

**А.В. Мамченко, Т.В. Кушнир, Ю.А. Дмитренко**

## **РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ СЛАБООСНОВНЫМ ПОЛИАКРИЛОВЫМ АНИОНИТОМ**

*Исследована равновесная сорбция серной кислоты слабоосновным полиакриловым анионом Purolite A845 в форме свободного основания. Доказано отсутствие образования бисульфатной формы сорбента. Обнаружена идеальность раствора резинатов при переводе анионита в солевую форму. Проведена оценка количества сильноосновных групп ионообменника.*

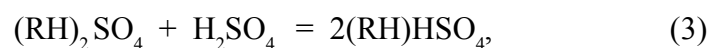
**Ключевые слова:** константа равновесия, полиакриловые аниониты, серная кислота.

**Введение.** В практике водоподготовки слабоосновные полиакриловые аниониты успешно эксплуатируются на ТЭЦ, ТЭС, АЭС и ряде других предприятий в ОН-фильтрах первой ступени установок обессоливания воды для сорбции сильных кислот (в основном соляной и серной), полученных в процессе Н-катионирования [1 – 6]. Применение на этой стадии полиакриловых ионитов оправдано значительно меньшей "отравляемостью" таких сорбентов растворенными в воде органическими соединениями. В результате при удовлетворительной степени удаления органических веществ, что важно при поступлении очищаемой воды на фильтры последующих ступеней, значительно снижается расход реагентов для регенерации и промывки полиакриловых ионитов практически без уменьшения их рабочей обменной емкости.

Цель данной работы – исследование промышленного образца слабоосновного полиакрилового анионита Purolite A845 производства компании "Purolite International Limited". Полимерная матрица сорбента синтезирована на основе производных акриловой кислоты и дивинилбензола. В качестве обменных центров ионита выступают третичные аминогруппы, при этом в анионите существует небольшое количество сильноосновных групп четвертичного аммониевого основания [7, 8]. По данным [8], количество таких групп составляет 3 – 7% от общего числа ионообменных центров.

В [8] изучена равновесная сорбция соляной кислоты анионом Purolite A845. Установлено, что раствор резинатов при переводе ионита из формы свободного основания в сильнодиссоциированную хлор-форму соответствует закону Рауля и, следовательно, является идеальным. Это принципиальное отличие ионообменного равновесия на слабооснов-

ных полиакриловых анионитах по сравнению с анионитами, синтезированными на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, связано с высокой подвижностью ионогенных центров в трехмерной матрице полиакриловых ионообменников. Сохраняется ли такой эффект в случае сорбции серной кислоты – неизвестно. Принципиальные отличия при сорбции соляной и серной кислот могут быть вызваны, во-первых, вдвое большим зарядом сульфат-ионов, что усиливает электростатическое взаимодействие противоположно заряженных ионов в фазе ионитов, и, во-вторых, принципиальной возможностью сорбции анионов серной кислоты как в виде сульфат-, так и бисульфат-ионов по следующим реакциям:



где R – аминогруппа ионита.

Известно [9 – 12], что на сильноосновных анионообменниках с четвертичными аминогруппами реакция (3) протекает даже в разбавленных растворах серной кислоты. Такой эффект положен в основу способа обесщелачивания воды [13 – 15]. Судя по данным [16], аналогичное явление может наблюдаться и на слабоосновных анионитах, поскольку обнаружено, что рабочая обменная емкость поликонденсационного анионита АН-31 существенно возрастает при увеличении доли серной кислоты в суммарном содержании кислот в Н-ионированной воде.

Установить, протекает ли реакция (3) при сорбции серной кислоты на анионите Purolite A845, возможно путем сравнения полной обменной емкости сорбента ( $E_0$ ), найденной по сорбции соляной и серной кислот.

**Методика эксперимента.** Подготовка ионита к исследованию и методика эксперимента, основанная на определении удельной сорбции серной кислоты ( $e$ , г-экв/кг) и измерении равновесной величины рН, описана в [17].

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 1 представлены данные определения  $E_0$  рабочего образца анионита. Сравнение значений  $E_0$  при сорбции соляной [8] и серной кислот показало, что в рамках ошибки эксперимента эти величины совпадают. Таким образом, можно утверждать, что бисульфатная форма слабоосновного полиакрилового анионита Purolite A845 при равновесных концентрациях серной кислоты вплоть до 30 г-экв/м<sup>3</sup> (максимальная концентрация кислоты в равновесных растворах в условиях эксперимента) не образуется.

Табл. 1. Результаты определения влажности ( $w$ ) и полной обменной емкости ( $E_0$ ) слабоосновного полиакрилового анионита Purolite A845

Анионит	Сорбция серной кислоты				Сорбция соляной кислоты [8]			
	$w, \%$	$\Delta(w)$	$E_0,$ г-экв/кг	$\Delta(E_0)$	$w, \%$	$\Delta(w)$	$E_0,$ г-экв/кг	$\Delta(E_0)$
Purolite A845	36,7	0,7	5,4	0,8	49,6	0,5	5,0	1,1

Примечание. Величина  $\Delta$  представляет собой доверительный интервал при уровне значимости 0,05.

