

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

## **НЕРАВНОВЕСНАЯ ДИНАМИКА СОРБЦИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ СЛАБООСНОВНЫМ ПОЛИАКРИЛОВЫМ АНИОНИТОМ**

*Изучена динамика сорбции серной кислоты слабоосновным полиакриловым анионитом Purolite A845 в форме свободного основания в широком диапазоне скоростей фильтрования. Доказано, что при гидродинамических условиях, характерных для эксплуатации ОН-фильтров первой ступени, лимитирующей стадией сорбции серной кислоты является внутренняя диффузия. Процесс удовлетворительно описывается асимптотическим решением системы уравнений внутридиффузионной модели динамики сорбции. Обнаружено, что значение кинетического коэффициента внутреннего массопереноса при сорбции серной кислоты превышает аналогичную характеристику при сорбции соляной кислоты.*

**Ключевые слова:** Динамика, полиакриловые аниониты, серная кислота, соляная кислота, кинетический коэффициент.

**Введение.** Слабоосновные полиакриловые иониты широко используются в процессах водоподготовки благодаря присущей этому типу смол меньшей "отравляемости" растворенными в воде органическими соединениями. В практике водоподготовки такие сорбенты успешно эксплуатируются на ТЭЦ, ТЭС, АЭС и ряде других предприятий в ОН-фильтрах первой ступени установок обессоливания воды для сорбции сильных кислот, полученных на стадии Н-катионирования [1 – 5].

Для априорного расчета работы ионообменных фильтров, как правило, применяют эмпирические формулы, полученные методом планирования эксперимента [5 – 7]. Однако для решения такой задачи необходимо применение теории неравновесной динамики сорбции [8 – 13].

Принципиально модели теории неравновесной динамики сорбции позволяют описать процесс работы ионитных фильтров в любом режиме (внутри-, внешне- или смешанно-диффузионном), а также при переменном (зависящем от концентрации сорбтива) значении коэффициента массопереноса [8 – 13]. Несмотря на это, в общем случае приходится сталкиваться с необходимостью численно решать системы дифференциальных уравнений, что достаточно затруднительно для практических расчетов. В частных же случаях, когда кинетику сорбции лимитирует только внешняя или внутренняя диффузия, кинетический коэффициент имеет

постоянное значение и в слое ионообменного материала реализуется процесс формирования и параллельного перемещения стационарного фронта сорбции, получены простые аналитические уравнения, позволяющие прогнозировать работу ионообменных фильтров [12–18].

В настоящей работе исследован промышленный образец слабоосновного полиакрилового анионита "Purolite A845" производства компании "Purolite International Limited". Полимерная матрица сорбента синтезирована на основе производных акриловой кислоты и дивинилбензола. Обменными центрами ионита являлись третичные аминогруппы. В ионообменнике наблюдалось небольшое количество сильноосновных групп четвертичного аммониевого основания [19, 20]. По данным [20], количество таких групп составляло 3–7% от общего числа ионообменных центров.

Обычно ОН-фильтры первой ступени отключают на регенерацию по проскоку хлоридов, которые первыми появляются в очищенной воде. В то же время, как было показано в [5, 6], для некоторых ионитов динамическая обменная емкость по серной кислоте больше, чем по соляной. Для оптимизации технологии ионирования в ряде случаев фильтры первой ступени отключают по проскоку в фильтрат не соляной, а серной кислоты. Соляную кислоту сорбируют в ОН-фильтрах второй ступени [5].

**Методика эксперимента.** Опыты проводили в соответствии с методикой, описанной в [21]. Концентрация раствора серной кислоты составляла 16–23 мг-экв/дм<sup>3</sup>. Для каждого эксперимента концентрация в процессе фильтроцикла не изменялась. Высота слоя анионита составляла ~ 1 м. Систему термостатировали при 20±1 С°. Скорости пропускания раствора серной кислоты варьировали в диапазоне 10–26 м/ч. Такие скорости фильтрования воды характерны при эксплуатации параллельно-точных фильтров первой ступени [5–7]. На рис. 1 представлены выходные кривые сорбции серной кислоты слабоосновным полиакриловым анионитом Purolite A845. Смещение кривой при скорости фильтрования 26 м/ч связано с меньшим объемом загрузки ионита по сравнению с экспериментами при других скоростях. Высота слоя смолы при этом не уменьшалась и составляла ~ 1 м.

