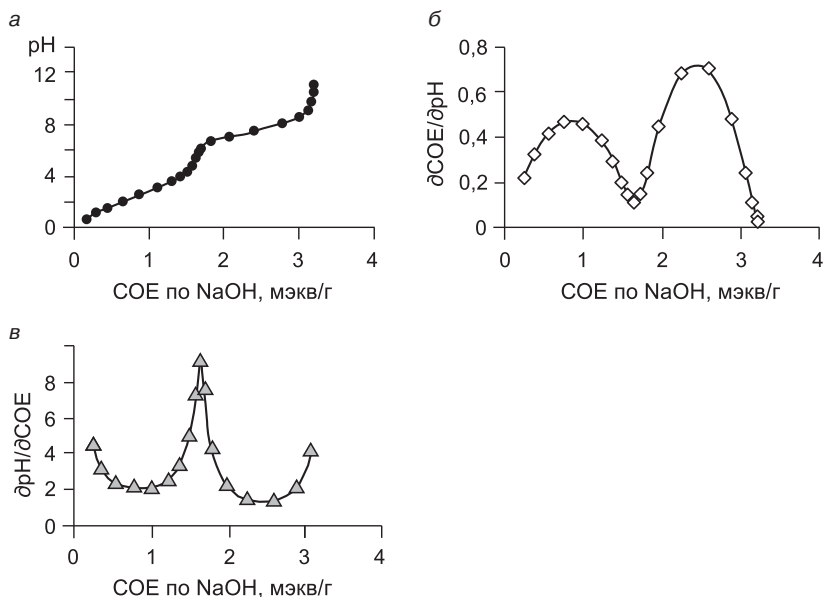


Рис. 3.13. Кривые потенциметрического титрования катионита СФН-5 в интегральной (а) и дифференциальной (б, в) формах

а — общий вид, б — зависимость буферной емкости, в — зависимость индекса крутизны

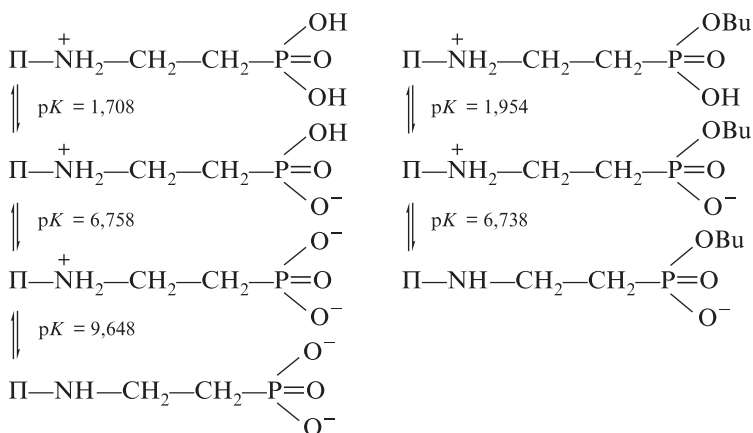
Плавность перегибов зависит от величины n : чем меньше n , тем более четкими выглядят интегральные потенциметрические кривые. На рис. 3.13 в качестве примера представлены потенциметрические кривые для бифункционального фосфоновокислотного катионита СФН-5 с нитрогруппами в ароматическом ядре. Как видно, кривые буферной емкости и индекса крутизны позволяют достаточно четко определить границы ступеней.

Группа фосфоновой кислоты $—P(O)(OH)_2$ на фоне 1 н. раствора NaCl имеет две степени диссоциации. Первая ступень дает диссоциацию в интервале $pH < 6$ ($pK_1 = 2,42$; $n_1 = 2,060$; $S_1 = 1,70$ мэкв/г), вторая, менее кислотная ступень описывает кривую в интервале $pH > 6$ ($pK_2 = 7,54$; $n_2 = 1,175$; $S_2 = 1,61$ мэкв/г).

Введение электроноакцепторного заместителя ($—NO_2$) в ароматическое ядро повышает способность к диссоциации обеих групп, а также снижает способность к ассоциации и величину n для обеих ступеней.

В качестве точки отсчета (максимальной емкости) для полифункциональных катионитов и особенно подиамфолитов наиболее удобно использовать COE_{max} по спиртовому раствору NaOH , когда практически все группы за исключением фенольных дают четкую асимптоту по COE .

Зависимости параметров кислотно-основного равновесия и схему диссоциации можно установить, исследуя потенциометрические кривые на примере полимераналогичных рядов близких по строению полиамфолитов. На рис. 3.14 представлены аддитивные кривые диссоциации ($\Sigma\alpha_j$) для j -степеней последовательного депротонирования групп однозвенного полиамфолита диссоциации.



Сравнительным исследованием потенциометрических характеристик близких аналогов можно установить схемы такого депротонирования. Кривая 1 соответствует аниониту, аминогруппы которого протонированы и показывают емкость по щелочи. Причем электроноакцепторная фосфонатная группа существенно ослабляет основность вторичного азота. В противоположность этому при появлении аниона в фосфонатной группе за счет его сильного электронодонорного эффекта основность амина существенно возрастает. При замене одной гидроксильной группы на бutoксильную (кривая 2) потенциометрическая кривая становится двухсигмоидной и при малой ионной силе вторая ступень диссоциации фосфоновой группы не реализуется.

Полиамфолит с группами фосфоновой кислоты показывает в водных растворах при ионной силе 1 н. NaCl три ступени диссоциации (депротонизация) от полностью протонированной формы: два протона на фосфоновом и один на аминном центре (кривая 3).

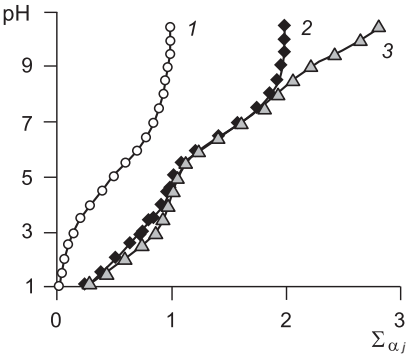


Рис. 3.14. Кривые диссоциации различных ионогенных групп в ионитах типа АЭФ

- 1 – с группами $\text{П-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OBu)}_2$,
- 2 – с группами $\text{П-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OBu)(OH)}$,
- 3 – с группами $\text{П-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P(O)(OH)}_2$

Для полиамфолитов и полифункциональных ионитов потенциметрическая кривая дает достаточно полную информацию о состоянии различных ионогенных групп и их способности к сорбции по механизму ионного обмена или комплексообразования с недиссоциированными группами. Расчет проводят поисковыми методами или методами линейно-кусочной аппроксимации с расчетом ступеней по данным элементного и функционального анализа или с подбором границ отдельных ступеней.

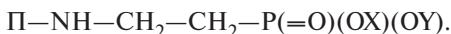
В табл. 3.3 приведены параметры кислотно-основного равновесия по Грегору для двух однозвенных полиамфолитов (марки АЭФ) с груп-

Таблица 3.3. Параметры кислотно-основного равновесия по Грегору для ионитов с группами β-аминоэтиленфосфоновых кислот

Номер ионита (рис. 3.14)	Тип фосфоновой группы	$pK_{a,j}$	n_j	S_j	r_{cor}
1	$-\text{P(=O)(OBu)}_2$	$5,06 \pm 0,07$	$2,697 \pm 0,08$	1,6	0,999
2	$-\text{P(=O)(OBu)(OH)}$	$6,74 \pm 0,08$	$1,556 \pm 0,06$	1,1	0,989
		$1,95 \pm 0,09$	$2,132 \pm 0,07$	1,1	0,989
3	$-\text{P(=O)(OH)}_2$	$9,65 \pm 0,01$	$1,301 \pm 0,02$	1,45	0,998
		$6,76 \pm 0,01$	$1,316 \pm 0,02$	1,45	0,998
		$1,71 \pm 0,01$	$1,697 \pm 0,01$	1,45	0,987

Примечание. $pK_{a,j}$, n_j и S_j соответствуют j -ступени; r_{cor} – коэффициент корреляции j -й ступени по уравнению Грегора.

пами β -аминоэтилендибутилфосфоната, β -аминоэтиленмонобутилфосфоната и β -аминоэтиленфосфоновой кислоты общей формулы



Для полиамфолитов расщепление ВС-форм и определение полной емкости по катионам можно осуществить, применяя спиртовые растворы щелочи или алкоголяты. В области емкости по HCl экспериментально достигнуть полной зарядки ступени для однозвенных полиамфолитов практически удастся лишь при использовании спиртовых растворов хлорной кислоты.

Чистую весовую форму полиамфолита с минимальным количеством противоионов (кроме H^+ и OH^- -противоионов) можно получить диализом ионита в электродиализной и диализной ячейках. Более эффективен во времени электродиализ в диализной ячейке с катионитовой и анионитовой мембранами, при этом в центральной ячейке электродиализатора все катионы и анионы заменяются на протон и гидроксид-ионы.

Для полиамфолитов и полифункциональных катионитов проще всего экспериментально определить правую конечную точку потенциометрической кривой по величине емкости COE_0 в спиртовых растворах щелочи, причем левая граница экспериментально обычно не достигается даже в неводных средах. В качестве примера приведены уравнения для расчета обеих ступеней кривых рис. 3.13:

$$\begin{aligned} \text{pH}_i &= \text{p}K_{a2} + n_2 \lg \frac{[\text{COE}_i - (\text{COE}_0 - S_2)]}{[\text{COE}_0 - \text{COE}_i]}, \\ \text{pH}_i &= \text{p}K_{a1} + n_1 \lg \frac{[\text{COE}_i - (\text{COE}_0 - S_2 - S_1)]}{[\text{COE}_0 - S_2 - \text{COE}_i]}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Аналогично рассчитывают участки кривой вблизи точек, соответствующих статической обменной емкости COE этих ступеней. Границы ступеней уточняют по кривым индекса крутизны и данным функционального анализа. В отличие от многоосновных кислот для полифункциональных ионитов емкости ступеней могут быть различными. Для практических целей значения емкости при определенных pH можно определить по экспериментальной потенциометрической кривой графически. Необходимо отметить, что в этом случае экспериментальная потенциометрическая кривая должна соответствовать определенной ионной силе внешнего раствора.

Для полисигмоидных кривых описание аддитивной кривой проводится по общей потенциометрической кривой для суммы j -сигмоид:

$$C_{R,i} = COE_0 - \sum_{j=1}^n \frac{S_j}{1 + \exp_{10}\left(\frac{pK_j - pH_{i,j}}{n_j}\right)}. \quad (3.38)$$

На практике подобный подход дает хорошее описание для $j \leq 4$ ступеней при различии $pK_{a,j}$ для рядом стоящих ступеней не менее 1–1,5 ед. pH.

Уравнение Грегора с успехом применяется для линейаризации потенциометрических кривых и описания кислотно-основного равновесия различных ионитов. Единственное исключение было обнаружено на фосфорсодержащем катионите с группами $—P(H)(O)OH$ [11]. Однако, как было показано [10], этот катионит не является монофункциональным и дает двухсигмоидную кривую потенциометрического титрования, поскольку содержит кроме основного катионита с метастабильными группами $—P(H)(O)OH$ еще часть окисленной формы с группами $—P(O)(OH)_2$.

Такой полифункциональный катионит не дает линейности потенциометрической кривой в координатах $pH_i = \lg[\alpha_i/(1 - \alpha_i)]$ и не может быть рассчитан по одноступенчатой потенциометрической кривой, а лишь методами линейно-кусочной аппроксимации для двухступенчатой кривой* [10].

Потенциометрическая кривая полифункционального ионита суммируется из индивидуальных распределительных моносигмоидных кривых для последовательной диссоциации, как это представлено на рис. 3.15.

Потенциометрическую кривую можно рассчитать с учетом данных элементного анализа, дающих границы соответствующих ступеней, и характеристических точек дифференциальных кривых буферной емкости и индекса крутизны. Подбор границ и расчет проводят по специально составленной программе с минимизацией погрешности рассчитанной и аддитивной кривых (14–17 пар экспериментальных точек). Максимальное количество четко определяемых констант pK_j , n_j , S_j — 12 для четырех ступеней. Дополнительный контроль осуществляют, рассчитывая линейную корреляцию в ряду $COE_{\text{эксп}}$ и $COE_{\text{расч}}$.

Значения pK_i для избыточных амино- и фосфоновых групп, не входящих в ВС-форму полиамфолитов, показывают усиление диссоциации,

* Окисление групп трехвалентного фосфора (до 10–50%) протекает даже при хранении катионита на воздухе. Так, при получении катионита в промышленных условиях в атмосфере азота содержание $P_{\text{общ}} = 3,86$, а $[P(III)] = 3,49$ ммоль/г при величине емкости по NaOH 4,23 ммоль/г, причем конечный катионит в своем составе имеет 0,37 ммоль/г бифункциональных групп $—P(O)(OH)_2$ и 3,49 ммоль/г монофункциональных групп $—P(H)(O)OH$.

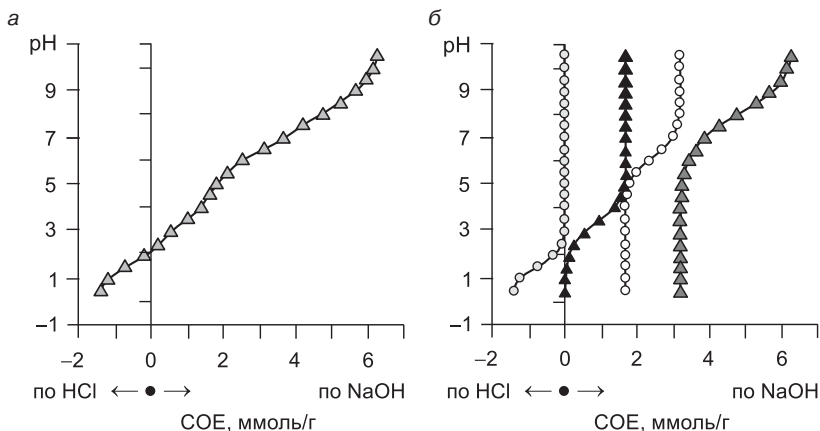


Рис. 3.15. Аддитивная потенциометрическая кривая полиамфолита АПФС-45 (*а*) и потенциометрические кривые (*б*) по индивидуальным ступеням диссоциации в соответствии с табл. 3.4

а величины n_i значительно ниже и обычно близки к единице по сравнению с соответствующими монополярными ионитами. Это объясняется наличием большого противоположного заряда на матрице ионита поликатиона для фосфоновых групп или полианиона для аминогрупп.

Как видно из рис. 3.16, при переходе от кривой 3 к кривой 1 емкость по NaOH существенно падает из-за наличия полианиона и образования ВС-формы, в то же время емкость по HCl возрастает как за счет большей концентрации аминогрупп, так и за счет расщепления ВС-формы в кислой среде. Наличие конкуренции поликатиона и Na^+ за полианион заметно меняет избирательность полиамфолитов к одно- и особенно к поливалентным ионам металлов.

Расчет полифункциональных ионитов и полиамфолитов также просто проводят линейно-кусочным методом, который далее рассмотрен на примере двух Р- и N-полиамфолитов типа АПФ. В табл. 3.4 представлены параметры кислотно-основного равновесия для двух полиамфолитов разноразовного типа с фосфоновокислотными и пиридиновыми группами (4-винилпиридин).

Полиамфолит АПФМ-45, полученный фосфорилированием сополимера Ст и 4-ВП, имеет избыток пиридиновых групп из-за неполноты фосфорилирования. Полиамфолит АПФС-45, полученный спонтанной полимеризацией 4-ВП в геле макропористого фосфоновокислотного катионита СФ-5, содержит меньшее количество пиридиновых групп по сравнению с фосфоновокислотными.

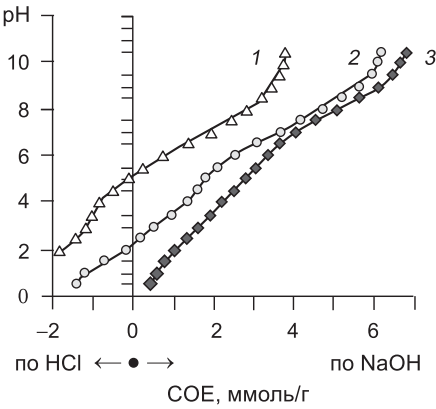


Рис. 3.16. Потенциометрические кривые полифункциональных ионов
1 – полиамфолита АПФС-45, 2 – полиамфолита АПФМ-45, 3 – катионита СФ-5

Как видно из данных табл. 3.4, оба ионита показывают 4 ступени диссоциации. Причем первые ступени диссоциации аналогичны по величинам $pK_a \approx 8,0$. Это соответствует величине pK_a , диссоциации по второй гидроксильной группе фосфоновой кислоты $-P(O)(O^-)OH$. Ступень 2 для обоих полиамфолитов соответствует образованию ВС-форм, параметры которых также весьма близки (усредненный $pK_a \approx 6,25 \pm 0,09$ и величины $n_i \approx 1$).

Для разнوزвенных полиамфолитов в процессе синтеза трудно выдержать эквивалентность по катиногенным и аниногенным фрагментам, поэтому для них обычно характерен избыток катионных или анионных групп, кроме групп, вступивших в ВС-связь. Ступени 3 различны для обоих ионитов, так для АПФМ-45 ступень соответствует

Таблица 3.4. Параметры потенциометрических кривых полиамфолитов с фосфоновокислотными и пиридиновыми группами

Номер ступени	Полностью депротонированная форма полиамфолита	АПФМ-45			АПФС-45		
		pK_i	n_i	S_i	pK_i	n_i	S_i
1	$P-Py + P-P(=O)(OH)(O^-)$	8,037	1,769	1,94	8,002	1,801	3,18
2	$P-PyH^+ + P-P(=O)(OH)(O^-)$	6,338	1,018	1,94	6,153	1,053	1,49
3	Избыток $P-Py \rightleftharpoons P-PyH^+$	4,502	0,905	1,06	—	—	—
3	Избыток $P-P(O)(OH)_2$	—	—	—	3,351	1,099	1,69
4	$P-PyH^+ + P-P(O)(OH)_2$	1,801	1,203	1,94	1,498	0,805	1,49

Примечание. Содержание элемента, ммоль/г: для АПФМ-45 Р – 1,94, N – 3,10; для АПФС-45 Р – 3,18, N – 1,49.

Таблица 3.5. Параметры уравнения Грегора [уравнение (3.35)] для фосфоно-вых катионитов на основе макропористого сополимера Ст и ДВБ

Номер катионита	Марка	Заместитель —X	σ_{ϕ}	$pK_{a,j}$	n_j
1	СФН-5	—ArNO ₂ — и —ОН	0,13	2,425	2,061
2	СМФ	—ОСН ₃	—0,13	2,97	2,951
3	СЭФ	—ОС ₂ H ₅	—0,21	3,04	3,528
4	СФМ-1	—СН ₂ ОН	—0,55	4,05	4,420
5	СФМ	—СН ₃	—0,96	4,91	4,810
6	СФЭ	—С ₂ H ₅	—1,10	5,05	4,460
7	СФП	—С ₃ H ₇	—1,18	5,40	3,930
8	СФБ	—С ₄ H ₉	—1,22	5,54	3,980
9	СФН-5	—ОН	0,13	2,42	2,061
10		—О—	—	7,54	1,175
11	СФ-5	—ОН	—0,39	3,14	4,705
12		—О—	—	7,18	5,754
13	СФМ-1	—СН ₂ ОН	—0,55	4,05	4,42
14	СФГ	—СН ₂ —СН(ОН)СН ₂ ОН	—	5,31	6,22

протонированию избытка пиридиновых (Py) групп ($pK_a \approx 4,50$), а для полиамфолита АПФС-45 — полному протонированию фосфоновых групп до —P(O)(OH)₂.

Параметры кислотно-основного равновесия по Грегору $pK_{a,j}$ и n_j зависят от строения ионогенных групп и величин электронных эффектов введенных заместителей. Это позволяет регулировать кислотную силу и комплексообразующую способность ионогенных групп. Полученные величины pK_a характеризуют избыточную электронную плотность на фосфорильном кислороде; чем выше кислотность (малые значения pK_a), тем ниже электронодонорность и координирующая способность фосфорильной системы. В табл. 3.5 представлены параметры уравнения Грегора для серии ионитов с группами фосфоновых кислот.

Как видно из этой таблицы, фосфорсодержащие катиониты с фосфорильной группировкой П—P(O)(X)ОН дают большие возможности для изменения кислотности этой группировки, при этом величины $pK_{a,j}$ изменяются в пределах от 2,42 (для электроноакцепторного нитрофенильного заместителя) до 5,54 (для электронодонорного *n*-бутильного заместителя)*.

* Исследованная серия зависимостей получена методами ПАП на макропористой матрице (20% ДВБ и 80% октана). Изменение шивки на гелевых сополимерах также сопровождается существенными изменениями параметров кислотно-основного равновесия.

Как и для растворимых фосфорсодержащих кислот, так и для серии катионитов кислотная сила зависит от обоих заместителей при фосфорильной группировке —P и —R по уравнению Гаммета:

$$pK_{a,j} = pK_a^o + \rho \Sigma \sigma_R, \quad (3.39)$$

где pK_a^o соответствует pK_a стандарта серии — в нашем случае полистирилфосфонистой кислоты $\text{P}(\text{O})(\text{H})\text{OON}$, ρ — коэффициент передачи электронных эффектов заместителей на фосфорильный центр, σ_R — электронный эффект заместителя R.

Характерно, что подобная зависимость «строение—свойства» может быть получена и на основе данных ИК-спектров сухих по положению полосы поглощения фосфорильного кислорода $\nu_{\text{P=O}}$ в диапазоне 1145–1230, 1650–1700, 950–1005 см^{-1} [25, 26]. В этих интервалах изменяются характеристические полосы поглощения в зависимости от электронного влияния заместителя.

Варьируя электронодонорность единственного заместителя в структуре $\text{P}—\text{COON}$, можно достичь изменения кислотной силы и на ионогенных группах карбоновых кислот. Однако в этом случае возможны только два варианта, когда карбоксильная группа закреплена на алифатической (полиакрильной) или ароматической (полистирольной) матрице. Причем ионогенные группы ароматической матрицы показывают большую кислотную силу, а интервал изменения $pK_{a,j}$ составляет всего 1–1,5 единицы.

На рис. 3.17 представлена линейная корреляционная зависимость $pK_{a,j} = f(\sigma_\Phi)$ для восьми фосфорсодержащих катионитов с различными заместителями: от —OR до —R ($\text{R} = \text{C}_1—\text{C}_4$) [10, 23] и, соответственно, с различными величинами электронного влияния заместителей при атоме фосфора σ_Φ по Кабачнику [24].

Общее корреляционное уравнение дает высокие коэффициенты корреляции для важной зависимости «строение—свойства», номера 1–8 на рисунке соответствуют номерам в табл. 3.5:

$$pK_a = 2,678 - 2,291 \Sigma \sigma_\Phi \quad (r_{\text{cor}} = 0,997). \quad (3.40)$$

Стандарт серии $pK^o = 2,678$ соответствует pK_a полистирилфосфонистой кислоты $\text{P}(\text{H})\text{OON}$. При рассмотрении электронных эффектов заместителей большую информацию могут дать ИК-спектры полимерных и модельных соединений. Так, фосфорильные и карбоксильные катиониты, содержащие фосфорильные ($\text{P}=\text{O}$) и карбонильные ($\text{C}=\text{O}$) группы, дают обычно сильные и достаточно точно идентифицируемые полосы поглощения. При этом, частоты полос поглощения

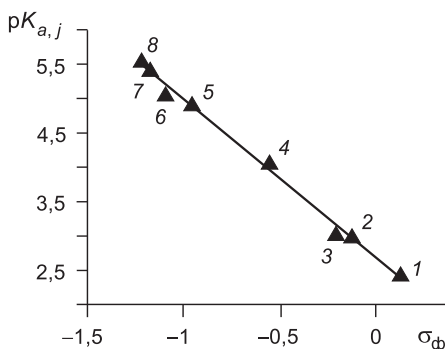
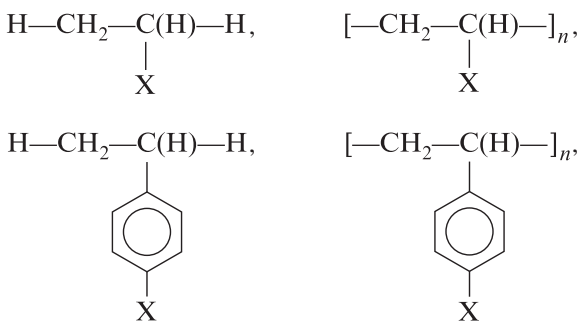


Рис. 3.17. Корреляция значений pK_a для ряда фосфоновых катионитов общей формулы $\text{П}-\text{P}(\text{R})(\text{O})-\text{OH}$ с величинами электронных эффектов σ_{Φ} для заместителя R

$\nu_{\text{P}=\text{O}}$ четко зависят от природы заместителей при реакционном центре, $\nu_{\text{P}=\text{O}} = f(\Sigma\sigma_i)$ [25, 26].

В качестве моделей для оценки электронного влияния полимерных цепей поливинильного и полистирильного рядов лучше всего подходят их этильные производные — четко описанные по ИК-спектрам индивидуальные вещества. Так, в случае поливинильных и полистирильных полимеров содержащих различные заместители X, а также соответственно в их этильных и этилбензольных аналогов, идентичные частоты полос поглощения $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ или $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в воздушно-сухом состоянии четко совпадают:



где $\text{X} = -\text{C}(\text{O})(\text{OR}), -\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2, -\text{C}(\text{O})(\text{OH}), -\text{P}(\text{O})\text{Cl}_2, -\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$.

Это положение свидетельствует об идентичности электронных эффектов при реакционном центре и о том, что отклонения полимерных и мономерных соединений могут быть обусловлены только снижением

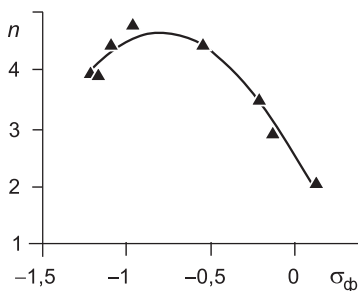


Рис. 3.18. Зависимость параметра n по Грегору от величины σ_ϕ заместителя X в ряду фосфонатных катионитов с ионогенными группами $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$

(примерно в 40 раз) диэлектрической постоянной в фазе ионита (по сравнению с водным раствором) и накоплением заряда по полимерной цепи. Специально определенная величина σ_ϕ полимерного полистирольного заместителя ($\sigma_\phi = -0,705$) оказалась близкой к таковой для n -этилбензольного заместителя [10, 23].

Коэффициент передачи влияния заместителей (ρ) для полимерных кислот значительно выше, чем для исходной серии растворимых фосфорсодержащих кислот. Следует отметить, что величина коэффициента ρ в уравнении (3.39) даже для серии растворимых кислот существенно увеличивается с понижением диэлектрической постоянной растворителя. Так, при переходе от воды ($\rho \approx 1$) к этиловому спирту (95%) величина ρ возрастает до 1,6. Одновременно с этим растут и значения $\text{p}K^\circ$ для стандарта серии — гипофосфористой кислоты — от 1 до ~ 3 [24].

Подобного эффекта следует ожидать и для трехмерных нерастворимых кислот, когда диэлектрическая постоянная фазы ионита крайне мала ($\epsilon < 2 \div 3$), что приблизительно соответствует таковой для этилового спирта.

Определение и прогнозирование величины $\text{p}K_a$ имеют большое значение для оценки электронной плотности на фосфорильном кислороде [=P=O:] и соответственно комплексообразующей способности ионогенных групп фосфоновых кислот: чем выше величина $\text{p}K_a$, тем большая избыточная электронная плотность имеется на фосфорильном кислороде.

В ряду фосфонатных катионов с ионогенными группами общей формулы $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$ можно проследить зависимость величины n от эффекта заместителя, $n = f(\sigma_\phi)$ (рис. 3.18).

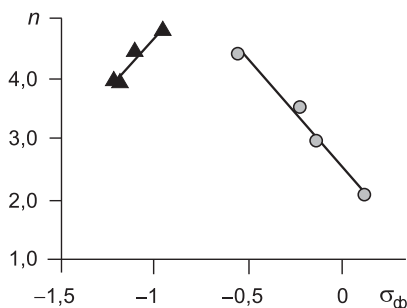


Рис. 3.19. Линейные зависимости параметра n по Грегору от величины σ_ϕ заместителя X в двух рядах фосфонатных катионитов с ионогенными группами $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$

Подобная зависимость связана со способностью фосфорильного кислорода к образованию донорно-акцепторных комплексов и реализации кооперативных взаимодействий с другими группами.

Зависимость параметра n от величины электронного эффекта заместителей при фосфоре (σ_ϕ) имеет явно нелинейный характер с четко выраженным максимумом и соответствует нелинейному квадратичному уравнению:

$$n = -3,205 \sigma_\phi^2 - 5,089 \sigma_\phi + 2,608 \quad (r_{\text{cor}} = 0,979). \quad (3.41)$$

Приведенная на рис. 3.18 кривая второго порядка распадается на две линейные зависимости, представленные на рис. 3.19. В ряду фосфорсодержащих катионитов с ионогенными группами общей формулы $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$ с алкоксильными заместителями $X = \text{OR}$ (правая кривая) наблюдается четкая линейная зависимость с ростом электронодонорности фосфорильного кислорода (величины σ_ϕ отрицательны), а также увеличиваются способность к ассоциации и величина n :

$$n = 2,576 - 3,49 \sigma_\phi \quad (r_{\text{cor}} = 0,989). \quad (3.42)$$

Значительные отклонения от этой зависимости наблюдаются для сильноэлектронодонорных алкильных заместителей (см. рис. 3.19, левая кривая). В этом случае имеет место обратный эффект и с увеличением алкила величина n уменьшается, хотя в индивидуальном ряду ионогенных групп с алкильными заместителями $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$ также наблюдается хорошая корреляция зависимости $n = f(\sigma_\phi)$:

$$n = 8,222 + 3,522 \sigma_\phi \quad (r_{\text{cor}} = 0,966). \quad (3.43)$$

Это объясняется тем, что с увеличением алкила хотя и происходит весьма незначительное увеличение электронодонорности ($\sigma_{\text{ф}}$ меняется только во втором знаке от $-1,10$ до $-1,22$), но оно сопровождается относительно большим увеличением объема заместителя, создающего стерические препятствия различным кооперативным взаимодействиям и экранирующего активные группы. Следует отметить, что ионогенные группы, содержащие дополнительные гидроксильные группы (№ 11–14 табл. 3.5) и способные к дополнительным кооперативным взаимодействиям за счет водородных связей, показывают аномально высокие значения n . Подобный эффект отмечался для фактора фронта при сравнении метилакрилатов и высших алкилакрилатов (см. гл. 1). Таким образом, основные параметры кислотно-основного равновесия по Грегору ($pK_{a,j}$ и n) указывают на четкие взаимосвязи «строение—свойства» с использованием электронных эффектов заместителей в ионогенных группах.

Влияние степени сшивки. Степень сшивки определяется как количеством химических узлов сетки, создаваемых молекулами кросс-агента в цепи, так и иногда весьма прочными дополнительными связями между цепями набухшего сополимера (физические узлы). При увеличении количества узлов в сетке возрастает объемная концентрация активных групп в геле набухшего сополимера и — как следствие — создаются благоприятные условия для различных кооперативных взаимодействий.

Для фосфорсодержащих катионитов с ионогенными группами, склонными к образованию ассоциатов, параметры диссоциации зависят от степени сшивки полимерной сетки: чем выше степень сшивки, тем выше величины $pK_{a,j}$ и n . Так, для катионита СФ-5 с фосфоново-кислотными группами $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ по первой ступени диссоциации на фоне 1 н. NaCl получены простые линейные зависимости $pK_{a,i}$ и n_i от степени сшивки (в мол. % ДВБ) с высокими значениями $r_{\text{кор}}$:

$$pK_{a,i} = A_j + B_j[\text{ДВБ}]_i, \quad n_i = a_j + b_j[\text{ДВБ}]_i.$$

Об этом же эффекте свидетельствует значительное увеличение n для ионитов с группами $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$ с алкильными заместителями X, содержащими спиртовой гидроксил № 11–14 (см. табл. 3.5).

В табл. 3.6 приведены параметры аппроксимирующих уравнений для гелевого катионита СФ-5. Подобная система уравнений позволяет рассчитать параметры кислотно-основного равновесия в интервале сшивки, характерной для гелевых сополимеров, и построить кривые потенциометрического титрования [26, 27].

Таблица 3.6. Параметры аппроксимирующих уравнений для зависимостей $pK_{a,i}$ и n_i от степени сшивки для фосфоновокислотного катионита СФ-5

Параметр	Степень сшивки сополимера, мас. % ДВБ				Параметры аппроксимирующего уравнения		
	1	4	8	12	r_{cor}	$A_j (a_j)$	$B_j (b_j)$
$pK_{a,i}$	2,653	2,992	3,292	3,591	0,9953	2,6094	0,0836
n_i	1,919	2,267	2,498	2,728	0,9849	1,9092	0,0710

В результате можно с достаточной для практических целей точностью рассчитать параметры уравнения Грегора ($pK_{a,i}$ и n) для катионита СФ-5 при заданной степени сшивки в интервале 1–12:

$$pK_{a,i} = 2,6094 + 0,0836W_{\text{ДВБ}}, \quad n_i = 1,9092 + 0,0710W_{\text{ДВБ}},$$

где $W_{\text{ДВБ}}$ – [ДВБ] в мас. %.

Влияние солевого фона. Параметры кислотно-основного равновесия рассчитывают по экспериментальным потенциометрическим кривым, полученным при постоянной ионной силе внешнего раствора – фона, который представляет собой смесь кислоты или щелочи ($\text{NaCl} + \text{NaOH}$, $\text{NaCl} + \text{HCl}$) с нейтральным электролитом NaCl^* . Следует отметить, что концентрация фоновых раствора нейтрального электролита еще больше влияет на параметры диссоциации по уравнению Грегора, чем степень сшивки.

Параметры диссоциации по Грегору зависят от заданной ионной силы раствора. Общие уравнения $pK_a = f(C_{\text{фон}})$ и $n = f(C_{\text{фон}})$ позволяют описать необходимый интервал изменения ионной силы и определить pK_a и n для конкретной величины $C_{\text{фон}}$ [10, 26].

С увеличением ионной силы фона величины pK_a^* , определенные с поправкой на ионную силу, снижаются и, наконец, при фоне 3–5 н. NaCl достигают постоянной величины. С увеличением концентрации внешнего раствора количество воды в геле снижается, усиливаются кооперативные сольватационные взаимодействия полярных ионогенных групп, при этом величины n возрастают. При различной ионной силе внешнего раствора величины $pK_{a,i}$ и n_i обычно дают адекватные линей-

* Чтобы выдержать постоянство суммарной ионной силы с точностью не менее $\pm 5\%$ целесообразно использовать растворы равных или близких концентраций, например 3 н. $\text{NaCl} + 3$ н. NaOH или 1 н. $\text{NaCl} + 1$ н. HCl . Для сильнофункциональных ионитов рекомендуется 1 н. солевой фон, для средне- и слабофункциональных – 3 н.

Таблица 3.7. Параметры аппроксимирующих уравнений зависимостей $pK_{a,i}$ и n_i от ионной силы для первой ступени фосфоновокислотного катионита СФ-5

Параметр	Ионная сила NaCl			Параметры аппроксимирующего уравнения		
	0,2 н.	1 н.	3 н.	r_{cor}	$A_j (a_j)$	$B_j (b_j)$
$pK_{a,i}$	4,196	3,695	3,537	0,9832	3,767	-0,572
n_i	1,944	2,169	2,315	0,9999	2,166	0,316

ные зависимости от $\lg[\text{NaCl}]$ с высокими коэффициентами корреляции [26, 27]:

$$pK_{a,i} = A_j + B_j \lg[\text{NaCl}]_i, \quad n_i = a_j + b_j \lg[\text{NaCl}]_i.$$

Данные аппроксимационных уравнений, сведенные в табл. 3.7, позволяют описать кислотно-основное равновесие в широком интервале изменений ионной силы внешнего раствора.

По параметрам аппроксимирующих уравнений табл. 3.7 можно с достаточной для практических целей точностью рассчитать параметры уравнения Грегора ($pK_{a,i}$ и n_i) для катионита СФ-5 при заданной величине ионной силы в интервале 0,2–3:

$$pK_{a,i} = 3,767 - 0,572 \lg[\text{NaCl}]_i, \quad n_i = 2,166 + 0,316 \lg[\text{NaCl}]_i, \quad (3.44)$$

где $[\text{NaCl}]_i$ – концентрация фонового электролита.

В зависимости от pH раствора изменяются степень диссоциации и количество зарядов на полимерной цепи, определяющей комплекс важных свойств полимерных добавок для процессов ультрафильтрации или, например, способность полимера к коагуляции. Диссоциация существенно меняет свойства вещества: растворимость, набухаемость, проницаемость и способность к образованию дополнительных водородных и донорно-акцепторных связей, агрессивность и другие свойства, такие как способность к агрегации для полимерных коагулянтов, флокулирующая способность или полнота реакции гидролиза солевых форм.

Большое значение имеет кислотно-основное равновесие при использовании ионитов для очистки крови. При этом нельзя нарушать кислотно-основное равновесие; например, pH пропущенной через слой ионита крови должен находиться в пределах $7,4 \pm 0,05$. Высокая точность регуляции pH внутренней среды организма обеспечивается белками амфотерной природы со значительной буферной емкостью. Изменение pH может приводить к нарушению жизненных функций организма и эффективности сложных ферментных систем, например к нарушению свертывающей системы крови, регуляции дыхания и т. п.

Таблица 3.8. Зависимости параметров уравнения Грегора от ионной силы внешнего раствора

Катионит	Параметр	Ионная сила растворов NaCl			
		0,2 н.	1 н.	3 н.	$r_{\text{кор}}$
СФ-5	$pK_{a,i}$ по Грегору	4,196	3,695	3,537	0,9832
	n по Грегору	1,944	2,169	2,315	0,9999
	$pK_{a,IS}$	3,497	3,695	4,014	—
СФМ-1		0,14	0,7	3	—
	$pK_{a,i}$ по Грегору	4,652	4,140	3,487	0,995
	n по Грегору	2,584	3,189	3,782	0,9975
	$pK_{a,IS}$	3,798	3,985	3,964	—
С-105		0,5	1	2	—
	$pK_{a,i}$ по Грегору	6,740	6,398	6,021	0,9999
	n по Грегору	2,805	2,670	2,466	0,9932
	$pK_{a,IS}$	6,439	6,398	6,322	—
КН-1		0,5	1	2	—
	$pK_{a,i}$ по Грегору	5,990	5,674	5,273	0,9976
	n по Грегору	2,396	2,308	2,195	0,9974
	$pK_{a,IS}$	5,689	5,674	5,574	—

Примечание. Величины ионной силы растворов NaCl выделены жирным шрифтом; $pK_{a,IS}$ — величины, рассчитанные с учетом поправки на концентрацию солевого иона по формуле $pK_{a,IS} = pK_a^* + \lg[\text{NaCl}]$.

В табл. 3.8 представлены параметры уравнения Грегора при изменении ионной силы фонового раствора для катионитов с фосфонатными и карбоксильными группами.

В качестве объектов исследования приведены макропористые фосфорсодержащие катиониты, полученные на полистирольной матрице, сшитой 20% ДВБ в присутствии 80% изооктана. Фосфонатные катиониты имели различные группы: катионит СФ-5 — двухосновные фосфонатные группы $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2-$ и катионит СФМ-1 — метилolfосфонатные группы $-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{OH})(\text{OH})$. В качестве карбоксильных катионитов исследованы катионит С-105 (Purolite) и нетканый ионообменный материал КН-1, получаемые на основе акрилатных мономеров.

Оба параметра уравнения Грегора (pK_a и n) на исследованных катионитах дают четкие линейные зависимости с высокими коэффициентами корреляции ($r_{\text{кор}} > 0,98$):

$$pK_{a,i} = A_j + B_j \lg[\text{NaCl}]_i, \quad n_i = a_j + b_j \lg[\text{NaCl}]_i.$$

Если коррелировать величины pK_a по Грегору с учетом поправки на величину ионной силы фона в соответствии с уравнением (3.44),

Таблица 3.9. Зависимости параметров уравнения Грегора от ионной силы внешнего раствора

Катионит	Параметр	r_{cor}	$A_j(a_j)$	$B_j(b_j)$	$pK_{a,IS}$	$\pm \sigma pK_{a,IS}$	σ , отн. %
СФ-5	pK_a	0,9832	3,7670	-0,5719	3,735	0,26	7,0
	n	0,9999	2,1660	0,3159	—	—	—
СФМ-1	pK_a	0,9950	3,9282	-0,8820	3,917	0,08	2,1
	n	0,9975	3,3444	0,8995	—	—	—
С-105	pK_a	0,9996	6,3863	-1,1942	6,386	0,36	5,6
	n	0,9932	2,6470	-0,5631	—	—	—
КН-1	pK_a	0,9976	5,6457	-1,1909	5,646	0,36	6,4
	n	0,9974	2,2997	-0,3339	—	—	—

то можно получить уточненный показатель диссоциации $pK_{a,IS}$, мало зависящий от ионной силы фона (не более чем ± 7 отн. %):

$$pK_{a,IS} = pK_a + \lg[\text{NaCl}]_{\text{фон}}.$$

В табл. 3.9 приведены корреляционные зависимости параметров уравнения Грегора. Видно, что для всех катионитов с увеличением ионного фона величины pK_a снижаются, при этом наблюдается как бы увеличение степени диссоциации, а величины B_j во всех корреляционных уравнениях отрицательны. Для фосфонатных катионитов величины B_j по абсолютной величине меньше единицы, а для гранульных (С-105) и нетканых карбоксильных катионитов (КН-1) — больше единицы.