В общем случае процесс сорбции сульфат-ионов как серной кислоты, так и сульфата натрия проходит по реакции (2), что подтверждает кривая потенциометрического титрования анионита на рис. 1, из которого видно, что сорбция начинается при  $pH \sim 10$ . Это предполагает наличие щелочи в равновесном растворе.

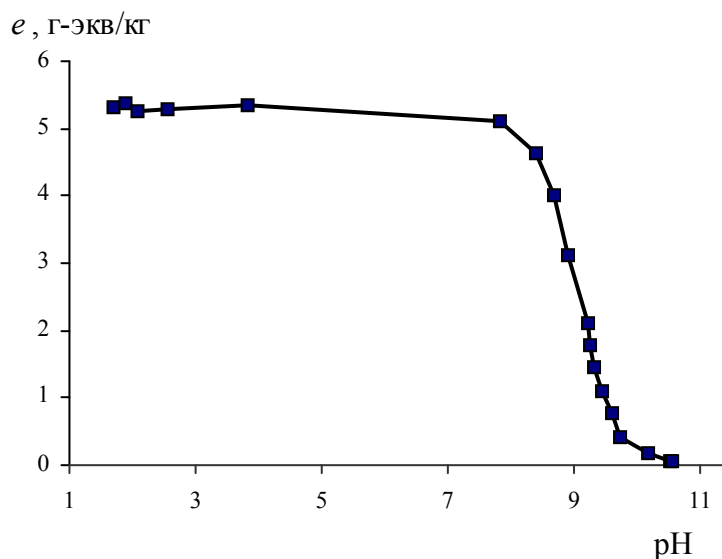


Рис. 1. Кривая титрования слабоосновного полиакрилового анионита Purolite A 845 в форме свободного основания серной кислотой в координатах  $e$  от  $pH$

Согласно закону действующих масс реакции (2) соответствует определение кажущейся константы равновесия  $K$  в виде

$$K = X_2 a_1^2 / X_1^2 a_2 a_3^2, \quad (4)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – активности гидроксид- и сульфат-ионов во внешнем растворе;  $a_3$  – активность растворителя;  $X_1$  – мольная доля свободного основания в ионообменниках;  $X_2$  – мольная доля сульфат-резината.

Из (4) вытекает

$$K^* = K/K_w^2 = X_2/X_1^2 a_2 a_4^2, \quad (5)$$

где  $K^*$  – эмпирическая постоянная;  $K_w$  – ионное произведение воды, равное величине  $a_1 a_4 / a_3$ ;  $a_4$  – активность ионов водорода во внешнем растворе.

Коэффициент активности растворителя ( $\gamma_{H_2O}$ ) принимали равным единице, рН (как отрицательный логарифм активности водородных ионов) находили экспериментально. Активность сульфат-ионов рассчитывали исходя из молярной концентрации сульфата натрия в исходном растворе, щелочности (кислотности) равновесного раствора и величины коэффициента активности сульфат-ионов ( $\gamma_{H_2SO_4}$ ):

$$pSO_4 = -\lg a_2 = -\lg[\gamma_{H_2SO_4} 1/2(C_0 + C_{pk} - C_{pщ})], \quad (6)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация сульфата натрия в исходном растворе;  $C_{pk}$  – кислотность равновесного раствора;  $C_{pщ}$  – щелочность равновесного раствора, г-экв/дм<sup>3</sup>.  $\gamma_{SO_4}$  рассчитывали по [18]:

$$-\lg \gamma_{SO_4} = (1,017 \mu^{0.5}) / (1 + \mu^{0.5}), \quad (7)$$

где  $\mu$  – ионная сила раствора, вычисленная в данном случае следующим образом:

$$\mu = 1/2(3C_{pk} - C_{pщ} + 3C_0). \quad (8)$$

Если выразить мольную долю сульфат-резината через степень трансформации анионита в солевую форму  $\alpha$ , как это было сделано в [17], и затем прологарифмировать (5), можно записать уравнение

$$2pH + pSO_4 = \lg K^* - \lg \{ \alpha(2-\alpha) / [4(1-\alpha)^2] \}. \quad (9)$$

На рис. 2 представлена зависимость  $2pH + pSO_4$  от  $\lg \{ \alpha(2-\alpha) / [4(1-\alpha)^2] \}$ . В области значений  $\lg \{ \alpha(2-\alpha) / [4(1-\alpha)^2] \} > 1$  экспериментальные данные с учетом ошибки определения описываются уравнением (9), т. е. ложатся на прямую, тангенс угла наклона которой равен единице.