**Результаты и их обсуждение.** В [22] исследована динамика сорбции соляной кислоты слабоосновным полиакриловым анионитом Purolite A845. Установлено, что лимитирующей стадией кинетики сорбции является диффузия соляной кислоты внутрь зерен ионита. Из данных рис. 1 видно, что при высоких скоростях фильтрования серной кислоты происходит уширение выходных кривых. Это может быть связано как с изменением гидродинамического режима фильтрования, так и с переходом режимов сорбции (из внутри- во внешне- или смешанно-диффузионный).

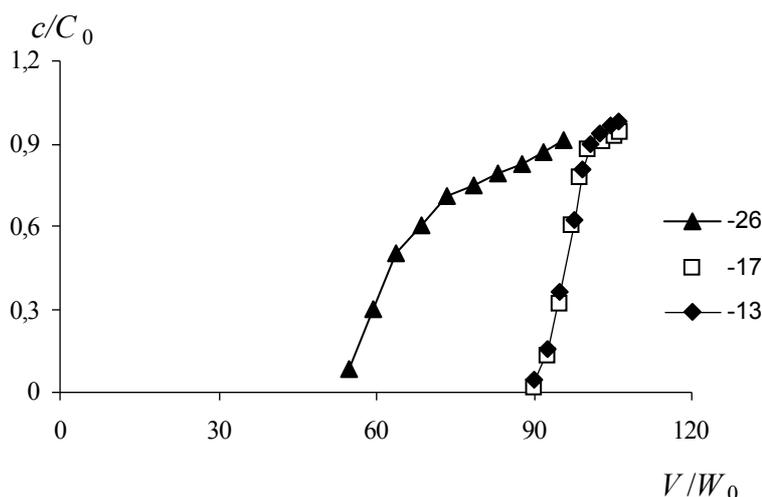


Рис. 1. Выходные кривые сорбции серной кислоты слабоосновным ионообменным сорбентом Purolite A845 при различных скоростях фильтрации (м/ч) жидкой фазы

Проанализируем данные динамики сорбции серной кислоты анионитом Purolite A845 на основе внутридиффузионной модели, которая в случае формирования стационарного фронта сорбции и реализации режима его параллельного переноса имеет асимптотическое решение [12, 13, 17, 18]

$$t = a_0 x (v C_0)^{-1} - \beta^{*-1} [(B C_0)^{-1} \ln(C_0/c - 1) + \ln(1 - c/C_0) + 1], \quad (1)$$

где  $C_0$  – концентрация серной кислоты в исходном растворе, моль/м<sup>3</sup>;  $a_0$  – величина равновесной сорбции серной кислоты, рассчитанная на единицу объема слоя, моль/м<sup>3</sup>;  $\beta^*$  – кинетический коэффициент внутреннего массопереноса, с<sup>-1</sup>;  $t$  – время, отсчитываемое с момента начала процесса, с;  $x$  – расстояние от входа жидкости в слой сорбента, м;  $c$  – концентрация серной кислоты, моль/м<sup>3</sup>, в фильтрате в момент времени  $t$ ;  $v$  – линейная скорость течения жидкости, м/с, рассчитанная на полное сечение сорбционной колонны;  $B$  – эмпирический коэффициент изотермы сорбции типа изотермы Ленгмюра.

Коэффициент  $B$  рассчитывали из линейной формы уравнения типа Ленгмюра [21]

$$1/\alpha = B/A + 1/(A c^*), \quad (2)$$

где  $A$  – коэффициент;  $\alpha$  – доля фиксированных обменных центров ионита, переведенных в солевую форму;  $c^*$  – концентрация серной кислоты, соответствующая значению удельной сорбции, моль/м<sup>3</sup>.

Для расчета коэффициента В использовали экспериментальные зависимости  $2pH + pSO_4$  (рассчитывали при исследовании равновесной сорбции исходя из концентрации серной кислоты во внешнем растворе) от  $\alpha$ . Аналогично поступили в [21] при изучении динамики сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами, синтезированными на основе полиаминов.