Корреляционные зависимости параметров n уравнения Грегора для фосфонатных и карбоксильных катионитов от ионной силы внешнего раствора имеют противоположный характер, что видно по знаку B_j в уравнении:

$$n_i = a_j + b_j \lg[\text{NaCl}]_i.$$

Так, коэффициенты B_j для фосфонатных катионитов положительны и параметры n увеличиваются с ростом концентрации фонового электролита. В то же время для карбоксильных катионитов величины B_j отрицательны и наблюдается падение параметра n с ростом концентрации фонового электролита.

Эти отклонения зависимости pK_a и n от ионной силы могут объясняться большей гидрофильностью и поляризуемостью фосфонатных групп по сравнению с этими свойствами карбоксильных групп. При этом для слабополяризуемых групп с увеличением ионной силы

вода вытесняется из твердой в жидкую фазу и уменьшается число связей между активными группами.

Для всех исследованных катионитов при изменении ионного фона величины $pK_{a,IS}$ сохраняют постоянство с точностью не хуже 7 отн. %, что вполне сопоставимо с погрешностью эксперимента и может быть использовано при описании потенциометрических кривых на различном солевом фоне. Действительно, величина $pK_{a,IS}$ практически не зависит в исследованных пределах от ионной силы фона ($r_{\text{сog}} < 0,5$) и может служить обобщенным показателем кислотной силы для конкретного ионита с определенной степенью сшивки.

Параметры pK_a и n по Грегору с достаточной для практики точностью количественно описывают кривые потенциометрического титрования и поведение ионогенных групп при постоянной ионной силе. Имея аппроксимационные уравнения зависимости этих параметров от величины ионной силы внешнего раствора, можно описать и спрогнозировать кислотно-основное равновесие в системе «ионит–раствор» для необходимой ионной силы внешнего раствора.

Солдатовым [6] на примере карбоксильного катионита показана возможность описания зависимости константы диссоциации (K_D^*) от степени зарядки (α_i), причем величины K_D^* получены с введением поправок на коэффициенты активности в жидкой фазе. Для аппроксимации функции $\lg K_D^* = f(\alpha_i)$ предложено использовать полином третьей степени, при этом отклонения расчетных и экспериментальных данных иногда превышают 0,2 мэкв/г.

Как видно, отклонение закономерностей диссоциации растворимых и трехмерных электролитов, а также рост величины $n > 1$ для полиэлектролитов связаны с образованием дополнительных связей между активными группами в относительно неполярной фазе ионита. Далее нами была сделана попытка учесть возможность образования различных ассоциатов и димеров за счет ионогенных групп.

Модель диссоциации ассоциированных ионогенных групп. Для обычных электролитов область практически полной диссоциации $\alpha_i = 0,01 \div 0,99$ достигается в интервале $pK - pN = \pm 2$, однако в случае полимерных электролитов этот интервал возрастает в 1,5–3 раза. Физический смысл подобной «растянутой» диссоциации полиэлектролитов можно, вероятно, объяснить преимущественным образованием ионных ассоциатов и димеров в полимерном концентрированном геле. Нами [10, 26] была предложена модель диссоциации полиэлектролитов с учетом возможных ассоциативных процессов за счет диполь-дипольного и ион-дипольного взаимодействий, изме-

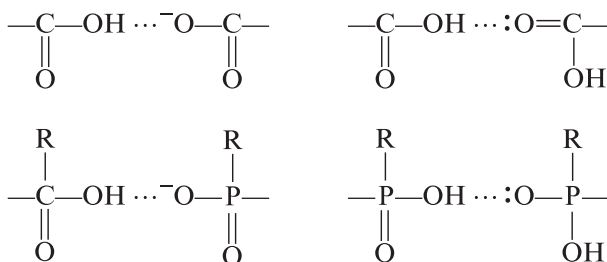
няющих диссоциацию ионогенных групп в различных ассоциативных структурах.

Система уравнений для реакций димеризации и ассоциации с анионом позволяет определить концентрации всех возможных ассоциатов и димеров:

$$2[\text{HA}] \xrightleftharpoons{K_{\text{дим}}} [\text{H}_2\text{A}_2], \quad [\text{H}_2\text{A}_2] = K_{\text{дим}}[\text{HA}]^2, \quad (3.45)$$

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] \xrightleftharpoons{K_{\text{ас}}} [\text{HA}_2^-], \quad [\text{HA}_2^-] = K_{\text{ас}}[\text{HA}][\text{A}^-]. \quad (3.46)$$

Первая реакция с константой равновесия $K_{\text{дим}}$ приводит к образованию димера $[\text{H}_2\text{A}_2]$, вторая с константой равновесия $K_{\text{ас}}$ — к образованию ассоциата с анионом $[\text{HA}_2^-]$. Подобные образования (димеры и ассоциаты) легко наблюдать по ИК-спектрам и данным электропроводности для индивидуальных соединений и ионитов со слабокислотными группами, такими, как карбоксильные или фосфоновокислотные группы.



В этом случае недиссоциированная молекула кислоты НА легко взаимодействует с карбонильной (—C=O:) или фосфорильной (—P=O:) электронодонорными группами, имеющими избыточную электронную плотность, давая димеры. Наличие электронодонорных заместителей в полимерной цепи и алкила (R) способствует увеличению электронной плотности на кислородном атоме и — как следствие — высокой активности при образовании димеров.

При образовании ассоциатов донорно-акцепторная связь возникает в результате взаимодействия той же недиссоциированной молекулы кислоты НА с карбоксильным или фосфонатным анионом, имеющим отрицательный заряд (O^-) и еще большую электронную плотность по сравнению с группировками (=O:). При этом анионные электронодонорные центры должны быть более эффективными в реакциях ассоциации.

Все три формы — обычная недиссоциированная $[\text{HA}]$, димеризованная $[\text{H}_2\text{A}_2]$ и ассоциированная $[\text{HA}_2^-]$ — могут диссоциировать по соответствующим схемам с константами диссоциации K_{D1} , K_{D2} , K_{D3} :



Формально степени диссоциации для всех трех типов кислот можно рассчитать основные аддитивные доли диссоциированных (α_i) и недиссоциированных ($1 - \alpha_i$) групп, а также их соотношение:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \frac{[\text{A}^-] + [\text{HA}_2^-]}{[\text{HA}] + 2[\text{H}_2\text{A}_2] + [\text{HA}_2^-]}. \quad (3.50)$$

Легко убедиться, что константы K_{D2} , K_{D3} в предложенной модели не являются независимыми и могут быть выражены через константы K_{D1} , $K_{\text{дим}}$, $K_{\text{ас}}$, постоянным является и их соотношение K_{D2}/K_{D3} :

$$K_{D2} = K_{\text{ас}} K_{D1}/K_{\text{дим}}, \quad K_{D3} = K_{D1}/K_{\text{ас}}, \quad K_{D2}/K_{D3} = K_{\text{ас}}^2/K_{\text{дим}}. \quad (3.51)$$

При этом идентичными оказываются и общие уравнения, позволяющие рассчитать величину $[\text{HA}]$ как положительный корень квадратного уравнения, где $S_{\text{общ}}$ — суммарная емкость:

$$[\text{HA}]^2 \left(2K_{\text{дим}} + \frac{2K_{D1}K_{\text{ас}}}{[\text{H}^+]} \right) + [\text{HA}] \left(1 + \frac{K_{D1}}{[\text{H}^+]} \right) - S_{\text{общ}} = 0. \quad (3.52)$$

Остальные концентрации всех диссоциированных и недиссоциированных форм легко определяют через величину $[\text{HA}]$ и три основные детерминирующие константы K_{D1} , $K_{\text{дим}}$, $K_{\text{ас}}$:

$$[\text{H}_2\text{A}_2] = K_{\text{дим}}[\text{HA}]^2, \quad [\text{HA}_2^-] = K_{\text{ас}}[\text{HA}][\text{A}^-], \quad [\text{A}^-] = K_{D1}[\text{HA}]/[\text{H}^+]. \quad (3.53)$$

Для карбоксильных катионитов $K_{\text{дим}}$ на несколько порядков ниже, чем $K_{\text{ас}}$. Действительно, ассоциация с анионом $[\text{HA}] + [\text{A}^-]$ [уравнение (3.46)], имеющим больший отрицательный заряд по сравнению с карбоксильным кислородом, более эффективна, чем димеризация $[\text{HA}] + [\text{HA}]$ уравнения (3.45). Расчет констант диссоциации K_D , а также pK_a и n дает результаты, аналогичные расчету по уравнению Грегора.

Подобный подход позволяет рассчитать поисковыми методами экспериментальные потенциометрические кривые с определением трех, и, как

Таблица 3.10. Параметры расчета потенциометрических кривых фосфонатных катионитов общей формулы $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$

	Заместитель —X								
	ArNO_2	$-\text{OCH}_3$	$-\text{OC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$-\text{C}_3\text{H}_7$	$-\text{C}_4\text{H}_9$	$-\text{OH}$
$\sigma_{\text{ф}}$	0,13	-0,13	-0,21	-0,55	-0,96	-1,1	-1,18	-1,22	-0,393
<i>Расчет по уравнению Грегора</i>									
$\text{p}K_a$	2,062	2,971	3,004	4,050	4,910	5,050	5,399	5,540	3,140
n	2,424	2,952	3,528	4,420	4,810	4,460	3,932	3,980	4,706
<i>Расчет по ассоциативной модели</i>									
$\text{p}K_{\text{D1}}$	2,094	2,993	3,320	4,078	4,916	5,052	5,399	5,539	3,280
$\text{p}K_{\text{ас}}$	-1,119	-1,491	-1,857	-2,294	-2,512	-2,342	-2,074	-2,098	-2,310
$\text{p}K_{\text{дим}}$	9,93	10,84	10,07	11,70	12,64	11,39	11,00	11,13	8,75
$r_{\text{сог}}$	0,998	0,996	0,999	0,986	0,981	0,985	0,991	0,990	0,985
$\text{p}K_{\text{дим}}$	11,1	12,3	11,9	14,0	15,2	13,7	13,1	13,2	11,1

будет показано далее при $K_{\text{дим}} \ll K_{\text{ас}}$, двух детерминирующих констант. Расчет экспериментальных потенциометрических кривых проводили путем минимизации квадратичной ($\sigma_{\text{кв}}$), относительной ($\sigma_{\text{отн}}$) и абсолютной ($\sigma_{\text{абс}}$) дисперсий неадекватности разности величин $Y_{\text{расч}}$ и $Y_{\text{эксп}}$:

$$\sigma_{\text{кв}} = \frac{\sum (Y_{\text{расч}} - Y_{\text{эксп}})^2}{N}, \quad \sigma_{\text{отн}} = \frac{\sum |1 - Y_{\text{расч}}/Y_{\text{эксп}}|}{N},$$

$$\sigma_{\text{абс}} = \frac{\sum (Y_{\text{расч}} - Y_{\text{эксп}})}{N}, \quad (3.54)$$

где N — число экспериментальных точек.

В основном наилучшие результаты дает использование обычной величины $\sigma_{\text{кв}}$, однако при интервале 4–5 порядков приходится применять и $\sigma_{\text{отн}}$, что позволяет использовать шкалу экспериментальных погрешностей $Y_{\text{эксп}}$.

В табл. 3.10 приведены результаты расчета блока экспериментальных данных кислотно-основного равновесия на фосфоновокислотных катионитах с различными заместителями в ионогенной группе общей формулы $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$. Расчет потенциометрических кривых проводили по специально составленной программе в соответствии с уравнением Грегора или с ассоциативной моделью. Как видно, последняя модель, учитывающая ассоциацию аниона и димеризацию, адекватно описывает кислотно-основное равновесие и показывает высокие зна-

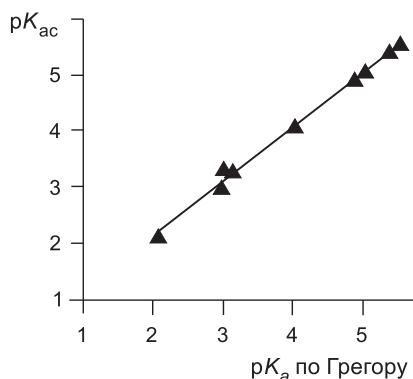


Рис. 3.20. Корреляция значений pK_{ac} и pK_a по Грегору в ряду фосфоновых катионитов общей формулы $Pol-P(O)(X)OH$

чения коэффициентов корреляции (r_{cor}), а также их малые отклонения. При этом, рассчитывали основные константы и их показатели для реакций диссоциации (параметры K_{D1} , pK_{D1}), ассоциации (K_{ac} , pK_{ac}) и димеризации ($K_{дим}$, $pK_{дим}$).

При сопоставлении параметров Грегора (pK_a) и ассоциативной модели (pK_{D1}) видно, что эти величины практически соответствуют друг другу как описывающие равновесие одной реакции диссоциации и дают четкую линейную зависимость, представленную на рис. 3.20, с определенным существенным смещением (0,224):

$$[HA] \xrightleftharpoons{K} [H^+] + [A^-], \quad pK_{D1} = 0,224 + 0,959 pK_a \quad (r_{cor} > 0,999).$$

Как видно из данных рис. 3.21, показатели констант ассоциации (pK_{ac}) и димеризации ($pK_{дим}$) не дают, даже в монологарифмических координатах, линейных зависимостей от величин электронных эффектов заместителей σ_ϕ по Кабачнику с надежными величинами r_{cor} :

$$pK_{ac} = -1,610 - 0,643 \sigma_\phi \quad (r_{cor} = 0,72),$$

$$pK_{дим} = 10,05 - 1,247 \sigma_\phi \quad (r_{cor} = 0,56).$$

Причем, $pK_{дим}$ мало изменяется в исследуемом ряду и его можно полагать постоянным $10,83 \pm 1,13$ с точностью 10,4 отн. %. Величина pK_{ac} с увеличением электронодонорности заместителя, уменьшением кислотной силы и ростом заряда на фосфорильном кислороде имеет некоторую тенденцию к повышению.

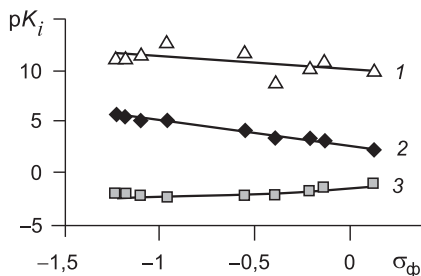


Рис. 3.21. Зависимость показателей констант ассоциативной модели от величины σ_ϕ

1 – $pK_{\text{дим}}$ ($r_{\text{кор}} = 0,56$), 2 – pK_{D1} ($r_{\text{кор}} = 0,991$), 3 – pK_{ac} ($r_{\text{кор}} = 0,72$)

В то же время показатели диссоциации (pK_{D1}), как и показатели pK_a по Грегору, четко коррелируют с величиной σ_ϕ заместителя при атоме фосфора:

$$pK_{D1} = 2,587 - 2,385 \sigma_\phi \quad (r_{\text{кор}} = 0,991). \quad (3.55)$$

Для всего ряда фосфоновокислотных катионитов наблюдается четкая линейная корреляция между показателем pK_{ac} и величиной n , представленная на рис. 3.22:

$$pK_{\text{ac}} = 0,1416 - 0,5499 n \quad (r_{\text{кор}} > 0,990). \quad (3.56)$$

Наибольшее отклонение от этой зависимости (3.56), дает бифункциональный ионит СФ-5 с группами $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$, причем после его

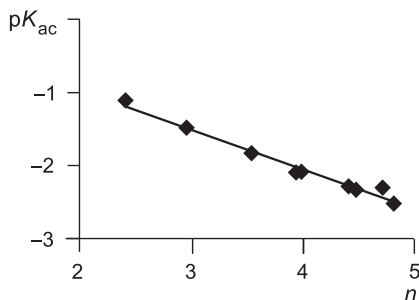


Рис. 3.22. Корреляционная зависимость $pK_{\text{ac}} = f(n)$ в общем ряду фосфоновокислотных катионитов

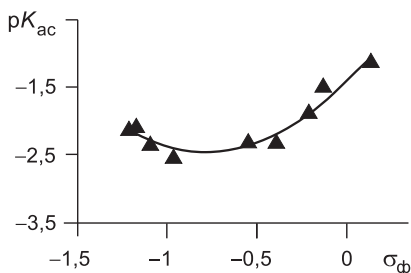


Рис. 3.23. Корреляционная зависимость $pK_{\text{ас}} = f(\sigma_{\text{ф}})$ в общем ряду катионитов с фосфонатными группами $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$

исключения из расчета происходит увеличение связи этих двух параметров:

$$pK_{\text{ас}} = 0,2255 - 0,5766n \quad (r_{\text{кор}} > 0,997). \quad (3.57)$$

Для остальных констант подобные простые зависимости от n не соблюдаются. Как видно, величины $pK_{\text{ас}}$ и n , характеризующие энергию кооперативных взаимодействий, показывают хорошую корреляцию. Чем больше величина n и, соответственно, меньше показатель $pK_{\text{ас}}$, тем больше константа ассоциации и величина кооперативного взаимодействия. Характер изменения этих величин в исследуемом ряду катионитов и их четкая линейная зависимость свидетельствуют о возможности их взаимной замены при описании кислотно-основного равновесия.

Следует отметить, что соотношение констант $K_{\text{дим}}/K_{\text{ас}}$ чрезвычайно мало, порядка 10^{-12} – 10^{-13} , и процесс димеризации по сравнению с ассоциацией аниона мало влияет на кислотно-основное равновесие для фосфоновокислотных катионитов. В ряде случаев ими можно просто пренебречь, не рискуя заметно увеличить погрешность описания ассоциативной модели.

Как и в случае ранее рассмотренной (см. рис. 2.20) зависимости $n = f(\sigma_{\text{ф}})$, зависимость $pK_{\text{ас}} = f(\sigma_{\text{ф}})$ представляет собой кривую второго порядка с минимумом (рис. 3.23). Электронодонорность заместителей ($\sigma_{\text{ф}}$) при движении по кривой слева направо снижается, и последняя правая точка характерна для электроноакцепторного эффекта. Увеличение электронодонорности заместителя сопровождается уменьшением показателя $pK_{\text{ас}}$ и увеличением $K_{\text{ас}}$. Наибольший эффект достигается для метильного заместителя в группе $-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)\text{OH}$, дальнейшее уве-

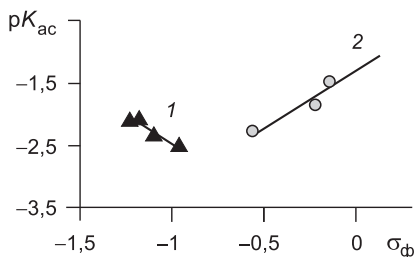


Рис. 3.24. Корреляционная зависимость $pK_{ac} = f(\sigma_{\phi})$ в ряду катионитов 1 – с группами $-\text{P}(\text{O})(\text{R})\text{OH}$, 2 – с группами $-\text{P}(\text{O})(\text{OR})\text{OH}$

личение алкила приводит к появлению стерических затруднений вблизи реакционного центра и снижению констант ассоциации.

При разбиении этой кривой на две ветви (рис. 3.24) наблюдается четкая корреляция по обеим индивидуальным ветвям. Прямая 1 характерна для ряда алкилзамещенных фосфоновых кислот с группами $[\text{—P}(\text{O})(\text{R})\text{OH}]$, а кривая 2 – для алкоксизамещенных фосфоновых кислот $[\text{—P}(\text{O})(\text{OR})\text{OH}]$ с дополнительными эфирными и гидроксильными атомами кислорода, также способными к образованию водородных связей:

$$pK_{ac} = -4,215 - 1,757\sigma_{\phi} \quad (r_{\text{кор}} = 0,965),$$

$$pK_{ac} = -1,356 + 1,760\sigma_{\phi} \quad (r_{\text{кор}} = 0,982).$$

В табл. 3.11 приведены зависимости параметров кислотно-основного равновесия фосфоновокислотного катионита СФ-5 от ионной силы внешнего раствора. Все константы (диссоциации, димеризации и ассоциации) дают четкие линейные корреляции для уравнений вида:

$$pK_{a,i} = A_j + B_j \lg [\text{NaCl}]_i.$$

Из этой таблицы видно, что с увеличением концентрации солевого фона величины n по Грегору и константы K_{D1} и K_{ac} растут; в то же время величины $K_{\text{дим}}$ снижаются. Далее из величин K_{D1} и K_{ac} были рассчитаны производные константы диссоциации pK_{D2} , pK_{D3} . Величины констант диссоциации для различных диссоциирующих форм свидетельствуют о том, что наиболее способны к диссоциации димерные формы $[\text{H}_2\text{A}_2]$ с диполь-дипольными взаимодействиями (показатель pK_{D3}), затем $[\text{HA}]$ (показатель pK_{D1}) и наименее эффективно диссоциируют ассоциаты $[\text{HA}_2^-]$ с ион-дипольными взаимодействиями (показа-

Таблица 3.11. Параметры кислотно-основного равновесия на катионите СФ-5 при различной ионной силе раствора для уравнений $pK_{a,i} = f(\lg[NaCl]_i)$.

Параметр	Ионная сила NaCl			Параметры аппроксимирующего уравнения		
	0,2 н.	1 н.	3 н.	r_{cor}	$A_j (a_j)$	$B_j (b_j)$
$pK_{a,i}$	4,196	3,695	3,537	0,9832	3,767	-0,572
pK_{D1}	4,196	3,695	3,537	0,9832	3,767	-0,572
n	1,944	2,169	2,315	0,9999	2,166	0,316
pK_{ac}	-0,811	-0,996	-1,105	0,9992	-0,989	-0,251
$pK_{\text{дим}}$	6,260	7,023	7,958	0,9861	7,185	1,418
pK_{D2}	5,007	4,691	4,642	0,9577	4,756	-0,320
pK_{D3}	-2,875	-4,324	-5,526	0,9985	-4,407	-2,241

тель pK_{D2}). Несмотря на свое малое содержание, ассоциатные формы они могут оказывать существенное влияние на начальную стадию диссоциации при малых величинах α_i .

Расчет величин pK_{D1} по предложенной модели и pK_a по модели Грегора показал с высоким коэффициентом корреляции ($r_{\text{cor}} \geq 0,999$) полную идентичность этих моделей, что свидетельствует об их общем физическом смысле. Таким образом, с увеличением концентрации солевого фона кажущиеся константы диссоциации возрастают, причем одновременно возрастают величины n и усиливаются кооперативные взаимодействия в набухшем геле полимера.

По знаку параметра B_j в уравнении линейной корреляции можно проследить направления изменений констант. При $B_j < 0$ показатель снижается и константа соответственно увеличивается, что характерно для констант K_{D1} , K_{D2} , K_{D3} , K_{ac} . Противоположные изменения показывает лишь константа $K_{\text{дим}}$.

Увеличение концентрации внешнего раствора, используемого при снятии потенциометрических кривых, вызывает снижение и без того малых значений $K_{\text{дим}}$ и одновременно повышение n , K_{D1} и K_{ac} . Это можно объяснить снижением содержания свободной воды в полимерном геле, увеличением объемной концентрации ионогенных групп и усилением эффекта кооперативного взаимодействия.

Комплексообразование в водной фазе существенно изменяет равновесие сорбционных процессов. Основная область применения ионообменных процессов при решении природоохраных задач – извлечение высокотоксичных веществ, существующих в растворе в определенной ионной форме. Эти вещества, как правило, являются сильными комп-

лексообразователями или лигандами, что и обуславливает их высокую биологическую активность. Комплексообразование в растворе или ионите в значительной степени определяет осуществимость процесса и его эффективность [15, 28].

Процессы комплексообразования в растворе могут приводить к маскированию извлекаемого иона, переводу катионных форм в анионные и наоборот. Эти процессы становятся наиболее значимыми в области следовых и малых концентраций, когда роль лиганда могут выполнять микропримеси, присутствующие в растворе или сточной воде. К анионным лигандам можно отнести галогенид, цианид-, роданид- и карбонат-ионы, а также анионы аминокислот.

Для учета неидеальности жидкой фазы большое распространение получил метод описания различных гомогенных реакций комплексообразования. Метод позволяет оценить концентрации различных форм сорбируемого компонента, которые могут существенно различаться по сорбционным параметрам.

Равновесие комплексообразования базируется на описании равновесий последовательных ступеней. В качестве параметров описания используют константы диссоциации $K_{\text{дис}}$ (константы нестойкости $K_{\text{нест}}$), а также простые концентрационные константы устойчивости $K_{\text{уст}}$ или их логарифмы $\lg K_{\text{уст}}$. Для pH-зависимых комплексов в систему уравнений дополнительно вводят константы кислотной диссоциации $K_{\text{МНЛ}}^{\text{H}}$:

$$K_{\text{уст}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}, \quad K_{\text{МНЛ}}^{\text{H}} = \frac{[\text{H}][\text{ML}]}{[\text{MHL}]}, \quad (3.58)$$

где $[\text{ML}]$ — концентрация закомплексованного металла, $[\text{M}]$ — концентрация свободного металла, а $[\text{L}]$ — концентрация свободного лиганда.

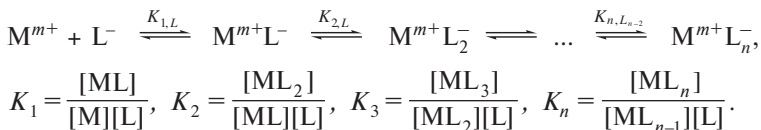
Для более точного описания можно применять и соответствующие термодинамические константы $K_{\text{уст}}^{\text{терм}}$ с учетом коэффициентов активности компонентов f_i :

$$K_{\text{уст}}^{\text{терм}} = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]} \frac{f_{\text{ML}}}{f_{\text{M}}f_{\text{L}}}.$$

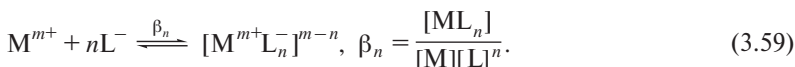
Однако даже при использовании простых концентрационных констант удастся получить весьма близкие к реальным концентрации различных комплексов и соответствующие концентрационно распределительные диаграммы.

Для pH-независимых комплексов существуют две системы констант комплексообразования. Первая система предполагает использование констант устойчивости для ступенчатого комплексообразования, когда

рассматривают несколько последовательных ступеней образования комплексов со своими константами устойчивости K_i :



Вторая, наиболее общая система, предполагает применение констант устойчивости индивидуальных комплексов β_n и широко используется для описания ряда индивидуальных комплексов металл–лиганд:



Суммарная константа устойчивости полилигандного комплекса β_n определяется как произведение констант последовательных ступеней K_i :

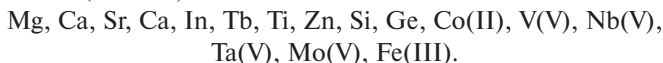
$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} = \prod_1^n K_j = K_1 K_2 K_3 \dots K_n. \quad (3.60)$$

Второй вариант позволяет выборочно описывать только наиболее значимые комплексы, не рассматривая относительно неустойчивые комплексы, концентрация которых в растворе пренебрежимо мала. Подобные подходы позволяют построить концентрационно-распределительные диаграммы, дающие концентрации всех возможных комплексов или их доли в общем содержании комплексобразующего металла, т. е. описать неидеальность жидкой фазы.

При извлечении целевого иона из водной фазы, содержащей эффективный комплексобразователь, наблюдается конкуренция за целевой ион между полимерной и водной фазами. При этом полимерная фаза и ее функциональные группы могут быть весьма активны в образовании различных донорно-акцепторных комплексов. Наиболее многочисленны электронодонорные функциональные группы с неподеленной электронной парой на различных электронодонорных атомах. Чаще всего в качестве донорных вводят группировки оксидов, аминов и сульфидов ($=O$ ·, $\equiv N$ ·, $=S$ ·). Комплексообразователями в водной фазе, дающими внешнесферные комплексы с ионами металлов, наиболее часто служат галогениды, аммиак, замещенные амины, амиды, аминокислоты и гидроксикарбоновые кислоты.

По типу избирательности металлы можно условно разбить на три группы по Сиджвику в зависимости от того, какого типа электронодонорный лиганд предпочитает данный металл [16, 17, 29]. Большинство

ионов металлов образует более прочные связи с кислородом по сравнению с азотом (O: > N:):



Большее сродство к азоту (N: > O:) и обратный порядок избирательности характерен для ионов металлов следующего ряда:

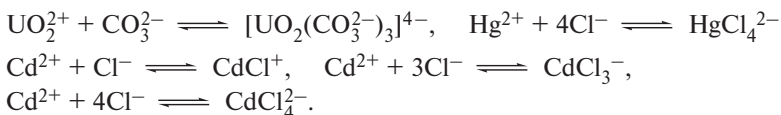


Для Be, Cr(III), Fe(II) связи с обеими донорными группами (N: и O:) приблизительно равноценны. Некоторые металлы, отличающиеся высокой токсичностью — Cu(II), Hg(II), Au(III), Ag(I) — предпочитают сульфидные лиганды по сравнению с оксидными и аминными [S: > (N: и O:)].

Процессы комплексообразования в фазе раствора отражаются как на равновесных, так и на кинетических характеристиках ионообменных систем. Однако их исследование более просто может быть проведено на основе предварительных расчетов равновесия. При этом можно определить формы существования ионов в растворе и сорбате, выбрать сорбент и его форму, определить необходимость введения дополнительных комплексообразователей. Методы расчета ионных равновесий в растворе и проблемы построения концентрационно-распределительных диаграмм подробно рассмотрены в монографии Д.Н. Батлера [15].

Проблема множественности форм существования сорбированного иона, особенно в малых и следовых количествах, является основной при создании сорбционных процессов для обезвреживания сточных вод с содержанием особо токсичных веществ в малых и следовых концентрациях, сопоставимых с (0,1 – 1)ПДК. Осложнение при организации сорбционных процессов наблюдается из-за ряда побочных реакций, которые приводят к образованию плохо сорбирующихся форм целевого компонента в основном за счет снижения заряда иона или даже полной перезарядки с изменением его знака.

Маскирование целевого иона происходит при наличии в растворе комплексообразователей. Среди комплексообразователей следует упомянуть CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , широко распространенные в природных водах. Например, в присутствии подобных комплексообразователей катионные формы сорбата могут переходить в более устойчивые или селективно сорбирующиеся на монополярных ионитах катионные или анионные формы, а также формы с изменением заряда:



Иногда в растворах образуются сложные системы, содержащие разнозарядные полилигандные комплексы с анионом раствора. Эта проблема часто встречается при очистке природных и сточных вод, а также технологических растворов, содержащих комплексообразующие ионы. В этом случае на основе ряда констант строят распределительные диаграммы содержания этих комплексов в зависимости от концентрации комплексообразующего иона или его показателя (рН, рCl, рCN и т. п.). Наиболее простые решения получаются для рН-независимых систем, для которых концентрации доминирующих комплексов не зависят от величины рН раствора.

В качестве примера разберем систему «кадмий—хлорид», подробно рассмотренную в монографии [15]. Величины констант устойчивости комплексов (β_n) определяются системами уравнений:

$$[\text{CdCl}_n^{2-n}] = K_n[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]_n, \quad [\text{CdCl}_n^{(2-n)}] = \beta_n[\text{CdCl}_{n-1}^{(1-n)}][\text{Cl}^-].$$

Для построения диаграммы лучше всего использовать константы образования основных комплексов K_n . Если известны константы последовательного образования комплексов β_j , то они могут быть пересчитаны в K_n . Обычно эту систему уравнений приводят к более простому виду с последовательным комплексообразованием и усложнением аниона, применяя в качестве базовой концентрации концентрацию наиболее вероятной формы, в нашем случае $[\text{Cd}^{2+}]$:

$$\begin{aligned} [\text{CdCl}^+] &= 21[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-], \\ [\text{CdCl}_2] &= 7,9[\text{CdCl}^+][\text{Cl}^-] = 165,9[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^2, \\ [\text{CdCl}_3^-] &= 1,23[\text{CdCl}_2][\text{Cl}^-] = 204,1[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^3, \\ [\text{CdCl}_4^{2-}] &= 0,35[\text{CdCl}_3^-][\text{Cl}^-] = 71,42[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]^4. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Для связи возникающих хлорсодержащих комплексов составляют уравнения материального баланса по металлу и по Cl^- -иону:

$$\begin{aligned} [\text{Cd}]_{\text{общ}} &= [\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCl}^+] + [\text{CdCl}_2] + [\text{CdCl}_3^-] + [\text{CdCl}_4^{2-}], \\ [\text{Cd}]_{\text{общ}} &= [\text{Cd}^{2+}] + \sum K_n[\text{Cd}^{2+}][\text{Cl}^-]_n = [\text{Cd}^{2+}](1 + \sum K_n[\text{Cl}^-]_n), \\ [\text{Cl}]_{\text{общ}} &= [\text{Cl}^-] + [\text{CdCl}^+] + 2[\text{CdCl}_2] + 3[\text{CdCl}_3^-] + 4[\text{CdCl}_4^{2-}]. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Далее составляют уравнение ионного условия или электронейтральности, когда суммарная концентрация анионов равна сумме концентраций катионов. В случае рН-зависимых комплексов к ним добавляет-

ся уравнение ионного условия по принципу электронейтральности суммарного заряда анионов и катионов:

$$[\text{Cl}^-] + [\text{CdCl}^+] + [\text{H}^+] + [\text{CdCl}_3^-] + 2[\text{CdCl}_4^{2-}] = 0.$$

Решение систем этих уравнений позволяет определить соотношение концентраций соответствующих анионных, катионных и нейтральных форм. Для большинства систем рассматривают долю ионного комплекса α_i по отношению к общей концентрации (где i – количество молекул лиганда, т. е. в нашем случае Cl^-):

$$\alpha_1 = \frac{[\text{CdCl}^+]}{C_{\text{общ}}} = \beta_1 [\text{Cl}^-] \alpha_0, \quad \alpha_2 = \frac{[\text{CdCl}_2]}{C_{\text{общ}}} = \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 \alpha_0, \\ \alpha_3 = \frac{[\text{CdCl}_3^-]}{C_{\text{общ}}} = \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 \alpha_0, \quad \alpha_4 = \frac{[\text{CdCl}_4^{2-}]}{C_{\text{общ}}} = \beta_4 [\text{Cl}^-]^4 \alpha_0, \quad (3.63)$$

где α_0 – доля концентрации дихлорида кадмия $[\text{CdCl}_2]$ в общей концентрации ($C_{\text{общ}}$).

Для определения степени диссоциации α_i используют общее уравнение баланса:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 1, \\ \alpha_0 = 1 / (1 + \beta_1 [\text{Cl}^-] + \beta_2 [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 [\text{Cl}^-]^3 + \beta_4 [\text{Cl}^-]^4),$$

которое в нашем случае просто решается относительно α_0 , и затем вычисляют α_i для последующих ступеней.

Применяя соответствующий показатель для концентрации комплексообразователя, например $p\text{Cl} = -\lg[\text{Cl}]$ или $p\text{H}$ для других систем, можно в полулогарифмической шкале построить функцию образования и концентрационно-распределительные диаграммы для различных хлоридных форм кадмия. Расчеты равновесий легко проводят в формате Excel с построением различных таблиц и диаграмм.

В ряде случаев для оценки количества Cl^- -ионов в комплексе и заряда комплекса определяют величину функции образования, равную среднему соотношению концентраций лиганда ($C_{\text{компл}}$) и металла $[\text{Cd}]$, вошедших в комплекс:

$$\bar{n}_{\text{обp}} = \frac{[C_{\text{компл}}]}{[\text{Cd}]} = \frac{\sum n [\text{CdCl}_{4-n}^{2-n}]}{C_{\text{Cd}}^{\text{общ}} - C_s}. \quad (3.64)$$

Если α_i уже известны, то величина n легко определяется:

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^n (i \alpha_i) = \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 + 4\alpha_4. \quad (3.65)$$

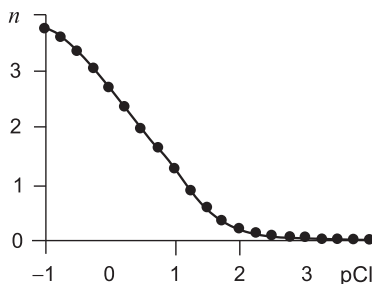


Рис. 3.25. Аддитивная кривая образования для системы комплексов $[\text{CdCl}_n^{(n-2)-}]$

n — количество лигандов в комплексе кадмия, $p\text{Cl}$ — показатель концентрации Cl^- -ионов ($-\lg[\text{Cl}^-]$)

В координатах $n = f(p\text{Cl})$ можно построить кривые образования для n -лигандных комплексов (рис. 3.25), которые характеризуют среднее количество лигандов в комплексах в зависимости от концентрации лиганда или от показателя концентрации $p\text{Cl}^*$. Подобная зависимость позволяет выбрать тип доминирующего комплекса или подобрать концентрацию лиганда для образования наиболее сорбирующегося комплекса.

Концентрации компонентов могут быть выражены в мольной и эквивалентной шкалах. Мольная шкала имеет ряд преимуществ при трактовке задач с неизвестным зарядом сорбированного иона. Например, сорбция Cd^{2+} возможна в форме катионных комплексов CdCl^+ , CdCl_2 и легко описывается мольной концентрацией $[\text{Cd}]_{\text{общ}}$. В то же время эквивалентная шкала требует знания не только величины емкости, но и указания заряда сорбированного иона.

Более точные количественные данные можно получить по концентрационно-распределительным диаграммам (рис. 3.26), на которых четко видна область преобладания и доля каждого комплекса в общей концентрации комплексуемого металла. Долю каждого комплекса можно получить в вертикальном сечении для определенного показателя $p\text{Cl}$ по величине отрезка $\Delta\alpha$ между двумя кривыми, ограничивающими область преобладания соответствующего комплекса. Так, для 0,1 н. концентрации Cl^- -иона доля иона $[\text{Cd}^{2+}]$ от общей концентрации кадмия

* Показатель концентрации $p\text{Cl}$ аналогичен показателю $p\text{H}$, и равен $\lg[\text{Cl}^-]$ со знаком «—».

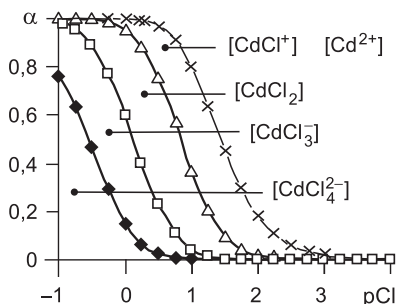


Рис. 3.26. Распределительные диаграммы для системы $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^-$

α — степень образования для соответствующей формы кадмия, $p\text{Cl}$ — показатель концентрации Cl^- -ионов

$\alpha_0 = 0,201$; для $[\text{CdCl}^+]$ $\alpha_1 = 0,4219$; для $[\text{CdCl}_2]$ $\alpha_2 = 0,3339$; для $[\text{CdCl}_3^-]$ $\alpha_3 = 0,0406$; для $[\text{CdCl}_4^{2-}]$ $\alpha_4 = 0,0014$ от общей концентрации кадмия в растворе.

По распределительной диаграмме легко найти области концентраций Cl^- -иона в растворе, где преобладают анионные ($[\text{CdCl}_3^-] + [\text{CdCl}_4^{2-}]$) или катионные ($[\text{Cd}^{2+}] + [\text{CdCl}^+]$) формы кадмия (рис. 3.27), а также можно направленно выбрать для сорбции монополярный ионит (катионит или анионит). Подобный подход позволяет перед сорбцией скорректировать концентрацию лиганда (Cl^-) для преобладания наиболее сорбирующегося комплекса или добавить небольшое количе-

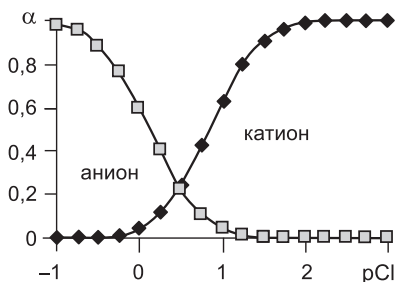


Рис. 3.27. Области преобладания анионных и катионных форм кадмия для системы $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^-$

α — долевая мольная концентрация для соответствующей формы кадмия

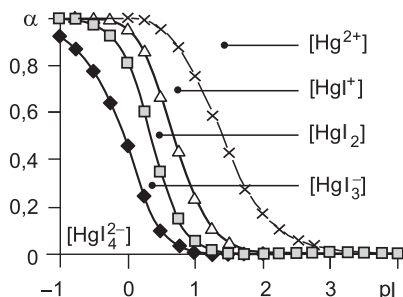
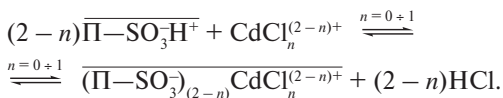
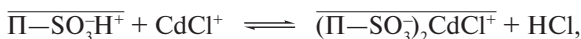
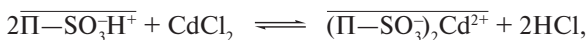


Рис. 3.28. Распределительные диаграммы для системы $\text{Hg}^{2+} + \text{I}^-$ при $[\text{Hg}]_{\text{общ}} = 0,2$ моль/л

α — долевая молярная концентрации для соответствующей формы ртути, pI — показатель концентрации I^- -ионов ($-\lg[\text{I}^-]$)

ство других галогенидов (Br , I), дающих более прочные комплексы с извлекаемым металлом.

Величины функции образования $n = f(pH, pCl)$ позволяют четко определить возможности ионного обмена на монофункциональных ионитах. Обычно поглощение комплексов на анионитах и катионитах подчиняется эффекту электроселективности, и избирательность обуславливается вероятностью существования высшего анионного комплекса или катиона наибольшего заряда:



Аналогичные зависимости характерны и для других металлов, способных к образованию устойчивых анионных комплексов, например для ртути (рис. 3.28). Распределительные диаграммы для кадмия и ртути весьма похожи, причем заметная концентрация высших анионных комплексов MeHal_4^{2-} достигается лишь при относительно высоких, малореальных для практики, концентрациях лиганда. Так, при $pCl = 1$ (0,1 н. раствор) содержание $[\text{CdCl}_4^{2-}]$ составляет 0,14%, а при $pI = 1$ содержание $[\text{HgI}_4^{2-}]$ равно 0,56% от общей концентрации металлов, присутствующих в растворе.

