



**Сорбционные
и
хроматографические
процессы**

РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВ НА ИОНИТАХ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ

**Горшков В. И., Иванов В. А.,
Ферапонтов Н. Б.**

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Применение ионного обмена в препаративных и крупномасштабных процессах разделения и очистки веществ сдерживается осложнениями, связанными с необходимостью использования вспомогательных реагентов. В подавляющем большинстве известных процессов операция регенерации ионита обычно требует затрат значительного избытка регенерирующего реагента и в качестве отхода дает раствор смеси электролитов с большим избытком неиспользованного регенеранта. Применение больших количеств вспомогательных веществ делает нерентабельными многие ионообменные процессы. Кроме того, регенерационные растворы, в свою очередь, требуют утилизации или переработки и представляют определенную экологическую опасность.

Таким образом, одной из основных проблем является создание малоотходных ионообменных процессов, в которых бы затраты вспомогательных реагентов (и соответственно загрязняющие окружающую среду стоки отсутствовали или были сведены к минимуму).

В данном сообщении излагаются некоторые результаты работ, направленных на решение этой проблемы.

1. Методы разделения, использующие изменение селективности ионитов при изменении физико-химических условий.

Рассмотрим сначала процессы, в которых используется единичный эффект разделения. Если привести в равновесие раствор смеси двух электролитов **AХ** и **BХ** с ионитом, содержащим те же ионы **A** и **B** (или один из них), распределение компонентов

между раствором и ионитом можно охарактеризовать величиной коэффициента разделения α_1 , где

$$\alpha = y(1-x)/(1-y)x$$

(y и x - эквивалентные доли сильнее сорбируемого компонента в ионите и в растворе соответственно).

Если затем изменить условия, например, температуру, то система перейдет к новому состоянию равновесия, при котором α_2 будет отличаться от α_1 и составы фаз станут иными.

Простейший вариант использования такого эффекта для частичного умягчения концентрированных растворов солей щелочных элементов предложен нами в [1]. Приведем один пример из этой работы.

Карбоксильный катионит КБ-4 приводится в термостатированной колонне в равновесие с исходным 2,5 н раствором NaCl , содержащим 0,02 н CaCl_2 , при температуре 10-20°C. Затем через эту колонну пропускается тот же раствор при повышенной температуре (70-90°C). Селективность карбоксильного катионита к двухзарядным ионам значительно увеличивается с ростом температуры, как было нами показано в [2]. У него появляется способность сорбировать некоторое дополнительное количество ионов Ca^{2+} и десорбировать Na^+ . В результате часть Ca^{2+} из пропускаемого раствора переходит в ионит и значительный объем выходящего из колонны раствора содержит в 6-10 раз меньше Ca^{2+} , чем исходный (рис.1). После того, как в выходящем растворе концентрация Ca^{2+} начинает увеличиваться, селективность ионита вновь уменьшают, снижая температуру, и "избыточное" количество Ca^{2+} , дополнительно сорбированного ионитом в "горячей" стадии, вытесняется в раствор. После этого цикл повторяется. В результате исходный раствор без затрат реагентов разделяется на две части - с пониженным и повышенным содержанием кальция.