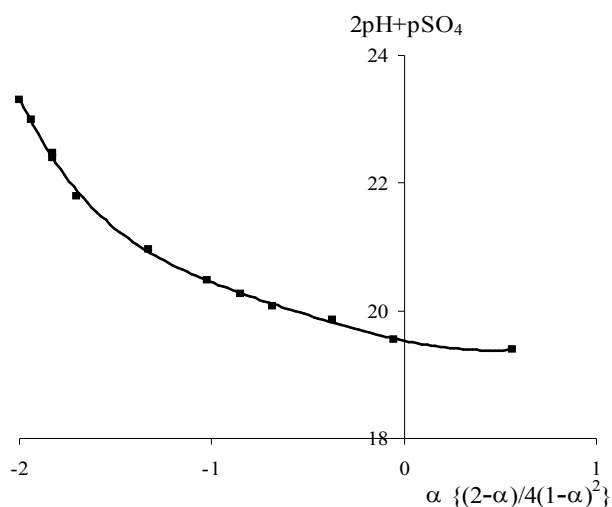


Рис. 2. Экспериментальные зависимости в координатах уравнения (9) для анионита Purolite A 845

В общем случае для описания свойств ионообменников применяют обобщенное уравнение Хендерсона-Хассельбалха, которое в случае сорбции серной кислоты по (2) имеет вид [17, 19, 20]:

$$2pH + pSO_4 = \lg K^{**} - n \lg \left\{ \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2} \right\}, \quad (10)$$

где  $n$  – эмпирический коэффициент, указывающий на степень неидеальности раствора резинатов (в случае идеального раствора  $n = 1$ );  $\lg K^{**}$  – модифицированная кажущаяся константа равновесия,  $\lg K^{**} = \lg K^* + (n-1) \lg \left\{ \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2} \right\}$ .

В табл. 2 представлены результаты обработки экспериментальных данных равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами по (10). Величина параметра  $n$  для ионита Purolite A845 в области значений  $\lg \left\{ \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2} \right\} > 1$  в пределах достоверности определения равна единице, что соответствует идеальному раствору резинатов. В то же время из данных табл. 2 видно, что в случае равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными анионитами, содержащими только третичные аминогруппы (Amberlite IRA-67 и Lewatit VP.OC.1072), растворы резинатов этих сорбентов неидеальны (значения  $n > 1$ ). Такое различие, возможно, вызвано в (10) разной степенью сшивки полимерных цепочек, что приводит к их большей подвижности в ионите Purolite A845, а также высокой степенью диссоциации четвертичных аминогрупп, которая способствует дополнительной набухаемости матрицы анионита.

Табл. 2. Результаты анализа экспериментальных данных сорбции серной кислоты слабоосновными анионитами по (10)

Анионит	$n$	$S(n)$	$\Delta(n)$	$\lg K^*$	$S(\lg K^*)$	$\Delta(\lg K^*)$	$r^2$
Purolite A845	0,98	0,07	0,06	19,55	0,06	0,05	0,975
Amberlite IRA-67[17]	1,44	0,04	0,02	18,66	0,05	0,02	0,982
Lewatit VP.OC.1072 [17]	1,31	0,03	0,02	18,71	0,04	0,02	0,985

Примечание.  $S$  – стандартное отклонение.

В области малых значений  $\lg \{ \alpha(2-\alpha)/[4(1-\alpha)^2] \}$  зафиксировано отклонение от линейной зависимости. Аналогичная картина наблюдалась в [8] при исследовании сорбции соляной кислоты анионитом. Такое отклонение от линейной зависимости связано с сорбцией кислоты на сильноосновных центрах ионита. В подтверждение этому на рис. 3 представлена зависимость  $\lg K^{**}$  от  $\alpha$  для анионита Purolite A845 и слабоосновных полиакриловых анионитов Amberlite IRA-67 и Lewatit VP.OC.1072, которые не содержат сильноосновных групп.

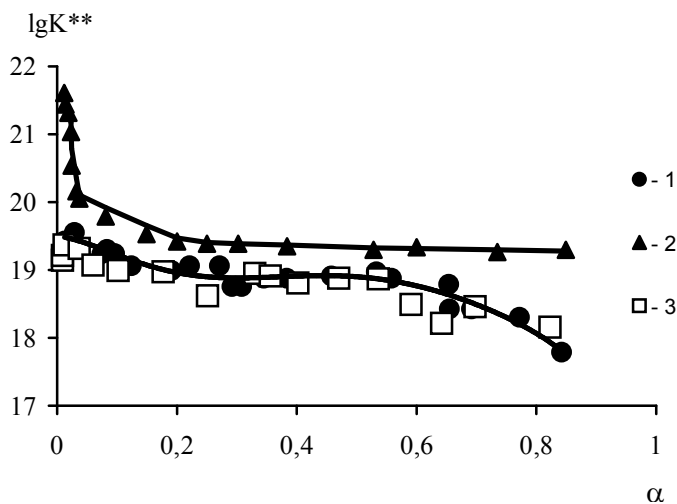


Рис. 3. Зависимость  $\lg K^{**}$  (10) от степени трансформации анионита в сульфат-форму: 1 – Amberlite IRA-67 [17]; 2 – Lewatit VP. OC. 1072 [17]; 3 – Purolite A 845

В области малых значений  $\alpha$  для ионита Purolite A845 наблюдалось резкое повышение  $\lg K^{**}$  до величин, характерных для обмена на сильноосновных центрах.