Подобная многокомпонентная сорбция металлов, образующих анионные и катионные комплексы, обуславливает формы кривых «коэффициент распределения — концентрация лиганда». На монополярных ионитах зависимостям коэффициентов распределения от концентрации аниона-комплексобразователя \bar{A} в фазе раствора соответствуют кривые двух типов (рис. 3.29).

Кривые 1, 1,1 и 1,2 характерны для сорбции на катионите при преобладании в растворе нейтральных солей, например CdCl_2 или HgCl_2 . При повышении концентрации Cl^- -аниона в растворе величины P уменьшаются (кривая 1,1) за счет образования в растворе несорбирующихся на катионите анионных комплексов, а также за счет десорбции этих комплексов кислотой. Для более слабых комплексов (Cd , Zn) при увеличении кислотности характерна экстремальная зависимость с первоначальным увеличением P , с максимумом в районе 2 н. HCl и последующим снижением (кривая 1,2). Подобные равновесия в нейтральных и слабощелочных средах требуют дополнить систему уравнений за счет образующихся гидроксисоединений металлов ($[\text{Cd}(\text{OH})]^+$ и $[\text{Hg}(\text{OH})]^+$) со своими рН-зависимыми константами [15, 17].

Для распределения на анионитах (кривая 2) характерна левая, восходящая, ветвь, которая соответствует падению концентрации катионных и нейтральных комплексов и увеличению доли сорбирующихся анионных комплексов с переходом в растворе CdCl_2 в CdCl_3^- и CdCl_4^{2-} .

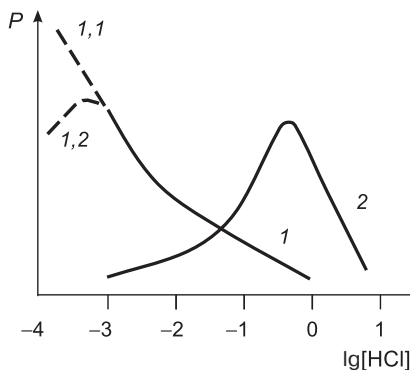


Рис. 3.29. Зависимости коэффициентов распределения (P) металла (на примере Cd), дающего катионные, нейтральные и анионные комплексы, от концентрации анионного лиганда Cl^-

1, 1,1 и 1,2 — на сорбенте с катионообменными группами, 2 — на сорбенте с анионообменными группами

и увеличением концентрации HCl . Правая, нисходящая, ветвь соответствует интенсификации конкурентной сорбции HCl и вытеснению анионных комплексов металла с анионита в водную фазу.

Заряд образующихся на ионите комплексов может быть определен по наклону правой, нисходящей ветви в билогарифмических координатах $[\lg P = f(\text{pH})]$ с использованием уравнения десорбции по ЗДМ.

Более сложные зависимости и распределительные диаграммы характерны для рН-зависимых полиядерных систем, типичным примером которых может являться система «хромат–бихромат». Концентрационно-распределительная диаграмма для этой системы двухмерная. Она зависит не только от общей концентрации хрома $[\text{Cr}]_{\text{общ}}$, но и от рН и строится в широкой области рН для пяти различных анионов Cr(VI) , два из которых являются двухядерными (бихроматы):

$$\begin{aligned} [\text{HCrO}_4^-] &= \beta_1[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}] = 3,16 \cdot 10^6 [\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}], \\ [\text{H}_2\text{CrO}_4] &= \beta_2[\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}] = 2,62 \cdot 10^6 [\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}], \\ [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] &= \beta_3[\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 3,3 \cdot 10^{14} [\text{H}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}]^2, \\ [\text{HCr}_2\text{O}_7^-] &= \beta_4[\text{H}^+]^3[\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 3,86 \cdot 10^{14} [\text{H}^+]^3[\text{CrO}_4^{2-}]^2. \end{aligned} \quad (3.66)$$

Решать систему необходимо, используя материальный баланс, принцип электронейтральности и протонное условие* [17, 30]:

$$\begin{aligned} [\text{Cr}]_{\text{общ}} &= [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \\ &+ 2[\text{HCr}_2\text{O}_7^-]. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Это уравнение может быть решено, например относительно $X = [\text{CrO}_4^{2-}]$, путем расчета концентраций соответствующих индивидуальных комплексов и подстановки величин β из уравнений (3.66). Для двухядерных анионов хрома получается квадратичное уравнение типа $AX^2 + BX - C = 0$:

$$\begin{aligned} X^2(2\beta_3[\text{H}^+]^2 + 2\beta_4[\text{H}^+]^3) + X(1 + \beta_1[\text{H}^+] + \\ + \beta_2[\text{H}^+]^2) - [\text{Cr}]_{\text{общ}} = 0. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Это квадратичное уравнение из-за малых величин $[\text{H}^+]$ и терма A при X^2 работает в ограниченной области концентраций $[\text{H}^+]$ и $[\text{Cr}]_{\text{общ}}$ и

* Протонное условие описывает баланс протонов в реакции комплексообразования.

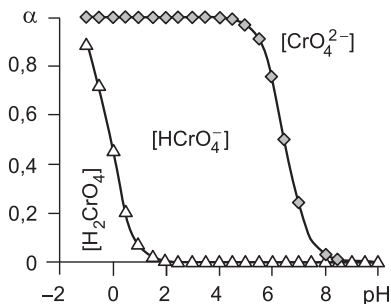


Рис. 3.30. Распределительные диаграммы

α — степень образования для соответствующей формы хроматов

трудно применимо к малым значениям $[\text{CrO}_4^{2-}]$ из-за вырождения квадратичного уравнения даже при повышенной точности вычислений. Более целесообразно решать уравнение материального баланса относительно аниона $X = [\text{HCrO}_4^-]$, существующего в более широком диапазоне pH, и общей концентрации анионов Cr(VI), определяемой аналитическими методами.

При малых значениях ($[\text{Cr}]_{\text{общ}} < 10^{-4}$ моль/л) обеими формами бихроматов в широком диапазоне pH можно пренебречь и строить диаграмму по трем моноядерным формам, вполне пригодную для практических целей:

$$[\text{Cr}]_{\text{общ}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4]. \quad (3.69)$$

На рис. 3.30 представлена распределительная диаграмма для различных хроматов при $[\text{Cr}]_{\text{общ}} = 0,1$ моль/л в зависимости от pH раствора. Как видно, в слабокислотной области (pH 2–5), практически доминирует форма HCrO_4^- , хотя при высокой селективности анионитов к CrO_4^{2-} -иону даже малые его концентрации могут приводить к заметной сорбции этого двухзарядного иона.

Комплексообразование в полимерной фазе. Для описания равновесия процессов комплексообразования на полимерах используют ряд методов описания и расчета, ранее рассмотренных в разделе, посвященном комплексообразованию в водной фазе*. Подробно методы расчетов преимущества и недостатки этих методов рассмотрены в монографиях [3, 17, 30].

* В литературных ссылках [31–44] рассмотрена физико-химическая специфика комплексообразования на ионитах.

Эти методы:

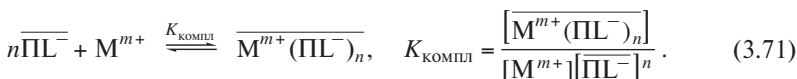
1. Метод Бьеррума–Грегора.
2. Потенциометрический метод.
3. Расчет по константам устойчивости.
4. Метод разрушения комплекса.
5. Сорбционный метод по ЗДМ.

Описание и расчет равновесия комплексообразования на полимерной фазе в основном проводится для системы «ионит — катион металла». Наиболее часто применяют на практике две основные модели комплексообразования.

Первая модель характерна для внешнесферных комплексов, когда комплекс образуют активные группы полимера $\overline{\text{P}}-\overline{\text{L}}$, которые не выделяют в раствор ионы, меняющие рН. При этом постулируется, что присутствие металла не изменяет показатели кислотно-основного равновесия исходного ионита, как видно по типу основного уравнения.



Аналогичное уравнение получается, когда комплекс образуют только диссоциированные группы лиганда:



Далее можно упростить уравнение (3.71), выразив $\overline{\text{PL}}$, через S_0 — максимальную концентрацию функциональных групп в полимере, способных к комплексообразованию, и количество закомплексованных групп, которое с учетом лигандности комплекса составит $n_{\text{обр}}C_R$:

$$K_{\text{компл}} = \frac{C_R}{C_s[\overline{\text{PL}}^-]^n} = \frac{C_R}{C_s[S_0 - nC_R]^n}, \quad (3.72)$$

$$\lg P = \lg K_{\text{компл}} + n_{\text{обр}} \lg [S_0 - nC_R], \quad (3.73)$$

где C_R — концентрация закомплексованного металла; C_s — концентрация свободного, не вошедшего в комплекс металла в жидкой фазе.

Трансцендентное уравнение (3.73) может быть решено простыми вычислительными методами с минимизацией дисперсии неадекватности для экспериментальной и рассчитанной по модели кривой или подбором усредненной величины функции образования $n_{\text{обр}}$ и S_0 . В принципе, величина $n_{\text{обр}}$ является целой и может быть подобрана на основе величины максимальной емкости или дополнительных данных по

строению сорбатного комплекса. Подобный подход использован для внешнесферных комплексов цветных металлов на свободных аминогруппах и при описании прочных комплексов уранила на фосфорсодержащих катионитах в сильнокислотных средах (1–5 н. кислоты) [31, 43].

Вторая модель комплексообразования предполагает влияние металла на кислотно-основное равновесие ионита и выделение в раствор ионов, изменяющих рН. В общем виде уравнение комплексообразования в твердой фазе записывают аналогично уравнениям равновесия в жидкой фазе для полилигандного комплекса:

$$n\overline{\text{ПЛН}} + \text{M}^{n+} \xrightleftharpoons{K_{\text{уст}}} \overline{\text{M}^{n+}[\text{ПЛ}^-]_n} + n\text{H}^+, \quad K_{\text{уст}} = \frac{C_{\text{R}}[\text{H}^+]^n}{C_{\text{S}}[\overline{\text{ПЛН}}]^n},$$

$$\lg P = \lg K_{\text{уст}} + n \lg([\overline{\text{ПЛН}}]/[\text{H}^+]) = -\lg K_{\text{уст}} + n \lg[\overline{\text{ПЛН}}] + n\text{pH}. \quad (3.74)$$

При соблюдении постоянства концентрационной константы и образовании одного (или доминирующего) полилигандного комплекса коэффициент распределения между фазами дает простую регрессионную зависимость от концентрации недиссоциированных групп $[\overline{\text{ПЛН}}]$ и величины рН в жидкой фазе.

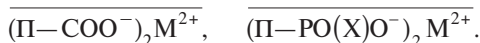
Для определения величины $[\overline{\text{ПЛН}}]$ через α_i используют уравнение Грегора или экспериментальные потенциометрические кривые, дающие зависимость $\alpha_i = f(\text{pH}_i)$:

$$\text{pH}_i = \text{p}K_a^* + n \lg \frac{\alpha_i}{1 - \alpha_i}, \quad \alpha_i = \frac{1}{1 + 10^{\frac{\text{p}K - \text{pH}_i}{n}}}, \quad [\overline{\text{ПЛН}}] = (1 - \alpha_i)S. \quad (3.75)$$

Общее уравнение (3.76) – это простое регрессивное уравнение, удобное для решения. Основной проблемой в этом случае является определение степени диссоциации (α_i) лигандообразующих групп:

$$\lg P = \lg K_{\text{уст}} + n \lg([\overline{\text{ПЛН}}]/[\text{H}^+]) = \lg S^n K_{\text{уст}} + n \lg(1 - \alpha_i) + n\text{pH}. \quad (3.76)$$

Особенно эффективен подобный подход, когда известна величина n или структура доминирующего комплекса, как, например, для карбоксильных или фосфоновых катионитов, дающих дисольватные хелатные комплексы:



В этом случае, дисольватные хелатные комплексы ($n = 2$) значительно более устойчивы, чем моносольватные, а трисольватные комплексы для этих лигандов неизвестны.

Однако в некоторых системах могут одновременно образовываться несколько комплексов с различными величинами $n_{\text{обр}}$ в интервале 1–4. При увеличении $n_{\text{обр}}$ в интервале 2–3 и образовании в полимерной фазе «двойников», «тройников» и «четвертников» существенно возрастают стерические препятствия. При этом повышаются затраты энергии на создание необходимой конфигурации полимерных цепей в комплексе, и он становится менее прочным. Обычно комплексы на полимерах показывают пониженные величины n по сравнению с растворимыми лигандами. Так, например, наиболее устойчивый комплекс меди с аммиаком в растворе четырехкоординационный $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, в то время как для полимерных аминов величина $n_{\text{обр}}$ снижается до $n_{\text{обр}} = 2$.

По методу Бьеррума–Грегора [10, 16, 31, 42] предполагается, что комплексообразование проходит по диссоциированным активным группам $\overline{\text{PL}}^-$, количество которых определяется по уравнению Грегора (3.75).

$$n\overline{\text{PL}}^- + \text{M}^{n+} \xrightleftharpoons{K_{\text{уст}}} \overline{\text{M}^{n+}(\text{PL}^-)_n}$$

$$K_{\text{уст}} = \frac{C_{\text{R}}}{C_{\text{S}} [\overline{\text{PL}}^-]^n}, \quad \lg P = \lg K_{\text{уст}} + n_{\text{обр}} \lg [\overline{\text{PL}}^-]. \quad (3.77)$$

Следует отметить, что уравнение (3.74) для описания величины $K_{\text{уст}}$ менее корректно по сравнению с уравнением ЗДМ. Во-первых, в нем отсутствует величина $[\text{H}^+]$, во-вторых, оно не позволяет получить экстраполяцией экспериментально трудно определяемую величину S_0 . Впрочем, как и все зависимости в билогарифмических координатах, зависимости, построенные по уравнению (3.77) более наглядно линеаризуют экспериментальные данные с большими отклонениями при малоизменяющихся величинах емкости S_0 .

При образовании нескольких полилигандных комплексов в твердой и жидкой фазе, приходится рассматривать индивидуальные уравнения для каждого комплекса:

$$\text{M} + \overline{\text{HL}} \xrightleftharpoons{\beta_1} \overline{\text{ML}} + \text{H}^+, \quad [\overline{\text{ML}}] = \beta_1 [\text{M}] \frac{[\overline{\text{HL}}]}{[\text{H}^+]},$$

$$\text{M} + 2\overline{\text{HL}} \xrightleftharpoons{\beta_2} \overline{\text{ML}_2} + 2\text{H}^+, \quad [\overline{\text{ML}_2}] = \beta_2 [\text{M}] \left(\frac{[\overline{\text{HL}}]}{[\text{H}^+]} \right)^2,$$

$$\text{M} + n\overline{\text{HL}} \xrightleftharpoons{\beta_n} \overline{\text{ML}_n} + n\text{H}^+, \quad [\overline{\text{ML}_n}] = \beta_n [\text{M}] \left(\frac{[\overline{\text{HL}}]}{[\text{H}^+]} \right)^n, \quad (3.78)$$

а также составлять материальные балансы по лиганду и металлу:

$$\overline{L_{\text{общ}}} = \overline{HL} + \overline{L_{\text{св}}} + \overline{ML} + 2\overline{ML_2} + 3\overline{ML_3} + \dots + n\overline{ML_n}.$$

При этом общая концентрация полимерного лиганда ($\overline{L_{\text{общ}}}$) суммируется из непротонированного ($\overline{L_{\text{св}}}$), протонированного (\overline{HL}) и связанного с металлом лиганда ($\overline{ML_n}$).

$$M_{\text{общ}} = M_{\text{св}} + \overline{ML} + \overline{ML_2} + \overline{ML_3} + \dots + \overline{ML_n}.$$

Обычно работают с усредненной функцией образования, равной отношению концентраций закомплексованного лиганда $L_{\text{закомпл}}$ и закомплексованного иона металла или общей его концентрации $M_{\text{общ}}$:

$$n = \frac{L_{\text{закомпл}}}{M_{\text{общ}}} = \frac{[\overline{L_{\text{общ}}}] - [\overline{L_{\text{св}}}] - [\overline{HL}]}{M_{\text{общ}}},$$

$$n = \frac{L_{\text{закомпл}}}{M_{\text{общ}} - M_{\text{св}}} = \frac{[\overline{L_{\text{общ}}}] - [\overline{L_{\text{св}}}] - [\overline{HL}]}{M_{\text{общ}} - M_{\text{св}}}. \quad (3.79)$$

Для прочных комплексов, когда концентрация свободного незакомплексованного металла пренебрежимо мала, можно использовать первое уравнение (3.79). Для непрочных комплексов следует учитывать не общую концентрацию металла $M_{\text{общ}}$, а разницу общей концентрации и свободного, не вошедшего в комплекс металла $M_{\text{св}}$, по уравнению (3.79).

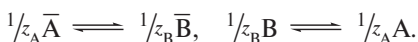
Каждый из рассмотренных подходов имеет свои ограничения при описании комплексообразования на полимерной фазе. Большинство из них касается описания функции концентрации свободного лиганда $[PL^-] = f(\text{pH})$ по данным кислотно-основного равновесия, т. е. с привлечением данных экспериментальных потенциометрических кривых или эмпирического уравнения Грегора.

Обычно концентрация комплексообразующих групп $-\text{C}(\text{O}:)\text{O}^-$, $\equiv\text{N}:$, $\text{P}(\text{O}:)(\text{X})\text{O}^-$ (где $\text{X} = \text{R}, \text{OH}$) зависит от величины pH , и величина S_0 также является pH -зависимой. Это предполагает использование дополнительных данных $PL^- = f(\text{pH})$, что усложняет двухионную систему M^+L^- до трехионной M^+ , Na^+ , L^- и обуславливает трудности ее практического применения. Так, потенциометрическая кривая или рассчитанное по ней уравнение Грегора описывает кислотно-основное равновесие при определенной ионной силе раствора. Если величина ионной силы в сорбционном эксперименте непостоянна или существенно отличается от постоянного солевого фона потенциометрической кривой (C_{NaCl}) необходимо использовать зависимости $\text{p}K_a$ и n от $\lg C_{\text{NaCl}}$.

3.4. Особенности описания равновесия ионного обмена

К описанию равновесия ионного обмена можно применять более строгие термодинамические подходы. Основная задача, как и в случае более простых подходов, — это описание изменений концентрации целевого вещества с использованием основных свойств твердой фазы: количества активных групп (или максимальной емкости ионита) и параметра сродства — константы обмена. Дополнительно к этим свойствам при строгом подходе могут быть учтены неидеальность жидкой фазы, изменение набухаемости при переходе ионита из формы в форму, в том числе и при различных валентностях обменивающихся ионов. Подобные подходы позволяют описать и более сложные случаи сорбционного равновесия, такие как конкурентная сорбция, разновалентный обмен в многокомпонентных смесях и т. д. [3, 32].

Рассмотрим равновесие обмена в твердой фазе исходного иона А с зарядом z_A на ион В с зарядом z_B . Символами с надстрочной чертой обозначают фазу ионита, без черты — фазу раствора:



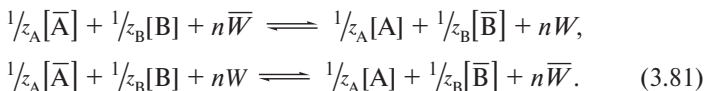
Такой процесс характеризуется изменением энергии Гиббса за счет межфазного переноса ионов в твердой ($\bar{A} \rightarrow \bar{B}$) и жидкой ($B \rightarrow A$) фазах в соответствии с приведенными уравнениями. Причем межфазный перенос воды при обмене разногидратированных ионов может вносить значительный или доминирующий вклад в энергетику процесса:

$$n\bar{W} \rightleftharpoons nW, \quad nW \rightleftharpoons n\bar{W}, \quad (3.80)$$

где \bar{W} — концентрация воды в твердой фазе, а W — концентрация в жидкой фазе.

Следует отметить, что величина набухания или межфазного переноса воды пропорциональна доле входящего иона или степени зарядки ионита F . Это может обуславливать отличие величины n в уравнении Грегора от единицы. В случае большей гидрофильности ионита в форме В по сравнению с ионитом в форме А наблюдается транспорт воды в твердую фазу. В обратном варианте, наиболее благоприятном для сорбции, вода вытесняется из твердой фазы в жидкую. В соответствии с правилом, согласно которому концентрация компонента не может быть

отрицательной, возможны два взаимоисключающих варианта записи в зависимости от направления переноса воды:



При записи основного уравнения может быть использован только один из вариантов уравнения, с учетом того, что изменения концентрации исходных компонентов не могут быть отрицательными. Далее записывают уравнения для химических потенциалов ионов в фазе раствора и ионита:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i, \quad \bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i^\circ + RT \ln \bar{a}_i,$$

где a_i — активность i -го иона, μ_i° — стандартный химический потенциал.

Изменение энергии Гиббса (ΔG) в реакции ионного обмена

$$\Delta G = \underbrace{\left\{ \frac{1}{z_A} \bar{\mu}_A + \frac{1}{z_B} \mu_B \right\}}_{\text{начальное состояние}} - \underbrace{\left\{ \frac{1}{z_A} \mu_A + \frac{1}{z_B} \bar{\mu}_B \right\}}_{\text{конечное состояние}} \pm \Delta G_{\text{наб}}, \quad (3.82)$$

где $\Delta G_{\text{наб}}$ — энергия межфазного переноса воды при набухании ионита.

Для фазы раствора за стандартное состояние принимают гипотетический одномолярный раствор со свойствами бесконечно разбавленного. Выбор стандартного состояния для фазы ионита является трудной задачей термодинамики ионного обмена. Обычно в качестве стандартного состояния выбирают гипотетический, полностью набухший, ионит, не содержащий поперечных сшивок [3, 7].

Полагая, что равновесие характеризуется равенством потенциалов в обеих фазах, находим при $\Delta G = 0$ энергию ион-ионного взаимодействия:

$$\Delta G_{\text{взаим}}^\circ = \frac{1}{z_A}(\bar{\mu}_A^\circ + \mu_A^\circ) + \frac{1}{z_B}(\bar{\mu}_B^\circ + \mu_B^\circ)$$

и, заменяя сумму членов стандартных химических потенциалов через энергию $\Delta G_{\text{взаим}}$, получаем:

$$RT \ln \frac{a_A^{1/z_A} \bar{a}_B^{1/z_B}}{\bar{a}_A^{1/z_A} a_B^{1/z_B}} = \Delta G_{\text{взаим}}^\circ \pm \Delta G_{\text{наб}}. \quad (3.83)$$

В общем случае в уравнение включают основные взаимодействия матрица—сорбент и работа по межфазному переносу растворителя. Этот подход, несмотря на формальность, дает возможность четко разделить фазовые вклады в энергетику взаимодействия. Константа обмена для этого процесса может быть рассчитана по уравнению:

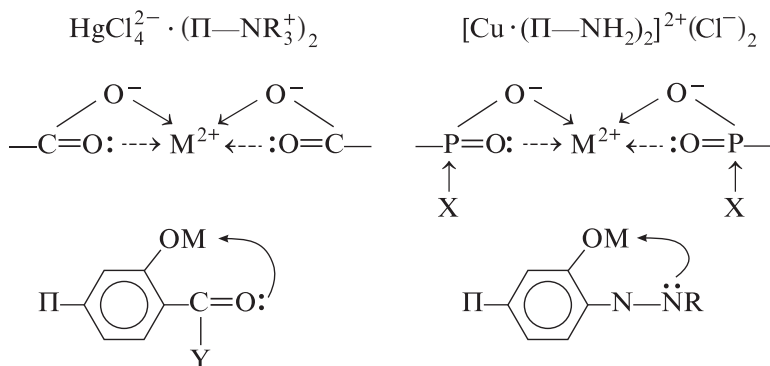
$$K_{A/B} = \frac{a_A^{1/z_A} \bar{a}_B^{1/z_B}}{\bar{a}_A^{1/z_A} a_B^{1/z_B}} \cdot \exp \left(\frac{\Delta G_{\text{взаим}}^\circ \pm \Delta G_{\text{наб}}}{RT} \right). \quad (3.84)$$

Межфазный перенос воды может являться определяющим в энергетике обмена [32–34, 40]. В этом случае равновесие обмена можно описать с использованием наиболее простых осмотических теорий, связывающих селективность сорбента лишь с работой переноса воды против сил осмотического давления (π):

$$\pm \Delta G_{\text{наб}}/RT = \pi(\bar{V}_A - \bar{V}_B), \quad (3.85)$$

где π — осмотическое давление в твердой фазе, \bar{V}_A — набухаемость в исходной форме, \bar{V}_B — набухаемость в форме сорбируемого иона.

Согласно этому подходу ион, проявляющий большую склонность к гидратации, вытесняет слабогидратированный ион из водной фазы в менее гидратированную фазу ионита. Подобный подход применим к равновесию обмена одновалентных катионов металлов, которые дают четкий ряд набухаемости и гидратации в соответствии с расположением металлов в Периодической системе. При этом даже величины $K_{\text{обм}}$ коррелируют с величинами набухания соответствующих ионных форм [3, 7, 10, 34]. Для некоторых анионных внешнесферных комплексов перенос воды также является определяющим. Например, равновесие сорбции HgCl_2 на высокоосновном анионите в Cl^- -форме корректно описывается лишь с учетом различия в набухаемости форм Cl^- и HgCl_4^{2-} . Для селективного ионного обмена, сопровождающегося образованием прочных комплексов сорбируемого иона с ионогенными, функциональными и хелатообразующими группами, возможно эффективное комплексообразование с полимерными лигандами:



При дополнительном координировании металла вклад гидратации может стать пренебрежимо малым за счет более полной сольватации сорбируемого иона функциональными группами ионита. При

этом активность воды в фазе ионита не изменяется и фазовый перенос воды в таких условиях требует минимального энергетического вклада [10, 32, 35].

Для установления вклада гидратационных и сольватационных взаимодействий были исследованы параметры равновесия в системе «уранилнитрат — 1 н. HNO_3 » для ряда фосфорсодержащих катионитов [31]. В таком случае диссоциация фосфоновокислотных групп практически отсутствует, причем измерения количества диссоциированных групп с изотопом Na^+ не показали заметных количеств Na^+ -формы. На примере этих экспериментальных серий были исследованы связи «строение—свойства» применительно к двум параметрам: концентрационным константам равновесия и предельным коэффициентам распределения [10].

Регрессионный анализ проводили с учетом величин электронных эффектов заместителей ($\sigma_{\text{ф}}$) по шкале Кабачника для фосфорорганических соединений и величин интегральной энергии гидратации ($\Delta G_{\text{гидр}}$), а также возможных стерических препятствий, создаваемых вводимым заместителем. В качестве последних параметров были применены стандартные стерические постоянные (E_s) и относительные объемы заместителей в масштабе моделей Стюарта—Бриглеба.

Величины парциальных коэффициентов корреляции позволили выделить доминирующие типы соотношения «энергия сорбционного связывания — параметры равновесия» в соответствии с уравнением (3.83). Доминирующее влияние оказывают параметры $\Delta G_{\text{гидр}}$ и $\sigma_{\text{ф}}$. В исследованном ряду катионитов были найдены корреляционные уравнения [10, 31], связывающие две основные величины: интегральную энергию гидратации $\Delta G_{\text{гидр}}$ и величину $\sigma_{\text{ф}}$ заместителя в фосфонатной группировке $-\text{P}(\text{O})(\text{X})\text{OH}$. Общее уравнение получено в виде монологарифмической зависимости:

$$\lg Y_i = A_0 + B_0 \Delta G_{\text{гидр}} + C_0 \sigma_{\text{ф}}, \quad (3.86)$$

где Y_i — константы обмена (K_1 , K_2) или коэффициенты распределения ($P_{1\infty}$, $P_{2\infty}$).

Параметры основных корреляционных уравнений (табл. 3.12), свидетельствуют, что величины коэффициентов распределения $P_{1\infty}$ и $P_{2\infty}$ более чувствительны к параметрам гидратируемости ($\Delta G_{\text{гидр}}$), в то время как константы обмена $\lg K_1$ и $\lg K_2$ больше зависят от величин электронодонорности заместителей ($\sigma_{\text{ф}}$).

На рис. 3.31 представлены кривые адекватности для двух ступеней изотермы. Как видно из рисунка и величины констант K_j , и величины

Таблица 3.12. Параметры основных корреляционных уравнений для системы «фосфонатный катионит – уранилнитрат»

Параметр Y_i	A_0	B_0	C_0	r_{cor}
<i>Первая ступень</i>				
K_1	0,9352	0,7757	−0,1195	0,993
$P_{1,\infty}$	1,1787	1,6751	−0,03814	0,964
<i>Вторая ступень</i>				
K_2	−0,1814	0,9627	−0,2333	0,984
$P_{2,\infty}$	0,2443	1,7396	−0,1634	0,997

предельных коэффициентов распределения $P_{i,\infty}$, хорошо описываются в ряду фосфонатных катионитов предложенными корреляционными уравнениями.

Полулогарифмическое регрессионное уравнение позволяет оценить энергетические вклады гидратации и электронного влияния заместителей. Вклад гидратации даже для первой ступени составляет 50–60% от общего, в то время как для второй ступени он является доминирующим (85–99%). Следует учесть, что вторая ступень, когда реализуются в основном только ионные связи, обеспечивает меньшую сольватацию катиона металла фосфонатными группами и, следовательно, требует дополнительной гидратации.

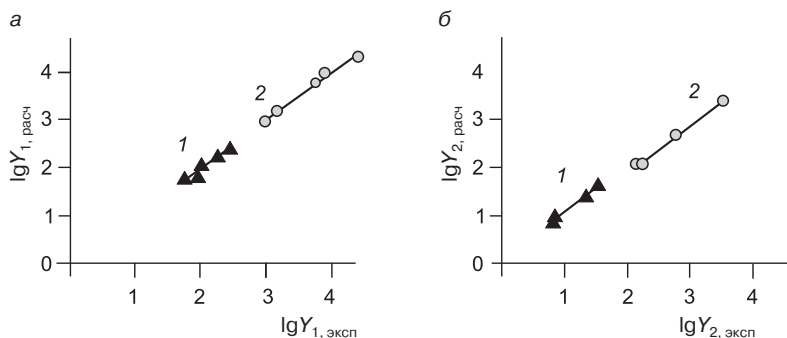


Рис. 3.31. Кривые адекватности параметров двух ступеней изотермы
Первая ступень (а): 1 – для констант обмена K_1 ; 2 – для предельных коэффициентов распределения $P_{1,\infty}$
Вторая ступень (б): 3 – для констант обмена K_2 ; 4 – для предельных коэффициентов распределения $P_{2,\infty}$

В соответствии с ЗДМ и уравнением Никольского (3.5) можно получить строгое уравнение для константы обмена иона А на ион В с учетом поправок на неидеальность твердой и жидкой фаз:

$$K_{A/B} = \frac{[C_B f_{\pm B,R}]^{1/z_B} [C_A \gamma_{\pm A,R}]^{1/z_A}}{[C_A f_{\pm A,R}]^{1/z_A} [C_B \gamma_{\pm B,R}]^{1/z_B}}, \quad (3.87)$$

где f — коэффициенты активности в жидкой фазе, γ — коэффициенты активности в твердой фазе.

Это уравнение наиболее строго обеспечивает постоянство констант в широких областях варьирования параметров. Уровень проработки и расчета констант равновесия определяется в первую очередь практической необходимостью и целесообразностью решения прямой и обратной задач. Первым этапом исследования обычно является решение обратной задачи: расчет основных параметров изотерм (типа изотерм, вида сорбата, констант равновесия и максимальной емкости). Однако, чтобы проверить адекватность полученной модели, необходимо решить прямую задачу: прогноз изотерм сорбции по параметрам равновесия. Для практических целей наиболее часто используют концентрационные константы обмена по ЗДМ:

$$\bar{K}_{A/B} = \frac{[C_B]^{1/z_B} [\bar{C}_A]^{1/z_A}}{[C_A]^{1/z_A} [\bar{C}_B]^{1/z_B}}. \quad (3.88)$$

Подобная концентрационная константа ЗДМ не учитывает неидеальность жидкой фазы, и постоянство $\bar{K}_{A/B}$ наблюдается лишь в случае малой изменяемости соотношения:

$$\varphi_{\pm жф} = \gamma_{\pm A,R}^{1/z_A} / \gamma_{\pm B,R}^{1/z_B}.$$

что является, скорее, счастливым исключением из правила.

Константа ЗДМ может давать корректное описание и сохранять постоянство (± 15 отн. %) лишь при постоянной ионной силе раствора. Проще всего скорректировать константу $\bar{K}_{A/B}$ до константы $\tilde{K}_{A/B}$, учитывая неидеальность только жидкой фазы. При этом получаем выражение для константы $\tilde{K}_{A/B}$, скоррелированное с изменением ионной силы и неидеальностью жидкой фазы при учете соотношения $\varphi_{\pm жф}$ коэффициентов активности $\gamma_{\pm \gamma, x}$ для ионов жидкой фазы:

$$\tilde{K}_{A/B} = \bar{K}_{A/B} \frac{\gamma_{\pm A,x}^{1/z_A}}{\gamma_{\pm B,x}^{1/z_B}} = \bar{K}_{A/B} \varphi_{\pm жф}. \quad (3.89)$$

Подобный подход позволяет достичь постоянства при изменении ионной силы в пределах 0,1—3 н. и дает хорошую возможность для прогнозирования простых ионных равновесий, а также для установления структуры и валентности сорбатного комплекса.

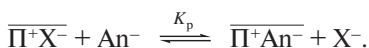
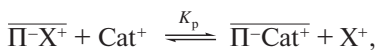
Методы расчета термодинамических констант равновесия с учетом неидеальности жидкой фазы позволяют исключить ряд искажений при линеаризации изотерм, появляющихся за счет неполного описания фазы раствора по ЗДМ с использованием только концентраций целевого иона. Для практических целей описание равновесия в жидкой фазе дает возможность определить доминирующую форму целевого иона в растворе и выбрать ионит или функциональные группы, обеспечивающие оптимальное сродство и параметры сорбции.

3.4.1. Методы описания ионообменного равновесия

Описание равновесия, несмотря на разработку различных подходов, представляет определенные трудности. Фактически единственным критерием применимости того или иного метода остается проверка математической модели или схемы равновесия на адекватность рассматриваемой модели одной изотерме или блоку экспериментальных изотерм сорбции. Множество необходимых данных можно получить из калориметрических исследований по непосредственному измерению тепловых эффектов процесса сорбции, их постоянство или изменение с увеличением степени зарядки ионита.

Наибольшие возможности для описания изотерм дает применение ЗДМ или его уточненных форм с использованием поправок на неидеальность жидкой и твердой фаз [5,7].

Обмен равнозарядных ионов. Функциональные группы ионитов представляют собой, как правило, однозарядные фиксированные ионы, и случай обмена равнозарядных ионов по большей части сводится к обмену одновалентного катиона (или аниона) с однозарядным противоионом. Уравнения равновалентного обмена на монополярных ионитах можно записать для обмена катиона Cat^+ на катионите или аниона An^- на анионите:



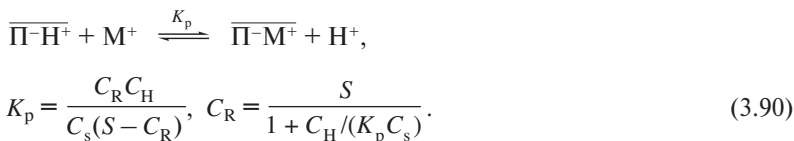
Для этих случаев можно записать уравнение ЗДМ в общем виде для обмена ионита в X-форме:

$$K_p = \frac{C_R C_X}{C_s (S - C_R)},$$

где C_R — равновесная емкость по Cat^+ (или аниону An^-), C_X — равновесная концентрация вытесняемого противоиона в растворе, C_s — равновесная концентрация сорбируемого иона в растворе (по Cat^+ или аниону An^-), $(S - C_R)$ — концентрация незаряженных свободных ионогенных групп в ионите, S — максимальная емкость по сорбируемому иону.

Когда обменивающиеся ионы имеют одинаковые заряды, в уравнении могут быть использованы любые единицы концентраций. Константа равновесия обмена одновалентных ионов безразмерна и при переходе от одной концентрационной шкалы к другой значение константы не меняется. Поскольку коэффициенты активности обменивающихся ионов в растворе (f) входят в выражение исправленной константы ЗДМ, уравнение (3.87) в одинаковых степенях их отношение мало отличается от единицы, даже если сами среднеионные коэффициенты активности существенно отличаются от единицы. Это, как правило, позволяет в данном случае не вводить поправок на неидеальность внешнего раствора. Для случая малой степени заполнения ионита сорбируемым ионом, когда $C_s \rightarrow 0$, возможные отклонения от уравнения ЗДМ вызываются в основном изменениями активности растворителя при большом диапазоне варьирования суммарной концентрации в растворе.

Рассмотрим наиболее часто встречающийся на практике случай обмена одновалентного металла на катионите:



При условии постоянства суммарной концентрации обменивающихся ионов и варьировании степени заполнения ионита при линеаризации используют анаморфозы двух типов для простого графического решения или расчета методом наименьших квадратов (МНК):

$$C_R = S - \frac{C_R C_H}{K_p C_s} = S - \frac{C_H}{K_p} P_g, \quad \frac{1}{C_R} = \frac{1}{S} + \frac{C_H}{K_p S} \frac{1}{C_s}. \quad (3.91)$$

Первый способ линеаризации изотермы в координатах $C_R = f(P_g)$ (см. рис. 3.4, где $m = C_R$), во-первых, обеспечивает меньшую ошибку

экстраполяции при определении максимальной емкости S по величине свободного члена (в виде S и $1/S$ соответственно), а во-вторых, более точно оценивает предельный коэффициент распределения P_∞ при экстраполяции функции емкости на $C_R \rightarrow 0$.

В случае постоянства K_{3DM} зависимости $C_R = f(C_H, C_R/C_s)$ или $C_R = f(C_R/C_s)$ представляют собой прямые линии с коэффициентом корреляции $r_{cor} \geq 0,95$. Погрешность при расчете величин емкости и остаточных концентраций в растворе не превышает 10 отн. % (с использованием усредненной по МНК величины констант K_{3DM}).

При расчете K_p можно выделить два варианта в зависимости от изменчивости величины равновесной концентрации вытесняемого иона $[H^+]$ и первоначальной концентрации его в растворе $[H^+]_0$. Равновесная концентрация $[H^+]$ суммарно равна концентрации исходной кислоты $[H]_0$ и кислоты, выделяемой ионитом при ионном обмене, эквивалентной емкости обмена, которая пересчитана на жидкую фазу $C_{H, доп} = C_R g/V$ (g – навеска ионита, V – объем фазы раствора):

$$C_H = C_{H,0} + C_{H, доп} = C_{H,0} + C_R g/V. \quad (3.92)$$

Если концентрация кислоты, величина дополнительно выделяемой ионитом в раствор $C_{H, доп}$, относительно невелика ($C_{H, доп} \ll C_{H,0}$) и составляет меньше 5 отн. % от первоначальной кислотности раствора $C_{H,0}$, то величину C_H из уравнения (3.92) можно ввести в константу K_p^* , что весьма упрощает расчеты изотерм:

$$K_p^* = \frac{C_R}{C_s(S - C_R)}, \quad K_p^* = K_p/C_X, \quad C_R = \frac{S}{1 + 1/(K_p^* C_s)} = \frac{SK_p^* C_s}{1 + K_p^* C_s}. \quad (3.93)$$

При высокой селективности, например для сорбции полифункциональных или полимерных молекул, величина C_X , которая сходит в константу K_p^* , может также мало влиять на величины сорбции, что позволяет упростить применяемое уравнение, считая C_X постоянной.

Когда величина $C_{H, доп}$ возрастает и величины $C_{H, доп}$ и $C_{H,0}$ сравнимы, общая концентрация C_H не сохраняет постоянства. Тогда и в уравнение константы равновесия (3.90) следует внести поправки на $C_{H, доп}$. При этом выражение для емкости C_R определяется квадратичным уравнением:

$$K_p = \frac{C_R \left(C_{H,0} + \frac{C_R g}{V} \right)}{C_s(S - C_R)},$$

$$C_R = \frac{-(C_{H,0} + K_p C_s) + \sqrt{(C_{H,0} + K_p C_s)^2 + 4(g/V)K_p C_s S}}{2g/V}. \quad (3.94)$$

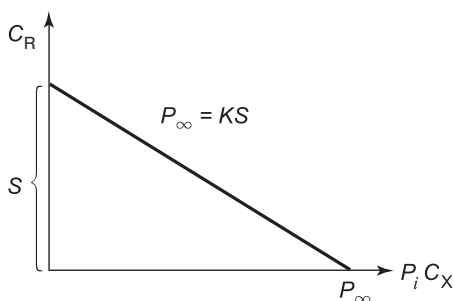


Рис. 3.32. Анаморфозы для определения параметров изотерм равновалентного обмена S и P_∞

Если исходная концентрация C_{H_0} мала или равна нулю ($C_{H, \text{доп}} \gg C_H$), то уравнения также становятся квадратичными:

$$K_p = \frac{C_R(C_R g/V)}{C_s(S - C_R)}, \quad C_R = \frac{-K_p C_s + \sqrt{(K_p C_s)^2 + 4(g/V)K_p C_s S}}{2g/V}. \quad (3.95)$$

Описание изотерм может быть получено в формате Excel или по специально составленным вычислительным программам. Уточнить это описание можно также, вводя в уравнения 3ДМ поправки на неидеальность жидкой фазы [31].

