

УДК 661.183.123

**А.В. Гречаников, А.П. Платонов, С.Г. Ковчур**

## **Набухание ионитов в растворах полиэлектролитов**

Цель работы заключается в исследовании набухания низкосетчатых анионитов АРА, находящихся в контакте с водным раствором хлорида поливинилбензилтриметиламмония С1Р. Результаты исследования набухания ионитов в растворах их аналогов – полиэлектролитов необходимы для построения зависимости сорбции воды низкосетчатыми ионитами от ее активности в области, близкой к насыщению, что необходимо для практических расчетов в термоди-

намике ионообменных процессов [1]. В этой области трудно получить достоверные результаты методом изопиестики вследствие длительности установления равновесия между парами воды и низкосетчатым ионитом. Применение полиэлектролитов для исследования сорбции воды низкосетчатыми ионитами оправдано тем, что полиэлектролиты, полиион которых заряжен одноименно с матрицей ионитов, практически ими не поглощаются.

В качестве водорастворимого полиэлектролита использовался хлорид поливинилбензилтриметиламмония ClP со средней молярной массой 120000. Степень аминирования составила 0,95. Очистка полиэлектролита осуществлялась с помощью диализа через целлофановую мембрану. Для окончательной очистки полиэлектролит пропускали через колонку с анионитом в Cl<sup>-</sup> форме. В качестве характеристики ClP выбрана его вязкость при 25 °С: вязкость 0,3н раствора составила 5,2 см<sup>2</sup>/с, а 0,6н раствора: 11,0 см<sup>2</sup>/с. Концентрирование растворов ClP проводилось их упариванием при 50 °С. В качестве анионита использовались сильноосновные аниониты АРА – 2п, АРА – 3п. Набухание ионитов: 3,95 ± 0,05 г воды/г смолы и 3,00 ± 0,05 г воды/г смолы при 25°С. Ионы Cl<sup>-</sup> анализировались меркуриметрически.

Для определения весовой сорбции воды анионитом в растворах ClP метод центрифугирования не годится из-за значительной вязкости растворов. Методика эксперимента по исследованию набухания анионита в растворах полиэлектролита заключается в следующем: в мерный цилиндр, установленный строго вертикально, с ценой деления 5 · 10<sup>-5</sup>л, насыпается слой сухого ионита, занимающий объем V<sub>1</sub> и заливается избытком дистиллированной воды. После достижения равновесия при 25 °С, определяется слой набухшего ионита V<sub>2</sub> и рассчитывается коэффициент набухания:

$$K = \frac{V_2}{V_1} \quad (1)$$

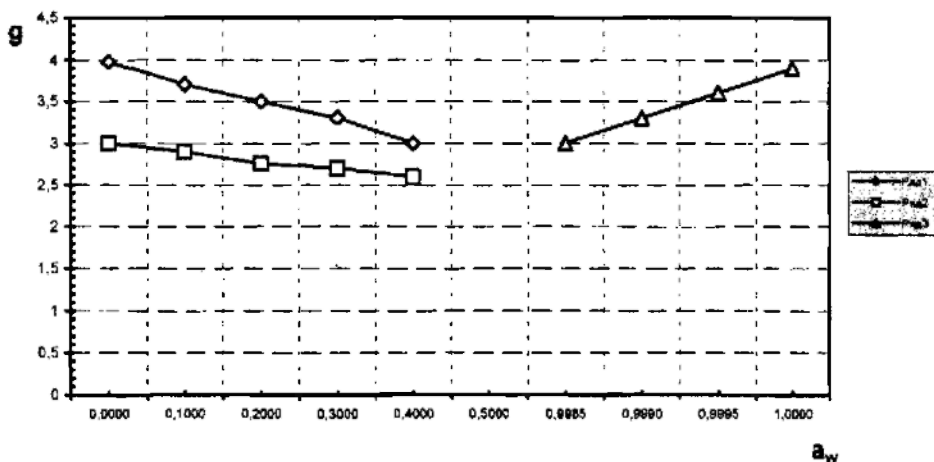


Рис. Зависимость весовой сорбции воды ионитами от равновесной концентрации полиэлектролита (1-2 % ДВБ, 2-3 % ДВБ) и от активности воды (3) для ионита с 2 % ДВБ