Согласно [23] для серной кислоты запишем:

$$2pH + pSO_4 = (1,017\mu^{0.5})/(1+\mu^{0.5}) - 3\lg(c^*\gamma), \quad (3)$$

где  $\mu$  – ионная сила раствора, вычисленная по уравнению

$$\mu = 3c^*; \quad (4)$$

$\gamma$  – средний ионный коэффициент активности.

Использовать уравнение (3) позволило то обстоятельство, что модельные растворы серной кислоты были достаточно разбавленными. Подставляя значение  $m$  из (4) в (3), получим:

$$2pH + pSO_4 = \{[1,017(3c^*)^{1/2}]/[1 + (3c^*)^{1/2}]\}^3 - \lg(4^{1/3}c^*)^3. \quad (5)$$

При определении значения параметра В экспериментальные зависимости  $2pH + pSO_4$  от  $\alpha$  методом последовательных приближений пересчитали в кривую зависимости  $1/\alpha$  от  $1/c^*$ . Параметр В, вычисленный с помощью метода наименьших квадратов, оказался равным  $6600 \pm 1940 \text{ м}^3/\text{моль}$ .

Предпосылкой для формирования стационарного фронта сорбции и реализации режима его параллельного переноса (необходимые условия для использования уравнения (1)) являлась выпуклость изотермы сорбции [13 – 18]. На выпуклость изотермы указывало значение коэффициента В, который, по сути, являясь константой сорбции, значительно превышает единицу. В подтверждение на рис. 2 показана изотерма сорбции серной кислоты анионитом Purolite A845. Как видно, изотерма имеет выпуклый вид и относится к прямоугольному типу.

Для обработки экспериментальных данных уравнение (1) целесообразно преобразовать к виду:

$$QC_0/W_0 = a_0 - [qC_0(W_0\beta^*)][(BC_0)^{-1} \ln(C_0/c - 1) + \ln(1 - c/C_0) + 1] = a_0 - Z/\beta^*, \quad (6)$$

где  $Z = (qC_0/W_0)[(BC_0)^{-1} \ln(C_0/c - 1) + \ln(1 - c/C_0) + 1]$ , г-экв/(м<sup>3</sup>ч);  $Q$  – объем фильтрата, м<sup>3</sup>, пропущенный через слой ионита до достижения проскока кислоты с концентрацией  $c$ ;  $W_0$  – объем загрузки ионита в фильтре, м<sup>3</sup>;  $q$  – объемная скорость фильтрования жидкой фазы, м<sup>3</sup>/с.

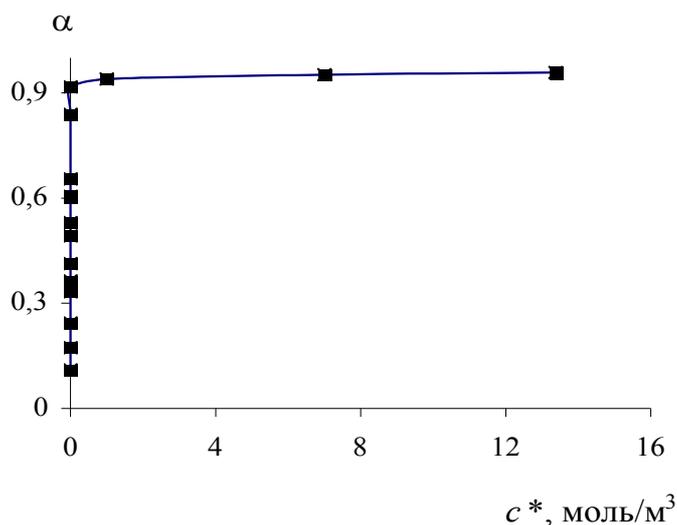


Рис. 2. Изотерма равновесной сорбции серной кислоты слабоосновным анионитом Purolite A845 в координатах  $\alpha - c$

По определению кинетический коэффициент внутреннего массопереноса  $\beta^*$  не зависит от гидродинамических условий. Это означает, что графические зависимости  $qC_0/W_0$  от  $Z$  должны совпадать в широком диапазоне варьирования скоростей потока жидкой фазы.

На рис. 3 приведены выходные кривые сорбции серной кислоты слабоосновным полиакриловым анионитом Purolite A845 в координатах уравнения (6).