Наиболее просто рассчитывать изотермы в координатах уравнения (3.96) с учетом изменяемости C_H по уравнению (3.92):

$$C_R = S - \frac{C_R C_H}{C_s K_p} = S - \frac{C_H}{K_p} P_g. \quad (3.96)$$

На рис. 3.32 показана типовая изотерма равновалентного обмена, которая при графическом решении или по МНК дает основные параметры S и P_∞ . Эта изотерма позволяет экстраполировать величины емкости и предельных коэффициентов распределения, даже при изменяющейся концентрации вытесняемого противоиона (C_X). Аналогичный подход без изменений можно применять также для расчета анионного обмена и процессов физической сорбции по объему сорбента.

В литературе часто используют метод представления равновесия в рациональной шкале, особенно широко его применяют для малоселективного обмена. В этом случае экспериментальную емкость представляют в виде безразмерной доли от общей емкости ионита, используя

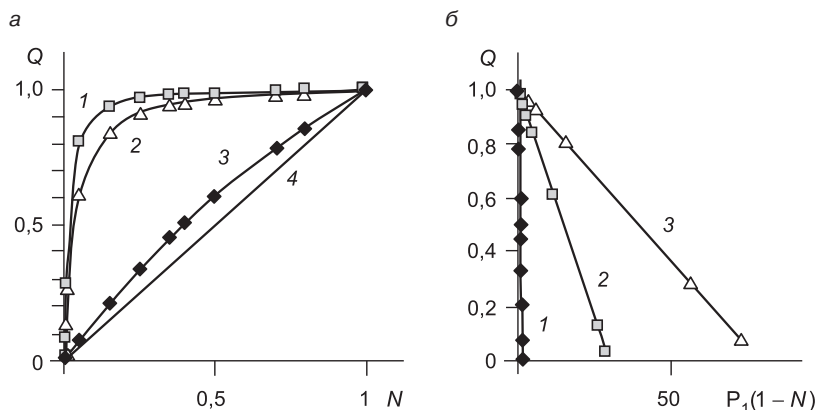


Рис. 3.33. Изотермы равновалентного обмена в рациональной шкале при различных способах представления (*а* и *б*)

а – «в квадрате», *б* – «с понижением порядка кривой»; $K_{\text{рац}}$ равно: 1 – 50, 2 – 30, 3 – 1,5

дольную шкалу, $Q = C_R/S$, а вместо равновесной концентрации применяют долю сорбируемого иона в общей концентрации раствора $N = C_s/C_0$. При этом Q и N изменяются в пределах от нуля до единицы и уравнение равновалентного обмена в рациональной шкале приобретает более простой вид:

$$K_{\text{рац}} = \frac{Q(1-N)}{N(1-Q)}. \quad (3.97)$$

Для подобного подхода характерно представление изотермы «в квадрате», по сторонам которого откладывают доли сорбируемого иона в твердой и жидкой фазах. На рис. 3.33, *а* представлен подобный способ в сравнении со способом «с понижением порядка кривой», дающим линеаризацию изотерм в координатах $Q = f(P_{\text{рац}}(1-N))$, где $P_{\text{рац}} = Q/N$:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{1 + (1-N)/(K_{\text{рац}}N)} = 1 - \frac{Q(1-N)}{N} \frac{1}{K_{\text{рац}}} = \\ &= 1 - \frac{1}{K_{\text{рац}}} [K_{\text{рац}}(1-N)]. \end{aligned} \quad (3.98)$$

Это уравнение в определенной степени аналогично уравнению (3.96), полученному из концентрационной константы ЗДМ.

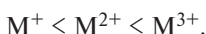
Таблица 3.13. Зависимость $K_{\text{обм}}$ от заряда аниона

Система обмена	Заряд аниона	$K_{\text{обм}}$
$\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{ReO}_4]^-$	1–	570
$\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CrO}_4]^{2-}$	2–	0,18
$\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	3–	20
$\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	3–	2
$\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	4–	0,06

В анаморфозах рисунка 3.33, *а* при $K_{\text{рац}} > 30$ изотерма близка к прямоугольной и начальные точки изотерм практически неразличимы. Второй способ описания (рис. 3.33, *б*) позволяет наглядно представить изотермы селективного обмена и оценить $K_{\text{рац}}$ для каждой изотермы, причем чем ближе изотерма к оси ординат, тем меньше величина $K_{\text{рац}}$.

Большим преимуществом уравнения (3.96) является возможность оценки и прогнозирования по МНК весьма важной в практическом и теоретическом отношении величины — максимальной емкости сорбента по сорбируемому веществу (S). Следует отметить, что для экспериментальной изотермы такая емкость, как правило меньше, чем теоретическая емкость, т. е. количество функциональных групп в сорбенте с учетом стехиометрии сорбата. Это особенно важно для сорбции поливалентных ионов.

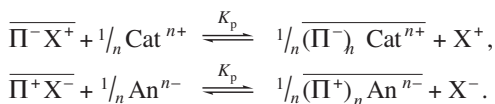
Обмен разновалентных ионов. Обмен поливалентных ионов сопровождается образованием нескольких связей с формально одновалентными ионогенными группами. На практике иониты используют наиболее часто также в форме одновалентного противоиона: катиониты — в H^+ -, M^+ -форме, аниониты — в OH^- -, Cl^- -, HSO_4^- -форме. Обычно для поливалентного обмена предполагается соблюдение принципа электро-селективности, по которому противоион, образующий несколько связей с активными ионогенными группами, удерживается прочнее, чем одновалентный. Так, при образовании большего количества связей «сорбтив—ионит» сродство и удерживающая способность ионита увеличиваются в ряду катионов металлов:



Для анионов, обычно отличающихся относительно малой гидратацией, различиями в размерах и способностью к поляризации, этот принцип дает слишком много исключений и может применяться лишь с большой осторожностью. В табл. 3.13 приведены константы обмена некоторых анионов с различными зарядами на высокоосновном анионите с группами триметиламмония [3].

Как видно, полизарядные ионы показывают даже тенденцию снижения сродства с увеличением заряда аниона. Следует отметить, что индивидуально большинство изотерм анионного обмена равновалентных анионов подчиняются общим закономерностям.

Рассмотрим наиболее частый случай с формально одновалентным фиксированным исходным противоионом X и сорбирующимся ионом катионом Cat^{n+} или анионом An^{n-} с валентностью n :



Для этих случаев можно записать уравнение ЗДМ в общем виде концентрационной константы равновесия обмена на ионите в исходной X -форме:

$$K_p = \frac{\sqrt[n]{C_R} C_X}{\sqrt[n]{C_s} (S - C_R)}. \quad (3.99)$$

где C_X — равновесная концентрация десорбируемого иона в растворе, C_s — равновесная концентрация сорбируемого иона в растворе, S — максимальная емкость ионита; все концентрации выражены в мольной шкале.

В предложенных ранее анаморфозах $C_R = f(C_H \sqrt[n]{P})$ можно линеаризовать изотермы разновалентного обмена, представленные на рис. 3.34:

$$C_R = S - (C_H/K_p) \sqrt[n]{P} = S - (C_H/K_p) \sqrt[n]{C_R/C_s} = S - \frac{1}{K_p} (C_H \sqrt[n]{P}). \quad (3.100)$$

В общем случае величина C_X суммируется из исходной концентрации $C_{X,0}$ и дополнительной концентрации этого противоиона $C_{X,доп}$, вытесненного из ионита, которая эквивалентна заряженной емкости C_R :

$$C_X = C_{X,0} + C_{X,доп} = C_{X,0} + nC_R(g/V).$$

Если $C_{X,0} \gg C_{X,доп}$ или C_X мало изменяема ($\pm 3-5$ отн. %), то уравнение можно упростить за счет введения C_X в константу K^* .

$$K^* = \frac{\sqrt[n]{C_R}}{\sqrt[n]{C_s} (S - C_R)}, \quad K^* = K_p/C_X, \quad C_R = S - \frac{1}{K^*} \sqrt[n]{P}. \quad (3.101)$$

Наиболее простой вариант — когда конкурирующий противоион X в исходном растворе отсутствует. В этом случае величина C_X соответствует количеству вытесняемого из ионита противоиона:

$$C_X = C_{X,доп} = nC_R(g/V).$$

где n — стехиометрический коэффициент.

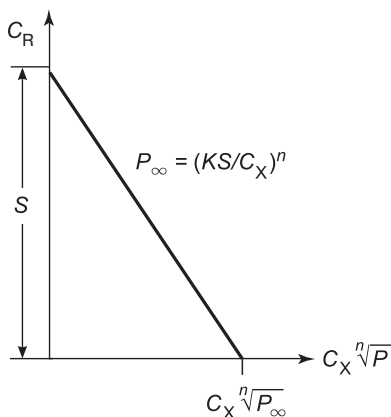
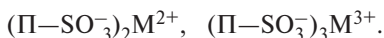
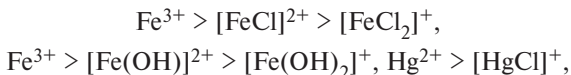


Рис. 3.34. Анаморфозы в координатах с понижением порядка кривой для описания изотермы разновалентного обмена

Для поливалентного сорбата задача определения максимальной емкости ионита (S) — весьма проблематична. Обычно в качестве S по поливалентному иону принимают общую концентрацию функциональных групп в ионите $S_{\text{функц}}$, предполагая, что все функциональные группы способны к образованию нескольких связей с поливалентным ионом. Однако известно, что максимально достижимые в эксперименте емкости по поливалентным металлам, как правило, значительно ниже. Так, даже по M^{2+} работает только определенное количество групп (не больше чем $0,4\text{--}0,8$ от $S_{\text{функц}}/n$), способных по стерическим условиям к образованию дисольвата для M^{2+} , не говоря уже о возможности образования трисольвата для M^{3+} , где это соотношение еще меньше:



При обмене поливалентного иона положение может осложняться сорбцией ионитом катионных комплексов M^{n+} с меньшим зарядом:



образование которых существенно усложняет описание равновесия сорбции и требует уточнения фактического заряда сорбируемого противоиона. Следует отметить, что уравнение (3.101) можно проверить для различных величин n , что дает возможность оценить эту величину.

Уравнения (3.100) и (3.101) позволяют оценить величины максимальной емкости S путем экстраполяции на ось абсцисс ($P \rightarrow 0$) данных экспериментальных изотерм. Подобные зависимости наглядно показывают величины S (с экстраполяцией на ось ординат), а также величины $1/K_p$ и $1/K^*$ по углу наклона. Линейность анаморфоз дает возможность использовать обычные графические приемы решения или применить МНК для более корректных расчетов и, что самое важное, определить величины емкости S по данным изотермы.

Экстраполяция на ось абсцисс ($C_R \rightarrow 0$) дает величину ${}^n\sqrt{P_\infty}$, по которой легко оценить предельный коэффициент концентрирования. Для поливалентного обмена, как и для равновалентного, величина P_∞ зависит от максимальной емкости S и константы обмена K_p . Ее легко можно определить по формуле

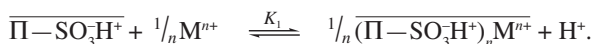
$$P_\infty = (K_p S)^n.$$

Анаморфозы [$C_R = f(P)$] показывают значительно большую чувствительность к аномалиям изотермы и позволяют проводить анализ сложных изотерм, по крайней мере двухступенчатых.

При выражении емкости сорбента в наиболее часто применяющейся системе (мэкв/г) уравнение (3.100) лишь незначительно трансформируется с учетом $C_R^{\text{экв}} = C_R n$ и может быть использовано в виде:

$$C_R^{\text{экв}} = \frac{S_{\text{экв}}}{n} - \frac{C_H}{nK} {}^n\sqrt{P} = \frac{S_{\text{экв}}}{n} - \frac{C_H}{nK} {}^n\sqrt{C_R/C_s}. \quad (3.102)$$

Рассмотрим общий случай сорбции поливалентного металла на универсальном сильнокислотном катионите для наиболее частого варианта формально одновалентной ионогенной группы:



Для обмена разновалентных ионов выбор единиц концентраций уже не столь очевиден, как в случае равновалентного обмена. В области относительно разбавленных растворов значения отношения концентраций $C_H/\sqrt[n]{C_s}$ в наиболее употребительных шкалах, таких, как мольная и эквивалентная различаются в $\sqrt[n]{n}$ раз.

Запись константы уравнения ЗДМ для разновалентного обмена можно выполнить, используя выражения концентраций S , C_R , C_s в мольной шкале (моль/л или ммоль/мл) или в моляльной (моль/кг или ммоль/г).

$$K_{\text{обм}} = \frac{{}^n\sqrt{C_R} C_H}{{}^n\sqrt{C_s} (S - C_R)} = \frac{{}^n\sqrt{C_R} (C_{H,0} + n C_R g/V)}{{}^n\sqrt{C_s} (S - C_R)}. \quad (3.103)$$

В выражение константы равновесия обмена $K_{\text{обм}}$ входит и равновесная концентрация вытесняемого противоиона C_{H} , определяющаяся не только количеством H^+ -ионов, эквивалентно вытесненных при обмене из навески g (г) сорбента, помещенного в объеме V (мл) раствора, но и исходной концентрацией кислоты в растворе $C_{\text{H},0}$. Величина C_{H} (ммоль/л) в соответствии с принятой шкалой составляет:

$$C_{\text{H}} = C_{\text{H},0} + nC_{\text{R}}g/V.$$

При этом выражение для емкости C_{R} определяется квадратичным уравнением, если величина C_{H} известна, или полным кубическим уравнением после раскрытия C_{H} :

$$(S - C_{\text{R}})^2 = \frac{C_{\text{R}}C_{\text{H}}^2}{C_{\text{s}}K_{\text{p}}^2} = \frac{C_{\text{R}}C_{\text{H},0} + n(C_{\text{R}}g/V)^2}{C_{\text{s}}K_{\text{p}}^2},$$

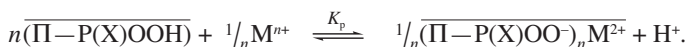
$$C_{\text{R}}^3 \left(\frac{z^2}{C_{\text{s}}} \right) + C_{\text{R}}^2 \left(1 - \frac{2zC_{\text{H},0}}{C_{\text{s}}K_{\text{p}}} \right) - C_{\text{R}} \left[2S + \left(\frac{C_{\text{H},0}}{K_{\text{p}}} \right)^2 \frac{1}{C_{\text{s}}} \right] + S^2 = 0,$$

где $z = ng/VK_{\text{p}}$.

Оба эти уравнения дают один положительный корень, соответствующий величине C_{R} . Причем для компьютерной обработки кубического уравнения наиболее удобно использовать общее решение через тригонометрические функции.

На рис. 3.35 представлены гипотетические изотермы равно- ($z = 1$) и разновалентного обмена ($z = 2$) в координатах «емкость — равновесная концентрация». Как видно, при обмене двухвалентного иона (кривая 1) по сравнению с одновалентным (кривая 3) для равных констант $K_{\text{обм}} = 1,1$ изотерма идет гораздо круче, при этом большие степени зарядки достигаются уже при малых C_{s} и изотерма даже при величинах $K_{\text{обм}}$, близких к единице, приближается к прямоугольной (см. кривую 1).

Для высокоизбирательного обмена, например для системы «фосфоновокислотный катионит—уранилнитрат», сорбция эффективно проходит из сильноокислых сред (1–5 н. HNO_3). При такой кислотности ионогенные группы практически не диссоциированы и связывание металла может проходить только из кислотной формы катионита:



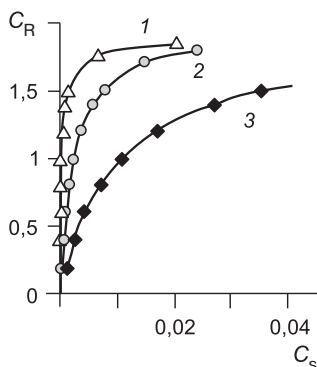


Рис. 3.35. Изотермы разновалентного обмена по ЗДМ для начальной концентрации $C_{H,0} = 0,01$ н.

$1 - z = 2, K_{\text{обм}} = 1,1, S = 2$; $2 - z = 1, K_{\text{обм}} = 5, S = 2$; $3 - z = 1, K_{\text{обм}} = 1,1, S = 2$

При $C_{H,0} \gg C_{\text{Ндоп}}$ уравнения (3.99) и (3.100) упрощаются до следующего [10]:

$$K_p^* = \frac{\sqrt[n]{C_R}}{\sqrt[n]{C_S}(S - C_R)}, \quad K_p = K_p^* C_H, \quad C_R = S - \frac{1}{K_p^*} \sqrt[n]{P}. \quad (3.104)$$

Бифункциональные изотермы. Ранее рассмотрены простые однокомпонентные системы, которые могут быть описаны с использованием относительно простого математического аппарата. На практике для сложных систем часто встречаются случаи полифункциональных изотерм. Подобная полифункциональность может определяться отклонениями от идеальной схемы однокомпонентной сорбции как по фазе раствора, так и по фазе ионита. Рассмотрим некоторые наиболее простые случаи полифункциональных изотерм – бифункциональные.

Фаза раствора может являться источником полифункциональности изотерм сорбции даже на сорбенте с однородными активными группами. Значительно усложняется расчет изотермы при множественности форм существования извлекаемого иона в растворе и, особенно, при различии их валентностей.

Рассмотрим подобную систему на примере хроматов, для которых характерно несколько форм существования анионов Cr(VI) в растворе: CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCr_2O_7^- , H_2CrO_4 . Объединенная шкала для случая двух близких независимых констант может быть

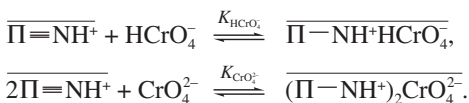
построена только на основе общей равновесной брутто-концентрации в растворе.

Как видно из распределительной диаграммы, представленной на рис. 3.30 в слабокислотных и нейтральных средах ($\text{pH} \approx 4 \div 8$) в этой системе существуют две доминирующие формы анионов хрома: CrO_4^{2-} и HCrO_4^- , которые определяют общую концентрацию хроматов на 99,99%. Причем в нейтральной и слабокислой среде при $\text{pH} 2-7$ в растворе доминирует форма HCrO_4^- при весьма малой концентрации хромат-иона HCrO_4^- . В более кислой среде при $\text{pH} \leq 1,5$ становится аналитически значимой еще одна форма – недиссоциированная хромовая кислота H_2CrO_4 .

Самые простые бифункциональные изотермы можно ожидать, если упростить систему, предположив $[\text{Cr}]_{\text{общ}} = [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}]$, т. е. при наличии только двух форм сорбируемого иона в растворе и двух вариантов структуры сорбата.

При этом расчет параметров сорбции первой ступени с большей константой обмена затрудняется вкладом второй ступени с меньшей константой обмена. Возможен также случай сорбции по первой и второй ступеням с различными зарядами сорбируемых ионов (см. рис. 3.30).

Рассмотрим равновесие сорбции из раствора, содержащего две доминирующие формы анионов хрома – CrO_4^{2-} и HCrO_4^- , по модели с общим лигандом. Сорбция проходит при конкуренции обоих анионов с общей концентрацией лиганда – свободных протонированных аминогрупп $\text{P}=\text{NH}^+$ низкоосновного анионита.



Концентрация обоих анионов определяется по концентрационно-распределительным диаграммам как $C_R = f(\text{pH}, C_{\text{s,общ}})$ с учетом константы равновесия перехода HCrO_4^- в CrO_4^{2-} .

$$[\text{HCrO}_4^-] = 3,16 \cdot 10^6 [\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+].$$

Выражая уравнение ЗДМ в мольной шкале, имеем для обоих сорбатов уравнения равновесия.

Для первой ступени, когда реализуется емкость по аниону HCrO_4^- :

$$K_{\text{HCrO}_4^-} = \frac{C_{\text{R, HCrO}_4^-}}{C_{\text{s, HCrO}_4^-} [\text{NH}^+]}, \quad C_{\text{R, HCrO}_4^-} = K_{\text{HCrO}_4^-} C_{\text{s, HCrO}_4^-} [\text{NH}^+]. \quad (3.105)$$

Для второй ступени (емкость по CrO_4^{2-}):

$$K_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{C_{\text{R,CrO}_4^{2-}}}{C_{\text{s,CrO}_4^{2-}} [\text{NH}^+]^2}, \quad C_{\text{R,CrO}_4^{2-}} = K_{\text{s,CrO}_4^{2-}} C_{\text{s,CrO}_4^{2-}} [\overline{\text{NH}^+}]^2. \quad (3.106)$$

Если принять исходное количество протонированных групп $[\text{NH}^+]$ равным S_0 , то можно получить по суммарному балансу:

$$S_0 = C_{\text{R,HCrO}_4^-} + 2C_{\text{R,CrO}_4^{2-}} + [\overline{\text{P} \equiv \text{NH}^+}],$$

т. е. для j -й точки с общей емкостью по анионам Cr(VI) (в ммоль/г):

$$C_{\text{R}_{\text{общ}}} = C_{\text{R,HCrO}_4^-} + 2C_{\text{R,CrO}_4^{2-}}, \quad [\overline{\text{P} \equiv \text{NH}^+}] = S_0 - C_{\text{R}_{\text{общ}}},$$

$$\frac{P_1}{K_1} = \frac{\sqrt{P_2}}{\sqrt{K_2}}, \quad \frac{C_{\text{R}_1}}{\sqrt{C_{\text{R}_2}}} = \frac{\sqrt{K_1 C_{\text{s}_1}}}{\sqrt{K_2 C_{\text{s}_2}}}.$$

В соответствии с предлагаемым подходом возможно определение емкости каждого индивидуального сорбата и его вклада в общую емкость по Cr(VI) :

$$C_{\text{R}_1, \text{HCrO}_4^-} = K_1 C_{\text{s}_1, \text{HCrO}_4^-} (S_0 - C_{\text{R}_{\text{общ}}}),$$

$$C_{\text{R}_2, \text{CrO}_4^{2-}} = K_2 C_{\text{s}_2, \text{CrO}_4^{2-}} (S_0 - C_{\text{R}_{\text{общ}}})^2.$$

Аддитивное уравнение получено с учетом индивидуальных констант обмена (K_i), заряда аниона и концентрации свободных протонированных аминогрупп ($S - C_{\text{R}_{\text{общ}}}$):

$$C_{\text{R}_{\text{общ}}} = K_1 C_{\text{s}_1} (S - C_{\text{R}_{\text{общ}}}) + 2K_2 C_{\text{s}_2} (S - C_{\text{R}_{\text{общ}}})^2.$$

Решение общего уравнения поисковыми методами относительно $C_{\text{R}_{\text{общ}}}$ дает возможность учесть взаимное влияние двух сорбционных процессов, а также определить константы равновесия отдельных ступеней. Причем в случае малых изменений pH величину S можно принять постоянной. Для более широкого интервала (pH 2–11) полное описание можно получить, вводя зависимость $S = f(\text{pH})$ по данным полифункциональной потенциометрической кривой. При этом достигается адекватное описание сорбции анионов Cr(VI) в наиболее важной для практики слабокислотной области.

Как следует из изложенного, строение сорбатного комплекса и формальная валентность сорбируемого иона — это определяющие параметры для решения задач описания. При этом, несмотря на обилие возможных форм существования Cr(VI) в растворе, например CrO_4^{2-} ,

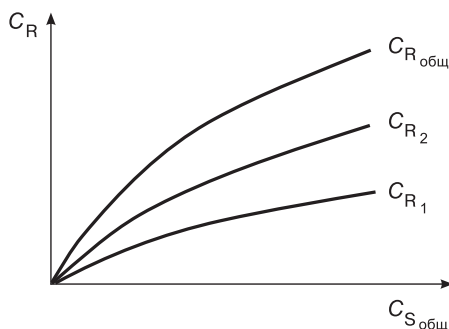


Рис. 3.36. Типовая изотерма сорбции иона Cr(VI), существующего преимущественно в двух формах, при общей аналитической концентрации хрома $C_{s, \text{общ}}$
 C_{R_1} — для $[\text{HCrO}_4^-]$, C_{R_2} — для $[\text{CrO}_4^{2-}]$

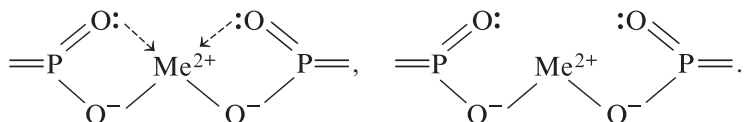
HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCr_2O_7^- и H_2CrO_4 , аналитически определяемой величиной является общая концентрация Cr(VI) как сумма концентраций всех перечисленных ионов (рис. 3.36).

При рассмотрении реальных равновесий в системе «сорбтив—сорбат» фаза ионита и его активные группы не являются однородными по энергии связывания. Даже для высокоселективных сорбентов при идентичном строении сорбата могут наблюдаться различные стерические условия в зависимости от подвижности и стерического расположения активных групп, лимитирующих прочность образующихся сорбатных комплексов.

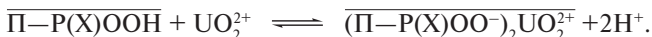
Для растворимых комплексонов устойчивость хелатных циклов зависит от размера цикла. Большое значение для устойчивости имеют вид образующегося цикла, его копланарность и соответствие валентных углов основных связей. Наиболее прочными являются 5- и 6-членные циклы, в то время как для 4-членных циклов отмечается большая напряженность. Для Ag(I) наблюдается аномальная устойчивость 7- и 8-членных циклов по сравнению с 5-членными. Для полимерных лигандов с меньшей подвижностью и большими стерическими затруднениями при комплексообразовании по экспериментальным данным известны, в основном, 4-членные циклы.

Примером подобных структур являются прочные комплексы уранилнитрата и некоторых других двухвалентных металлов на фосфонатных катионитах. Ниже представлены две крайние структуры для дихлоридного комплекса. В первой из них наряду с двумя ионными связями, реализуются две координационные связи с образованием двух

4-членных хелатных циклов, во второй — только две простые ионные связи. Равновесие для обеих структур описывается по ионному составу одним и тем же уравнением:



Для обеих структур с точки зрения ионного обмена возникают два идентичных дисольватных комплекса катиона M^{2+} и двух фосфоновых групп. Причем устойчивость первого комплекса будет значительно больше, благодаря образованию двух хелатных циклов и более полному удовлетворению сольватационных возможностей металла.



Обычно подобная бифункциональная изотерма представляет собой кривую второго порядка, распадающуюся на два линейных участка. Подобный прием анализа кривых второго порядка в координатах первого порядка позволяет описать бифункциональность (1 и 2 степень сорбции) при сорбции одного иона. С учетом одновалентности обоих фиксированных ионов для обмена целевого иона по двум ступеням можно записать два уравнения ЗДМ:

$$C_{R_{1,i}} = \frac{S_1}{n} - \frac{C_H}{n \sqrt[n]{K_1}} \sqrt[n]{P_i}, \quad C_{R_{2,i}} = \frac{S_2}{n} - \frac{C_H}{n \sqrt[n]{K_2}} \sqrt[n]{P_i}. \quad (3.107)$$

Подобный прием анализа кривых второго порядка позволяет описать бифункциональность при сорбции одного иона, которая может быть обусловлена обменом на бифункциональном ионите или образованием комплексов двух типов на монофункциональном ионите. Причем устойчивость первого комплекса с большей константой и большим сродством к сорбируемому иону будет значительно выше, благодаря образованию двух хелатных циклов и более полному удовлетворению сольватационных возможностей металла.

При $K_1^{1/n} \gg K_2^{1/n}$ возможно объединение двух отрезков по ординате $\sqrt[n]{P_i}$:

$$C_{R_i}^{\text{add}} = \frac{(S_1 + S_2)}{n} - \frac{C_H \sqrt[n]{P_i}}{n} \left(\frac{1}{\sqrt[n]{K_1}} + \frac{1}{\sqrt[n]{K_2}} \right). \quad (3.108)$$

Следует отметить, что прямая 1 (см. рис. 3.37) справа от точки перегиба с координатами S_{br} , $\sqrt[n]{P_{br}}$ полностью описывает первую, более селе-

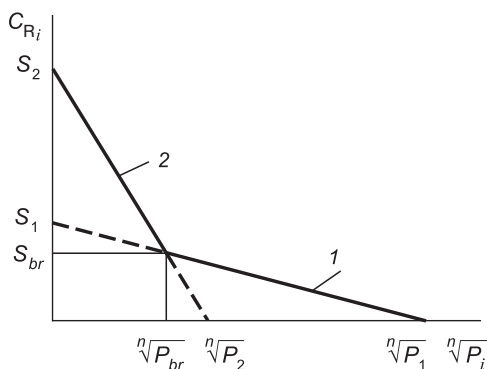


Рис. 3.37. Бифункциональная изотерма сорбции иона с зарядом n в анаморфозах $C_{R_i} = f(\sqrt[n]{P_i})$

ктивную ступень сорбции, характерную для больших значений P и меньших концентраций в растворе (параметры ступени K_1 , S_1). Эта прямая при экстраполяции отсекает на вертикальной оси величину S_1 , равную максимальной емкости по первой ступени. Предельный коэффициент распределения по этой ступени соответствует:

$$P_{\infty} = (K_1 S_1 / C_H)_n.$$

Прямолинейный участок левее точки перегиба (прямая 2) является аддитивным для обеих индивидуальных ступеней 1 и 2 по уравнению (3.100) и на этом участке общая емкость составляется из емкостей по двум ступеням $C_{R_{\text{общ}}} = C_{R_1} + C_{R_2}$. Этот участок изотермы может быть описан регрессивными методами или методами линейно-кусочной аппроксимации в виде:

$$C_{R_{\text{общ},i}} = a_j + b_j = \sqrt[n]{P_i}, \quad (3.109)$$

где $a_j = S_{\text{add}}$, $b_j = 1/n \sqrt[n]{K_{\text{add}}}$.

Отсекаемый отрезок на оси емкости дает суммарную емкость по обеим ступеням:

$$S_{\text{add}} = (S_1 + S_2)/n,$$

а по углу наклона — среднегармоническую эффективную константу:

$$\frac{1}{\sqrt[n]{K_{\text{add}}}} = \frac{1}{\sqrt[n]{K_1}} + \frac{1}{\sqrt[n]{K_2}}. \quad (3.110)$$

Затем по уравнениям (3.107) и (3.108) получают индивидуальные показатели второй ступени:

$$S_2 = S_{\text{add}} - S_1, \quad K_2 = \frac{\sqrt[n]{K_1} \sqrt[n]{K_{\text{add}}}}{\sqrt[n]{K_1} - \sqrt[n]{K_{\text{add}}}}. \quad (3.111)$$

Координаты точки перегиба соответствуют емкости и равновесной концентрации в растворе, когда емкость по первой ступени исчерпывается. При больших концентрациях в растворе и соответственно меньших значениях P после точки перегиба с координатами $P_{\text{пер}}$ и $C_{R,\text{пер}}$ наблюдаются изменение константы обмена, снижение селективности и переход ко второй изотерме:

$$\sqrt[n]{P_{\text{пер}}} = \frac{S_2}{C_H} \sqrt[n]{K_2}, \quad C_{R,\text{пер}} = \frac{S_1}{n} - \frac{S_2}{n} \sqrt[n]{K_2/K_1}. \quad (3.112)$$

Для случая $n = 1, 2$ возможны достаточно простые решения уравнений относительно C_R :

при $n = 1$ или равновалентном обмене:
$$C_{R_{i,j}} = \frac{S_j}{1 + \frac{C_{\gamma,i}}{K_j C_{s,i}}};$$

при $n = 2$:
$$C_{R_{i,j}} = \frac{S_j}{2} \left(1 + U_i - \sqrt{U_i^2 - 1} \right), \text{ где } U_i = \frac{C_{n,i}^2}{4K_j^2 C_{s,i} S_j}.$$

Подобный метод расчета бифункциональной изотермы можно рекомендовать, когда $K_1 > 8K_2$, т. е. энергия взаимодействия по одной группе значительно отличается от энергии взаимодействия по другой. Однако в ряде случаев ($K_1 \approx K_2$), когда это неравенство не соблюдается, подобный подход может давать определенные ошибки. Не позволяет он рассмотреть и часто встречающийся вариант – сорбция иона в двух формах с различной валентностью при идентичности активных групп ионита.

Для определения индивидуальных величин K_j и S_j можно применять методы градиентного поиска при постулировании зарядности сорбируемого иона n или метод последовательных приближений:

1. Определение параметров для первой ступени (K_1, S_1) по уравнениям (3.107)–(3.108).
2. Расчет емкости первой ступени: $C_{R_{1,i}} = f(K_1, S_1)$.
3. Расчет остаточной емкости второй ступени, $C_{R_{2,i}} = C_{R_{\text{общ},i}} - C_{R_{1,i}}$.
4. Расчет скорректированной ступени $C_{R_{2,i}} = f(K_2, S_2)$ по уравнению (3.108).

5. Коррекция первой ступени: $C_{R_{1,i}} = C_{R_{общ,i}} - C_{R_{2,i}}$ затем определение дисперсности неадекватности $\sum (C_{R_{общ,расч}} - C_{R_{общ,эксп}})^2 / N$, где N – количество экспериментальных точек. Если полученная точность неудовлетворительна, то следует возврат на шаг 2 и 1.

3.4.2. Методы описания равновесия в жидкой фазе

Расчет коэффициентов активности целевого иона в смеси для фазы раствора может быть проведен с использованием правила Здановского и уравнения Микулина:

$$\sum \frac{m_i}{m_i^{00}} = 1, \quad \gamma_k = \frac{z_k m_k^{00} \gamma_k^{00}}{\sum z_i m_i}, \quad (3.113)$$

где m_i – моляльная концентрация i -го компонента; γ_k – моляльный коэффициент активности компонента; m_k^{00} и γ_k^{00} – означают соответствующие изопиестические величины; z_i – число ионов в i -м компоненте.

По таблицам активности воды в растворах индивидуальных электролитов с концентрацией m_i для z_i ионов при общей активности воды a_w , используя активности отдельных ионов, строят зависимости, показанные на рис. 3.38.

Значения активности растворителя для растворов двух индивидуальных веществ различных концентраций приведены в «Справочнике химика» и монографии [36].

Затем подбирают сечение, удовлетворяющее правилу Здановского (см. рис. 3.38):

$$\frac{m_1}{m_1^{00}} + \frac{m_2}{m_2^{00}} = 1. \quad (3.114)$$

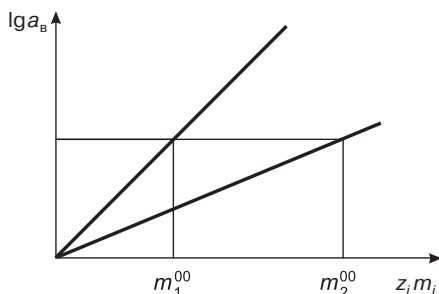


Рис. 3.38. Типовое сечение изопиестических кривых для смеси двух ионов

Для малых концентраций решение значительно упрощается, так как начальные участки зависимости линейны, при этом:

$$\ln a_w = \delta_1 m_1 m_1 = \delta_2 m_2 m_2, \quad (3.115)$$

где δ_i — тангенсы углов наклона прямых на начальном участке.

Для изопиестических концентраций (рис. 3.38) имеем равенство:

$$\delta_1 m_1^{00} = \delta_2 m_2^{00}, \quad m_1^{00} = \delta_2 m_2^{00} / \delta_1.$$

Используя правило Здановского и решая уравнения (3.114)–(3.116) относительно m_2^{00} , получаем:

$$m_2^{00} = \frac{\delta_1 m_1 + \delta_2 m_2}{\delta_2}. \quad (3.116)$$

Далее находим величину γ_k по таблицам активности и по уравнению Миккулина:

$$\gamma_k = \frac{z_1 m_1^{00} \gamma_k^{00}}{\sum z_1 m_1}. \quad (3.117)$$

Описанный подход наиболее целесообразен при сравнимых концентрациях электролитов 1 и 2. Более простой подход с использованием правила Харнеда возможен для случая двух электролитов с общим ионом, когда концентрация одного электролита значительно выше концентрации другого ($C_2 \gg C_1$):

$$\lg \gamma_{1,2} = \lg \gamma_{1(0)} - a_{1,2} m_2, \quad (3.118)$$

где $\gamma_{1,2}$ — коэффициент активности электролита 1 в присутствии электролита 2; $\gamma_{1(0)}$ — коэффициент активности электролита 1 в отсутствие электролита 2; m_2 — концентрация электролита 2; $a_{1,2}$ — эмпирический коэффициент.

Уравнение (3.118) легко позволяет оценить величины $\gamma_{1,2}$. Подобный подход дает хороший результат при описании сорбции иона металла на фоне большой концентрации кислоты и значительно повышает коэффициенты корреляции при определении констант или зависимостей $\lg P = f(\text{pH})$.

Определение строения сорбатного комплекса. Постоянство отношения коэффициентов активности в фазе ионита при произвольном изменении состава фаз практически никогда не соблюдается. Обычно рассматривают ограничения двух видов на условия проведения сорбционного эксперимента:

- постоянство суммарной концентрации обменивающихся ионов или ионной силы во внешнем растворе (варьирование степени заполнения ионита);

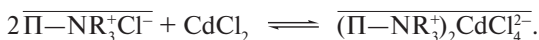
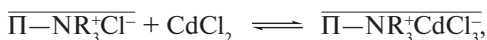
- постоянство степени заполнения ионита (варьирование суммарной концентрации в растворе).

Наиболее часто используют ограничения первого вида для определения константы равновесия, емкости и предельного коэффициента распределения.

В качестве объекта удобно выбрать металл, способный к образованию ассортимента катионных и анионных комплексов. Например, комплексы кадмия в зависимости от концентрации Cl^- -ионов в растворе меняют заряд от $2+$ до $2-$, практически вне зависимости от pH раствора:



Рассмотрим типовую ситуацию – сорбцию анионных комплексов поливалентного металла (с зарядом n) на монофункциональном анионите с группами триметиламмония. Сорбция может проходить по уравнению хемосорбции для нейтральной соли или по уравнению обмена анионных комплексов кадмия на анионите в Cl^- -форме:



Общее выражение для константы равновесия в эквивалентной и мольной шкалах можно записать следующим образом:

$$K_{\text{эKB}} = \sqrt[n]{C_{\text{R}}/C_{\text{s}}} \frac{C_{\text{HX}}}{S - C_{\text{R}}}, \quad K_{\text{мол}} = \frac{C_{\text{R}}}{C_{\text{s}}} \left(\frac{C_{\text{HX}}}{S - nC_{\text{R}}} \right)^n,$$

где C_{R} – равновесная емкость ионита по сорбируемому иону, C_{s} – равновесная концентрация сорбируемого иона в растворе, S – максимальная емкость по сорбируемому иону в эквивалентной или мольной шкале.

Логарифмируя и преобразуя первое уравнение, получаем зависимость, пригодную для анализа и расчета усредненной величины n :

$$\lg P = n \lg [K_{\text{эKB}}(S - C_{\text{R}})] - n \lg C_{\text{HX}}. \quad (3.119)$$

По уравнению (3.119) видно, что с увеличением концентрации кислоты HX коэффициент распределения уменьшается. В координатах $\lg P = f(\lg C_{\text{HX}})$ это соответствует нисходящей ветви кривой I на рис. 3.39. Наилучшее соответствие эксперимента основным уравнени-

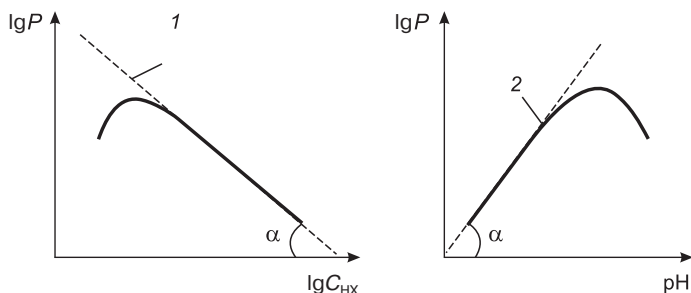


Рис. 3.39. Анаморфозы для определения заряда ($n = \operatorname{tg} \alpha$) сорбированного иона

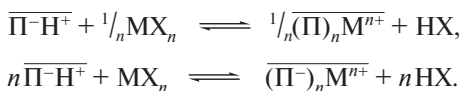
1 – металлы, дающие анионные комплексы; 2 – металлы, дающие катионные комплексы

ям наблюдается для малых и следовых количеств иона металла, т.е. при $C_s \rightarrow 0$ и $C_R \rightarrow 0$.

При использовании такого подхода в широком интервале концентраций кислоты до 3–10 моль/л, вместо $-\lg C_{\text{HX}}$ целесообразно дополнительно применять поправку на неидеальность жидкой фазы $-\lg(C_{\text{HX}}\gamma_{\pm\text{HX}})$, что значительно повышает величины $r_{\text{сog}}$ исследуемой зависимости.

$$\lg P = A - a_{\text{H}} = A - n \lg(C_{\text{HX}}\gamma_{\pm\text{HX}}). \quad (3.120)$$

В соответствии с распределительными диаграммами рис. 3.25–3.27 в нейтральных и слабокислотных растворах кадмий существует в виде катионных комплексов и нейтральной соли. Рассмотрим типовую ситуацию – сорбцию поливалентного металла (M^{n+}) на монофункциональном катионите (RH):



Константа равновесия ЗДМ может быть записана в виде:

$$K_{\text{ЭКВ}} = \sqrt[n]{C_R/C_s} \frac{C_{\text{HX}}}{S - C_R}, \quad K_{\text{МОЛ}} = \frac{C_R}{C_s} \left(\frac{C_{\text{HX}}}{S - C_R} \right)^n.$$

В координатах $C_R = f(P_i = C_{Ri}/C_{si})$ с понижением порядка изотермы получаем линейное уравнение:

$$C_R = S - \sqrt[n]{C_R/C_s} \frac{C_{\text{HX}}}{K_{\text{ЭКВ}}}. \quad (3.121)$$

При условии $C_R < C_H$, что характерно для селективных ионитов, наблюдается линейность в анаморфозах $C_R = f(P_i)$:

$$\lg P = n \lg [K(S - C_R)] - n \lg C_H = n \lg [K(S - C_R)] + n pH. \quad (3.122)$$

Отсекаемый на оси абсцисс отрезок (рис. 3.39, кривая 1) дает возможность определить величину $[K(S - C_R)]^n$ при $C_R \rightarrow 0$, что соответствует предельному коэффициенту распределения $P_\infty = (KS)^n$ и характеризует максимальную концентрирующую способность сорбента. Экстраполяция экспериментальной линеаризованной кривой на ось ординат C_R дает величину максимальной емкости S , которую можно определить экспериментально по анализу содержания сорбируемого металла в твердой фазе. В билогарифмических анаморфозах возможен анализ величины n с использованием уравнений:

$$\lg P = n \lg [K(S - C_R)] - n \lg C_H, \quad \lg P = \lg P_\infty + n pH. \quad (3.123)$$

Как видно, с увеличением pH и снижением кислотности величины P возрастают. Определение заряда n для катионных комплексов легко провести (см. рис. 3.39) именно по восходящей ветви кривой 2 в координатах $\lg P = f(pH)$.