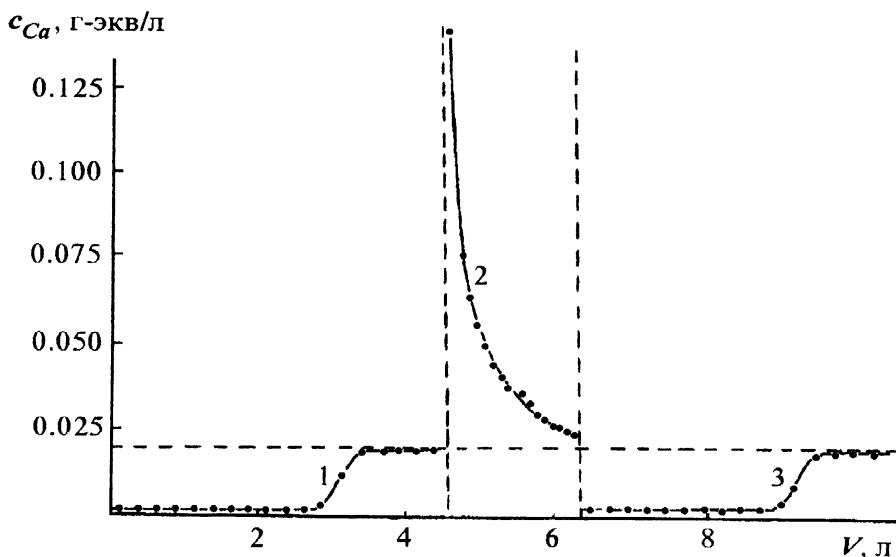


Рис.1. Выходные кривые ионов Ca^{2+} при двухтемпературной одно-ступенчатой очистке раствора NaCl на полиметакриловом катионите КБ-4. Объем слоя ионита ~ 60 мл. Скорость раствора 5,5 см/мин. Кривые 1 и 3 - 95°C и кривая 2 - 10°C.

Такой процесс удобно проводить в непрерывном варианте в двух противоточных колоннах, питающихся одним и тем же исходным раствором, содержащим NaCl и CaCl_2 . Одна работает при высокой температуре, другая - при низкой. Ионит перемещается по замкнутому циклу, последовательно проходя горячую и холодную колонны.

Аналогично можно разделять и другие смеси соединений однозарядных и двухзарядных ионов.

Умножить степень разделения по сравнению с описанным единичным эффектом можно различными способами: используя либо двухсекционные противоточные колонны, либо технику параметрического перекачивания, либо соединяя последовательно единичные аппараты в каскад.

A. Непрерывное разделение в двухсекционной противоточной колонне.

Первая группа охватывает методы, использующие в ионном обмене идею, на которой основан двухтемпературный метод разделения изотопов водорода при химическом изотопном обмене между различными соединениями, например, между H_2O и H_2S .

Процесс разделения осуществляется в противоточной колонне, в двух секциях которой поддерживаются разные температуры, обеспечивающие существенное различие равновесных коэффициентов разделения α_1 и α_2 .

Идея заключается в том, чтобы вместо возвращения в разделительную секцию всей смеси, как это делается в обычных методах разделения, возвращать только избыточное по сравнению с исходным количество накапливаемого компонента. Для этого покидающая колонну фаза обрабатывается поступающей в колонну другой фазой, содержащей смесь исходного состава. Однако при этом обязательно, чтобы селективность покидающей колонну фазы к извлекаемому компоненту была бы меньшей, чем в разделительной секции. Для этого в двухтемпературном методе используется зависимость α от температуры.

В зависимости от направления изменения величины α на границе секций концентрируется или один, или другой компонент бинарной смеси.

В МГУ было показано [3], что идея двухтемпературного метода может быть реализована при использовании противоточных ионообменных колонн. При этом селективность ионитов можно изменять, варьируя не только температуру, но и такие условия, как концентрация раствора, величина pH , состав растворителя, введение комплексообразующих реагентов.

В качестве примера приведем разделение смеси хлоридов кальция и калия на сульфокайоните КУ-2х9, в котором используется зависимость селективности от концентрации. Схема процесса показана на рис.2.

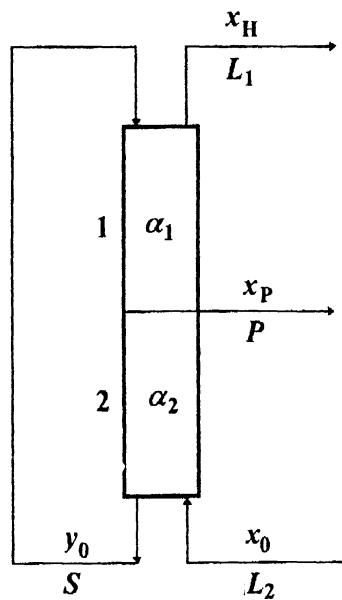


Рис.2. Схема процесса разделения при изменении концентрации на границе секций.