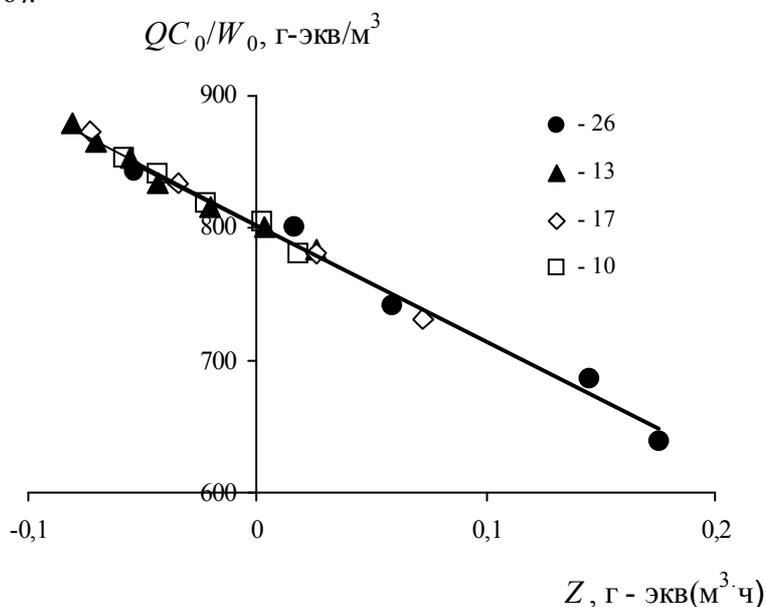


Рис. 3. Выходные кривые сорбции серной кислоты в координатах уравнения (6) при различных скоростях фильтрования жидкой фазы (м/ч) через загрузку анионита Purolite A845

Как видно, зависимости линейны, имеют одинаковый угол наклона и в рамках ошибки эксперимента совпадают.

**Выводы.** Количественные параметры внутридиффузионной динамики сорбции серной кислоты слабоосновными полиакриловыми анионитами представлены в таблице, из которой следует, что величины кинетического (при погрешностях определения, характеризующихся величинами стандартного отклонения  $0,05\Delta(\beta^*)$ ) и доверительного интервалов (при уровне значимости  $0,05\Delta(\beta^*)$ ) не зависят от скорости фильтрования жидкой фазы. Это доказывает, что процесс протекает во внутридиффузионной области. Значения параметра  $a_0$ , который, по существу, представляет собой полную обменную емкость, в пределах погрешности определения совпадают в широком диапазоне изменения скоростей фильтрования. Также эти значения совпадают с величинами полной обменной емкости ионита [19] и соляной кислоты [20].

*Результаты обработки экспериментальных данных динамики сорбции серной и соляной [22] кислот слабоосновным полиакриловым анионитом Purolite A845 по (6)*

Кислота	$v$ , м/ч	$a_0$	$S(a_0)$	$\Delta(a_0)$	$\beta^*$	$S(\beta^*)$	$\Delta(\beta^*)$
		г-экв/дм <sup>3</sup>			ч <sup>-1</sup>		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	1,6	0,1	0,03	4,0	0,7	0,4
	13	1,6	0,2	0,08	5,0	1,3	0,9
	17	1,6	0,1	0,08	4,9	0,8	0,6
	26	1,6	0,03	0,004	4,7	0,3	0,26
HCl[22]	7	1,4	0,2	0,13	2,1	0,15	0,1
	12	1,4	0,3	0,24	2,0	0,2	0,17
	13	1,4	0,2	0,1	2,0	0,14	0,1

Примечание.  $S$  – стандартное отклонение;  $\Delta$  – доверительный интервал при уровне значимости 0,05.

При сравнении динамики сорбции серной и соляной кислот анионитом Purolite A845 выявлено, что кинетический коэффициент внутреннего массопереноса при сорбции серной кислоты превышает аналогичную характеристику при сорбции соляной кислоты. Это свидетельствует о большей подвижности сульфат-ионов по сравнению с хлорид-ионами в полимерной матрице сорбента.