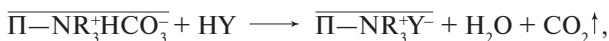
Использование уравнений (3.119)–(3.122) наиболее целесообразно при малых C_R , когда $(S - C_R) \rightarrow S$ в растворах малой концентрации ($C_s = 0,01$ – $0,3$ н.). Дополнительное использование коэффициентов активности $\gamma_{\pm HX}$ позволяет получить линеаризацию этих уравнений до весьма высокой кислотности (3–8 н.).

3.4.3. Методы смещения равновесия сорбционных процессов

Равновесие ионообменных реакций можно сместить в направлении прямой реакции, удаляя продукты с высокой ионной активностью. Того же эффекта можно достигнуть при образовании в результате ее прохождения соединений с малой ионной активностью (нерастворимых или малодиссоциированных) [38, 39].

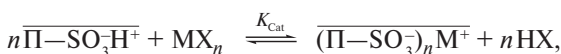
Удаление диссоциированных продуктов ионообменной реакции. Для практического ионного обмена выработан ряд определенных приемов с целью удаления диссоциированных продуктов из сферы ионообменной реакции или снижения их концентрации.

При этом смещения равновесия достигают, используя аниониты в форме гидрокарбонатов либо катиониты в аммонийной форме или в форме легколетучего амина:



Повышение температуры или продувка объема над сорбентом приводит к выведению легколетучих продуктов и сдвигу равновесия вправо. Так, в процессе водоочистки удаление CO_2 после катионообменной колонны успешно достигается при деаэрации жидкой фазы, что снижает концентрацию анионов в растворе и уменьшает сорбционную нагрузку на анионный фильтр.

Последовательное осуществление катионного и анионного обмена или работа в смешанном слое позволяет использовать свойство мультипликативности констант равновесия отдельных ионообменных реакций катионного (K_{Cat}) и анионного (K_{An}) обмена:

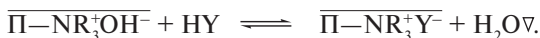
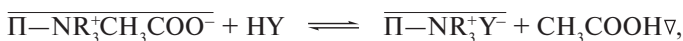


Удаление или снижение концентрации диссоциированной кислоты HX существенно подавляет обратную реакцию. Константа равновесия суммарного процесса K_{add} существенно выше [39], чем константы обеих индивидуальных реакций:

$$K_{\text{add}} = K_{\text{Cat}} K_{\text{An}}.$$

Этот прием последовательной очистки на катионитовых и анионитовых слоях широко применяют в технологиях очистки воды от ионных примесей.

Образование слабодиссоциированных соединений в водной фазе эффективно смещает равновесие ионообменных реакций. Для анионного обмена подобного эффекта достигают, используя аниониты в форме аниона слабых кислот с образованием слабодиссоциированных кислот H_2CO_3 , RCOOH , воды или оснований, например аммиака (знак « ∇ » означает снижение ионной активности компонента):

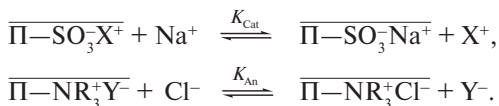


Аддитивная константа равновесия K_{add} обратно пропорциональна величине константы диссоциации K_D слабодиссоциированного соединения:

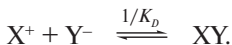


Использование анионов относительно слабодиссоциированных кислот (уксусной, фосфорной) и слабодиссоциированных оснований типа водных аммиачных растворов позволяет создать безотходную технологию с возможностью утилизации солей аммония или фосфатов в качестве удобрений.

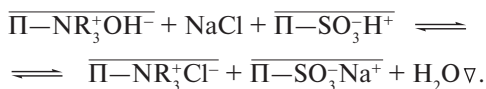
Суммарные реакции катионного и анионного обмена дают противоионы, конкурирующие с сорбируемыми ионами одноименного знака:



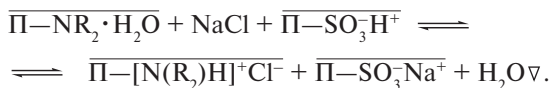
Дальнейшее смещение равновесия может быть достигнуто при условии образования из ионной пары X^+Y^- слабодиссоциированного соединения XY с константой диссоциации K_D :



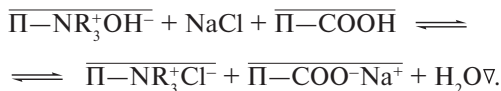
Наибольшего эффекта можно достигнуть при образовании в качестве продукта реакции слабодиссоциированного соединения, например воды при взаимной нейтрализации кислоты и основания. Так, для смешанного слоя при сорбции NaCl единственным конечным продуктом в жидкой фазе является слабодиссоциированная вода:



Именно так происходит сорбция на смешанном слое (сильнокислотный катионит в H^+ -форме + сильноосновный анионит в OH^- -форме) с расщеплением нейтральных солей и нейтрализацией конечных продуктов в жидкой фазе. Расщепления нейтральных солей можно достичь, используя лишь один сильнофункциональный ионит. Например, сорбция в смешанном слое (сильнокислотный катионит в H^+ -форме – слабоосновный анионит в форме свободного амина) также происходит с расщеплением нейтральных солей на катионите и с последующей нейтрализацией образующихся кислот на слабоосновном анионите.



Аналогичного эффекта можно достигнуть при сорбции на смешанном слое (сильный анионит в OH^- -форме – слабый катионит в H^+ -форме):



Конечная величина константы равновесия суммарной реакции значительно возрастает из-за малой величины ионного произведения воды ($K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$):

$$K_{\text{add}} = K_{\text{Cat}} K_{\text{An}} / K_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Подобный принцип может быть использован для решения проблемы «полного» концентрирования ионов, дающих с противоионом слаборастворимое соединение. Пример – осаждение ионов металла за счет аниона, регенерированного посредством ионного обмена. При этом иониты применяют как полимерные реагенты, генерирующие анионы и катионы, которые необходимы для образования нерастворимых соединений с противоположно заряженными ионами раствора. Полноту осаждения ионов металла можно оценить в соответствии со значением константы растворимости K_{TB} :

$$[\text{M}_n\text{X}_m] = n[\text{M}^{m+}] + m[\text{X}^{n-}], \quad K_{\text{TB}} = [\text{M}^{m+}]^n [\text{X}^{n-}]^m;$$

используя условия материального баланса для ионов в моль/л, получаем:

$$[\text{M}^{m+}] = nS_c, \quad [\text{X}^{n-}] = mS_c,$$

$$K_{\text{TB}} = (nS_c)^n (mS_c)^m, \quad S_c = \frac{(m+n)}{\sqrt{n^n + m^m}} \sqrt{K_{\text{TB}}}, \quad (3.125)$$

где S_c – количество молей соли на 1 л раствора.

Наличие в растворе избытка электролита с общим для осаждаемой соли ионом обычно уменьшает растворимость соли. Например, в случае избытка аниона (ΔS_a , моль/л) уравнение изменяется следующим образом:

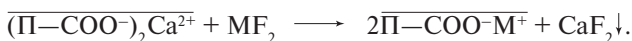
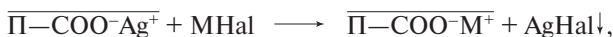
$$K_{\text{TB}} = (nS_c)^n [m(S_c + \Delta S_a)]^m. \quad (3.126)$$

Растворимость характеризуется величинами произведения растворимости K_{TB} или величинами показателей pK_{TB} для различных соединений. Опубликованные данные по величинам произведения растворимости солей металлов систематизированы по металлам и анионам в табл. 3.14.

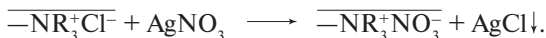
Таблица 3.14. Произведения растворимости соединений металлов

Соединение	Формула	$K_{тв}$	Соединение	Формула	$K_{тв}$
Алюминия гидроксид	$Al(OH)_3$	10^{-32}	Ртуть(I) сульфат	Hg_2SO_4	$6,76 \cdot 10^{-7}$
Алюминия фосфат	$AlPO_4$	10^{-19}	Ртуть(II) сульфид	HgS	$2 \cdot 10^{-52}$
Бария сульфат	$BaSO_4$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Ртуть(I) хлорид	Hg_2Cl_2	$1,62 \cdot 10^{-14}$
Бария фосфат	$Ba_3(PO_4)_2$	$6 \cdot 10^{-32}$	Свинца гидроксикарбонат	$Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$	$3,10 \cdot 10^{-46}$
Бария фторид	BaF_2	$1,78 \cdot 10^{-6}$	Свинца сульфид	PbS	$2 \cdot 10^{-27}$
Бериллия гидроксид	$Be(OH)_2$	$6,3 \cdot 10^{-23}$	Свинца сульфат	$PbSO_4$	$1,58 \cdot 10^{-8}$
Висмута сульфид	Bi_2S_3	$1 \cdot 10^{-97}$	Свинца фосфат	$Pb_3(PO_4)_2$	$8 \cdot 10^{-43}$
Железа гидроксид	$Fe(OH)_3$	10^{-31}	Свинца хромат	$PbCrO_4$	$2 \cdot 10^{-14}$
Кадмия гидроксид	$Cd(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-14}$	Серебра бромид	$AgBr$	$5,24 \cdot 10^{-13}$
Кадмия сульфид	CdS	$1,6 \cdot 10^{-20}$	Серебра иодид	AgI	$8,12 \cdot 10^{-17}$
Кальция селенид	$CaSeO_3$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	Серебра оксалат	$Ag_2C_2O_4$	$5,011 \cdot 10^{-12}$
Кобальта гидроксид	$Co(OH)_2$	10^{-15}	Серебра роданид	$AgSCN$	$1,00 \cdot 10^{-12}$
Кобальта карбонат	$CoCO_3$	10^{-10}	Серебра сульфат	Ag_2SO_4	$1,58 \cdot 10^{-5}$
Кобальта сульфид	CoS	$2 \cdot 10^{-25}$	Серебра хлорид	$AgCl$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Меди гидроксид	$Cu(OH)_2$	$2 \cdot 10^{-20}$	Серебра хромат	Ag_2CrO_4	$5,01 \cdot 10^{-12}$
Меди гидроксокарбонат	$(CuOH)_2CO_3$	$1,7 \cdot 10^{-34}$	Стибат натрия	$Na[Sb(OH)_6]$	$4 \cdot 10^{-8}$
Меди сульфид	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	Стронция сульфат	$SrSO_4$	$2,82 \cdot 10^{-7}$
Никеля гидроксид	$Ni(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-18}$	Стронция фторид	SrF_2	$2,88 \cdot 10^{-9}$
Никеля карбонат	$NiCO_3$	10^{-7}	Таллия хлорид	$TlCl$	$1,99 \cdot 10^{-4}$
Никеля сульфид	NiS	10^{-24}	Хрома гидроксид	$Cr(OH)_3$	$6,3 \cdot 10^{-31}$
Олова гидроксид	$Sn(OH)_2$	$6 \cdot 10^{-27}$	Хрома фосфат	$CrPO_4$	10^{-1}
Олова сульфид	SnS	$2 \cdot 10^{-27}$	Цинка сульфид	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$
Ртуть оксид	HgO	$3 \cdot 10^{-26}$	Цинка фосфат	$Zn_3(PO_4)_2$	$9 \cdot 10^{-33}$

Осаждение труднорастворимых соединений катионной формой сорбата. Для поддержания осаждающей концентрации соответствующего катиона в растворе на фоне малой ионной силы используют соответствующую катионную форму сорбата. Этот прием, например, применяют для концентрирования внутри сорбента галогенидов, сульфатов, сульфидов, фторидов и некоторых других анионов:



Осаждение труднорастворимых соединений анионной формой сорбата. Подобные процессы часто используют для удаления малых и следовых количеств ионов металлов, а также при создании аналитических и дозирующих систем, связанных с растворением осадка. Рассмотрим указанную систему на примере анионита в Cl-форме, осаждающего малые и следовые количества ионов серебра:



Равновесие осаждения катионом или анионом описывают с помощью произведения растворимости. Процесс проходит в две стадии: первая описывается уравнением ионного обмена, вторая — произведением растворимости:

$$K_{\text{общ}} = \frac{[\overline{\text{NO}_3^-}][\text{Cl}^-]}{[\overline{\text{NO}_3^-}][\overline{\text{S}-\text{Cl}^-}]}, \quad \text{PP} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]. \quad (3.127)$$

Основное уравнение для остаточной концентрации серебра легко получить из уравнений электронейтральности и материального баланса:

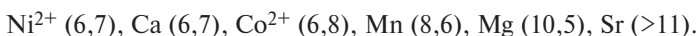
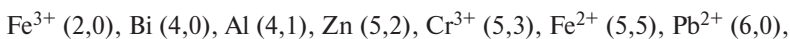
$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-], \quad [\text{Cl}^-] = \frac{\text{PP}}{[\text{Ag}^+]}, \\ [\text{Ag}^+] &= \text{PP} \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{\text{PP} - [\text{NO}_3^-][\text{Cl}^-]} \right). \end{aligned} \quad (3.128)$$

Аналогичный подход позволяет оценить и осаждение гидроксидов металлов на анионитах. Этот технологический прием обеспечивает существенные величины емкостей, хотя процесс, как правило, мало-селективен. Он определяется значениями pK_0 для осаждаемого металла

и лишен обычных технических преимуществ сорбционных процессов по сравнению с осаждением щелочным агентом:

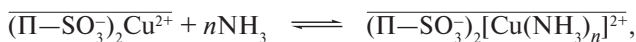


Осаждение гидроксидов может происходить на ионите, имитируя сорбцию, и осложнять описание процесса собственно ионного обмена. В ряде случаев для оценки возможности осаждения при сорбции весьма ценны данные по условиям образования гидроксидов металлов. Так, величины рН начала осаждения гидроксидов металлов (pK_0) возрастают в ряду:



В отсутствие комплексообразователей процессы осаждения гидроксидов металлов путем обработки сточных вод известью и мелом находят широкое применение в природозащитных технологиях.

Образование полилигандных комплексов реализуется путем зарядки ионита ионом или ионным соединением, способным образовывать достаточно прочные внешнесферные комплексы с целевым ионом извлекаемого вещества. Так, для аммиака и ряда его производных зарядка катионита или полиамфолита медью приводит к значительному увеличению удерживающей способности и емкости по аммиаку в соответствии с уравнением:



Величина n для сорбатных комплексов в твердой фазе обычно меньше, чем для комплексов в растворе. Так, для Ca^{2+} или Cu^{2+} координационное число n в растворе равно 4, а в твердой фазе сорбента или ионита снижается до 1–2.

В основе таких систем может лежать и сорбция комплексообразующих ионов на анионитном внешнесферном сорбатном комплексе, например, сорбция Cs или Pb на высокоосновном анионите, заряженном ферроцианид-ионом:



Селективность и емкость подобного органо-минерального ионита обуславливается количеством введенных металлцианидных групп. Во всех подобных случаях в твердой фазе преобладают устойчивые формы анионных или катионных внешнесферных комплексов. Константы устойчивости комплексов можно найти в оригинальной и справочной литературе [37, 38].

Изменение валентности сорбируемого иона используют в технологической практике для регулирования сродства и избирательности сорбции путем восстановления или окисления сорбируемого компонента на стадии сорбции или регенерации.

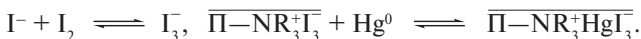
Окисление целевого компонента или иона в ряде случаев позволяет в соответствии с правилом электроселективности значительно улучшить сорбционные характеристики:



Следует отметить, что у нейтральных форм металлической ртути химическое сродство к фазе ионита практически отсутствует и процесс определяется чисто физической фильтрацией мелкодисперсной ртути через слой пористого сорбента. При этом, наличие восстановителей в ионите или растворе вызывает необратимое восстановление сорбируемого иона и потерю сродства даже к селективным по ионной ртути ионитам.



Добавление окислителей, например иода или брома, в виде комплексов переводит Hg^0 в хорошо сорбирующийся на анионитах тригалогенидный анионный комплекс:



Этот прием широко используют при ионообменном концентрировании, он особенно эффективен в случае несорбирующихся форм металлической ртути (при переводе Hg^0 в Hg^{2+} в жидкой или паровой фазе).

Окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} позволяет эффективно использовать специальные Mn-содержащие сорбенты перед катионообменным фильтром для удаления железа в виде гидроксидов путем механической фильтрации в процессе очистки воды. Окисление до хроматов $\text{Cr}^{3+} - 3e^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-}$ обеспечивает эффективное извлечение анионов хрома на анионитах.

Изменение валентности сорбируемого иона позволяет более эффективно проводить регенерацию ионитов. В подобных случаях целевой ион переводят в ион меньшей валентности с малой поляризующей способностью, что обычно значительно снижает величину сродства иона к иониту и предельные коэффициенты распределения.

Еще больший эффект оказывает снижение степени окисления иона с полным переходом анионной формы в катионную. Примером этого является переход хромсодержащих ионов Cr^{6+} в Cr^{3+} при регенерации анионита восстановителями, что позволяет отказаться от малоэффективной щелочной регенерации анионита, заряженного анионом Cr^{6+} и перейти к кислотной регенерации от Cr^{3+} :



Тем более что в процессе извлечения Cr^{6+} -анионов на анионитах с различной структурой и строением ионогенных групп обычно присутствуют легкоокисляемые фрагменты, восстанавливающие эти анионы.

Литература

1. Гельферих Ф. Иониты: Основы ионного обмена: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 489 с.
2. Harland C.E. Ion exchange Theory and practice. 2nd ed. New York: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1994. 286 p.
3. Маринский Я. Ионный обмен. М: Мир, 1968. 565 с.
4. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 278 с.
5. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 217 с.
6. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988. 358 с.
7. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 331 с.
8. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск. ПРИНТЕР, 2000. 204 с.
9. Мамлеев В.Ш., Золотарев П.П. Неоднородность сорбентов (феноменологические модели). Алма-Ата: Наука, 1989. 287 с.
10. Лейкин Ю.А. Исследование в области химии комплексообразующих фосфорсодержащих полимеров трехмерной структуры: Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978. 440 с.

11. *Солдатов В.С.* Расчет кривых потенциометрического титрования ионитов// Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. №1. С. 154–158.
12. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 487 с.
13. *Гордон Дж.* Органическая химия растворов полиэлектролитов: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 711 с.
14. *Цундель Г.* Гидратация и межмолекулярное взаимодействие: Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 404 с.
15. *Батлер Д.Н.* Ионные равновесия: Пер. с англ. Л.: Химия, 1973. 445 с.
16. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д.* Комплексоны. М.: Химия, 1970. 415 с.
17. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* // Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 354 с.
18. *Лейкин Ю.А., Смирнов А.В., Даванков А.Б., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. 1970. Т. А12. С. 1840–1852.
19. *Мейчик Н.Р., Лейкин Ю.А., Соловьев В.К.* // Журн. физ. химии. 1978. Т.2. С. 1420–1426.
20. *Gregor H.P., Hamilton M.J., Becher J., Bernstein F.* // J. Phys. Chem. 1955. Vol. 59. P. 874–879.
21. *Либинсон Г.С.* Физико-химические свойства карбоксильных катионитов. М.: Наука, 1969. 112 с.
22. *Бейтс Р.* Определение рН теория и практика: Пер. с англ. Л.: Химия, 1972. 397 с.
23. *Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Даванков А.Б., Коршак В.В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. №2. С. 273–277.
24. *Кабачник М.И.* Химия и применение фосфоорганических соединений. М.: Наука, 1972. С. 76–83.
25. *Лейкин Ю.А.* Синтез фосфорсодержащих стиролов и сорбентов на их основе: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1965.
26. *Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы (Воронеж). 2004. Т. 4, вып. 5. С. 625–638.
27. *Лейкин Ю.А., Мейчик Н.Р., Гейнрих И.А.* // Журн. физ. химии. 1989. Т.63. С. 2164–2168.
28. *Лейкин Ю.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. С. 622–632.
29. *Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П.* Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 397 с.
30. *Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 335 с.
31. *Лейкин Ю.А., Гладков С.Ю., Филиппов Е.А., Ильинский А.А.* // Радиохимия. 1979. №4. С. 516–528.

32. Термодинамика ионного обмена. Минск: Наука и техника, 1968. 275 с.
33. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А. Термохимия ионообменных процессов. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 1991. 273 с.
34. Hajiev S.N., Kertman S.V., Leykin J.A. // Thermochim. Acta. 1989. Vol. 139. P. 327–332.
35. Кертман С.В., Тимирязева Г.М., Лейкин Ю.А. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 10. С. 2001–2005.
36. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. / Термодинамика и структура водных и неводных растворов. М.: Химия, 1975. 351 с.
37. Робинсон Р.А., Стокс Р.Т. Растворы электролитов: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1970. 646 с.
38. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы ионного обмена: Учеб. пособие. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1974. 84 с.
39. Богатырев В.Л. Иониты в смешанном слое. Л.: Химия, 1968. 212 с.
40. Амелин А.Н., Лейкин Ю.А., Понькин Д.В., Кертман С.В. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. С. 1797–1800.
41. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Даванков А.Б., Коршак В.В. // Высокомолек.соед. 1970. Т. Б12, №6. С. 469–475.
42. Лейкин Ю.А. Георгиадис С.Я., Гладков С.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20, №2, с. 387.
43. Лейкин Ю.А., Ратайчак В., Коршак В.В. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. С. 1460–1466.
44. Колосова И.Ф., Лейкин Ю.А., Тарасова Т.И. // Журн. коорд. химии 1982. Т. 8. Вып. 11. С. 1502–1509.

КРАТКИЙ ОЧЕРК ПРИМЕНЕНИЯ ИОНООБМЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

4.1. Основные эксплуатационные свойства ионитов

Синтетические полимерные ионообменные сорбенты в сравнении с сорбентами других классов имеют ряд преимуществ: широкий ассортимент, высокая избирательность, большое содержание активных групп и возможность направленного выбора или синтеза сорбента для решения конкретной задачи извлечения или разделения. В современных технологиях предъявляют высокие требования к стабильности функциональных свойств сорбента при интенсивных режимах эксплуатации. Однако в жестких условиях эксплуатации сорбенты могут изменять во времени свои функциональные, равновесные и кинетические показатели. Такие изменения обычно связаны с уменьшением содержания ионогенных групп, коэффициентов диффузии и массопереноса, а также способности к регенерации. Изменение физической и химической структуры ионита приводит к изменениям равновесных и кинетических показателей процесса и — как следствие — к нарушению оптимального, устойчивого технологического режима. На практике это ведет к недостаточной эффективности регенерации, увеличению расхода регенерационных растворов и ухудшению большинства технико-экономических показателей процесса. Снижение кинетических показателей не только вызывает резкое падение временной эффективности процесса и смещение в область неоптимального режима, но в случае разделения близких по свойствам ионов может привести к полному срыву режима работы сорбционных схем и установок. В связи с этим фирмы-производители обычно гарантируют стабильность ряда эксплуатационных характеристик для товарных ионитов, применяющихся в типовых масштабных процессах.

При выборе сорбента необходимо обращать внимание также на следующие характеристики товарного продукта: фракционный состав, механическую прочность, химическую и термическую стабильность. Разрушение гранул с нарушением размера и формы вызывает увеличение гидродинамического сопротивления слоя, уменьшение скорости подачи обрабатываемого раствора и изменение или срыв оптимального тех-

нологического режима. Большие проблемы создает унос разрушенных гранул сорбента через дренажные устройства, что приводит к потере относительно дорогих ионитов, необходимости частой дозагрузки сорбционных аппаратов и попаданию мелких частиц в очищаемый раствор.

Индивидуальные или комбинированные тепловые, химические, радиационные или биологические воздействия со временем вызывают изменения химического строения и физической структуры сорбента, а также нарушение сферической формы частиц и фракционного состава сорбента в слое. Часто причинами изменения функциональных свойств являются неправильные условия хранения или эксплуатация в нерегламентированных условиях при жестких физических, химических и биологических воздействиях. Основные изменения функциональных свойств сорбента можно оценить по комплексу показателей товарного ионита, которые будут рассмотрены далее.

Химические изменения, в том числе деструкция основных ионогенных групп, происходят под воздействием повышенных температур, окислителей и химических реагентов, а иногда — в результате микробальной и ферментной биodeградации. При этом изменяется основной показатель ионита — содержание активных групп, т. е. величины емкости в статических или в динамических условиях. В подавляющем большинстве подобные превращения необратимы и ионит теряет необходимые эксплуатационные свойства. В некоторых случаях, например при деградации аммониевых групп высокоосновных анионитов до третичных аминогрупп, величина емкости по кислоте может оставаться постоянной или даже увеличиваться, но происходит потеря основности и способности расщеплять нейтральные соли. Для ионитов подобные изменения могут быть обнаружены и по изменению содержания функциональных групп и данных элементного анализа.

Физическая структура и параметры сетки ионита также могут изменяться во времени как в процессе эксплуатации, так и в результате жестких физических, химических и биологических воздействий. При этом могут изменяться степень сшивки и величина набухания, связанные с разрушением трехмерной сетки, или наоборот, с образованием дополнительных сшивок. Увеличение степени сшивки и уменьшение набухания обычно сопровождаются неполной регенерацией ионита, особенно от поливалентных ионов, дающих дополнительные узлы сшивки, которые затрудняют их элюирование из ионита. Длительные комплексные воздействия, такие как радиационно-термические, по большей части связаны с существенными изменениями степени сшивки и пространственной сетки ионита. В процессе эксплуатации в многочисленных ци-

клах «сорбция—регенерация», сопровождающихся попеременным сжатием и растяжением сетки ионита, также может иметь место механическое разрушение фрагментов сетки.

Еще большие изменения при различных воздействиях могут наблюдаться в поровой структуре ионита, зачастую без видимых изменений сетки радиуса гранул. При знакопеременных нагрузках в циклах «сжатие—растяжение» может иметь место разрушение перегородок между порами или закупорка пор с узким горлом.

Даже в обычных технологических циклах возможно изменение поровой структуры ионитов, связанное с явлениями необратимой сорбции и отравлением ионита. Так, в процессах водоподготовки наблюдается *отравление сорбента*, т. е. необратимая сорбция веществ, как правило, большой молекулярной массы (например, гуминовых и фульвокислот) [7]. При этом ионогенные группы сорбента как бы блокируются объемными молекулами этих кислот и свободные ионогенные группы становятся пространственно малодоступными для сорбируемого иона на стадиях сорбции или регенерации. Обычно этот эффект проявляется как кинетический и характеризуется дополнительным сопротивлением при диффузии ионов внутри гранулы. Дальнейшая блокировка может полностью исключить сорбцию ионов большого размера, для которых жестко проявляется *ситовой эффект*. Эффективность десорбции гуминовых и фульвокислот может быть проверена в эксперименте при различных расходах регенерирующего агента и его концентрации.

Аналогичное отравлению изменение основных свойств сорбента может иметь место в процессах водоподготовки при сорбции ионитом поливалентных металлов, так как подобные металлы не могут быть полностью десорбированы в условиях типовой *бедной регенерации* (солевыми растворами или регенерационными растворами с малой концентрацией кислоты).

Для эффективной и стабильной работы сорбентов в типовых процессах необходимо стандартизировать и метрологически оценить ряд наиболее важных характеристик товарных ионитов. Далее рассмотрен ряд основных показателей ионитов, регламентируемых и гостимуемых в Российской Федерации [1–6].

Емкость является основным показателем равновесия обмена и возможной эффективности товарного сорбента. В каталогах фирм приводят емкости двух видов: полную обменную емкость и емкость по целевому компоненту. Полная обменная емкость (ПОЕ) обычно соответствует концентрации ионогенных групп сорбента, которая, в свою очередь, определяет максимально возможное количество извлекаемо-

го компонента на данном сорбенте с учетом строения сорбата. Для сорбентов, предназначенных для узкоспецифичных процессов, иногда приводят величины *обменной емкости по целевому компоненту* (ОЕ) в принятых стандартных условиях. Этот вид емкости фактически характеризует степень использования (зарядки) функциональных групп целевым компонентом.

Величины концентрации функциональных групп или емкости сорбента наиболее точно можно определить в расчете на 1 г сухого ионита*. Иониты в товарной форме всегда хранят во влажном или воздушно-сухом состоянии, причем их быстрая сушка или увлажнение могут приводить к нерелаксируемой деформации, разрушению структуры трехмерной сетки и, в конечном счете, к растрескиванию гранул ионита.

Определение обменной емкости проводят для навески исследуемого ионита в воздушно-сухом состоянии ($ОЕ_{вс}$), при этом в отдельной пробе после сушки в определенном для каждого ионита режиме (температура и время выдержки) определяют влажность воздушно-сухого ионита ($W_{вс}$), обычно в мас. %. Причем, термической сушке подвергают лишь аликвотные пробы для определения влажности анализируемой партии ионита и затем их не используют. Максимальная температура сушки, не вызывающая существенной термодеструкции ионита, зависит от вида и формы ионита и определяется типом наименее термостабильных функциональных групп. Величину полной обменной емкости ионита в сухом состоянии $ПОЕ_{сух}$, или содержание ионогенных групп, рассчитывают по формуле с учетом влажности $W_{вс}$ в %:

$$ПОЕ_{сух} = \frac{ПОЕ_{вс}(100 - W_{вс})}{100}. \quad (4.1)$$

Концентрации функциональных групп выражают в массовой (на единицу массы сухого ионита аналогично моляльной концентрации в ммоль/г, моль/кг) или объемной шкале (на единицу объема насыпного слоя ионита аналогично мольной концентрации в моль/л, ммоль/мл). Максимально возможная емкость по целевому компоненту зависит от концентрации и доступности ионогенных групп. В некоторых случаях, с учетом стехиометрии и строения сорбата, она может приближаться к общему содержанию активных групп в ионите.

* Следует отметить, что влажность ионитов, высушенных в вакууме 10 мм рт. ст. над сухим $CaCl_2$ составляет 5–9% в зависимости от гидрофильности ионогенных групп. Полностью сухой ионит может быть получен лишь сушкой в вакууме при 10^{-3} – 10^{-5} мм рт. ст. над натриевым поглотителем.

Емкость по целевому компоненту для конкретной сорбционной системы зависит от концентрации функциональных групп в ионите, стехиометрии, равновесной концентрации целевого компонента и констант равновесия обмена. Реальная емкость по целевому компоненту обычно меньше, чем максимально возможная (теоретическая) по содержанию активных групп и характеризуется степенью использования емкости активных групп. Емкость по извлекаемому компоненту также может быть выражена в массовой (ммоль/г, моль/кг, экв/кг, мэкв/г, мг/г, г/кг) или объемной (моль/л, ммоль/мл, экв/л, мэкв/мл, мг/мл, г/л) шкале.

Массовые (весовые) и объемные* шкалы связаны через насыпную плотность ρ_v :

$$OE_W = OE_V / \rho_v, OE_V = OE_W \rho_v, \quad (4.2)$$

где OE_V — объемная обменная емкость, OE_W — массовая (весовая) обменная емкость (в соответствующих единицах), ρ_v — насыпная плотность влажного ионита (г/мл).

Массовая концентрация функциональных групп в сухом сорбенте изменяется в широких пределах 1–10 ммоль/г, объемная концентрация всегда ниже: 0,5–5 ммоль/мл.

Наиболее информативны величины в мольной шкале, для эквивалентной шкалы необходимо дополнительно указать стехиометрию или валентность сорбируемого иона. Величины емкости, рассчитанные в миллиграммах или граммах целевого компонента на объем или массу сухого сорбента, часто применяют для описания промышленных процессов сорбции, однако при этом необходимо также указать валентность и строение или стехиометрию сорбата.

Массовая шкала дает показатели емкости собственно фазы сорбента, в то время как объемная шкала позволяет оценить реальную объемную эффективность процесса в расчете на геометрический объем сорбента в слое фильтра. Для динамических процессов наиболее часто применяют величины объемной емкости на единицу слоя набухшего ионита. При этом массовая емкость (OE_W) связана с емкостью сорбента в единице объема слоя ($OE_{\text{слоя}}$) через показатель плотности слоя, определяющий массу сухого ионита в 1 мл слоя колонки ($\rho_{\text{слоя}}$):

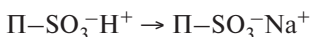
$$OE_{\text{слоя}} = OE_W \rho_{\text{слоя}} \quad (4.3)$$

* Наиболее часто объемную емкость относят к единице объема насыпного сухого или набухшего ионита, а также к единице объема слоя фильтра.

Для ионитов гелевого типа показатели емкости в массовой шкале мало изменяются, так, при варьировании сшивки в интервале 6–12% $\rho_{\text{слоя}} \sim 0,5$ г/мл. Для пористых ионитов величина $\rho_{\text{слоя}}$ изменяется от 0,5 до 0,1 г/мл в зависимости от величины свободного объема пор. Для нетканых материалов, в которых доля пустот в слое достигает 0,85–0,92, показатель плотности слоя еще меньше.

В колоночном варианте для определения собственного объема набухшего ионита и объема пустот в слое используют экспериментально легко определяемую величину доли свободного объема в слое или доли межгранульного пространства, α . При этом доля объема набухшего ионита составляет $(1 - \alpha)$.

Содержание активных групп и величина емкости сухого ионита могут существенно меняться в зависимости от формы ионита, т. е. от типа противоиона. Расчеты концентрации функциональных групп рассмотрены ранее [8]. Например, при переходе от H^+ -формы к Na^+ -форме ионита



емкость, или содержание, сульфогрупп, по данным элементного и функционального анализа, подчиняется основным уравнениям для пересчета концентрации функциональных групп.

Допустим, содержание реакционноспособных сульфогрупп в H^+ -форме ($C_{\text{исх}}$) равно 4,35 ммоль/г. Тогда при переводе из H^+ -форму в Na^+ -форму величина изменения массы (Δ) на 1 ммоль функциональных групп в исходной H^+ -форме определяется по формуле

$$\Delta = (\text{MM}_{\text{кон}} - \text{MM}_{\text{исх}})/1000 = (\text{MM}_{\text{Na}^+} - \text{MM}_{\text{H}^+})/1000 = 0,022 \text{ г/г.}$$

Измененная масса 1 г сухого исходного катионита при полном переводе из H^+ -формы в Na^+ -форму с учетом изменения массы соответственно равна $1 + \Delta C_{\text{исх}}$. В результате конечную концентрацию сульфогрупп ($C_{\text{кон}}$) можно определить с учетом изменения массы на каждый осново-моль реакционноспособных групп $C_{\text{исх}}$:

$$C_{\text{кон}} = C_{\text{исх}}/(1 + \Delta C_{\text{исх}}) = 4,35/(1 + 4,35 \cdot 0,022) = 3,97 \text{ ммоль/г.}$$

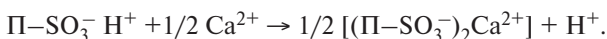
При неполном переводе из формы в форму для определения величины $C_{\text{кон}}$ дополнительно вводят степень превращения, или долю переведенной емкости при обмене одновалентных ионов, F .

$$C_{\text{кон}} = C_{\text{исх}}/(1 + \Delta F C_{\text{исх}}). \quad (4.4)$$

Если известны величины $C_{\text{исх}}$ и $C_{\text{кон}}$, то из этой же зависимости можно оценить полноту перевода из формы в форму или степень превращения F при регенерации:

$$F = \left(\frac{1}{C_{\text{кон}}} - \frac{1}{C_{\text{исх}}} \right) \frac{1}{\Delta}. \quad (4.5)$$

При переводе ионита в форму поливалентных металлов в приведенных формулах изменяется лишь величина Δ . Рассмотрим расчеты для перевода того же сульфокатионита из H^+ -формы в Ca^{2+} -форму с образованием двойника, в котором на один катион Ca^{2+} приходится две сульфогруппы:



Величина привеса Δ для варианта обмена $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{H}^+$, рассчитанная на одну сульфогруппу с учетом эквивалентности обмена. При этом для обмена разновалентных ионов $\text{M}^{n+} \rightarrow \text{H}^+$ в качестве исходной массы обмениваемого фрагмента берется эквивалентная, равная $1/n \text{ MM}_{\text{M}^{n+}}$:

$$\Delta = (1/2 \text{MM}_{\text{Ca}^{2+}} - \text{MM}_{\text{H}^+})/1000 = 0,019.$$

Тогда при полном переводе из H^+ -формы в Ca^{2+} -форму содержание сульфогрупп на 1 г сухого катионита составляет:

$$C_{\text{кон}} = C_{\text{исх}}/(1 + \Delta C_{\text{исх}}) = 4,35/(1 + 4,35 \cdot 0,019) = 4,02 \text{ ммоль/г}.$$

Следует отметить, что полная емкость по поливалентным металлам M^{n+} всегда меньше соотношения $C_{\text{исх}}/n$ (где n — заряд) из-за возникающих пространственных трудностей и необходимости перестройки сетки при образовании нескольких связей одного катиона с различными ионогенными группами. Степень превращения при зарядке M^{n+} можно определить, учитывая величину остаточной емкости по Na^+ -иону ($C_{\text{ост}}$) с помощью основных уравнений, связывающих содержание ионогенных групп со степенью превращения F и с изменением массы Δ . Например, сульфокатионит с исходной емкостью $C_{\text{исх}} = 4,02 \text{ ммоль/г}$, заряженный ионом Ca^{2+} до емкости $C_{\text{Ca}} = 2,566 \text{ мэkv/г}$, показал остаточную емкость по Na^+ иону ($C_{\text{ост}} = 1,572 \text{ ммоль/г}$, степень превращения или другие параметры можно определить по формулам:

$$C_{\text{ост}} = (1 - F)C_{\text{кон}} = \frac{(1 - F)C_{\text{исх}}}{1 + F\Delta C_{\text{исх}}} = \frac{(1 - F)}{1/C_{\text{исх}} + F\Delta},$$

$$F = \frac{1 - \frac{C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}}}{1 + \Delta C_{\text{ост}}}, \quad F = \frac{1 - \frac{1,572}{4,35}}{1 + 0,019 \cdot 1,572} = 0,62. \quad (4.6)$$

Подобные расчеты особенно важны для определения полноты регенерации.

Набухаемость. Набухание ионита в рабочем растворе или при переводе ионита из формы в форму может значительно изменять размеры гранул и соответственно объем слоя в колонне. Объемную степень набухания (d_v) рассчитывают в долях или процентах по относительным изменениям исходного ($V_{исх}$) и конечного ($V_{кон}$) объемов гранул ионита:

$$d_v = (V_{кон} - V_{исх})/V_{исх} = (V_{кон}/V_{исх}) - 1. \quad (4.7)$$

В случае уменьшения объема гранул величина d_v может быть отрицательной. Величины степени набухания для различных ионообменных материалов могут меняться в широком интервале 10–2000%. Высокие величины характерны для слабосшитых гелей с 0,5–1%-ной сшивкой.

Степень набухания в основном зависит от разности в гидратируемости обмениваемых противоионов, величин активности воды в растворе, степени сшивки и типа кросс-агента [9]. Изменение объема в процессе обмена (дыхание ионита) приводит к уплотнению или расширению концентрических слоев сорбента. Последнее может сопровождаться высокими давлениями в колонне, сопоставимыми с осмотическим давлением в фазе ионита.

Подобные многократные знакопеременные нагрузки, возникающие при расширении и сжатии слоя, могут вызывать снижение прочности или разрушение гранул с появлением мелкой фракции. При этом возможно образование закупоривающих «пробок» в колонне и даже разрыв самой колонны за счет набухания сорбента в ограниченном объеме. Аналогичный эффект вызывают быстрое набухание и сушка ионита, сопровождающиеся разрывом малоэластичных сшивок. Поэтому товарные иониты выпускают, хранят и транспортируют с определенной влажностью в воздушно-сухом состоянии. Количество воды, содержащееся в ионите (в процентах), обычно играет основную роль при сравнении цен товарных ионитов различных производителей.

Изменение показателей набухания в процессе эксплуатации ионитов является одним из важных показателей стабильности и износа ионита (изменение его технических характеристик). Весьма большие величины осмотического давления при большой степени набухания ионита могут приводить и к разрушению гранул ионита или даже к механическому разрушению сорбционной колонны. В большинстве сорбционных технологий желательна степень набухания не более 30 об. % в циклах «сорбция–десорбция».

Фракционный состав ионитов определяет эффективность работы ионита в динамических условиях, особенно в технологических режимах с высокой линейной скоростью жидкой фазы в колонне. По фракционному составу во влажном виде товарные иониты в России подразделяют на два класса в зависимости от области применения: класс А (размеры зерна 0,8–2,5 мм), класс Б (размеры зерна 0,315–1,25 мм).