**Выводы.** Для оценки количества сильноосновных групп слабоосновного полиакрилового анионита Purolite A845 на кривой зависимости  $2pH + pSO_4$  от  $\lg \{ \alpha(2 - \alpha) / [4(1 - \alpha)^2] \}$  (см. рис. 2) была найдена точка перегиба (равенство нулю второй производной функции). Вторая производная оказалась квадратным уравнением, при решении которого было найдено два действительных корня, один из них явно не подходил к условиям задачи. Максимальное значение  $\alpha$ , при котором в ионите сорбция происходит в основном на сильноосновных центрах, оказалось равным 0,06 (логика оценки количества сильноосновных групп связана с предположением, что сильноосновные центры вступают в реакцию ионного обмена в первую очередь и сорбция на слабоосновных центрах в это время пренебрежительно мала). Таким образом, можно утверждать, что количество групп четвертичного аммониевого основания в ионите Purolite A845 составляло  $\sim 6\%$ , что соответствует аналогичному показателю для сорбции соляной кислоты [8].

**Резюме.** Досліджено рівноважну сорбцію сірчаної кислоти слабоосновним поліакриловим аніонітом Purolite A845 в формі вільної основи. Встановлено відсутність сульфат-бісульфатної рівноваги на обмінних центрах іоніту. Зафіксована ідеальність розчину резинатів при переводі аніоніту в сильнодисоційовану сульфат-форму. Проведена оцінка кількості сильноосновних груп іонообмінника.

*A. V. Mamchenko, T. V. Kushnir, Y. A. Dmitrenko*

## **EQUILIBRIUM AND NON-EQUILIBRIUM SORPTION OF SULFURIC ACID BY WEAKLY BASICPOLYACRYLIC ANION EXCHANGER**

### **Summary**

Equilibrium sorption of sulfuric acid by weakly basic polyacrylic anion exchanger in free-base form Purolite A845 was investigated. It was revealed, that the sulphate-bisulphate equilibrium on exchange centres of ion exchanger is absent. It was fixed, that solution of resinsates of sulphate-form of anion exchanger is regular. The amount of strongly basic groups of ion-exchanger was appreciated.

1. *Мамченко А.В., Вайман А.Б., Занина Г.В. и др. // Химия и технология воды. – 1997. – 19, №4. – С. 406 – 416.*
2. *Мамченко А.В., Вайман А.Б., Чернова Л.Г. // Там же . – 1999. – 21, №4. – С. 341 – 355.*
3. *Вайман А.Б., Мамченко А.В., Рыжикова Н.В. и др. // Энергетика и электрификация. – 1997. – №4. – С. 10 – 17.*
4. *Кишиневский В.А. Современные методы обработки воды в энергетике. – Одесса: ОГПУ, 1999. – 196 с.*
5. *Гостыков В.В., Ларин А.Б. //Новое в рос. энергетике. – 2007. – 3, № 2. – С. 17 – 23.*
6. *Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. – М. Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.*
7. *Purolite. Ионообменные смолы для очистки воды. – Каунас: Jurby enterprise, 1996. – 77 с.*
8. *Мамченко А.В., Савченко О.А.// Химия и технология воды. – 2004. – 26, №3. – С. 260 – 274.*
9. *Мамченко А.В., Александрова Л.Н., Якимова Т.И. // Журн. физ. химии. – 1995. – 69, № 6. – С. 1085 – 1088.*
10. *Kraus K. A., Nelson F. // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – 75, N11. – P. 2768 – 2770.*
11. *Nelson F., Kraus K.A // Там же. – 1958. – 80, N16. – P. 4156 – 4161.*
12. *Aderson R.E., Bauman W.C., Harrington D.K. // Ind. Eng. Chem. – 1955. – 47, N8. – P. 1620 – 1623.*
13. *Linch. M. A., Mintz M. S.// J. Amer. Water Works Assoc. – 1972. – 64, N11. – P. 711 – 725.*
14. *Zaban W., Fithian T., Maneval D.R. // Ibid. – 1972. – 64, N11. – P. 775 – 750.*
15. *Мамченко А.В. // Химия и технология воды . – 1995. – 17, №5. – С. 475 – 495.*
16. *Справочник химика-энергетика: В 3-х т. / Под ред. С.М. Гурвича. – М.: Энергия, 1972. – Т. 1. – 455 с.*
17. *Мамченко А.В., Кушнир Т.В. // Химия и технология воды. – 2007. – 81, №2. – С. 327 – 333.*
18. *Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Госхимиздат, 1963. – 608 с.*
19. *Katchalsky A., Spitnik P. // J. Polymer Sci. – 1947. – 2, N4. – P. 432 – 446.*
20. *Солдатов В.С. // Докл. РАН. – 1994. – 336, №6. – С. 782 – 785.*

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 29. 07. 2008



**А.В. Мамченко, Т.В. Кушнир, Ю.А. Дмитренко**

## **РАВНОВЕСНАЯ СОРБЦИЯ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ СЛАБООСНОВНЫМ ПОЛИАКРИЛОВЫМ АНИОНИТОМ**

*Исследована равновесная сорбция серной кислоты слабоосновным полиакриловым анионом Purolite A845 в форме свободного основания. Доказано отсутствие образования бисульфатной формы сорбента. Обнаружена идеальность раствора резинатов при переводе анионита в солевую форму. Проведена оценка количества сильноосновных групп ионообменника.*

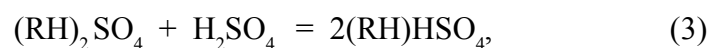
**Ключевые слова:** константа равновесия, полиакриловые аниониты, серная кислота.