Весовая сорбция воды ионитом g предварительно определяется с помощью центрифугирования. Затем строится график K = f(g). По этому графику с помощью интерполяции определяется набухание ионитов в растворах ClP,

полагая, что связь между величиной весовой сорбции и коэффициентом набухания ионита в воде и в растворах СІР идентична. Определение величины К в растворе СІР проводилось следующим образом: навеска сухого ионита, занимающая объем  $V_{p1}$ , заливается точно отмеренным объемом раствора СІР известной концентрации  $C_{p1}$ , а после достижения равновесия при 25 °С, измеряется объем слоя набухшего ионита  $V_2$  и рассчитывается величина К. На рисунке приведена зависимость весовой сорбции воды ионами АРА от равновесной концентрации полиэлектролита.

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

$$\bar{C}_n = \frac{V_{p1} \cdot C_{p1} - V_{p2} \cdot C_{p2}}{g \cdot p}, \quad (2)$$

где  $V_{p1}$ ,  $V_{p2}$  – объем полиэлектролита концентрации  $C_{p1}$ ,  $C_{p2}$  до и после установления равновесия с навеской ионита  $p$ ; надстрочный индекс относится к фазе ионита.

$$V_{p2} = V_{p1} - gp. \quad (3)$$

Результаты расчета приведены в таблице, где  $\bar{C}_{Cl^-}$  – общая концентрация ионов  $Cl^-$  в фазе ионита.

Таблица

Концентрация полиэлектролита в воде набухания ионита, моль/ кг воды

% ДВБ	$C_{p2}$	$\bar{C}_n$	$\Delta \bar{C}_n$	$\bar{C}_{Cl^-}$
2	0,030	0,006	0,003	1,057
3	0,030	0,005	0,004	1,381
2	0,138	0,018	0,006	1,138
3	0,138	0,012	0,007	1,447
2	0,286	0,030	0,010	1,256
3	0,286	0,026	0,012	1,546
2	0,450	0,041	0,015	1,421
3	0,450	0,032	0,016	1,632

Из данных таблицы следует, что  $\bar{C}_n$  является поправкой к величине  $\bar{C}_{Cl^-}$ , не превышающей 2-3 %. Следовательно, основной причиной уменьшения набухания ионитов с ростом концентрации СІР является уменьшение активности растворителя в растворе. Последняя величина может быть рассчитана из осмотического коэффициента  $\phi$  растворов СІР [2]:

$$\lg a_w = -0,00782\phi m, \quad (4)$$

где  $m$  – моляльность равновесного раствора полиэлектролита.

В области изученных концентраций СІР величина  $a_w$  изменяется в пределах: 0,9980 – 0,9999. Определив величину весовой сорбции воды анионитом в растворах хлорида поливинилбензилтриметиламмония, можно построить зависимость  $g = f(a_w)$  в области  $a_w \rightarrow 1$ , где чрезвычайно трудно получить достоверные экспериментальные данные для низкосетчатых ионитов. Знание этой зависимости необходимо для расчета коэффициентов активности моноионных форм ионитов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Солдатов В.С.** Простые ионообменные равновесия. Минск, 1972. – 224 с.
2. **Платонов А.П., Ковчур С.Г.** Утилизация отходов водонасосных станций и ТЭЦ Республики Беларусь. Витебск, 2002. С. 97-108.

## S U M M A R Y

*Water weight sorption and swelling of anion-exchange resins in aqueous solutions of polybenzyltrimethylammonium chloride of different concentrations as a function of cross-linkage of the resins has been studied. Water weight sorption as a function of water activity can easily be determined with the data obtained.*

*Поступила в редакцию 3.05.2003*