Мелкие фракции ионита показывают при диффузионном лимитировании более эффективную кинетику процесса, однако мелкие зерна, располагаясь между крупными, уменьшают величину свободного сечения слоя и повышают его гидродинамическое сопротивление. При этом в слое могут образовываться более плотные участки с повышенным гидравлическим сопротивлением, которые обтекаются жидкой фазой по менее плотным участкам (*эффект каналаобразования*) или по участкам вблизи стенки колонны (*пристеночный эффект*). Эти нежелательные эффекты существенно увеличивают необходимую высоту слоя и вызывают размывание выходных кривых на стадии сорбции и регенерации. Для крупных фракций характерны замедленные диффузионные процессы, меньшее защитное время на стадии сорбции, большее время регенерации и повышенные расходы регенерационных растворов.

Избежать указанных недостатков позволяет использование слоев с узкой рабочей фракцией сорбента или моносферических ионитов. При этом стабилизируются плотность загрузки слоя и изменение кинетических показателей в высокоэффективных сорбционных процессах. Моносферические иониты, которые используют в интенсивных ионообменных технологиях, имеют узкую рабочую фракцию, обычно в интервале среднего размера зерен 0,4–0,6 мм. Отсутствие крупных гранул предотвращает размывание фронтов сорбции и десорбции, а отсутствие мелких и разрушенных гранул обеспечивает стабильность гидродинамических характеристик по слою и меньшие нормы уноса и дозагрузки сорбента.

Изменение фракционного состава может происходить также во время эксплуатации из-за изменения набухаемости или разрушения гранул. Образующиеся мелкие частицы проходят через дренажные устройства, увеличивают унос или потери ионита и способствуют каналаобразованию в слое. При задержке таких частиц слоем ионита, наоборот, образуются более плотные участки слоя. Фильтруемая жидкость проходит по каналам, минуя плотные участки, что резко снижает эффективность сорбции. Оба эти явления приводят к существенной неравномерности и, как правило, увеличивают гидродинамическое сопротивление слоя.

Фракционный состав для отечественных промышленных ионитов, исключая моносферические, характеризуют согласно ГОСТу 10900–84 по двум основным показателям: эффективному диаметру ($d_{эф}$) и коэффициенту однородности ($K_{одн}$). Для оценки эффективного размера зерна производят ситовой анализ воздушно-сухого ионита на специальном наборе сит с уменьшением размера отверстий сверху вниз. Затем строят кривую суммарной массы задержанного ионита в зависимости от размера отверстий сит. Диаметр отверстий сита, задерживающего суммарно 90% от массы ионита, принимают за $d_{эф}$ или d_{90} . Затем по калибровочной кривой выбирают значение d_{40} – диаметр отверстий сита, задерживающего суммарно 40% от массы ионита. Величину $K_{одн}$ рассчитывают по формуле как соотношение диаметров отверстий сит, суммарно задерживающих 40 и 90% ионита:

$$K_{одн} = d_{40}/d_{90}. \quad (4.8)$$

Отечественные иониты на стирол-дивинилбензольной матрице имеют $K_{одн}$, равный 0,22, на акриловой матрице – 0,43 и на поликонденсационных матрицах – 0,18. Величина этого коэффициента зависит от параметров технологического режима суспензионной сополимеризации: скорости перемешивания, типа мешалки, темпа подъема температуры и оптимального подбора суспендирующей системы.

Высокие значения $K_{одн}$ позволяют более эффективно использовать иониты с узким фракционным составом в современных вариантах сорбционных технологий наряду с моносферическими сорбентами.

Порометрические характеристики ионитов обусловлены дифференциальным и интегральным объемами пор различного размера [10–12]. Для получения порометрических кривых сухого ионита или его матрицы используют методы ртутной порометрии (прямой и обратной), связывающие давление и размеры пор, в которые вдавливаются или из которых выдавливаются ртуть. В последнее время широкое распространение получили изопиестические методы для увлажненных ионитов, основанные на десорбции воды из увлажненного и центрифугированного ионитов [11].

На рис. 4.1 представлена типовая дифференциальная порометрическая кривая матрицы макропористого катионита, характеризующая изменение объема пор (V) с изменением их радиуса (r). Типовая кривая имеет два максимума с доминирующими радиусами пор 60 и 280 Å.

В методах прямой и обратной ртутной порометрии используют большие давления, их относят к разрушающим методам контроля. Эти

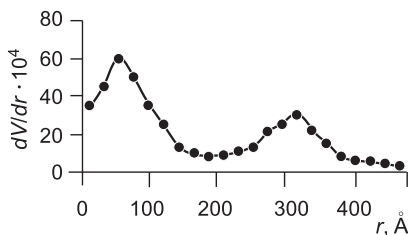


Рис. 4.1. Типовая дифференциальная порометрическая кривая матрицы макропористого катионита

методы дают распределение пор лишь в сухом сорбенте, что обычно не соответствует картине распределения пор в набухшем сорбенте. Для гелевых матриц и ионитов в сухом состоянии размеры пор характеризуются первым максимумом в области 40–60 Å. Для макропористых сорбентов характерен второй пик в области 200–600 Å, хотя можно получить макропористые структуры с пиком при 1400 Å.

В интегральном виде та же порометрическая кривая имеет более плавный характер и, как правило, дает лучшую воспроизводимость в эксперименте, причем пики на дифференциальной кривой (см. рис. 4.1) соответствуют перегибам интегральной кривой (рис. 4.2). В дифференциальном виде кривая более информативна и наглядно определяются пики с доминирующим радиусом пор, зато в интегральном виде легко просматривается область преобладающих пор.

В ряде случаев реальную информацию о пористости можно получить из более четко определяемых величин удельной поверхности сорбента $S_{\text{уд}}$ (в м²/г) и суммарного объема пор сорбента $V_{\text{пор}}$ (в мл/г). По этим величинам, например, можно формально рассчитать средний радиус для пор сферической формы.

$$d_{\text{ср}} = 6V_{\text{пор}}/S_{\text{уд}} \quad (4.9)$$

Общую картину распределения пор по размерам можно получить и неразрушающими методами контроля пористости. С этой целью можно использовать изопиестические измерения [11] или данные метода квазиравновесной сушки [13]. Радиус пор определяют по уравнению для цилиндрических пор, связывающему давление над капилляром с объемом жидкой фазы в сорбенте:

$$r = - \frac{2\sigma V_m}{RT \ln(p/p_0)} \quad (4.10)$$

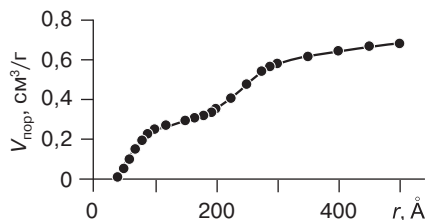


Рис. 4.2. Типовая интегральная порометрическая кривая матрицы макропористого катионита

где σ — поверхностное натяжение на границе вода—воздух ($0,001 \text{ Дж/м}^2$), V_m — парциальный мольный объем жидкой воды в порах (мл/моль), R — газовая постоянная ($8,3148 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$), p — давление пара над капилляром, p_0 — давление пара над чистой водой.

Удельная поверхность для микропористых матриц* и ионитов обычно находится в пределах $20\text{--}1000 \text{ м}^2/\text{г}$, в то время как для макропористых с крупными порами величины $S_{\text{пов}}$ снижаются до $2\text{--}5 \text{ м}^2/\text{г}$. Величина объема пор, измеренная в сухом состоянии, может изменяться практически от 0 до $0,6\text{--}1,5 \text{ мл/г}$. Для эффективной сорбции диаметр пор должен приблизительно в $3\text{--}6$ раз превышать диаметр сорбируемой молекулы или негидратированного иона.

Гидродинамическое сопротивление слоя сорбентов. Одной из важных для практики характеристик сорбента, тесно связанных с фракционным составом, является гидродинамическое сопротивление слоя сорбента.

Величина и постоянство сопротивления слоя обуславливают устойчивость гидродинамического режима и объемную производительность, а также ассортимент перерабатываемых растворов по показателям вязкости и, особенно, по содержанию взвешенных веществ. Применение слоев с зернами малого размера существенно повышает сопротивление слоя и приводит к реальным трудностям при проведении такого процесса. Чем выше сопротивление, тем больший перепад давления необходимо преодолевать питающим насосам и тем больше гидравлический удар при пуске. Это вызывает разрушение гранул, ускоряет их истирание и ухудшает основные технико-экономические параметры процесса. Наличие крупных и мелких гранул в слое приводит к каналобразо-

* Для дополнительно сшитых микропористых матриц на основе полистирола типа «макронет» величина удельной поверхности достигает $2000\text{--}3500 \text{ м}^2/\text{г}$.

ванию в слое и заиливанию слоя, что не позволяет реализовывать процесс на вязких растворах и растворах с наличием взвешенных частиц.

Гидродинамическое сопротивление слоя зависит от размера, плотности упаковки гранул, линейной скорости подачи w_L (в м/ч) и температуры пропускаемого раствора T (в °С). Создаваемый перепад давления при 20 °С для товарных фракций ионита (с размерами гранул 0,3–1,2 мм) можно приближенно оценить по формуле:

$$P_{20} = 0,013w_L. \quad (4.11)$$

Пересчет для другой температуры обрабатываемого раствора осуществляют по формуле (T в °С):

$$P_T = P_{20}/(0,026T + 0,48). \quad (4.12)$$

Для современных высокоэффективных процессов используют моносферические сорбенты с узким распределением по размерам (0,5–0,6 мм). Применение моносфер позволяет значительно повысить стабильность технологических режимов, снизить гидродинамическое сопротивление слоя сорбента, интенсифицировать процесс на стадии сорбции и резко сократить объем регенерирующих растворов за счет унификации кинетических показателей для узкой фракции.

Осмотическая стабильность ионитов трактуется как неизменность их физико-химических характеристик при знакопеременных осмотических воздействиях, связанных с последовательным набуханием и сжатием гранул при переходе из формы в форму или в цикле «сорбция–десорбция». Гибкость полимерных цепей обуславливает эластичность и прочность при воздействии знакопеременных нагрузок (набухание, сжатие). Для оценки осмотической стабильности определяют долю гранул (в процентах), сохранивших сферическую форму при многократном циклировании* ионита путем последовательной обработки кислотными и щелочными растворами.

По ГОСТу 17338-88 рекомендуются два метода определения осмотической стабильности с двукратным и многократным циклированием. Полный цикл, который проходит ионит при испытаниях, соответствует основным технологическим стадиям (сорбция, регенерация) и вспомогательным операциям промывок и взрыхлений. После определенного количества циклов стабильность гранул сорбента (OC_r) оценивают

* Циклирование – многократный перевод ионита из одной формы в другую (для катионитов цикл «щелочь–кислота–вода», для анионитов – «кислота–вода–щелочь–вода».

по количеству целых гранул, массе или объему определенной фракции ионита до и после циклических испытаний.

Методы первой группы основаны на подсчете числа частиц различной формы под микроскопом. При этом в пробе ионита оценивают количество целых гранул (в том числе и гранул с трещинами) $N_{\text{цел}}$ и суммарное количество гранул и осколков $N_{\text{общ}}$. Осмотическую стабильность гранул (OC_r) рассчитывают в % по формуле:

$$OC_r = \frac{N_{\text{цел}}}{N_{\text{общ}}} \cdot 100. \quad (4.13)$$

Для осмотически более стабильных ионитов полимеризационного типа осмотическую стабильность в % ($OC_{\text{пол}}$) рассчитывают по формуле:

$$OC_{\text{пол}} = \frac{X_{\text{ост}}}{X_{\text{исх}}} \cdot 100, \quad (4.14)$$

где $X_{\text{исх}}$ — доля исходных неразрушенных гранул до испытаний (в %), а $X_{\text{ост}}$ — доля оставшихся на сите неразрушенных гранул после испытаний (в %, в обоих случаях для целых гранул и гранул с трещинами).

Методы, основанные на подсчете количества частиц различной формы, используют в основном как экспрессные, поскольку мелкие осколки могут проходить через фильтр или искажать численные соотношения за счет распада одной гранулы на несколько частиц.

Методы второй группы учитывают объемы (или масса) определенной фракции ионита до $V_{\text{исх}}$ и после $V_{\text{ост}}$ циклических испытаний. Осмотическая стабильность OC_v рассчитывают по формуле:

$$OC_v = \frac{V_{\text{ост}}}{V_{\text{исх}}} \cdot 100. \quad (4.15)$$

Для поликонденсационных ионитов осмотическую стабильность $OC_{\text{конд}}$ рассчитывают по формуле:

$$OC_{\text{конд}} = \frac{m_1}{(m_1 + m_2)} \cdot 100, \quad (4.16)$$

где m_1 — масса ионита, оставшегося на сите после испытания и высушивания; m_2 — масса ионита, прошедшего через сито после испытания и высушивания.

Механическая прочность ионитов характеризуется устойчивостью их гранул на разрушение или истирание. Показатели механической прочности существенно зависят от размеров гранул и, как правило, при увеличении размеров уменьшаются. Механическая прочность может быть оценена как

доля неразрушенных гранул в сухом и влажном виде после соответствующего механического (иногда комплексного с осмотическим) воздействия.

Существуют методы оценки прочности воздушно-сухого и набухшего ионитов, основанные на степени разрушения гранул в стандартных условиях на шаровой мельнице. Иониты с малой механической прочностью могут оцениваться по истиранию гранул в определенных условиях на машинке для встряхивания.

Так, механическая прочность в набухшем состоянии также может быть оценена по степени измельчения гранул ионита в шаровой мельнице в определенных условиях по ОСТу 95.281-86. Испытания проводят в набухшем состоянии для рабочей фракции (класс А с размером зерен 0,8–2,0 мм, класс Б – 0,4–1,25 мм). Механическую прочность (в процентах) получают делением объема оставшегося на самом мелком сите (для класса А – 0,8 мм, для класса Б – 0,4 мм) ионита $V_{\text{ост}}$ на объем исходного ионита $V_{\text{исх}}$ на том же сите – $(V_{\text{ост}}/V_{\text{исх}}) \cdot 100$. Условия этого метода приближены к реальным условиям работы набухшего ионита в процессах сорбции из пульп.

Весьма информативной и статистически оцениваемой является усредненная величина механической прочности на раздавливание (в г силы, обычно от 100 до 300 г), при которой наблюдается разрушение отдельной гранулы товарной формы ионита.

Химическая стойкость ионитов зависит от химического строения ионогенных групп, их формы, типа противоиона и выбранного типа химического воздействия. Наибольший практический интерес представляет химическая устойчивость ионита в среде окислителей, а также гидролитическая стабильность в растворах кислот и щелочей различной концентрации. Подобная обработка химическими реактивами в соответствующих условиях и заданном времени контакта приводит к изменению основных показателей ионита.

Обычно химическую стойкость определяют в среде агрессивных реагентов, к которым в первую очередь следует отнести окислители, щелочи, концентрированные кислоты и некоторые водно-органические среды.

За счет активного химического воздействия наблюдаются изменение химической природы, снижение концентрации активных групп (емкости) или даже полная деструкция ионита, которые оценивают по данным его элементного и функционального анализа. При химическом воздействии может наблюдаться разрыв или образование новых поперечных связей между химически превращенными активными группами с изменением набухаемости, а также равновесных и кинетических характеристик ионита.

Обычно лимитирующими являются химическая устойчивость активных групп ионита, трехмерная сетка и звенья кросс-агента разрушаются в меньшей степени. Исключение составляет щелочной и кислотный гидролиз некоторых кросс-агентов, например относительно легко гидролизующихся сложных диэфиров или диамидов акриловых кислот.

Стандартные испытания проводят в среде агрессивного реагента с определенной концентрацией при определенном времени контакта и температуре. Величины концентрации реагента и время выдержки устанавливают, исходя из реальных условий работы ионита в конкретном процессе. Оценку подобных изменений показателя химической стойкости $R_{\text{хим}}$ проводят (в относительных процентах) для емкостных показателей исходных $P_{\text{исх}}$ и обработанных $P_{\text{обр}}$ ионитов:

$$R_{\text{хим}} = \frac{(P_{\text{исх}} - P_{\text{обр}})}{P_{\text{исх}}} \cdot 100. \quad (4.17)$$

Обычно иониты на основе матриц полимеризационного типа более устойчивы по сравнению с поликонденсационными. Среди катионитов на полистирольной основе наиболее устойчивы к окислителям фосфоновокислотные группы, затем сульфо- и метилефосфоновокислотные группы. Аниониты, получаемые аминированием хлорметилованных сополимеров, содержат термически и химически неустойчивые метиленовые группы, особенно, если они находятся при протонированной или кватернизованной аминогруппе.

Группы третичных аминов более устойчивы по сравнению с первичными и вторичными. Среди низкоосновных анионитов наиболее устойчивы к окислению винилпиридиновые аниониты на основе индивидуальных изомеров 2- или 4-винилпиридинов, в случае сополимеров метилвинилпиридина в ионите присутствуют легкоокисляемые метильные группы. Иониты со структурой бензиламиногрупп имеют лабильную метиленовую группу $-\text{CH}_2-$, неустойчивую к окислителям, особенно при высокой температуре*.

Химическая деструкция ионогенных групп наиболее характерна для анионитов в щелочной среде при относительно низких температу-

* Следует отметить, что меньшая устойчивость метиленовых мостиков $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Э}$ по сравнению с непосредственным замещением в бензольном ядре $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Э}$, характерна не только для аминопроизводных ($\text{Э}-\text{NR}_1\text{R}_2$), но и для групп бензилфосфоновых ($\text{Э}=\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$) и бензилсульфоновых ($\text{Э}=\text{SO}_3\text{H}$) кислот.

рах (30–90 °С). Так, деструкция групп четвертичных аммониевых оснований в щелочной среде медленно происходит уже при нормальной температуре по двум механизмам: дезалкилирование до третичных аминогрупп (потеря высокоосновных групп) и отщепление триалкиламина с расщеплением $\text{CH}_2\text{—N}$ -связи и потерей анионообменной емкости. Наименьшую устойчивость к щелочному гидролизу показывают высокоосновные аниониты с группами четвертичных аммониевых оснований в OH^- -форме, солевые формы несколько более термически устойчивы.

Термическая стабильность ионитов обуславливает их способность длительное время сохранять основные функциональные свойства при повышенных температурах. Способность ионитов работать при повышенных температурах определяет важнейшие области их применения, такие как водоподготовка в современных высокотемпературных технологиях производства энергии и гетерогенный катализ.

Термостабильность ионитов в различных средах, а также тип доминирующих деструктивных процессов существенно меняются и в значительной степени зависят от реакционной способности функциональных групп ионита и агрессивности химической среды, в которой находится ионит. В инертной газовой среде определяющими являются процессы термической деструкции, хотя, если в системе имеется даже малая концентрация кислорода, преобладают процессы термоокислительной деструкции. В водной среде в отсутствие агрессивных компонентов при высоких температурах на первое место выходят процессы термогидролиза [14, 15].

Воздействие высокой температуры на иониты в различных средах может приводить к изменению как параметров трехмерной структуры матрицы ионита, так и химического строения ионогенных групп. Каждый из этих деструктивных процессов характеризуется своей начальной температурой $T_{\text{нач}}$, кинетикой и температурной областью протекания.

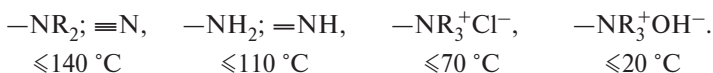
Подобное воздействие при низкой термостабильности матрицы приводит к термодеструкции трехмерной сетки и к изменению важных кинетических и эксплуатационных характеристик ионитов: фактической степени сшивки, набухаемости, величин объемной емкости, механической и осмотической прочности. Проходящие при этом процессы могут иметь и противоположный характер, например, разрушение поперечных сшивок или дополнительное сшивание с образованием поперечных химических связей нового типа.

Деструкция ионогенных групп, как правило, приводит к существенному необратимому снижению основных функциональных свойств

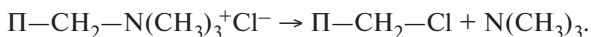
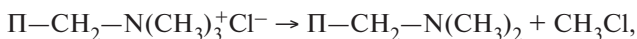
ионита — его емкостных, кинетических и динамических характеристик, времени защитного действия, а также к увеличению проскоковой концентрации — и требует увеличения высоты работающего слоя.

Термогравиметрическими исследованиями в сочетании с данными элементного и функционального анализа удается разделить процессы деструкции матрицы и ионогенных групп. Обычно наименее стойки химически активные и ионогенные группы [14–16]. Наиболее химически активными формами в процессах термодеструкции являются H^+ -форма для катионитов и OH^- -форма для анионитов. С увеличением степени сшивки термическая стабильность повышается, причем, как правило, полимеризационные иониты более стабильны по сравнению с поликонденсационными.

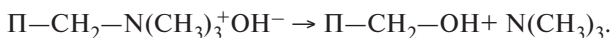
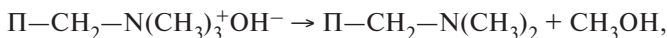
Среди множества ионитов наименьшей термостабильностью обладают аниониты, для которых температура начала термодеструкции падает в ряду различных ионогенных групп:



Наименее термостабильны хорошо диссоциированные триалкил-аммониевые ионогенные группы, подверженные реакциям дезалкилирования и дезаминирования. Реакция дезалкилирования приводит к потере высокоосновных групп с сохранением (или даже небольшим увеличением) общей емкости по образуемому третичному амину, реакция дезаминирования приводит к полной потере анионообменной емкости:



Среди анионитов с группами ониевых оснований наименьшую стабильность показывают группы кватернизованного триметиламмониевого основания в OH^- -форме, обеспечивающие постоянный запах триметиламина, выделяющегося уже при комнатной температуре. Подобные аниониты при хранении в течение 2–6 мес теряют до 80% высокоосновных аминогрупп по реакциям дезалкилирования и отщепления триметиламина:

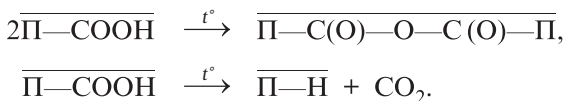


Катиониты по сравнению с анионитами обладают значительно большей термостабильностью и могут обеспечивать эксплуатацию при повышенных температурах:



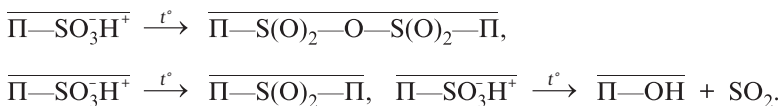
Как правило, термостабильность катионитов в солевой форме выше по сравнению с таковой по более активным кислотным H^+ -формам; их солевые формы показывают температуры начала деструкции $T_{\text{нач}}$ на 15–30 °C выше.

Механизмы термодеструкции катионитов связаны с образованием ангидридных структур в твердой фазе. Так, карбоксильные катиониты в H^+ -форме дают сшивки с образованием термически устойчивых ангидридных структур, которые легко подвергаются гидролизу с частичным восстановлением функциональных групп. Необратимая деструкция функциональных групп по реакции декарбоксилирования происходит с выделением CO_2 при температурах более 160 °C:



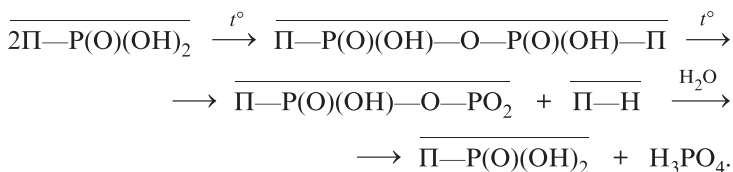
При таких температурах весьма полно проходят процессы деструкции ионогенных групп, например ангидридации и декарбоксилирования катионитов в H^+ -форме.

Термодеструкция сульфокатионитов подробно исследована [14, 15] методами дифференциального термического анализа в комплексе с функциональным анализом и в процессе термогидролиза. Показано, что для сульфокатионитов на полистирольной основе характерна потеря емкости при ангидридации или деструкция фенилсульфоновой кислоты до фенольных групп на матрице с выделением диоксида серы. Возможны дополнительные сшивки с образованием сульфоновых и ангидридных мостиков между полимерными цепями.



Фосфорсодержащие катиониты термически наиболее устойчивы, однако они также подвержены ангидридации с образованием пиррофосфатных структур, которые устойчивы термически, дают эф-

фект дополнительной сшивки катионита, но неустойчивы к гидролизу [16, 17].



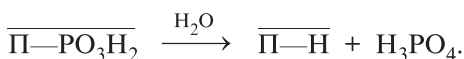
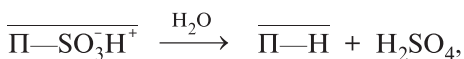
Пирофосфатные группы в отличие от карбоксильных не могут быть полностью восстановлены гидролизом, поскольку при гидролизе происходит преимущественное отщепление пирофосфатных групп от ароматического ядра с конечной потерей одной из двух фосфатных групп.

Катиониты с метиленсульфо- и метиленфосфоновыми группами обычно менее устойчивы к химическим и температурным воздействиям по сравнению с катионитами, содержащими непосредственно в ароматическом ядре сульфо- и фосфоновые группы. Деструкция последних обычно связана с разрушением метиленового мостика и отщеплением элементсодержащих групп.



Как видно, деструкция катионогенных групп является доминирующим процессом в интервале 140–175 °С. В то же время основные процессы деструкции исходной полистирольной матрицы в сухом виде начинаются лишь при 190–205 °С.

На практике наиболее важны процессы термодеструкции катионитов в среде перегретой воды. Так, даже наиболее термостойкие сульфо- и фосфоновокислотные катиониты подвержены интенсивному термогидролизу при высоких температурах с расщеплением достаточно прочных $\text{Ar}-\text{P}$ - и $\text{Ar}-\text{S}$ -связей и выделением кислых продуктов.



Подобные деструктивные реакции вызывают необходимость создания системы предварительного охлаждения теплоносителя в байпасной линии с рекуперацией тепла при очистке воды для тепловой и ядерной энергетики. Более полную информацию по вопросам термостабильности ионитов различных классов и методам исследования можно получить в работах [14–18].

4.2. Основные области применения сорбентов и ионообменных материалов

Полимерные сорбенты и ионообменные материалы широко используют для решения важнейших задач современной науки и техники. Основные преимущества современных сорбционных технологий в сравнении с другими разделительными методами — высокая степень обогащения твердой фазы сорбента целевым компонентом, возможность концентрирования целевого компонента из растворов малой и следовой концентрации, селективность при разделении близких по свойствам веществ, а также возможность непрерывного проведения и автоматизации процесса. Кроме того, в сорбционных процессах обычно обеспечивается высокая чистота элюата, так как отсутствуют примеси, вымываемые из фазы сорбента. Это выгодно отличает сорбцию от экстракции и других процессов, связанных с обработкой растворов химическими реагентами.

В настоящем обзоре кратко рассмотрены основные и перспективные области применения ионообменных материалов и технологий в различных областях науки и техники. Прикладные аспекты подробно освещены в книгах [19–25], ссылки на наиболее полные источники приводятся по тексту главы. Теоретические аспекты применения сорбентов рассмотрены в монографиях и оригинальной литературе [26–33]. В табл. 4.1 показаны области применения разделительных технологий по основным физико-химическим параметрам разделения, а также по типам и размерам объекта. Как видно, собственно ионообменная сорбция может быть использована для сорбции ионов, молекул, макромолекул и коллоидных систем и отдельных частиц с размерами сорбируемого компонента от 10^{-6} до 10^{-2} мм, причем с минимальным нижним пределом из всех представленных методов, причем верхний предел может быть значительно увеличен.

Так, для ионитов известны специальные технологии, позволяющие проводить сорбцию в системе «твердый сорбент — твердые частицы рудной пульпы». Первоначально целевой компонент из мелких твердых частиц пульпы переходит в специальный раствор, вскрывающий руду, а из этого раствора целевой компонент селективно извлекают ионитом. Таким образом, сорбция целевого компонента реально проходит в системе «твердое—твердое» через промежуточный (вскрышной) раствор. Следует отметить, что полимерные сорбирующие материалы эффективно используют для проведения гелевой хроматографии, ультрафильтрации и электродиализа с ионообменными мембранами.

Таблица 4.1. Области применения разделительных технологий по основным физико-химическим параметрам и размерам объекта

Факторы, влияющие на разделение	Используемые пределы размеров частиц, мм						
	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1
Электропроводность		Электростатическое осаждение					
Магнитная проницаемость				Сепараторы мокрые			
Размеры частиц						Сеп. сухие	
						Фильтры	
						Сита	
Селективность Проницаемость Диффузность							
Давление паров							
Растворимость							
Поверхностная активность							
Плотность							
Размер, мм	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1
Тип сорбтива	Ионы, молекулы	Макро-молекулы	Частицы				
			Коллоидные		Мелкие	Крупные	

В монографии [25] представлена наиболее полная информация по крупномасштабным сорбционным процессам, особенностям основной и вспомогательной аппаратуры, типовым технологическим режимам эксплуатации, а также масштабированию, уровням капитальных и эксплуатационных затрат и методам оценки и сравнения эффективности сорбционных технологий. В этой же книге дана классификация сорбционных технологий по характеру взаимного движения жидкой фазы и фазы сорбента: параллельное (прямоточное, т. е. движение жидкости через неподвижную твердую фазу), перекрестное (смешанное) и противоточное, а также методы инженерных расчетов этих технологий.

Для двух последних вариантов рассмотрены схемы с гравитационным и принудительным движением твердой фазы.

Большинство сорбционных технологий в динамических условиях наиболее часто реализуется для варианта движения только жидкой фазы (прямоток) или варианта противотока при взаимном встречном движении жидкой и твердой фаз [25, 32]. Большим преимуществом динамического прямоточного варианта является возможность минимизации выходной концентрации при проскоке сорбируемого компонента. Следует отметить, что для динамики неподвижного слоя сорбента существуют большое количество теоретических разработок и достаточный набор пригодных к использованию математических моделей, позволяющих рассчитать выходные динамические кривые при лимитировании процесса различных типов, а также их суперпозиций [21, 26–32].

Наиболее часто для сорбционных процессов используют одноколонный вариант, когда сорбцию и регенерацию проводят без перегрузки сорбента на одной и той же колонне. Этот вариант не позволяет осуществлять цикл «сорбция–регенерация» непрерывно, и его обычно используют, когда время вспомогательных операций и регенерации невелико ($\leq 10\%$ от всего времени фильтроцикла).

На стадии сорбции для прямоточных схем в зависимости от особенностей технологии линейные скорости подачи могут изменяться в широких пределах 2–50 м/ч. При больших скоростях существенно возрастает гидродинамическое сопротивление слоя и дренажного устройства колонны, что требует применения специальных технологий и аппаратуры. Вспомогательная операция – взрыхление слоя – требует скорости потока не менее 8–10 м/ч. Стадию регенерации для сокращения объема сбросных вод и экономии регенерирующих растворов обычно проводят с меньшими скоростями движения жидкой фазы (1–5 м/ч).

Для интенсивных процессов в псевдонепрерывном режиме используют более сложные схемы с переключающимися колоннами, которые обеспечивают возможность непрерывного проведения процесса и легко автоматизируются. Наиболее простой вариант сорбционных установок комбинируется из трех однотипных сорбционных колонн (рис. 4.3). Две последовательно соединенные колонны применяют на стадии сорбции (№ 1 – колонна полной отработки, или зарядки, № 2 – вторая колонна доочистки), а третью – для проведения регенерации и вспомогательных промывок.

По мере исчерпывания емкости и полной отработки первой колонны сорбируемым компонентом фронт сорбции переходит во вторую колонну, где происходит доочистка раствора с существенным сниже-

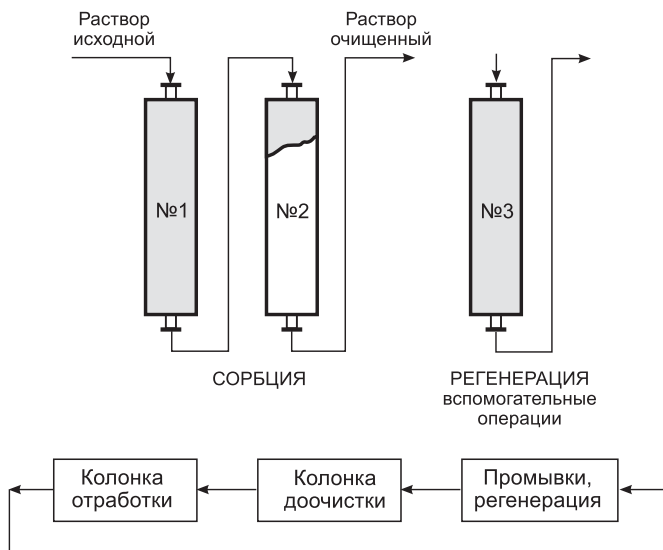


Рис. 4.3. Простейшая схема сорбционной установки, работающей в псевдо-непрерывном режиме с переключением колонн

нием концентрации проскока. Полностью заряженную первую колонну переключают на регенерацию и вспомогательные промывки. На ее место в схеме переключают не полностью заряженную колонну доочистки, а место колонны доочистки занимает свежерегенерированная и подготовленная к сорбции колонна № 3.

Смену отдельных колонн в процессе иллюстрирует приведенная схема переключения колонн типа «карусели». Благодаря системе коммутации коммуникаций, четкому балансу времен сорбции–регенерации–вспомогательных операций становятся возможными организация непрерывного процесса и его автоматизация с полной зарядкой фазы сорбента без перегрузки твердой фазы.

Подобные схемы позволяют эффективно решать две наиболее часто встречающиеся на практике цели: достижение минимальной концентрации проскока (за счет большей суммарной высоты слоя) и обеспечение максимально возможной по изотерме емкости колонны с максимальным съемом целевого компонента на единицу объема слоя.

При необходимости увеличения линейной скорости подачи раствора сверх 40 м/ч используют сорбционные аппараты зажатого слоя с

большим проходным сечением дренажного устройства*, расположенного в верхней части колонны [25].

Ранее в нашей стране иониты относили к материалам особо важной группы, обеспечивающим экономическую безопасность государства. Во всем мире такие определяющие отрасли, как современная теплоэнергетика, атомная энергетика, промышленность особо чистых веществ и ряд технологий изготовления элементной базы радиоэлектроники базируются на ионообменных способах глубокой очистки целевых веществ и прежде всего очистки воды как энергоносителя и особо чистого растворителя. Следует отметить, что наибольшее количество ионообменных материалов (60–90% от общего объема производства) используют в области водоподготовки.

Следующими по объему потребления ионитов являются сорбционные ресурсосберегающие и природозащитные технологии в области извлечения и комплексной переработки минеральных и органических ресурсов.

В последнее время значительные объемы ионитов применяют для очистки питьевой и технической воды от нежелательных примесей, а также в препаративных хроматографических процессах очистки и концентрирования различных биологически активных веществ. Кроме технико-экономических показателей при выборе технологий применения большое значение имеют и эколого-экономические аспекты синтеза и применения ионитов [34].

4.2.1. Применение ионитов для водоподготовки

Водоподготовка и очистка воды как энергоносителя. Первая, наиболее масштабная, область применения ионитов — подготовка воды как энергоносителя, поскольку вода — уникальное рабочее тело с высокой теплопроводностью и теплотой испарения, без которого практически невозможно представить функционирование современной тепловой и атомной энергетики [25, 35–38]. Высокие требования к чистоте воды, используемой в качестве энергоносителя, вызваны возможностью образования накипи на стенках интенсивных теплообменных аппаратов и лопатках турбин, что приводит к резкому падению технических параметров

* Дренажное устройство представляет собой коробчатый каркас, обтянутый технической тканью. За счет наличия больших боковых поверхностей коробов общее проходное сечение по величине в 2–3 раза больше по сравнению с дренажным устройством типа «ложное дно». При подаче снизу вверх сорбент прижимается к верхнему дренажу и дает плотный слой с большим проходным сечением (зажатый «слой»).

и выходу основных энергопроизводящих аппаратов из строя. Причем чем выше тепловая нагрузка аппарата и коэффициент полезного действия, тем большие требования предъявляются к воде по содержанию солей, в первую очередь — солей жесткости (от 0,02 до 0,0002 мэкв/л).

Перед стадией ионообменной очистки исходную воду предварительно очищают от грубодисперсных, коллоидных и части растворенных примесей, используя более дешевые виды очистки воды. В зависимости от качества исходной воды применяют комплекс процессов очистки: «механическая очистка — коагуляция — отстаивание — фильтрование — сорбция — ионный обмен». Стадия очистки воды от ионных примесей на смешанном слое (катионит + анионит) является финишной операцией, обеспечивающей получение деионизованной воды.

Широкий диапазон требований к качеству воды предполагает различные технологии водоочистки, — от простого умягчения (очистки воды от катионов жесткости Ca^{2+} , Mg^{2+}) до полной деионизации — с практически полным удалением катионов и анионов и получением высокоомной воды (15–20 МОм).

Вода высокой степени очистки необходима не только как универсальный оптимальный по техническим и экономическим характеристикам энергоноситель, но и как особо чистый растворитель, которому нет альтернативы во многих областях специальных технологий в качестве наиболее чистого вспомогательного реагента в высоких технологиях с использованием особо чистых веществ.

Сравнительная технико-экономическая эффективность различных методов обессоливания представлена на рис. 4.4. Применимость ионообменных методов — собственно ионного обмена (ИО) и электродиализа (ЭД) — с использованием ионообменных мембран определяется солесодержанием в исходной воде и билогарифмические зависимости «цена воды — концентрация соли» для этих методов показывают наибольшую крутизну. В связи с ухудшением качества исходной воды наблюдается тенденция повышения цены чистой воды.

Как видно, обессоливание воды на ионитах целесообразно проводить при исходном солесодержании не выше 1 г/л. В случае организации рецикла и извлечения целевых веществ из регенерационных растворов ионный обмен успешно может быть использован для глубокой очистки воды с исходным солесодержанием до 2 г/л. В сравнении с обратноосмотическими методами ИО имеет преимущества до величины солесодержания менее 1 г/л, а ЭД — до 8 г/л. В сравнении с дистилляцией границы эффективного применения ИО повышаются до 3 г/л, а электродиализ (ЭД) — до 8 г/л.

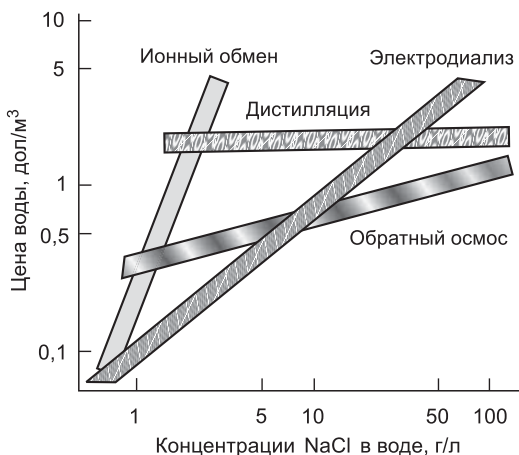


Рис. 4.4. Техничко-экономическая эффективность различных методов обессоливания и деионизации воды для вод различной степени солености

Удалить нежелательные органические примеси, скорректировать цвет и вкус воды можно, добавляя к очищаемой воде водную суспензию мелкоизмельченного сорбента, например порошкового активированного угля (ПАУ), с последующей механической фильтрацией. Этот процесс называют *углеванием воды*. Наиболее известно углевание воды путем добавления в поток обрабатываемой воды суспензии 2–10% ПАУ. Доза угля составляет 1–30 мг/л в зависимости от необходимого качества воды.

Для непрерывной сорбционной обработки воды углеванием используют регенерируемые гранулированные активные угли (ГАУ), что снижает стоимость очистки воды этим методом. Фильтрация через ГАУ дает воду лучшего и более постоянного качества по сравнению с углеванием. Кроме того, на фильтрах с ГАУ достигается эффект дехлорирования питьевой воды, т.е. сорбции и последующего разложения хлорноватистой кислоты, образующейся при хлорировании воды.

Наиболее ранний и простой способ улучшения качества воды — умягчение воды, Na-катионирование, применяемое для получения воды низких кондиций. Na-катионирование используют в основном при невысоких требованиях к качеству очищенной воды для снижения жесткости воды с заменой кальция и магния на натрий, когда не требуется удалять ионы натрия и сопутствующие им неорганические анионы.

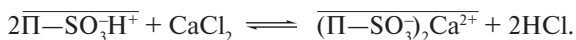
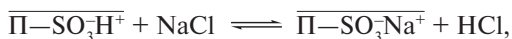
Следует отметить, что при H- и Na-катионировании попутно происходит очистка воды от ряда токсичных веществ, например катионов по-

ливалентных металлов и органических веществ основного характера. В качестве сорбентов наиболее часто используют сульфокатиониты или сульфоугли в Na^+ -форме, что позволяет проводить регенерацию концентрированными растворами поваренной соли.

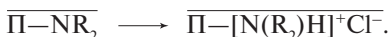


При регенерации концентрированными растворами поваренной соли (бедная регенерация) в сорбенте происходит накопление слабо регенерируемых солей железа и некоторых других металлов. При этом показатели степени очистки и минимальной концентрации на выходе в псевдонепрерывных процессах от цикла к циклу ухудшаются. В этом случае для повышения эффективности регенерации на 3–5 циклов бедной регенерации солевыми растворами проводят регенерацию серной кислотой.

Методы обессоливания и деионизации с одновременным удалением катионов и анионов, естественно, дают воду более высокого качества по электрическому сопротивлению и содержанию диссоциированных примесей. Большие требования к качеству воды обеспечивает схема обессоливания с использованием катионита в H^+ -форме (Н-катионирование). При этом поглощаются все катионы и очищенная вода содержит лишь кислоты*.



Применение анионита на второй ступени обеспечивает удаление кислот и анионов, а также деионизацию воды. Образующиеся при Н-катионировании диссоциированные кислоты (HCl) далее можно эффективно поглотить легко регенерируемым слабоосновным анионитом:



Однако в этом случае плохо сорбируются слабые недиссоциированные кислоты (гуминовые и фульвокислоты, а также кремниевая кислота). Обратный порядок расположения фильтров («анионит–катионит») практически не используется из-за возможного осаждения на анионите гидроксида кальция и резкого снижения ресурса стоящего первым анионитового фильтра.

* Здесь и далее в уравнениях компоненты фазы сорбента отмечены надстрочной чертой.