**Введение.** В практике водоподготовки слабоосновные полиакриловые аниониты успешно эксплуатируются на ТЭЦ, ТЭС, АЭС и ряде других предприятий в ОН-фильтрах первой ступени установок обессоливания воды для сорбции сильных кислот (в основном соляной и серной), полученных в процессе Н-катионирования [1 – 6]. Применение на этой стадии полиакриловых ионитов оправдано значительно меньшей "отравляемостью" таких сорбентов растворенными в воде органическими соединениями. В результате при удовлетворительной степени удаления органических веществ, что важно при поступлении очищаемой воды на фильтры последующих ступеней, значительно снижается расход реагентов для регенерации и промывки полиакриловых ионитов практически без уменьшения их рабочей обменной емкости.

Цель данной работы – исследование промышленного образца слабоосновного полиакрилового анионита Purolite A845 производства компании "Purolite International Limited". Полимерная матрица сорбента синтезирована на основе производных акриловой кислоты и дивинилбензола. В качестве обменных центров ионита выступают третичные аминогруппы, при этом в анионите существует небольшое количество сильноосновных групп четвертичного аммониевого основания [7, 8]. По данным [8], количество таких групп составляет 3 – 7% от общего числа ионообменных центров.

В [8] изучена равновесная сорбция соляной кислоты анионом Purolite A845. Установлено, что раствор резинатов при переводе ионита из формы свободного основания в сильнодиссоциированную хлор-форму соответствует закону Рауля и, следовательно, является идеальным. Это принципиальное отличие ионообменного равновесия на слабооснов-

ных полиакриловых анионитах по сравнению с анионитами, синтезированными на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, связано с высокой подвижностью ионогенных центров в трехмерной матрице полиакриловых ионообменников. Сохраняется ли такой эффект в случае сорбции серной кислоты – неизвестно. Принципиальные отличия при сорбции соляной и серной кислот могут быть вызваны, во-первых, вдвое большим зарядом сульфат-ионов, что усиливает электростатическое взаимодействие противоположно заряженных ионов в фазе ионитов, и, во-вторых, принципиальной возможностью сорбции анионов серной кислоты как в виде сульфат-, так и бисульфат-ионов по следующим реакциям:



где R – аминогруппа ионита.

Известно [9 – 12], что на сильноосновных анионообменниках с четвертичными аминогруппами реакция (3) протекает даже в разбавленных растворах серной кислоты. Такой эффект положен в основу способа обесщелачивания воды [13 – 15]. Судя по данным [16], аналогичное явление может наблюдаться и на слабоосновных анионитах, поскольку обнаружено, что рабочая обменная емкость поликонденсационного анионита АН-31 существенно возрастает при увеличении доли серной кислоты в суммарном содержании кислот в Н-ионированной воде.

Установить, протекает ли реакция (3) при сорбции серной кислоты на анионите Purolite A845, возможно путем сравнения полной обменной емкости сорбента ( $E_0$ ), найденной по сорбции соляной и серной кислот.

**Методика эксперимента.** Подготовка ионита к исследованию и методика эксперимента, основанная на определении удельной сорбции серной кислоты ( $e$ , г-экв/кг) и измерении равновесной величины рН, описана в [17].

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 1 представлены данные определения  $E_0$  рабочего образца анионита. Сравнение значений  $E_0$  при сорбции соляной [8] и серной кислот показало, что в рамках ошибки эксперимента эти величины совпадают. Таким образом, можно утверждать, что бисульфатная форма слабоосновного полиакрилового анионита Purolite A845 при равновесных концентрациях серной кислоты вплоть до 30 г-экв/м<sup>3</sup> (максимальная концентрация кислоты в равновесных растворах в условиях эксперимента) не образуется.

Табл. 1. Результаты определения влажности ( $w$ ) и полной обменной емкости ( $E_0$ ) слабоосновного полиакрилового анионита Purolite A845

Анионит	Сорбция серной кислоты				Сорбция соляной кислоты [8]			
	$w$ , %	$\Delta(w)$	$E_0$ , г-экв/кг	$\Delta(E_0)$	$w$ , %	$\Delta(w)$	$E_0$ , г-экв/кг	$\Delta(E_0)$
Purolite A845	36,7	0,7	5,4	0,8	49,6	0,5	5,0	1,1

Примечание. Величина  $\Delta$  представляет собой доверительный интервал при уровне значимости 0,05.