**Резюме.** Досліджено динаміку сорбції сірчаної кислоти слабоосновним поліакриловим аніоном Purolite A845 в формі вільної основи в широкому діапазоні швидкостей фільтрування. Доведено, що при гідродинамічних режимах, характерних для експлуатації ОН-фільтрів першого ступеня установок знесолення води, сорбцію сірчаної кислоти лімітує внутрішня дифузія. Процес задовільно описується асимптотичним розв'язанням системи рівнянь теоретичної моделі внутрішньодифузійної динаміки сорбції. Кінетичний коефіцієнт внутрішнього масопереносу при сорбції сірчаної кислоти виявився більшим за аналогічний показник для соляної кислоти.

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

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

### Summary

Sorption dynamics of sulfuric acid by weakly basic polyacrylic anion exchanger in free-base form Purolite A845 was investigated at different velocity of filtration. It was revealed, that sorption of sulfuric acid is limited by interparticle diffusion at conditions of water filtration, which are typical for operation of OH-filters of the first step of desalination plants. The processes is described by asymptotic decision of theoretical model of interparticle diffusion of sorption dynamics. Kinetic factor of sorption of sulfuric acid is more than for hydrochloric acid.

1. *Мамченко А.В., Вайман А.Б., Занина Г.В. и др. // Химия и технология воды. – 1997. – 19, №4. – С. 406 – 416.*
2. *Вайман А.Б., Мамченко А.В., Рыжикова Н.В. и др. // Энергетика и электрификация. – 1997. – №4. – С. 10 – 17.*
3. *Кишиневский В.А. Современные методы обработки воды в энергетике. – Одесса: ОГПУ, 1999. – 196 с.*
4. *Мамченко А.В., Вайман А.Б., Чернова Л.Г. // Химия и технология воды. – 1999. – 21, №4. – С. 341 – 355.*
5. *Фейзи́ев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 192 с.*
6. *Справочник химика-энергетика: В 3-х т. / Под ред. С.М. Гурвича. – М.: Энергия, 1972. – Т. 1. – 455 с.*
7. *СниП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения. – Введ. 01.01.85.*

8. *Жуховицкий А.А., Забежинский Я.Л., Тихонов А.И.* // Журн. физ. химии. – 1945. – **19**, №6. – С. 253 – 261.
9. *Rosen J. B.* // J. Chem. Phys. – 1952. – **20**, N 3. – P. 387 – 394.
10. *Сенявин М.М., Рубинштейн Р.И., Венецианов Е.В. и др.* Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. – М.: Наука, 1972. – 175 с.
11. *Иониты в химической технологии* / Под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1982. – 416 с.
12. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др.* Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия, 1983. – 286 с.
13. *Когановский А.М.* Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод. – Киев: Наук. думка, 1983. – 240 с.
14. *Сенявин М.М.* Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. – М.: Химия, 1980. – 271 с.
15. *Серпионова Е.Н.* Промышленное использование газов и паров. – М.: Высш. шк., 1969. – 416 с.
16. *Тихонов А.Н., Самарский А.А.* Уравнения математической физики. – М.: Наука, 1977. – 736 с.
17. *Марутовский Р.М., Когановский А.М., Рода П.Г.* // Журн. физ. химии. – 1976. – **50**, №2. – С. 443 – 448.
18. *Рода П.Г., Когановский А.М., Марутовский Р.М.* // Там же. – 1976. – **50**, №4. – С. 954 – 956.
19. *Purolite.* Ионообменные смолы для очистки воды. – Каунас: Jurby enterprises, 1996. – 77 с.
20. *Мамченко А.В., Савченко О. А.* // Химия и технология воды. – 2004. – **26**, № 3. – С. 260 – 274.
21. *Мамченко А.В., Кушнир Т.В.* // Там же. – 2008. – **30**, № 1. – С. 32 – 43.
22. *Мамченко А.В., Савченко О. А.* // Там же. - 2004. – **26**, № 5. – С. 430 – 443.
23. *Скорчелетти В. В.* Теоретическая электрохимия. – Л.: Госхимиздат, 1963. – 608 с.

Éí -ò êî ëëî èä, òèì èè è òèì èè âî äû  
 èì . À.Â. Äóì áí ñèî ãí Í ÀÍ Óêðàèí ù,  
 ä Êèäâ

Ï í ñòóí èèà 29.07.2008