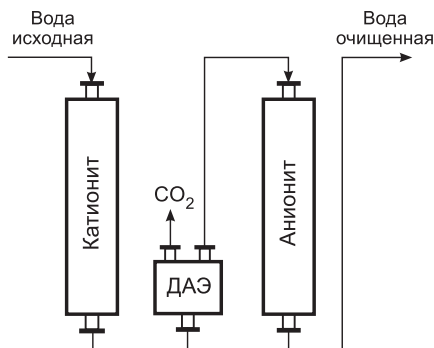
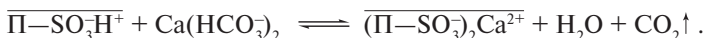


Рис. 4.5. Принципиальная схема сорбционной установки для деионизации воды последовательным катионированием и анионированием

По наиболее простой схеме (рис. 4.5) исходная вода на стадии предварительной очистки сначала фильтруется на механических фильтрах и проходит через следующий катионитовый фильтр, где сорбируются катионы. При Н-катионировании кроме извлечения катионов происходит подкисление раствора, а CO₂, выделяющийся из угольной кислоты, удаляется в деаэраторе (ДАЭ):



Затем в анионитовом фильтре на слабоосновном анионите из воды удаляются анионы диссоциированных кислот (хлорид-, сульфат-, фосфат-анионы и т. п.). При использовании в этом фильтре сильноосновного анионита в ОН-форме возможна сорбция малодиссоциированных и недиссоциированных кислот (кремниевой, а также гуминовых и фульвокислот).

Для водоподготовки в системе стандартных проточных фильтров используют слой ионита высотой 1,5–2,5 м с диаметром 1–4 м при линейной скорости до 10 м/ч и высоте работающего слоя* (H_{pc}) 40–100. Линейную скорость движения жидкой фазы выбирают в зависимости от содержания очищаемых растворов, с уменьшением концентрации она обычно возрастает. Так, для концентрированных растворов ин-

* Под высотой работающего слоя в условиях прямотока понимается высота, необходимая для формирования и выхода из колонны выходной кривой от $C_{\text{нач}}$ (относительная концентрация на выходе $F = C_{\text{нач}}/C_{\text{исх}} = \varepsilon$) до полной зарядки и выхода исходной концентрации $C_{\text{исх}}$ ($F = 1 - \varepsilon$). Величина ε обычно принимается в диапазоне 0,03–0,0001.

тервал скоростей движения жидкой фазы составляет 3–15 м/ч, для разбавленных – 10–100 м/ч, а для конденсата и обессоленной воды – 50–150 м/ч. Для движущихся слоев характерны относительно малые скорости движения жидкой фазы (1–5 м/ч) и большие величины высоты эквивалентной теоретической ступени ВЭТС (до 8–12 м).

Доминирующее значение для эффективной очистки воды имеет степень регенерации ионита: чем выше степень регенерации, тем больше степень очистки и тем меньшая концентрация проскока достигается на выходе сорбционной установки. Однако повышение степени регенерации, как правило, связано с увеличением расхода регенерирующего агента и ухудшением эколого-экономических показателей процесса.

Более глубокую очистку воды проводят на фильтрах смешанного действия (ФСД), содержащих смесь катионита и анионита. Основные закономерности работы смешанных слоев подробно рассмотрены в монографиях [21, 26, 38]. В больших масштабах высокочистую деионизованную воду получают из обессоленной воды или дистиллята (конденсат). Общая принципиальная схема для получения подобной высокоомной воды с сопротивлением 18–20 МОм состоит из обычных ступеней деионизации с катионитовым и анионитовым фильтрами и дополнительного ФСД.

В ФСД находится смесь катионита, анионита и несорбирующего, разделяющего их сополимера (рис. 4.6). На стадии сорбции слой смешанного фильтра, состоящий из двух различных по плотности ионитов, тщательно перемешан и как бы состоит из множества микрозон катионита и анионита. При этом равновесие отдельных реакций анионного и катионного обмена смещается вправо и фильтр поглощает все ионизированные компоненты, содержащиеся в воде.

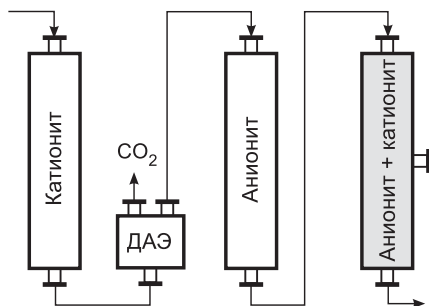
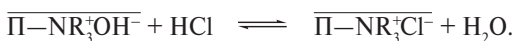
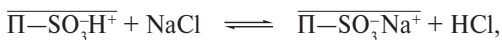


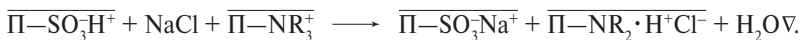
Рис. 4.6. Принципиальная схема установки глубокой деионизации с ФСД

Наиболее эффективны комплексные схемы глубокой деионизации воды с использованием на стадии предочистки последовательных слоев сильнокислотного катионита в H^+ -форме и сильноосновного анионита (с группами триметиламмония в OH^- -форме).



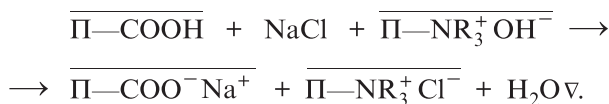
Суммарная реакция для подобной схемы связана с выделением слабодиссоциирующего компонента — воды — и смещением равновесия. При этом удаляются слабодиссоциирующие кислоты и основания. В результате этого получают воду с высоким сопротивлением, пригодную для различных возможных вариантов загрузки ФСД.

Для деионизации могут быть применены схемы с менее дорогими и более емкими ионитами, например с сильнофункциональным ионитом в первой колонне и слабофункциональным ионитом во второй. В подобной схеме наиболее часто используют смесь сульфо-катионита и слабоосновного анионита.



При этом на сильнокислотном сульфокатионите расщепляются нейтральные соли, а выделенные сильные кислоты поглощаются слабоосновным анионитом.

Для слабощелочных вод возможен и обратный вариант с сильноосновным анионитом в OH^- -форме и слабокислотным катионитом:



В этом случае OH^- -форма высокоосновного анионита расщепляет нейтральные соли, а выделившиеся сильные основания поглощаются слабокислотным катионитом, емкость которого примерно в 2 раза выше, чем емкость сульфокатионита. Большая емкость карбоксильного катионита в некоторых случаях позволяет получить значительный экономический эффект. Подобные схемы более удобны на стадии регенерации, хотя дают воду с меньшим электрическим сопротивлением. Следует отметить, что анионитовая составляющая в большей степени лимитирует эффективность работы ФСД.

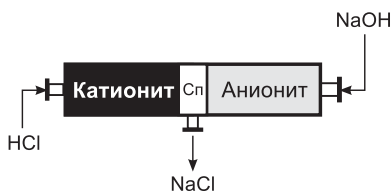


Рис. 4.7. Принципиальная схема регенерации разделенного смешанного слоя

Раздельная регенерация катионита и анионита для слоя ФСД может быть проведена в выносном аппарате или в специальной сорбционной колонне (рис. 4.7). В этом случае регенерацию смешанного фильтра осуществляют после разделения смеси анионита и катионита по плотности гранул сорбента в процессе взрыхлительной промывки солевым раствором определенной плотности. Менее плотный анионит в этом растворе занимает верх колонны, более плотный катионит остается в ее нижней части. В качестве разделительного слоя часто используют специальный гранульный сополимер (Сп) — разделитель фаз, который образует средний по плотности слой между катионитом и анионитом. При этом регенерация слоя разделенных ионитов проводится одновременно щелочами и кислотами с удалением солей из области среднего разделительного слоя. Системы с эффективным применением ФСД работают на чистой исходной воде с малым содержанием и допускают скорости подачи до 50 м/ч при производительности 1000–10000 м³/ч.

Очистка и стандартизация питьевой воды. Пресная чистая вода уже сегодня является наиболее критическим ресурсом с точки зрения проблем экоразвития и тенденции возрастания техногенной нагрузки. Это связано с тем, что лишь незначительная часть гидросферы может рассматриваться как ресурс, пригодный для использования. Так, по подсчетам специалистов, объем потребляемой воды в мире в 2010 г. достигнет 70–81% от суммарного ресурса пресных вод, пригодных для использования. При этом, возможность многократного использования воды определяется созданными в ходе эволюции живой природы мощными механизмами биологических рециклов ремедиации (восстановление качества) воды, превращающих воду в возобновляемый ресурс. Однако накопление в поверхностных водах суши токсичных веществ техногенного происхождения вызывает для ряда источников пресной воды необходимость дополнительной сорбционной очистки питьевой воды и воды для производства пищевых жидкостей.

Перед стадией ионообменной очистки исходную воду предварительно очищают от грубодисперсных, коллоидных и части растворен-

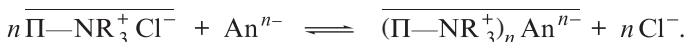
ных примесей, используя механическую очистку, коагуляцию, флотирование, фильтрование и другие более дешевые виды очистки воды.

Ионообменные сорбенты широко применяют для улучшения качества питьевой воды и воды для приготовления пищевых жидкостей [35, 37]. Наиболее часто для этих целей в локальных или маломасштабных установках используют процессы Na-катионирования с последующей регенерацией катионита концентрированными растворами поваренной соли. При этом вода очищается от солей жесткости (умягчение), а также извлекаются токсичные примеси органической и неорганической природы. Из неорганических извлекаемых токсичных веществ в первую очередь следует отметить катионную составляющую (в основном двух- и трехвалентные катионы, а также катионы тяжелых металлов и железа):

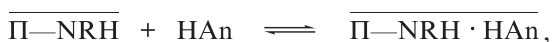


Поскольку десорбция солей поливалентных металлов M^{n+} (особенно Fe^{3+}) даже концентрированными растворами поваренной соли происходит недостаточно эффективно, для вод с большим содержанием железа в схему включают специальные фильтры с сорбентом, содержащим соединения марганца для окисления Fe(II) в Fe(III) с последующим удалением Fe(OH)_3 на механических регенерирующихся фильтрах.

Улучшение качества воды по анионной составляющей касается в основном очистки вод определенных геохимических провинций, для которых характерно повышенное содержание нежелательных или токсичных анионов (сульфаты, гидросульфиды, бораты, анионные ПАВ, а также токсичные техногенные анионы фенолятов и полихлорфенолятов).



Низкоосновные аниониты обладают хорошими сорбционными свойствами по слабодиссоциированным фенолам, бисфенолам, полихлорфенолам и органическим кислотам. При этом образуются донорно-акцепторные комплексы кислот (HAn) или фенолов (ArOH). Следует отметить, что десорбция для низкоосновных анионитов протекает значительно эффективнее по сравнению с сильноосновными анионитами.



Обработка воды на анионитах позволяет также провести очистку от гуминовых и фульвокислот, находящихся в природных поверхностных водах и определяющих их цветность, а также некоторые другие органолептические качества воды. Наличие таких кислот в ряде случаев лимитирует эффективность процессов водоподготовки. При их сорбции может проходить «отравление» ионитов, когда сорбированные гуминовые и фульвокислоты заполняют поры ионита и затем плохо десорбируются в обычных режимах регенерации. При этом на стадии сорбции и десорбции значительно затрудняется внутренняя диффузия в грануле.

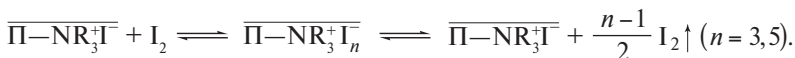
Для обеспечения бактерицидности питьевой воды часто используют хлорирование, при котором органические кислоты и фенолы, содержащиеся в воде, могут дать весьма токсичные хлорорганические соединения класса диоксинов. Особенно опасно содержание в воде, подвергающейся хлорированию, фенола и даже его нетоксичных производных. Например, некоторые пищевые красители дают в обычном режиме хлорирования питьевой воды полихлорфенолы, способные к дальнейшей конденсации до диоксинов.

Применение катионитов в Na-форме и анионитов в Cl-форме позволяет заменить нежелательные ионные примеси, находящиеся обычно в малых количествах в исходной питьевой воде, на ионы Na^+ и Cl^- . Нормативное содержание этих ионов в питьевой воде достаточно высоко, например, ПДК_в по натрию составляет 8,7 ммоль/л (200 мг/л), по хлоридам — 9,9 ммоль/л (350 мг/л).

Специальные нейтральные макропористые сополимеры Ст и ДВБ способны эффективно поглощать нейтральные органические и особенно полиароматические соединения, причем некоторые из полимерных сорбентов превосходят по емкости лучшие активированные угли. При этом дополнительно вода очищается от недиссоциированных токсичных примесей органической и неорганической природы.

Большое значение в процессах водоподготовки имеют сорбенты с бактерицидным эффектом, позволяющие решать основную проблему питьевых вод — проблему бактериального загрязнения. Так, аниониты в форме некоторых анионов-окислителей обеспечивают сильный бактерицидный эффект. Наиболее известны сильноосновные аниониты в форме I_3^- аниона, эффективно используемые для очистки воды и воздуха от бактериальных загрязнений и дезодорации. Подобные полийодидные формы $[\text{I}_{2m} \cdot \text{I}^-]$ твердого сорбента ($m = 1, 2$) способны выделять свободный иод в очищаемую среду (в воду или воздух). Свободный иод и его комплексы обладают бактерицидным

действием широкого спектра, и их применяют для поддержания бактериостатичности водных и газовых сред.



Широко известно применение Ag-содержащих сорбентов для получения бактериально чистой и питьевой воды. В качестве исходного сорбента — носителя серебра — использовали активированные угли, позднее — катиониты. Нанесенное на катионит серебро может находиться в ионной или металлической форме, причем ионная Ag^+ -форма катионита обеспечивает большую остаточную концентрацию серебра в воде, обычно содержащей следы аммиака. Это чрезвычайно важно ввиду высокой токсичности ионов серебра и жестких современных нормативов по содержанию серебра в воде ($\text{ПДК}_\text{в} = 0,005 \text{ мг/л}$).

Портативные колонки и трубки с бактерицидными сорбентами различного типа используют в полевых условиях и чрезвычайных ситуациях для получения питьевой воды из источников с высоким бактериальным фоном.

В некоторых случаях, например при дефиците отдельных микроэлементов в питьевой воде различных геохимических провинций, можно изменять ионный состав питьевой воды, пропуская ее через слой сорбента, заряженного микроэлементами. Это касается в основном фтора, иода, фтора и других микроэлементов, которые можно дозированно добавлять в воду в необходимых расчетных количествах с помощью специально подготовленных и заряженных ионитовых фильтров.

4.2.2. Комплексное использование минерального и органического сырья

Проблемы переработки невоспроизводимого сырья и выделения одного или нескольких целевых компонентов осложняются постепенным истощением богатых источников (залежи и руды) при их интенсивном использовании и снижением концентрации целевого компонента ($C_{\text{цк}}$) в сырье. В связи с этим промышленность вынуждена переходить на технологически сложные источники сырья с нежелательными мешающими примесями [31, 39, 40].

По мере снижения $C_{\text{цк}}$ увеличиваются производственные расходы за счет усложнения технологий переработки сложных многокомпонентных технологических растворов. При этом, существует довольно четкая билוגарифмическая зависимость между ценой выделяемого компонента и его концентрацией в извлекаемом растворе (рис. 4.8). Часто извлечение одного или нескольких компонентов сорбционными методами не обеспечива-

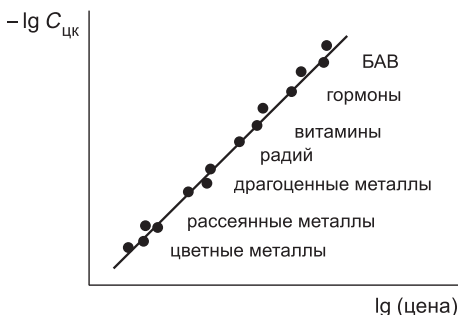


Рис. 4.8. Взаимосвязь концентрации целевого компонента в исходном сырье и цены целевого продукта

ет необходимых технико-экономических показателей и только комплексное использование сырья позволяет улучшить конечные показатели*.

Сырьевые источники для производства неорганических веществ, даже в случае редких и рассеянных элементов, по исходному содержанию целевого компонента существенно превосходят сырьевые источники для производства сложных природных органических и биоорганических веществ [21, 39–43]. Для подобных веществ, особенно биологически активных, характерна малая или следовая концентрация извлекаемого компонента при весьма сложном многокомпонентном составе исходного раствора в сырьевых источниках. Поэтому даже наиболее дорогостоящие неорганические вещества на несколько порядков уступают по ценам сложным органическим и биоорганическим веществам, тем более, если речь идет о лекарственных препаратах последнего поколения. Биологически активные вещества (БАВ) извлекают из сложных биотехнологических растворов или экстрактов биологического сырья, содержащих смеси близких по строению белковых компонентов. Проблема концентрирования, селективного извлечения и получения субстанции БАВ из сложного биологического и биотехнологического сырья решается методами сорбционной технологии и крупномасштабной препаративной ионообменной хроматографии [40–43, 59–61].

Еще одна важная проблема, решаемая с применением ионитов и сорбентов, — комплексное использование источников минерального и

* Поскольку области применения ионитов поистинне огромны и не могут быть полно изложены в данной главе, автором была сделана попытка дать лишь общие понятия и сведения по различным, менее известным, областям применения [44–84].

органического сырья. Обычно сырье кроме основного целевого компонента, содержит множество потенциально ценных компонентов, имеющих, как правило, меньшие концентрации, чем целевой компонент. Для их извлечения необходимо применять методы ионного обмена на селективных и комплексообразующих сорбентах с высокими коэффициентами концентрирования. Дополнительное извлечение этих ценных компонентов, во-первых, — это единственно правильная стратегия экоразвития (рациональное и ресурсосберегающее использование сырья); во-вторых, оно, как правило, существенно улучшает технико-экономические показатели технологии получения основного компонента.

Комплексное использование минерального сырья является одной из важнейших проблем рационального природопользования и ресурсопереработки, определяющих энергоемкость производства и экономику технологий выделения целевых компонентов. Разделение компонентов сложных смесей, например растворов вскрытия руд металлов в водной фазе (гидрометаллургия), по сравнению с традиционной пирометаллургией менее энергоемко, не требует высоких температур при переработке масштабных сырьевых потоков и обеспечивает значительный эффект энерго- и ресурсосбережения [21,39].

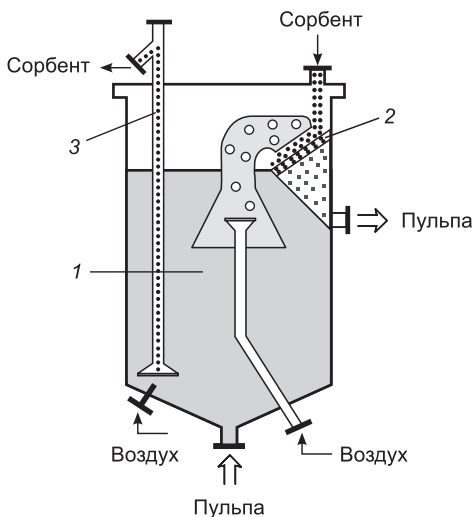


Рис. 4.9. Принципиальная схема аппарата для безфильтрационного сорбционного выщелачивания рудной пульпы

Яркий пример преимуществ сорбционных технологий — процесс извлечения целевых компонентов из рудного сырья (безфильтрационное выщелачивание). Этот процесс был разработан для комплексного извлечения целевых компонентов непосредственно из твердой руды, взвешенной в водной суспензии, в твердую фазу сорбента. Пульпа представляет собой взвесь твердой измельченной руды во вскрышных растворах различных активных реагентов, благодаря которым целевые компоненты извлекают из руды. Фильтрация мелкодисперсных вскрышных суспензий руды в извлекающем растворе — технически весьма проблемная и дорогостоящая операция, определяющая основные технико-экономические показатели технологического процесса и минимально приемлемую концентрацию целевых компонентов в сырье.

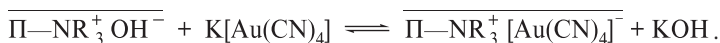
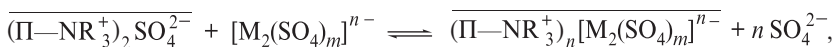
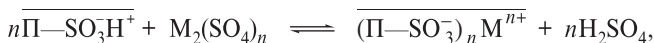
Безфильтрационное выщелачивание заключается во вскрытии суспензии (выщелачивание) мелкоизмельченной руды, например кислотой или щелочью, в присутствии гранул сорбента, когда твердые фазы руды и ионита движутся противотоком в жидкой среде суспензии. При этом в одном аппарате осуществляются извлечение целевых компонентов из твердых частиц руды во вскрышной раствор и их одновременная сорбция из вскрышного раствора на твердом сорбенте.

Этот метод впервые позволил значительно расширить ассортимент экономически приемлемых технологий переработки бедных руд, т. е. руд с пониженной концентрацией целевого компонента.

Процесс проводят в блоке специальных аппаратов, работающих по принципу противотока фаз пульпы и твердого сорбента. На рисунке 4.9 представлен типовой аппарат типа «пачук», в котором пульпа проходит через расширенный слой (суспензию) сорбента, извлекающего целевые компоненты из вскрышного раствора. С помощью сжатого воздуха смесь пульпы и сорбента направляется в верхнюю часть конуса (1) и далее на наклонное сито (2) дренажного устройства. Это устройство пропускает мелкие частицы пульпы, которые выходят из аппарата, в аппарате остаются более крупные зерна сорбента. Взвесь заряженного сорбента удаляется из аппарата эрлифтом (3) и передается в другой аппарат, а свежий сорбент поступает в верхнюю часть аппарата.

Процесс может быть проведен как непрерывный на нескольких аппаратах в «карусели» с замкнутым циклом по фазе сорбента. При этом в нескольких последовательных аппаратах проводится сорбция из фазы пульпы, в следующих по ходу сорбента — регенерация, вспомогательные операции отмывки и кондиционирования сорбента [25].

В зависимости от типа вскрышного реагента могут быть использованы различные иониты, селективные к катионным или анионным комплексам металлов в растворе:



Альтернативные источники минерального сырья. Проблема истощения традиционных источников невозобновимого минерального сырья является основной проблемой экоразвития. Альтернативные источники минерального сырья – термальные, морские и океанские воды – по запасам практически неисчерпаемы и содержат большую долю технически ценных химических элементов нашей планеты. Однако концентрации этих компонентов весьма низки и находятся на уровне 10^{-6} – 10^{-8} (0,01–1 ppm)*. Высокая способность избирательных сорбентов к концентрированию и селективному извлечению целевого компонента необходима для решения проблемы использования альтернативного минерального сырья (океанские, морские и термальные воды) [21, 39, 44, 45].

В промышленном масштабе из морских и термальных вод уже в настоящее время получают большую часть добываемого иода и брома, термальные воды могут служить источником производства лития, цезия, рубидия и стронция. Известны пилотные технологии извлечения урана и золота из морской воды, причем стоимость этих продуктов сопоставима со стоимостью продуктов, полученных из бедных руд.

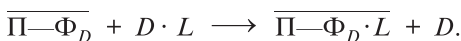
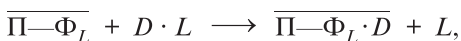
Извлечение биологически активных веществ и лекарственных препаратов. Современная наука и техника требуют выделения и очистки большого числа сложных органических веществ для медицинских и исследовательских целей. Сорбционные технологии с их высокими возможностями к селективному извлечению веществ из растворов малых и следовых концентраций становятся незаменимой частью технологий выделения и очистки БАВ и лекарственных препаратов [19, 24, 31, 40].

Проблемы концентрирования, селективного извлечения и получения субстанции БАВ обычно решаются сорбционными методами и методами препаративной ионообменной хроматографии. Пример таких

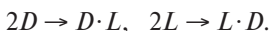
* ppm (part per million) – международно принятая единица, отражающая содержание вещества в миллионных долях (10^{-6}), аналогично этому ppb соответствует 10^{-9} , ppt – 10^{-12} .

технологических решений — сорбционные технологии извлечения и доочистки важных субстанций лекарственных веществ: гепарина, инсулина, многих антибиотиков, важных аминокислот и многочисленных препаратов крови. При этом в качестве источников сырья используют биомассу животного или генно-инженерного происхождения.

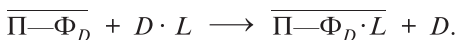
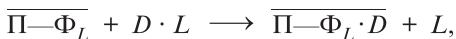
Актуальной проблемой является и разделение оптических изомеров БАВ; причем стоимость таких изомеров может различаться на 1–3 порядка. Подобное разделение можно провести на сорбентах со специально введенными диссимметрическими функциональными группами, содержащими фрагменты L - или D -изомеров (соответственно Φ_L или Φ_D в фазе полимера с надстрочной чертой). Сорбенты с подобными группами способны расщеплять рацематы с обогащением твердой фазы целевым выделяемым изомером, а водной фазы — его антиподом [31, 42, 43, 50].



Далее, после элюирования с сорбента, элюат и водная фаза могут быть подвергнуты рацемизации, и полученный из одного изомера рацемат снова возвращается на стадию разделения. При этом возникает возможность создания замкнутых малоотходных технологий для получения дорогих оптически активных веществ.



Наибольшая известная в химии и биохимии избирательность взаимодействия реализуется при образовании иммунотетрамерных комплексов «антитело—антиген» (АТ·АГ) или «токсин—анатоксин». При иммобилизации одного из компонентов в пористом полимерном сорбенте удается получить высокоизбирательные иммуносорбенты. Подобные иммуносорбенты получают иммобилизацией на пористой полимерной матрице антител или антигенов. Иммобилизованные функциональные группы содержат фрагменты антитела ($\text{П}-\Phi_{\text{АТ}}$) или антигена ($\text{П}-\Phi_{\text{АГ}}$) соответственно; именно они придают сорбенту способность расщеплять весьма прочные иммунотетрамерные комплексы, сорбируя один из компонентов и выделяя в раствор другой.



В этих случаях реализуется природная суперселективность, характерная для подобных сложных биологических систем, в которых сорбируемый компонент и функциональные группы копланарно взаимодей-

ствуют друг с другом. Иммуносорбенты способны извлекать свой антипод из сложных смесей для его препаративной наработки или извлекать иммунный компонент из биологических жидкостей организма при коррекции гипериммунных состояний. Аналогичные приемы используют для сорбционной наработки иммунокомпетентных материалов путем извлечения и расщепления комплексов «антитело—антиген», содержащихся в биологическом сырье.

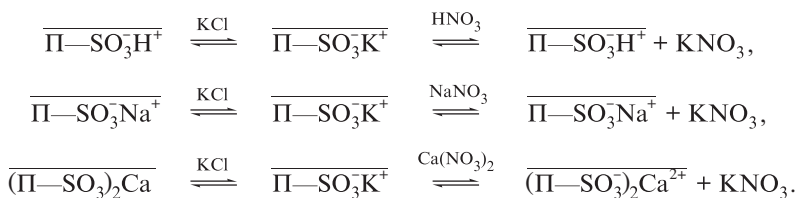
Аналогичная система «токсин—анатоксин» может быть использована для создания аффинных, селективных к токсинам сорбентов путем иммобилизации анатоксина на гидрофильной ионитовой основе. При этом синтезированный иммуносорбент приобретает способность извлекать многие токсичные компоненты из биологических жидкостей организма. Так, при иммобилизации дифтерийного анатоксина был получен сорбент, обеспечивающий детоксикацию в постпериоде дифтерии [71].

Ионообменный синтез — препаративный или промышленный вариант замены катионов и анионов в различных солях с использованием ионитов [20–23, 46]. При этом возникает возможность эффективного проведения ионного обмена в концентрированных (10–40%) растворах в процессах синтеза разнообразных крупнотоннажных химических продуктов и реактивов (соли, кислоты, основания).

В водных средах реакции обмена анионов в солях не могут обеспечивать высокие выходы целевого компонента по прямой реакции:



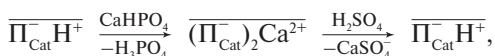
Для осуществления гетерофазного варианта процесса в системе «ионит—раствор» подобные реакции эффективно проводят с концентрированными растворами в динамических условиях, когда имеет место преимущественная сорбция одного из компонентов. Так, известны способы промышленного производства калийной селитры с использованием хлорида калия, азотной кислоты, нитратов металлов или отходов известняка по приведенным ниже схемам:



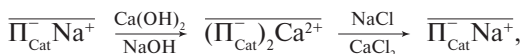
Обмен анионов в гомогенных средах может эффективно проходить лишь в случаях со смещением равновесия в растворителях различной

полярности, когда один из конечных продуктов выводят из сферы реакции благодаря большой летучести, малой растворимости или образованию слабодиссоциированных соединений.

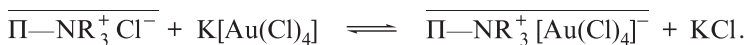
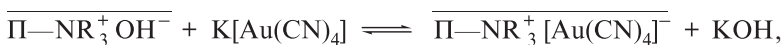
Метод двойного ионного обмена используется для промышленного производства и очистки фосфорной, борной и рениевой кислот, а также гетерополикислот. Например, из фосфатов кальция на сильнокислотных катионитах ($\overline{\text{P}}_{\text{Cat}}$) или слабоосновных анионитах ($\overline{\text{P}}_{\text{An}}$) получают 30%-ную фосфорную кислоту по замкнутым схемам с переводом ионитов в исходную форму*.



Ионообменный синтез применяют также и для производства щелочных реагентов по непрерывным схемам с использованием доступного минерального сырья.



Извлечение ценных компонентов из водных сред. Селективные иониты можно эффективно применять для извлечения ценных компонентов, например драгоценных металлов из промывных вод и вспомогательных растворов различных электрохимических технологий. Так, при цианистом золочении унос солей драгметаллов с покрытыми изделиями в ванну промывки напрямую определяет потери драгметалла. Эти потери можно исключить или снизить путем извлечения цианауратов золота на анионитах, аналогично этому могут быть извлечены и тетрагидрохлоридные анионные комплексы золота, образующиеся при растворении золотых покрытий в царской водке.

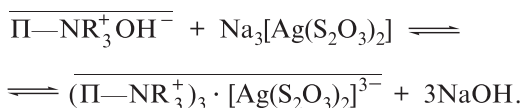


Благодаря большому сродству анионитов к подобным комплексным анионам можно эффективно извлекать ценные компоненты, нанесенные на сорбенты, которые применяют в гетерогенном катализе, например сор-

* Над стрелкой показаны добавляемые реагенты, стоящие в левой части уравнения химической реакции, под стрелкой — образовавшиеся вещества, стоящие в правой части уравнения.

бенты, заряженные металлами (Rh, Ir, Pt, Pd) или их комплексами. После перевода в раствор металлов из отработанных гетерогенных катализаторов, их извлечение проводят методом катионного или анионного обмена.

В некоторых случаях извлечение металла в виде анионных комплексов позволяет организовать рецикл по основному крупномасштабному реагенту. Примером этого является ранее практиковавшееся извлечение тиосульфатных комплексов серебра из фиксажных растворов, которые после дополнительной очистки, доукрепления по тиосульфату и подкисления могут быть возвращены в основной цикл.



4.2.3. Ресурсосберегающие и природозащитные технологии

Ионный обмен является стехиометрическим методом, когда на стадии сорбции имеет место эквивалентный обмен ионов между фазами. При этом вместо иона, извлекаемого из раствора в эквивалентных количествах, в раствор поступает обмениваемый противоион из фазы сорбента. Для полной регенерации отработанного ионита обычно необходим сверхстехиометрический избыток (от 1,1 до 3) регенерирующего реагента.

Экологическая целесообразность сорбционных технологий по жидкой или газовой фазе [21–23, 34, 39, 45] определяется снижением агрессивности и может быть оценена по разнице величин агрессивности входного и выходного потоков за вычетом допустимого сброса для выходного потока с концентрацией, меньшей ПДК_г. Для случая стехиометрического ионного обмена используют разницу величин агрессивности входного ($A_{\text{вх}}$) и выходного ($A_{\text{вых}}$) потоков. Агрессивность потока определяют как объем газовой (м^3) или жидкой фазы (л), загрязненный до величины ПДК токсичным компонентом, содержащимся в потоке $V_i C_i$ за вычетом разрешенного (по предельно допустимым концентрациям ПДК_г) конечного сброса $V_i \text{ ПДК}_i$.

$$A_{\text{вх}} = \sum_{i=1}^n K_i V_i^{\text{вх}} \left(\frac{C_i^{\text{вх}}}{\text{ПДК}_i} - 1 \right), \quad A_{\text{вых}} = \sum_{i=1}^n K_i V_i^{\text{вых}} \left(\frac{C_i^{\text{вых}}}{\text{ПДК}_i} - 1 \right),$$

где K_i – коэффициенты пересчета агрессивности для i -го извлекаемого компонента, V_i – объемы водной фазы и C_i – концентрации соответственно на входе и выходе сорбционной установки, ПДК_г – предельно допустимые концентрации в сбросных растворах.

Возможность организации и эффективный рецикл по более дорогостоящей фазе сорбента (работа в ряде циклов «сорбция—десорбция») определяет технико-экономический уровень сорбционной технологии. Наиболее перспективны процессы с замкнутым циклом по сорбенту, предусматривающие регенерацию сорбента в исходную форму с возвращением его в сорбционный цикл. В этом случае сорбент циркулирует в рецикле «сорбция—регенерация» и эффективность процесса зависит от срока службы (для ионитов) или количества циклов (для неорганических сорбентов), которые может выдержать сорбент без существенной потери сорбционных свойств. Стандартизованные гранульные иониты выдерживают большое количество циклов и характеризуются сроком службы 1—5 лет в зависимости от технологии и режима эксплуатации. Потери сорбента возникают за счет истирания, разрушения гранул и проскока их через дренажные устройства. В простых сорбционных технологиях с неподвижной твердой фазой для механически прочных ионитов подобные потери невелики ~50—100 кг на 1 т ионита в год, и обычно они компенсируются дозагрузкой свежего ионита.

Оценка экологической целесообразности и применимости сорбционных технологий проводится по степени замкнутости циклов фазы сорбента и жидкой фазы после сорбции, регенерации и вспомогательных операций. Общая схема возможного распределения материальных потоков фазы сорбента и жидкой фазы (рис. 4.10) показывает альтернативные варианты размещения всех возможных отходов сорбционного процесса.

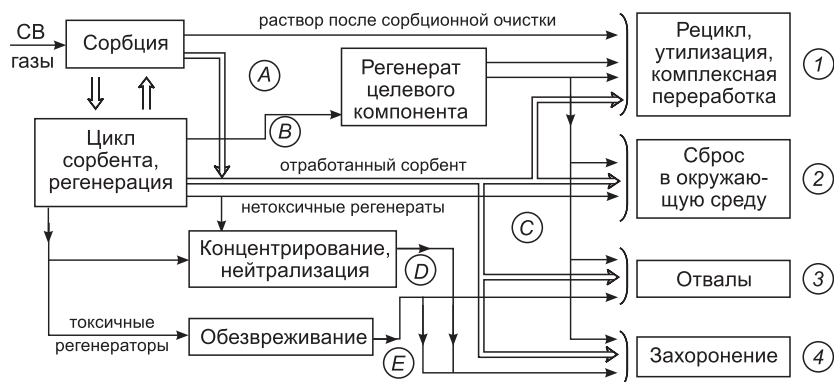


Рис. 4.10. Общая схема альтернативного распределения материальных потоков жидкой и твердой фаз в сорбционных процессах

СВ – сточные воды, « \Rightarrow » и « \rightarrow » – потоки соответственно твердой и жидкой фаз

Наиболее экологически целесообразно включение возможных отходов в рецикл с утилизацией и комплексной переработкой сырья (позиция 1). Жидкие и твердые отходы с малой концентрацией токсических веществ (менее ПДК_г) в соответствии с требованиями по защите окружающей среды и соответствующим величинам ПДК_г могут быть сброшены в окружающую среду (позиция 2). При повышенной токсичности отходов после специальной обработки (концентрирование, нейтрализация или обезвреживание) их необходимо поместить для организованного хранения в отвалы (позиция 3) или специальные захоронения (позиция 4).

Для современных сорбционных процессов характерен стабильно работающий рецикл по фазе сорбента. Сорбент служит носителем без существенных механических потерь или без снижения параметров сорбента, поэтому обычно доминирующую долю отходов сорбционных технологий составляет жидкая фаза.

По жидкой фазе наиболее перспективны и экологически целесообразны процессы линии А, наиболее простыми и эффективными из которых является линия А–1, когда раствор после очистки от токсичных или нежелательных примесей поступает в технологический рецикл для последующей переработки. Иногда бывает достаточно извлечь примеси, мешающие последующей переработке, после чего продукт можно включить в комплексную технологию. Целесообразен также рецикл (линия В) по регенерационным растворам, содержащим компоненты, ценные для последующей переработки.

Линия С предполагает образование нетоксичных растворов, которые по нормативам можно сбросить в окружающую среду. По линиям D и E сбросные растворы в зависимости от содержания токсичных компонентов должны быть подвергнуты дополнительным операциям (нейтрализация, обезвреживание, концентрирование) или направлены на организованное хранение в соответствии с позициями 3–4. По позициям 3–4 может наблюдаться значительное увеличение расходов на организованное размещение отходов.

Преимущества процессов с замкнутым циклом сорбента особенно важны при сорбции токсичных веществ, когда заряженный сорбент содержит большое количество токсичного вещества. При этом такой сорбент сам становится опасным отходом и для него необходимо организовывать специальное дорогостоящее обезвреживание или хранение на специальных полигонах для высокоопасных отходов.

Обычно срок службы ионитовой загрузки определяется условиями эксплуатации и требованиями к устойчивости технологии. Для целей водоподготовки срок службы максимально равен (или меньше) 10 лет,

в то время как в более агрессивных условиях при высоких требованиях к качеству ионита, например для очистки вод первого контура в атомных реакторах, срок службы загрузки не более 1 года.

В процессе эксплуатации за счет механических и, главным образом, осмотических воздействий происходят растрескивание, разрушение гранул и унос разрушенных гранул с уменьшенными размерами через дренажные устройства колонны. Эти потери во времени могут быть значительными и требуют досыпки свежего ионита.

Процессы с выносной регенерацией, гидротранспортом ионита, а также процессы с изменением набухания на стадиях сорбции и десорбции, как правило, сопровождаются относительно большими потерями. Эксплуатационные потери объема ионитов полимеризационного типа составляют 3–15% от объема засыпанного слоя в год, при этом для ионитов поликонденсационного типа потери значительно выше (10–35%).

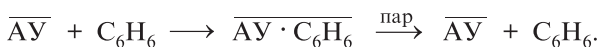
Для относительно дешевых одноразовых сорбентов при сорбции, например драгоценных металлов на углях, этот цикл может заключаться в сжигании с выделением ценного компонента без стадии регенерации. Однако для сорбентов, насыщенных токсичными органическими соединениями, особенно с содержанием хлорароматических соединений, термический способ обезвреживания мало применим из-за образования супертоксикантов или необходимости тонкой очистки газовых выбросов. Причем в случае элементоорганических соединений термический способ обезвреживания вообще не может быть применим из-за возможности образования летучих и термически устойчивых элементоорганических соединений.

Организация водо- и газооборотных циклов и рециклов реагентов. Высокая концентрирующая способность сорбционных методов позволяет решить основной комплекс задач по организации рециклов газовых и жидких технологических сред. Технически эти задачи сводятся к удалению из потока газа или жидкости конкретных токсичных веществ и снижению агрессивности очищаемого раствора. Подобная практика широко применяется для защиты естественных и искусственных биологических водовосстановительных систем от негативных технологических последствий при сбросе сточных вод [21–23, 45]. Извлечение отдельных компонентов позволяет в дальнейшем использовать технологические растворы для комплексной переработки и организации рецикла, аналогично этому в рецикле используют и получаемые при десорбции элюаты извлекаемых токсических компонентов.

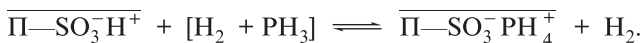
Сорбционные процессы позволяют наиболее просто и эффективно организовать дополнительные локальные рециклы по очистке воды и

газов от токсичных веществ и исключить масштабное попадание особо агрессивных ксенобиотиков в окружающую среду.

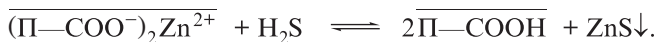
Очистка газовой фазы. Очистку газовой или паровой фазы также можно проводить на различных сорбентах в специальных насыпных адсорберах. Одним из масштабных процессов очистки является сорбционный рецикл паров растворителей, пример — очистка воздуха с извлечением паров растворителей на АУ [33, 47] и нейтральных полимерных сорбентах. Подобная система обычно хорошо регенерируется и дает возможность выделить и утилизировать сорбированный растворитель. Например, бензол сорбируется на $\overline{\text{АУ}}$ (твердая фаза с надстрочной чертой) и затем легко десорбируется водяным паром при повышенной температуре:



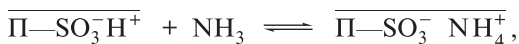
Газооборотные циклы основываются на сорбции из основного технологического газа примесей, накапливающихся в технологическом цикле. Обычно сорбционные процессы обеспечивают практически полное извлечение целевого компонента или минимальные проскоковые концентрации, меньшие, чем соответствующие величины ПДК. Примером такого рода процессов может быть очистка основного потока водорода от незначительных примесей высокотоксичного фосфина на сильнокислотных катионитах и создание обратного цикла газообразного водорода в технологии производства элементов радиоэлектроники:



Аналогичные процессы могут быть использованы и для очистки воздушных потоков от отдельных токсичных примесей, например сероводорода или аммиака.