В общем случае процесс сорбции сульфат-ионов как серной кислоты, так и сульфата натрия проходит по реакции (2), что подтверждает кривая потенциометрического титрования анионита на рис. 1, из которого видно, что сорбция начинается при  $pH \sim 10$ . Это предполагает наличие щелочи в равновесном растворе.

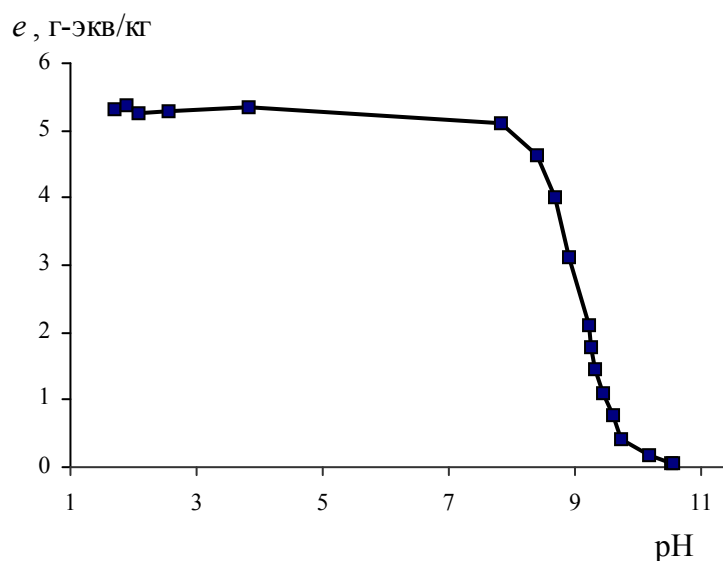


Рис. 1. Кривая титрования слабоосновного полиакрилового анионита Purolite A 845 в форме свободного основания серной кислотой в координатах  $e$  от  $pH$

Согласно закону действующих масс реакции (2) соответствует определение кажущейся константы равновесия  $K$  в виде

$$K = X_2 a_1^2 / X_1^2 a_2 a_3^2, \quad (4)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – активности гидроксид- и сульфат-ионов во внешнем растворе;  $a_3$  – активность растворителя;  $X_1$  – мольная доля свободного основания в ионообменниках;  $X_2$  – мольная доля сульфат-резината.

Из (4) вытекает

$$K^* = K/K_w^2 = X_2/X_1^2 a_2 a_4^2, \quad (5)$$

где  $K^*$  – эмпирическая постоянная;  $K_w$  – ионное произведение воды, равное величине  $a_1 a_4 / a_3$ ;  $a_4$  – активность ионов водорода во внешнем растворе.

Коэффициент активности растворителя ( $\gamma_{H_2O}$ ) принимали равным единице, рН (как отрицательный логарифм активности водородных ионов) находили экспериментально. Активность сульфат-ионов рассчитывали исходя из молярной концентрации сульфата натрия в исходном растворе, щелочности (кислотности) равновесного раствора и величины коэффициента активности сульфат-ионов ( $\gamma_{H_2SO_4}$ ):

$$pSO_4 = -\lg a_2 = -\lg[\gamma_{H_2SO_4} 1/2(C_0 + C_{pk} - C_{pщ})], \quad (6)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация сульфата натрия в исходном растворе;  $C_{pk}$  – кислотность равновесного раствора;  $C_{pщ}$  – щелочность равновесного раствора, г-экв/дм<sup>3</sup>.  $\gamma_{SO_4}$  рассчитывали по [18]:

$$-\lg \gamma_{SO_4} = (1,017 \mu^{0.5}) / (1 + \mu^{0.5}), \quad (7)$$

где  $\mu$  – ионная сила раствора, вычисленная в данном случае следующим образом:

$$\mu = 1/2(3C_{pk} - C_{pщ} + 3C_0). \quad (8)$$

Если выразить мольную долю сульфат-резината через степень трансформации анионита в солевую форму  $\alpha$ , как это было сделано в [17], и затем прологарифмировать (5), можно записать уравнение

$$2pH + pSO_4 = \lg K^* - \lg \{ \alpha(2-\alpha) / [4(1-\alpha)^2] \}. \quad (9)$$

На рис. 2 представлена зависимость  $2pH + pSO_4$  от  $\lg \{ \alpha(2-\alpha) / [4(1-\alpha)^2] \}$ . В области значений  $\lg \{ \alpha(2-\alpha) / [4(1-\alpha)^2] \} > 1$  экспериментальные данные с учетом ошибки определения описываются уравнением (9), т. е. ложатся на прямую, тангенс угла наклона которой равен единице.