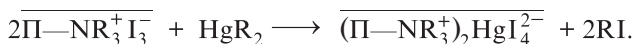
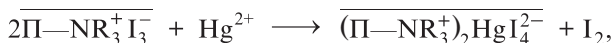
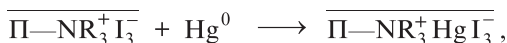


В случае аммиака сорбция на катионите возможна не только за счет образования солей аммония, но и за счет образования устойчивых внешнесферных аммиакатных комплексов ($n = 2 \div 3$) при использовании в качестве исходных Са- или Cu-форм катионита [68].



В ряде случаев перевод металла из катионной формы в анионную обеспечивает высокую селективность и степень извлечения целевого

компонента на анионитах на фоне других поливалентных металлов, например, извлечение такого высокотоксичного агента, как пары металлической ртути, осуществляют в цикле переработки и обезвреживания боя ртутных ламп и очистки газов откачки. Анионит в I^{3-} -форме не только сорбирует ионы $Hg(I)$ и $Hg(II)$, но и окисляет пары металлической ртути и диалкилртути, прочно удерживая ее три- и тетраиодидные комплексы в твердой фазе [69, 70, 22].



Очистка оборотной воды. Методами ионного обмена можно извлекать отдельные токсичные анионы и катионы, обезвреживая различные водные среды. При этом сорбированные токсичные агенты можно селективно элюировать и, если они представляют определенную ценность, направлять их в рецикл регенерационных растворов, а регенерированный сорбент направлять в следующий цикл сорбции.

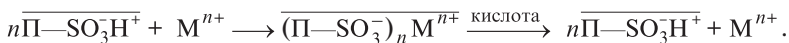
Известно использование насыпных фильтров, содержащих полимерную слабонабухающую засыпку, для очистки технологических и ливневых вод от больших количеств нефтяных загрязнений, образующих эмульсии или дополнительную фазу в водной среде.

Если в качестве засыпки применяют набухающие эластичные полимерные материалы, например мягкую крупную крошку полиуретанов*, то регенерацию подобных фильтров можно проводить либо механическим отжимом набухшего полимера (фильтры «Полимер») [71], либо органическими растворителями с последующим разделением элюата или его использованием в качестве добавок к топливу.

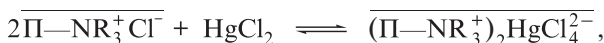
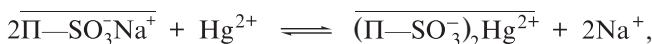
При малом содержании нежелательных примесей после их удаления при сорбции возможна организация рецикла по технической воде или технологическому раствору, содержащему ценный компонент, например M^{n+} . Подобные водооборотные циклы снижают агрессив-

* Фильтры «Полимер» используют для очистки производственных сточных вод от масел и нефтепродуктов, не дающих с последними стойких эмульсий. Допустимая концентрация масел и нефтепродуктов в исходной воде — до 150 мг/л, взвешенных веществ — до 100 мг/л. Концентрация этих веществ в очищенной воде — до 10 мг/л. Допускается применение таких фильтров для очистки ливневых вод.

ность очищенной водной фазы и уменьшают долю потребления свежей воды:



Извлечение токсичных агентов из водных сред существенно осложняется присутствием эффективных комплексообразователей (хлориды, бромиды, карбонаты, органические полимерные кислоты), маскирующих извлекаемые катионы. Сорбционные процессы на разнополярных сорбентах позволяют извлекать различные ионные формы металлов: как катионные, так нейтральные и анионные.



Ионообменные установки целесообразно применять для очистки сточных вод* от минеральных и органических ионизированных соединений и для их обессоливания с целью повторного использования очищенной воды в производстве и утилизации ценных компонентов.

Модификация и ремедиация почв ионитами. Модификацию почв проводят в двух направлениях: насыщение почв микробиогенными элементами с постепенным их дозированием в почвенные растворы и детоксикация почв сорбентами, прочно связывающими токсичные вещества [49].

С помощью сорбентов можно проводить и ремедиацию (восстановление свойств) почв, загрязненных токсическими соединениями, а также создавать искусственные почвы. Сама почва обычно содержит ряд органических и неорганических компонентов, концентрирующих токсичные вещества и препятствующих их накоплению в биомассе растений. Однако подобные сорбаты непрочны, сорбированные токсичные агенты могут переходить из почвы обратно в поверхностные воды и, в конце концов, попадать в пищевые цепи через сельскохозяйственную

* Согласно СНиП 2.04.03-85, сточные воды, подаваемые на ионообменные установки, не должны содержать: солей свыше 3000 мг/л, взвешенных веществ свыше 8 мг/л; величина ХПК (химическое потребление кислорода) не должна превышать 8 мг/л. При большем содержании в сточной воде взвешенных веществ и большей ХПК необходимо предусматривать ее предварительную очистку.

продукцию. В ряде случаев становится необходимой и ремедиация и детоксикация земель. Для этих целей в почву вносят агросорбенты, которые прочно связывают токсичные вещества и препятствуют их попаданию в пищевые продукты [49].

Для выращивания растений в специальных условиях вне грунта применяют ионитовые почвы. При этом смесь ионитов заряжается ионами биогенных элементов и микрокомпонентами, необходимыми для развития растений [48, 49]. Вода, выщелачивая иониты, дозирует элементы, необходимые для длительного питания растений вне грунта.

Рецикл реагентов. В ряде технологий применяют значительные количества токсичных реагентов, в которых со временем накапливаются нежелательные примеси, препятствующие дальнейшему использованию реагента в технологическом цикле или снижающие его активность. Пример такого процесса — пассивация этаноламином (ЭА) никелированных изделий с целью повышения их коррозионной стойкости. При превышении предельной технологической концентрации (ПТК) солей никеля в ЭА более 0,3 г/л пассивация проходит неэффективно и необходима замена реагента или очистка этаноламина от этих солей (рис. 4.11) [72].

Сброс ЭА на очистные сооружения (очистка гидроксидом кальция) практически исключен не только из-за его высокой токсичности, но и из-за падения (с 95 до 55%) эффективности работы очистных сооружений по цветным металлам. Этанолламин образует прочные аминокомплексы (этанолламин + гидроксиды металлов) и вследствие этого не осаждается на очистных сооружениях.

Растворение осадков. Смеси катионита и анионита обладают способностью к растворению осадков нерастворимых в воде солей [46].

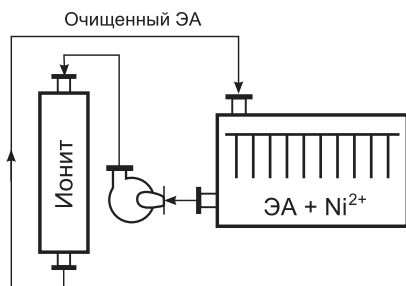
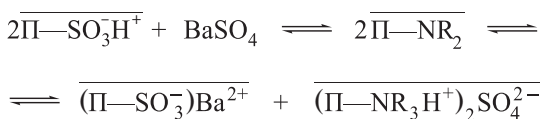


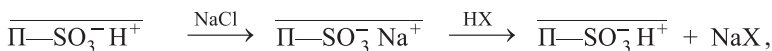
Рис. 4.11. Принципиальная схема байпасной линии очистки ЭА от солей никеля

Процесс проходит достаточно быстро без существенного изменения величины рН при смещении равновесия вправо за счет связывания и исчерпывания в растворе обоих ионов соли. Подобные процессы известны для солей бария и серебра.



Чистые ионообменные технологии. Основной вклад в эколого-экономический ущерб для типовых сорбционных технологий вносят щелочные или кислотные регенерационные растворы, тем более, что процессы регенерации, особенно при высоких степенях очистки на стадии сорбции, требуют расхода сверхстехиометрических количеств регенерирующих растворов.

При организации регенерационных циклов в отсутствие токсичных сорбатов в качестве регенерационных растворов можно применять растворы, содержащие биогенные элементы (фосфор, азот, углерод, калий и т. п.). В результате получают регенерационные растворы, которые могут быть использованы как компоненты жидких и твердых удобрений. Так, для катионного обмена в качестве элюирующих растворов можно применять такие кислоты, как фосфорную, азотную или органические карбоновые. Вместо кислот могут быть использованы и кислые отходы, содержащие подобные биогенные анионы X^- :



где $\text{X} = \text{HPO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{HCO}_3^-, \text{RCOO}^-$.

В случае анионного обмена на слабоосновных анионитах в качестве элюирующих растворов могут быть применены растворы аммиака и соды или содержащие их сбросные воды. При этом можно получать комплексные удобрения, одновременно содержащие аммиачный и нитратный азот (NH_4NO_3).

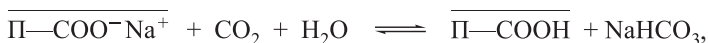


Подобный комплексный подход к рациональному использованию ресурсов позволяет существенно улучшить эколого-экономические по-

казатели процесса за счет организации рецикла с уменьшением количества солевых сбросов и получением товарного продукта.

В ряде случаев эффективна электрохимическая регенерация ионита или смешанного слоя в межэлектродном пространстве диализатора или электрохимическая генерация необходимых для регенерации реагентов [37].

Известны эффективные ресурсосберегающие малореагентные схемы регенерации карбоксильных катионитов после сорбции кальция, магния или натрия угольной кислотой, поступающей под давлением из газовой фазы в воду по псевдонепрерывной схеме:



Термическим или кислотным разложением карбонатов или бикарбонатов аммония, щелочных и щелочноземельных металлов удастся выделить углекислый газ, который затем снова поступает на стадию регенерации карбоксильного катионита (CARIX-процесс).

Некоторые физические воздействия позволяют ослабить связь «сорбтив–сорбент» или интенсифицировать медленную кинетику на стадии регенерации. Это дает возможность использовать такие воздействия, как, например, ультразвуковую (УЗ) обработку ионита или подъем температуры.

УЗ-обработка за счет интенсификации внутридиффузионной стадии сорбции и регенерации обычно повышает емкость и коэффициент внутренней диффузии, что улучшает технико-экономические показатели всего процесса, лимитирующегося внутренней диффузией, а также снижает расход и сбросы регенерационных растворов [51].

К малореагентным процессам следует отнести и процесс термической регенерации ионитов, в котором движущей силой является температурный градиент вместо химического реагента.

Очистка от радионуклидов. В различных контурах современных стационарных и транспортных атомных реакторов, накапливаются продукты коррозии и примеси, дающие в горячей зоне радиоактивные изотопы. Очистку высокотемпературной контурной воды проводят в байпасной линии (рис. 4.12) после дросселирования и охлаждения в рекуператоре тепла до допустимой для сорбента температуры, чтобы избежать термогидролиза и радиолиза ионитов [25, 52]. Жесткие условия горячей зоны реактора, излучение поглощенных радионуклидов и высокая температура достаточно быстро разрушают иониты. Поэтому

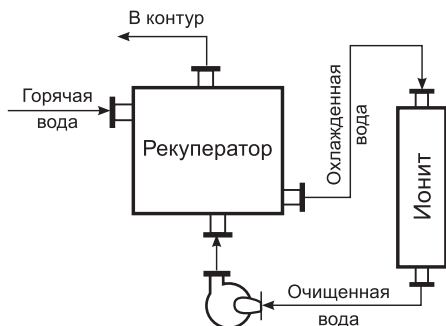


Рис. 4.12. Принципиальная схема байпасной линии и рекуператора тепла в установке очистки контурных вод

иониты, применяемые в подобных условиях, обычно направляют на специальное захоронение.

Намывные фильтры на порошкообразных ионитах используют для очистки воды с малым содержанием, при этой технологии (относительно малая скорость — менее 5 м/ч) достигается большая производительность, чем для фильтра смешанного действия.

Технологии, связанные с извлечением радионуклидов и работой ионитов в «горячей зоне» при высокой радиационной нагрузке, предъявляют более высокие требования по стабильности физико-химических свойств при комплексных радиационно-тепловых воздействиях. К этому добавляются специфические требования по содержанию в ионите определенных примесей, по радиационно-химической и термо-радиационной стойкости самого ионита, а также органических и неорганических продуктов, которые могут из него вымываться. Работающие в «горячей зоне» иониты контролируют на содержание химических элементов, способных давать долгоживущие изотопы или радионуклиды с жестким излучением. В ряде случаев, в соответствии с доминирующей концепцией захоронения радионуклидов в твердой фазе, заряженные радионуклидами иониты после специальной обработки помещают в цементные или битумные блоки для хранения на специальных полигонах.

Для некоторых радиохимических технологий определенные перспективы имеют неорганические сорбенты. Так, цирконилфосфат может быть использован для извлечения из сильноокислых и сильноминерализованных радиоактивных растворов долгоживущего изотопа ^{137}Cs ; для

разделения продуктов радиоактивного распада урана ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{144}Cs в атомных реакторах, для отделения ^{95}Nb и ^{95}Zr от ^{106}Ru ; для извлечения ионов таллия из растворов в производстве и при использовании солей таллия [74–76].

Особое место занимает очистка от радионуклидов пищевых жидкостей и молока, полученных в районах с радиоактивным заражением местности [75].

4.2.4. Аналитические аспекты применения сорбентов

Применение сорбентов и специальных ионообменных материалов в аналитической химии было одной из первых, весьма успешных областей применения сорбентов в науке и технике. Основные аспекты применения ионного обмена в аналитической химии весьма обширны и достаточно подробно освещены в литературе [43, 53–56] для различных видов хроматографии. Вначале обычные ионообменные смолы использовали как селективные носители для разделения близких по свойствам веществ и удаления мешающих анализу компонентов сложных растворов практически для всей Периодической таблицы элементов. Обычно в аналитических обзорах рассмотрены первые оригинальные методики анализа с применением ионитов и обсуждены теоретические разделы ионообменной хроматографии. Собственно с масштабирования экспериментальных аналитических разделений близких по свойствам веществ и ионов и начались широкое использование ионитов в аналитической и препаративной хроматографии, а также разработка технологий комплексной переработки сырья и очистки целевого компонента*.

Современная аналитическая химия позволяет решать важнейшие аналитические задачи разделения, определения и концентрирования с использованием различных видов хроматографии: ионной, аффинной, реакционной, газожидкостной и тонкослойной хроматографии и т. п. [43, 53–56]. Упомянутые области быстро развиваются, однако обзор всех этих направлений выходит за рамки настоящего пособия.

* Твердые фазы для разделения близких по свойствам веществ обычно получают на полимерных и неорганических носителях прививочной полимеризацией мономеров со специальными функциональными группами на поверхности носителя. Колонки с такими твердыми фазами показывают высокую разделительную способность порядка нескольких тысяч теоретических тарелок.

Благодаря достижениям современного аналитического приборостроения были созданы приборы для определения отдельных элементов и автоаналитические комплексы для определения ряда компонентов в растворах сложного состава.

В разделительных колонках современных хроматографов используют высокоэффективные специальные сорбенты — гранульные иониты малой емкости с поверхностным расположением ионогенных групп и малым размером зерен (1–50 мкм) в малых колонках объемом 1–2 мл, обеспечивающих 50–1000 ВЭТТ на 1 см высоты колонки. Для подавительных колонок применяют иониты большей емкости с большим размером зерна (≤ 50 мкм). В качестве сорбентов наряду с ионитами применяют также минеральные носители с различными привитыми ионогенными группами. Подобные специальные иониты и некоторые сорбенты широко используют в аминокислотных анализаторах и ионообменных хроматографах для разделения и определения катионов и анионов в многокомпонентных растворах — от сточных вод и до электролитного состава крови и других биологических жидкостей организма.

В настоящее время объем использования обычных товарных ионитов в аналитических целях по сравнению с другими областями относительно невелик. Широко применяют лишь специальные иониты и сополимеры как твердые фазы для разделения. В то же время узкие фракции товарных ионитов или моносферические иониты с малым размером частиц эффективно используют в препаративной хроматографии для разделения сложных смесей близких по свойствам неорганических и органических веществ (особенно БАВ).

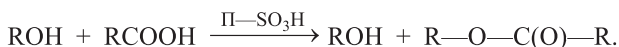
Еще одна важная область применения сорбентов в аналитической химии и системе мониторинга качества окружающей среды — предварительная подготовка и хранение арбитражных проб воды и воздуха. Высокая способность сорбента к концентрированию целевого вещества на микроколонках — ионообменных концентраторах объемом — 1–4 мл позволяет решить проблемы предварительного концентрирования, арбитражного хранения и транспортировки проб до центральной аналитической лаборатории. При этом возможно и селективное групповое концентрирование ряда элементов с определением малых и следовых количеств вещества, а также определение супертоксикантов, действующие концентрации которых лежат далеко за пределами прямых аналитических определений [57].

Иммобилизация ферментов на ионитах позволяет создавать тест-системы для определения токсичных агентов, обратимо или необратимо ингибирующих ферменты. Подобные биотестеры дают возможность по

степени ингибирования фермента определить индивидуальную концентрацию такого агента или суммарную агрессивность суммы токсических агентов в питьевой воде и сточных водах [57]. Так, с помощью тест-системы с иммобилизованной уреазой удастся оценить количество ионов тяжелых металлов на уровне 10^{-6} – 10^{-8} (1–0,01 ppm), а высокотоксичных, например серебра и ртути, — на уровне 10^{-11} – 10^{-9} (10^{-5} – 10^{-3} ppm).

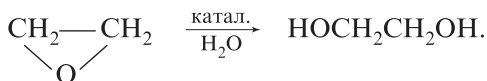
4.2.5. Специальные технологии

Гетерогенный катализ на ионитах широко используют в современных процессах органического синтеза для кислотно-основного катализа вместо растворимых кислот и оснований [58]. Одним из первых вариантов кислотно-основного катализа ионитами был катализ реакции образования сложных эфиров сульфокатионитом (мягкое водоотнимающее средство вместо серной кислоты).



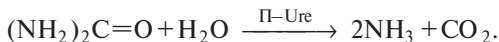
Известен кислотный катализ при окислении кетонов пероксидом водорода до перкислот в присутствии более стойкого к окислению фوسفоновокислотного катионита с группами П-P(O)(OH)_2 [77].

Примером создания природозащитной технологии является превращение высокотоксичного газообразного этиленоксида, используемого для стерилизации полимерных изделий, в практически чистый химический реактив — этиленгликоль [78]. При этом смесь паров воды и этиленоксида пропускают через конвертер, заполненный анионитовым катализатором — высокоосновным анионитом в гидрокарбонатной форме $\text{П-NR}_3^+\text{HCO}_3^-$.



По аналогии с гомогенным катализом металлсодержащие каталитические системы могут быть созданы и на ионитах. При этом используют соответствующие формы ионитов, содержащие металлы в виде солей или комплексов. Широко известен гетерогенный ферментный катализ с иммобилизацией ферментов на различных ионообменных носителях. Такие носители дают возможность направленно регулировать транспорт исходного и превращенного вещества за счет изменения типа ионогенных групп, эффективности внутридиффузионных про-

цессов и пористости [79]. В ряде случаев удается создать каталитические конвертеры для превращения БАВ. Например, мочевины в аммиак можно превратить в динамических условиях на катионитах с иммобилизованным ферментом – уреазой (П–Ure).



Гетерогенный катализ на ионитах имеет целый ряд преимуществ перед гомогенным. Это, в частности, меньшие значения энергии активации и возможность проведения процесса непрерывно в динамических условиях. Большим преимуществом является также легкое отделение конвертируемой фазы от гетерогенного катализатора и отсутствие примесей от гетерогенной каталитической системы в превращенном продукте. Значительные преимущества дает и возможность направленного регулирования транспорта ионов исходного и превращенного вещества за счет выбора типа ионогенных групп, заряда матрицы и заданного изменения коэффициентов диффузии. Направленное регулирование эффективности транспорта позволяет оптимизировать тепловые потоки для сильноэзотермических реакций и обеспечивает большую термостабильность ионита во времени.

Отдельно следует упомянуть полимерные носители для матричного синтеза протеиновых фрагментов по Мерифилду [59]. Использование сополимеров стирола с небольшим количеством доступных хлорметильных групп позволяет создавать определенные последовательности аминокислот в белке и четко моделировать природные БАВ сложного строения [59].

Технологии с применением полимерных ионообменных реагентов. Целый ряд преимуществ для тонкого органического синтеза дает применение полимерных реагентов -ионитов, содержащих реакционноспособные противоионы (катионы или анионы). Подобные ионитовые реагенты по сравнению с обычными жидкими реагентами позволяют проводить реакции в более мягких условиях, что чрезвычайно важно для метастабильных БАВ. Наиболее эффективно проходят окислительно-восстановительные реакции на соответствующих окисляющих или восстанавливающих формах ионитов [60, 61].

Для мягкого окисления применяют иониты в виде ионов окислителей, например анионов IO_3^- , ClO_3^- , I_3^- , а также в виде металлов высшей валентности и надкислот $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{OON}$. В качестве восстановителей используют иониты, заряженные ионами металлов-восстановителей, гидрохиноном, гидразином или его производными. Проведение реакций в динамических условиях при пропускании реагирующего вещества через колонку с полимерным реагентом позволяет избежать больших

избытков реагента, регулировать время контакта превращаемого вещества с полимерным реагентом и существенно снизить концентрации растворимых реагентов в конечном продукте.

К ионообменным смолам традиционно относят и окислительно-восстановительные сорбенты, содержащие группы, обладающие окислительно-восстановительным потенциалом. Например, сорбенты с группами гидрохинона или других восстановителей широко применяют для процессов обескислороживания водяного пара в высокотемпературной энергетике [62].

Мембранные ионообменные технологии. Ионообменные мембраны (диски и пленки из ионообменного материала) отличаются высокой электроселективностью и пропускают в основном (на 95–99%) ионы с зарядом, противоположным заряду на матрице. Так, анионитовые мембраны пропускают преимущественно анионы, катионитовые – катионы.

При наложении электрического поля в диализаторе с катионо- и анионообменными мембранами происходят процессы селективного перемещения ионов через обе ионообменные мембранные перегородки (электродиализ). Отличительные особенности метода электродиализа – использование электроэнергии в качестве движущей силы процесса, отсутствие необходимости в химических реагентах и дополнительная возможность электросинтеза кислот и щелочей в катодитовой и анолитовой камерах. В диализаторах возможно и проведение электросинтеза реагентов с заменой катиона или аниона. На рис. 4.13 представлено обессоливание раствора нейтральной соли в центральной камере диализатора за счет селективного перемещения катионов натрия влево к като-

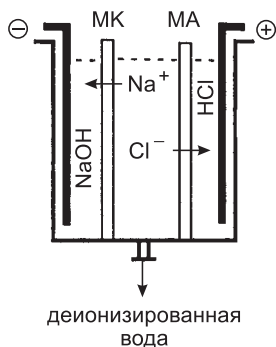


Рис. 4.13. Принципиальная схема работы трехкамерного диализатора с селективно проницаемыми ионовыми мембранами

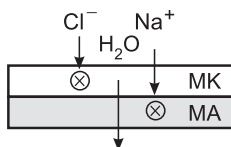


Рис. 4.14. Принципиальная схема работы биполярной ионитовой мембраны

ду через катионообменную мембрану (МК) и анионов хлора вправо к аноду через анионообменную мембрану (МА). При последовательном соединении центральных камер нескольких электродиализных аппаратов получают обессоленную воду хорошего качества [37].

Вместо засоленной воды в центральную камеру можно помещать заряженный ионит. При этом можно проводить его эффективную регенерацию, что и используется в ряде ионообменных процессов.

В последнее время для диализа применяют биполярные ионообменные мембраны (рис. 4.14). Подобные мембраны имеют два слоя — катионитовый и анионитовый, затрудняющие или полностью блокирующие транспорт соответственно катионов и анионов и свободно пропускающие нейтральные молекулы воды или других растворителей. Эта особенность биполярных мембран позволяет использовать их для обессоливания сильноминерализованных вод, а также для переработки и концентрирования таких вод. Аналогичную селективность к растворителю — воде показывают и амфотерные мембраны, одновременно содержащие катионо- и анионообменные группы.

Технология топливных элементов. Применение ионообменных мембран в топливных элементах позволяет получать электроэнергию за счет химической энергии в системе «окислитель—восстановитель». Подобные источники тока впервые были разработаны для энергоснабжения космических кораблей.

Одной из первых подобных систем были топливные элементы, работающие на основе реакции образования воды из водорода и кислорода [64]. В водород-кислородном топливном элементе (рис. 4.15) кислородная и водородная камеры разделены катионообменной мембраной, например на основе фторированного сульфополистирола. Со стороны водородной камеры на мембрану нанесен слой платинового катализатора, значительно интенсифицирующего образование воды из двух диффундирующих газов. Два токосъемника с обеих сторон мембраны обеспечивают съем электроэнергии. Образующаяся вода отводится через специальный фитиль и может быть использована для водоснабжения, например в космических кораблях. Известны и другие системы

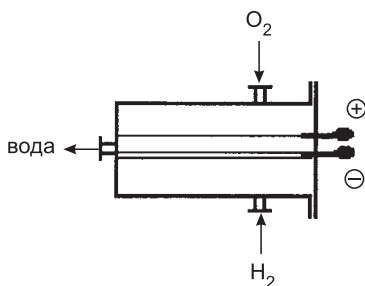


Рис. 4.15. Принципиальная схема водородно-кислородного топливного элемента

«окислитель—восстановитель», в которых в качестве окисляемого вещества используют органические соединения, например метанол.

В последнее время в топливных элементах применяют допированные мембраны. Такие мембраны представляют собой термостабильные пленки, в которые введены кислоты (фосфорная, серная и др.), достаточно прочно удерживаемые образующимися связями «полимер—кислота».

4.2.6. Применение сорбентов и ионообменных материалов в медицине

Сорбционные методы детоксикации и коррекции электролитного состава физиологических жидкостей человеческого организма широко используют в современной эферентной медицине (медицина выведения) [65—67]. Действие сорбентов в основном направлено на детоксикацию организма путем выведения различных токсических веществ, например эндогенных, которые могут накапливаться в организме при недостаточной функции органов выведения, или экзогенных, попадающих в организм извне.

Применение монополярных ионитов по сравнению с АУ позволяет реализовать принцип ионной избирательности и селективно извлекать метаболиты катионного типа на катионитах, а анионные метаболиты на анионитах, существенно не изменяя концентрацию необходимых организму биологически активных веществ и форменных элементов.

Энтеросорбенты — сорбенты для пероральной детоксикации организма, их широко используют при отравлениях неизвестными органическими ядами. Наиболее просты в применении энтеросорбенты, селективно извлекающие эндо- и экзогенные токсичные вещества из желудочно-кишечного тракта. Селективные энтеросорбенты впервые были применены перорально для коррекции рН желудочно-кишечного тракта (аниониты для снижения кислотности в желудке). Энтеросорбенты на основе

сульфополистирольных катионитов при пероральном приеме обеспечивали снижение уровня калия и аммония в крови при гиперкалиемии [80].

Пероральное применение селективных энтеросорбентов позволяет лечить хронические профессиональные и острые отравления (свинцом, ртутью, бериллием, тяжелыми металлами), а также снижать уровень калия в крови и снимать токсический эффект в пост-периоде при применении многих токсичных лекарственных препаратов. АУ используют как своеобразные детоксиканты-антидоты, поглощающие токсичный агент при различных отравлениях.

Специальные сорбционные патроны на основе фосфата циркония нашли применение для очистки и регенерации диализата при гемодиализе в аппаратах типа портативной искусственной почки. В последующих разработках в патрон был включен уреазный конвертер на основе анионита с иммобилизованной уреазой для превращения мочевины в хорошо сорбирующийся аммиак.

Позже сорбенты стали использовать как гемосорбенты для извлечения метаболитов и БАВ из метастабильных физиологических жидкостей организма человека (крови, лимфы, плазмы или ликвора). В большинстве случаев применение очищенных и стандартизованных ионообменных сорбентов для очистки крови (гемосорбция) осложняется травмой форменных элементов крови (в основном тромбоцитов и иногда даже эритроцитов). Широкое использование сорбентов в качестве гемосорбентов стало возможным с разработкой гемо- и биосовместимых материалов, не травмирующих форменные элементы крови.

Био- и гемосовместимые сорбенты (гемосорбенты, энтеросорбенты, плазмсорбенты, антидоты) позволяют проводить непосредственную детоксикацию крови, лимфы, плазмы и ликвора от метаболитов эндогенного происхождения анионной, нейтральной и катионной природы, концентрация которых повышается при функциональной недостаточности экскреторных органов (органы выделения) — печени, почек или при экзогенной интоксикации.

На гемосовместимых катионитах наиболее эффективно извлечение метаболитов катионного типа, например, у больных с почечной недостаточностью и повышенными концентрациями калия, аммония, мочевины и биогенных аминов в крови. При экзогенных отравлениях возможно извлечение катионов токсичных металлов, радионуклидов и полиаминов. На полимерных аналогах унитиола (селективный катионит с активными тиольными группами) успешно извлекали перорально остатки токсичного в постпериоде действия противоракового препарата — цис-аминоплатината [81].

При печеночной недостаточности из крови необходимо извлекать в основном анионные метаболиты (желчные кислоты, билирубин, пируваты, лактаты, ацетаты). Эффективно извлечение фенолов и их производных, а также анионных комплексов металлов экзогенной природы [82].

Гемосорбционная очистка крови может быть проведена и от токсичных веществ нейтрального типа экзогенного происхождения (барбитураты, суррогаты алкоголя, хлорированные углеводороды).

Селективные аффинные гемосорбенты для извлечения сложных БАВ синтезируют иммобилизацией антиподов извлекаемых БАВ [50, 81]. Так, катионит с иммобилизованным гаптоглобином позволяет извлекать из крови токсичный свободный гемоглобин [83].

Иммобилизация анатоксинов позволяет придать сорбенту селективность к соответствующему токсину. Аналогично синтезируют иммуносорбенты по принципу иммобилизации антипода, например, для лечения столбняка, газовой гангрены и т. п. Так, иммобилизацией дифтерийного анатоксина получен сорбент, селективный к дифтерийным токсинам [81]. Известны сорбенты для селективной сорбции липидов низкой и особо низкой плотности, высокий уровень которых четко коррелирует с атеросклеротическими изменениями в организме человека. Аффинные сорбенты позволяют извлекать многочисленные факторы свертывания, практически не затрагивая их антагонистов, снижают свертывающую способность крови и плазмы и могут быть использованы для лечения тромбозомболических состояний.

Используя сорбаты бактерицидных компонентов (катион серебра, триодид-анион, органические бактерициды и т.п.) или создавая подобные фрагменты в структуре ионита удастся получить сорбенты с бактерицидной, вирулицидной и спороцидной активностью широкого спектра (стрептококки, стафилококки, сибирская язва, микоплазма, уреоплазма, лихорадка Эбола и т. д.) [85].

Литература

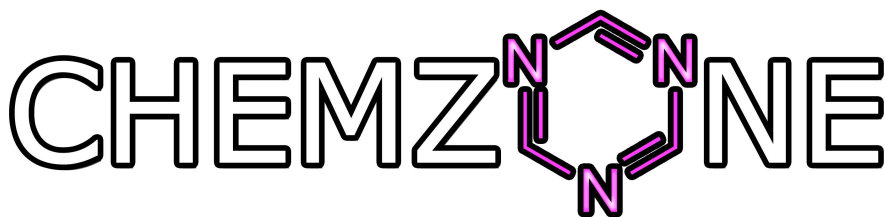
1. Иониты. Подготовка к испытанию. ГОСТ 10896-78.
2. Иониты. Методы физико-химических испытаний. ГОСТ 10898.1-74, ГОСТ 10898.5-74.
3. Иониты. Методы определения обменной емкости. ГОСТ 20255.1-74, ГОСТ 20255.2-74.
4. Иониты. Методы определения гранулометрического состава. ГОСТ 10900-74.

5. Иониты. Методы определения осмотической стабильности. ГОСТ 17338-81.
6. Иониты. Методы определения стойкости к действию химических сред. ГОСТ 10899-75.
7. *Славинская Г.В., Селеменев В.Ф.* Фульвокислоты природных вод. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2001. 166 с.
8. *Лейкин Ю.А., Коршак В.В., Поликарпова А.П., Амелина Ж.С.* // Высокомолек. соед. 1975. Т. Б17. № 5. С. 440–443.
9. *Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э.* Ионный обмен. Л.: Наука, 1969. 333 с.
10. *Полянский Н.Г.* Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
11. *Лейкин Ю.А., Гладков С.Ю., Камнев Ю.В.* // Журнал прикл. химии. 1980. Т. 53. С. 1755.
12. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник М.: ВНИИХТ, Госкомитет по использованию атомной энергии СССР, 1989. 206 с.
13. *Гагарин А.Н., Ферапонтов Н.Б.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4. Вып. 5. С. 541–561.
14. *Тулунов П.Е.* Стойкость ионообменных материалов. М.: Химия, 1984. 231 с.
15. *Полянский Н.Г.* Катализ ионитами. М.: Химия, 1973. 216 с.
16. *Лейкин Ю.А., Смирнов А.В., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. 1973. Т. А11. 2446 с.
17. *Лейкин Ю.А., Ратайчак В.П.* Химия и технология высокомолек. соед. М.: Химия, 1971. Т.3. С. 86. (Итоги науки).
18. *Лейкин Ю.А.* // Исследование в области химии комплексообразующих фосфорсодержащих полимеров трехмерной структуры: Дисс. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.
19. Ионообменные технологии / Пер. с англ.; Под ред. *Ф. Находа, Дж. Шуберта*. М.: Металлургиздат, 1959. 348 с.
20. *Hadson M.J., Williams P.A.* Ion Exchange processes. New York: Wiley, 1993. 372 p.
21. *Сенявин М.М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980. 270 с.
22. Ионообменные методы очистки веществ / Под ред. *Г.А. Чикина и О.Н. Мягкого*. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 1984. 372 с.
23. *Аширов А.* Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983. 295 с.
24. *Шатаева Л.К., Кузнецова Н.Н., Елькин Г.Э.* Карбоксильные катиониты в биологии. Л.: Наука, 1979. 284 с.

25. Захаров Е.И., Рябчиков Б.Е., Дьяков В.С. Ионообменное оборудование атомной промышленности. М.: Энергоатомиздат, 1987. 246 с.
26. Harland C.E. Ion exchange Theory and practice. 2nd Ed. New York: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 1994. 286 p.
27. Венецианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 237 с.
28. Самсонов Г.В., Тростянская Е.Б., Елькин Г.Э. Ионный обмен. Л.: Наука, 1969. 333 с.
29. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Л.: Химия, 1986. 278 с.
30. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с.
31. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической технологии. Л.: Наука, 1986. 229 с.
32. Горшков В.И., Сафонов М.С. Ионный обмен в противоточных колоннах. М.: Наука, 1982. 240 с.
33. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. М.: Химия, 1984. 591 с.
34. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А. // Хим. пром-сть. 1994. № 6. С. 52–56.
35. Фрог Б.Н. Водоподготовка: Учеб. пособие для вузов. М.: Изд-во МГУ, 2001. 680 с.
36. Кострикин Ю.М., Мещерский О.В., Коровина О.В. Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1990.
37. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. М.: Химия, 1980. 256 с.
38. Богатырев В.Л. Иониты в смешанном слое. Л.: Химия, 1968. 212 с.
39. Ласкорин Б.Н., Барский Л.А., Персиц В.З. Безотходная технология переработки минерального сырья—системный анализ. М.: Недра, 1984. 334 с.
40. Явич П.А. Применение ионообменных и экстракционных методов при получении биологически активных веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1979. 128 с.
41. Лейкин Ю.А. // Исследование в области химии комплексообразующих фосфорсодержащих полимеров трехмерной структуры: Дисс. ... д-ра хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.
42. Даванков В.А., Навратил Дж., Уолтон Х. Лигандообменная хроматография. М.: Мир, 1989. 294 с.
43. Туркова Я. Аффинная хроматография: Пер. с англ.. М.: Мир, 1980. 471 с.
44. Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К., Новиков Г.В. // Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М.: Недра, 1992. 312 с.

45. Бертокс П., Радд Дж. Стратегия защиты окружающей среды от загрязнений. М.: Мир, 1980. 606 с.
46. Вулих А.И. Ионообменный синтез. М.: Химия, 1973. 229 с.
47. Шумяцкий Ю.И., Афанасьев Ю.М. Адсорбция: процесс с неограниченными возможностями. М.: Высш. шк., 1998. 76 с.
48. Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. Пушкино: ОНТИ ПНЦ, 1997. 192 с.
49. Мухин В.М., Дубоносов В.Т., Шмелев С.И. // Рос. хим. журн. Т.39, №6. 1995. С. 135–138.
50. Чехонин В.П., Лейкин Ю.А., Морозов Г.В. и др. // Докл. АН СССР. Иммунол. 1988. Т.302. С. 1511–1513.
51. Лейкин Ю.А., Леонтьева Л.В., Черкасова Т.А. // Сорбционные и хроматографические процессы (Воронеж). 2002. Т.1. Вып. 4. С. 450–456.
52. Егоров Е.В., Макарова С.Б. Ионный обмен в радиохимии. М.: Атомиздат, 1971. 405 с.
53. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии: Пер. с англ. В 2 т. М.: Мир, 1985. 545 с.
54. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. М.: Изд-во МГУ, 1990. 198 с.
55. Ахрем А.А., Кузнецова А.И. Тонкослойная хроматография. М.: Наука, 1964. 176 с.
56. Другов Ю.С., Родин А.А. Газохроматографическая идентификация загрязнений воздуха, воды и почвы. СПб.: Теза, 1999. 623 с.
57. Черкасова Т.А., Лейкин Ю.А., Вонский В.Е. // Журн. прикл. биохимии и микробиологии. 1994. Т. 30. № 6. С. 947–952.
58. Полянский Н.Г. Катализ ионитами. М.: Химия, 1973. 216 с.
59. Ходж П., Шерингтон Д. Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе: Пер. с англ. М: Мир, 1983. 604 с.
60. Zitsmanis A.H., Cibietis J.J., Leykin Y.A. // Reactive Polymers. 1988. Vol. 9. P. 67–72.
61. Зицманис А.Х., Лейкин Ю.А., Гибиетис Я.Я. // Журн. прикл. химии. 1988. С. 846–850.
62. Кожеевников А.В. Электронообменники. М.: Химия, 1966. 272 с.
63. Вурдова Г.Г. Электродиализ природных и сточных вод. М: АСВ, 2001. 144 с.
64. Каричев З.П., Тейшев Е.А. // Автономная энергетика. 1997. № 8. С. 310–321.
65. Лопухин Ю.М., Молоденков М.Н. Гемосорбция. М.: Медицина, 1989. 301 с.
66. Горчаков В.Д., Сергиенко В. И., Владимиров В.Г. Селективные гемосорбенты. М.: Медицина, 1989. 223 с.

67. Лейкин Ю.А., Мясоедов Б.Ф., Лосев В.В., Кириллов Е.А. Модифицированные сорбенты для селективного извлечения аммиака и его производных. // Хим. Физика. 2007. Т. 26. № 10. С. 18–33.
68. Лейкин Ю.А., Кириллов Е.А. // Ж. физ. химии. 1996. Т. 70. С. 307–310.
69. А.с. 1154213 СССР/Гладков С.Ю., Лейкин Ю.А., Чурилова Н.А.
70. Лейкин Ю.А., Тарасова Т.И., Муса Н. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. С. 1673–1677.
71. Строительные нормы и правила. Канализация. наружные сети и сооружения. СНиП 2.04.03-85.
72. Лейкин Ю.А., Мейчик Н.Р., Лапинскене М.К. // Хим. пром-сть. 1989. № 2. С. 313–318.
73. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Леонтьева Л.В. // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2001. Т. 1. № 6. С. 1020–1028.
74. Шарыгин Л.М., Моисеев В.Е. // Радиохимия. 1984. Т. 26. С. 156–161.
75. Кумпаненко И.В., Лейкин Ю.А., Тарасова Т.И. // Экология и пром-сть России. 1996. № 7. С. 26–27;
76. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А. К вопросу о возможности хроматографического разделения кюрия и калифорния на фосфор- и фосфоразотсодержащих ионитах: Препр. ИАЭ им. И.В. Курчатова 3303/13. 1989. С. 1–37.
77. А. с. 175503 СССР/Лейкин Ю.А., Даванков А.Б.
78. Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Koustov A.V. et al. // Organ. Process Res. and Develop. 2002. Vol. 6. P. 600–644.
79. Лейкин Ю.А., Богданов В.И., Черкасова Т.А. // Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. Биотехнол. 1985. С. 121.
80. Лейкин Ю.А., Моргунов В.А., Машков О.А., Неронов А.Ю. Тр. П МОЛГМИ. 1975. Т. 37, № 1. С. 144–148.
81. Пат. 2081170 РФ/Лейкин Ю.А., Турьянов М.Х., Черкасова Т.А., Никитина Л.А.
82. Лейкин Ю.А., Горчаков В.Д. и др. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1980. Т. 110. С. 40–45.
83. А.с. 547104 СССР/Лопухин Ю.М., Лейкин Ю.А., Островерхов В.Г.
84. Лейкин Ю.А., Кулик Г.И., Тарасова Т.И. // Тез. докл. Респ. конф. «Синтез и применение энтеросорбентов». Конаково, 1990. М.: П МОЛГМИ, 1990. С. 54–57.
85. Патент РФ 2312705/Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А., Кумпаненко И.В., Рощин А.В. и др./Биоцидный полимерный сорбент для обеззараживания водных сред, БИ № 35 от 20.12.2007.
86. Лейкин Ю.А., Черкасова Т.А. Иммунохимический анализ нейроспецифических антигенов. М.: МЕД, 1999. 416 с.



vk.com/chemzone

<https://vk.com/chemzone>

More chemistry books are available on <https://vk.com/chemzone>

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программы Adobe Reader версии не ниже 11-й для платформ Windows, Mac OS, Android, iOS, Windows Phone и BlackBerry; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Лейкин Юрий Алексеевич

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
СИНТЕЗА ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ**

Учебное пособие

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*

Редактор *Е. В. Гуляева*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Компьютерная верстка: *Т. Э. Внукова*

Подписано к использованию 19.03.15. Формат 125×200 мм

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>