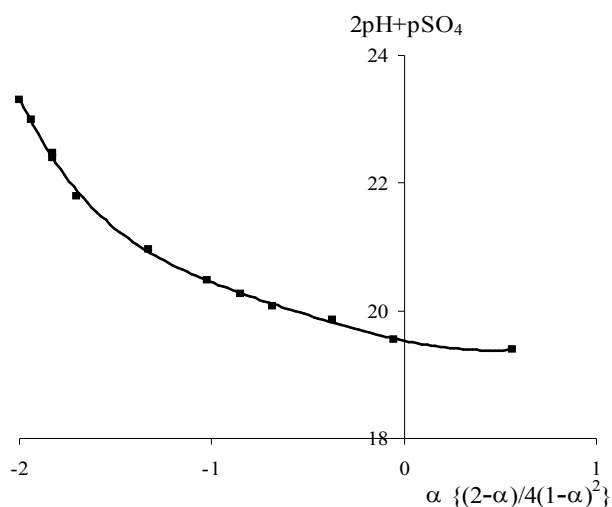


Рис. 2. Экспериментальные зависимости в координатах уравнения (9) для анионита Purolite A 845

В общем случае для описания свойств ионообменников применяют обобщенное уравнение Хендерсона-Хассельбалха, которое в случае сорбции серной кислоты по (2) имеет вид [17, 19, 20]:

$$2pH + pSO_4 = \lg K^{**} - n \lg \left\{ \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2} \right\}, \quad (10)$$

где  $n$  – эмпирический коэффициент, указывающий на степень неидеальности раствора резинатов (в случае идеального раствора  $n = 1$ );  $\lg K^{**}$  – модифицированная кажущаяся константа равновесия,  $\lg K^{**} = \lg K^* + (n-1) \lg \left\{ \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2} \right\}$ .

В табл. 2 представлены результаты обработки экспериментальных данных равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами по (10). Величина параметра  $n$  для ионита Purolite A845 в области значений  $\lg \left\{ \frac{\alpha(2-\alpha)}{4(1-\alpha)^2} \right\} > 1$  в пределах достоверности определения равна единице, что соответствует идеальному раствору резинатов. В то же время из данных табл. 2 видно, что в случае равновесной сорбции серной кислоты слабоосновными анионитами, содержащими только третичные аминогруппы (Amberlite IRA-67 и Lewatit VP.OC.1072), растворы резинатов этих сорбентов неидеальны (значения  $n > 1$ ). Такое различие, возможно, вызвано в (10) разной степенью сшивки полимерных цепочек, что приводит к их большей подвижности в ионите Purolite A845, а также высокой степенью диссоциации четвертичных аминогрупп, которая способствует дополнительной набухаемости матрицы анионита.

Табл. 2. Результаты анализа экспериментальных данных сорбции серной кислоты слабоосновными анионитами по (10)

Анионит	$n$	$S(n)$	$\Delta(n)$	$\lg K^*$	$S(\lg K^*)$	$\Delta(\lg K^*)$	$r^2$
Purolite A845	0,98	0,07	0,06	19,55	0,06	0,05	0,975
Amberlite IRA-67[17]	1,44	0,04	0,02	18,66	0,05	0,02	0,982
Lewatit VP.OC.1072 [17]	1,31	0,03	0,02	18,71	0,04	0,02	0,985

Примечание.  $S$  – стандартное отклонение.

В области малых значений  $\lg \{ \alpha(2-\alpha)/[4(1-\alpha)^2] \}$  зафиксировано отклонение от линейной зависимости. Аналогичная картина наблюдалась в [8] при исследовании сорбции соляной кислоты анионитом. Такое отклонение от линейной зависимости связано с сорбцией кислоты на сильноосновных центрах ионита. В подтверждение этому на рис. 3 представлена зависимость  $\lg K^{**}$  от  $\alpha$  для анионита Purolite A845 и слабоосновных полиакриловых анионитов Amberlite IRA-67 и Lewatit VP.OC.1072, которые не содержат сильноосновных групп.

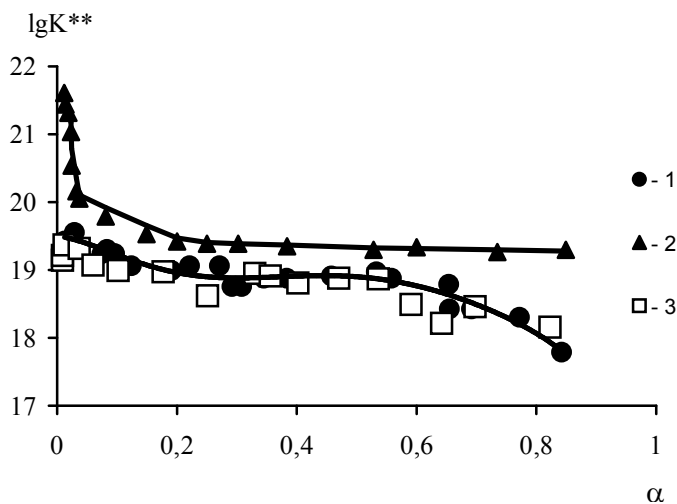


Рис. 3. Зависимость  $\lg K^{**}$  (10) от степени трансформации анионита в сульфат-форму: 1 – Amberlite IRA-67 [17]; 2 – Lewatit VP. OC. 1072 [17]; 3 – Purolite A 845

В области малых значений  $\alpha$  для ионита Purolite A845 наблюдалось резкое повышение  $\lg K^{**}$  до величин, характерных для обмена на сильноосновных центрах.

**Выводы.** Для оценки количества сильноосновных групп слабоосновного полиакрилового анионита Purolite A845 на кривой зависимости  $2\text{pH} + \text{pSO}_4$  от  $\lg\{\alpha(2-\alpha)/[4(1-\alpha)^2]\}$  (см. рис. 2) была найдена точка перегиба (равенство нулю второй производной функции). Вторая производная оказалась квадратным уравнением, при решении которого было найдено два действительных корня, один из них явно не подходил к условиям задачи. Максимальное значение  $\alpha$ , при котором в ионите сорбция происходит в основном на сильноосновных центрах, оказалось равным 0,06 (логика оценки количества сильноосновных групп связана с предположением, что сильноосновные центры вступают в реакцию ионного обмена в первую очередь и сорбция на слабоосновных центрах в это время пренебрежительно мала). Таким образом, можно утверждать, что количество групп четвертичного аммониевого основания в ионите Purolite A845 составляло  $\sim 6\%$ , что соответствует аналогичному показателю для сорбции соляной кислоты [8].

**Резюме.** Досліджено рівноважну сорбцію сірчаної кислоти слабоосновним поліакриловим аніонітом Purolite A845 в формі вільної основи. Встановлено відсутність сульфат-бісульфатної рівноваги на обмінних центрах іоніту. Зафіксована ідеальність розчину резинатів при переводі аніоніту в сильнодисоційовану сульфат-форму. Проведена оцінка кількості сильноосновних груп іонообмінника.

*A. V. Mamchenko, T. V. Kushnir, Y. A. Dmitrenko*

## **EQUILIBRIUM AND NON-EQUILIBRIUM SORPTION OF SULFURIC ACID BY WEAKLY BASICPOLYACRYLIC ANION EXCHANGER**

### **Summary**

Equilibrium sorption of sulfuric acid by weakly basic polyacrylic anion exchanger in free-base form Purolite A845 was investigated. It was revealed, that the sulphate-bisulphate equilibrium on exchange centres of ion exchanger is absent. It was fixed, that solution of resinsates of sulphate-form of anion exchanger is regular. The amount of strongly basic groups of ion-exchanger was appreciated.

1. Мамченко А.В., Вайман А.Б., Занина Г.В. и др. // Химия и технология воды. – 1997. – **19**, №4. – С. 406 – 416.
2. Мамченко А.В., Вайман А.Б., Чернова Л.Г. // Там же . – 1999. – **21**, №4. – С. 341 – 355.
3. Вайман А.Б., Мамченко А.В., Рыжикова Н.В. и др. // Энергетика и электрификация. – 1997. – №4. – С. 10 – 17.
4. Кишиневский В.А. Современные методы обработки воды в энергетике. – Одесса: ОГПУ, 1999. – 196 с.
5. Гостыков В.В., Ларин А.Б. //Новое в рос. энергетике. – 2007. – **3**, № 2. – С. 17 – 23.
6. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. – М. Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.
7. Purolite. Ионообменные смолы для очистки воды. – Каунас: Jurby enterprise, 1996. – 77 с.
8. Мамченко А.В., Савченко О.А.// Химия и технология воды. – 2004. – **26**, №3. – С. 260 – 274.
9. Мамченко А.В., Александрова Л.Н., Якимова Т.И. // Журн. физ. химии. – 1995. – **69**, № 6. – С. 1085 – 1088.
10. Kraus K. A., Nelson F. // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – **75**, N11. – P. 2768 – 2770.
11. Nelson F., Kraus K.A // Там же. – 1958. – **80**, N16. – P. 4156 – 4161.
12. Aderson R.E., Bauman W.C., Harrington D.K. // Ind. Eng. Chem. – 1955. – **47**, N8. – P. 1620 – 1623.
13. Linch. M. A., Mintz M. S.// J. Amer. Water Works Assoc. – 1972. – **64**, N11. – P. 711 – 725.
14. Zaban W., Fithian T., Maneval D.R. // Ibid. – 1972. – **64**, N11. – P. 775 – 750.
15. Мамченко А.В. // Химия и технология воды . – 1995. – **17**, №5. – С. 475 – 495.
16. Справочник химика-энергетика: В 3-х т. / Под ред. С.М. Гурвича. – М.: Энергия, 1972. – Т. 1. – 455 с.
17. Мамченко А.В., Кушнир Т.В. // Химия и технология воды. – 2007. – **81**, №2. – С. 327 – 333.
18. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Госхимиздат, 1963. – 608 с.
19. Katchalsky A., Spitnik P. // J. Polymer Sci. – 1947. – **2**, N4. – P. 432 – 446.
20. Солдатов В.С. // Докл. РАН. – 1994. – **336**, №6. – С. 782 – 785.

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 29. 07. 2008