Разделение проводится в двухсекционной противоточной колонне. Ионит S , насыщенный разделяемыми ионами, движется сверху вниз и после выхода из нижней

части колонны направляется в ее верхнюю часть без какой-либо переработки. Раствор L_2 смеси тех же ионов состава x_0 подают в нижнюю часть колонны. Из верхней части выходит раствор L_1 состава x_H . На границе секций раствор либо разбавляют, либо концентрируют. При разбавлении увеличивается селективность по отношению к ионам большего заряда. Поэтому в этом случае $\alpha_1 > \alpha_2$, $x_H < x_0$ и в средней части накапливаются ионы Ca^{2+} (содержание их в отбираемом растворе $x_p > x_0$).

При концентрировании раствора соотношение обратное и в колонне накапливаются ионы меньшего заряда. На рис.3 приведены результаты одного из опытов по разделению 0,7 н смеси CaCl_2 и KCl (соотношение 19:1). В среднюю часть колонны подавалась вода с такой скоростью, чтобы концентрация раствора уменьшалась до 0,17 н.

Величины α_K^{Ca} для указанного состава раствора составляли $\alpha_{0,7} = 2,0$; $\alpha_{0,17} = 4,7$.

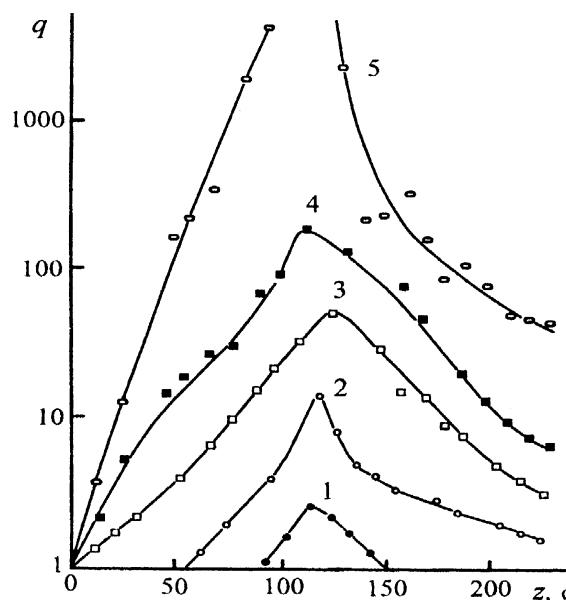


Рис.3. Зависимость степени разделения q от расстояния z для различных моментов времени после начала работы: 1-4 часа; 2-11 час; 3-28 час; 4-49 час; 5-97 час. Скорости: раствора - 0,62 см/мин; ионита - 0,24 см/мин; подачи воды - 1,95 см/мин.

Из данных, приведенных на рис.3, видно, как развивается процесс накопления CaCl_2 в колонне. Достигнутая в этом эксперименте стационарная степень разделения $q = x_{\text{Ca},0}/x_{\text{Ca},p}$ превышала 10^3 .

Другим примером является разделение смесей Cs^+ и Rb^+ с получением высокочистых солей редких щелочных металлов на сульфофенольном ионите КУ-1, основанное на изменении селективности и сорбционной способности ионита при изменении pH [4].

Б. Разделение методом параметрического перекачивания.

Идея параметрического разделения или параметрического перекачивания (parametric Pumping) известна с 1966 года и позволяет использовать изменения селективности адсорбентов или ионитов при изменении температуры, давления, pH или других параметров для достижения достаточно глубокого разделения смеси в колоннах с неподвижным слоем без применения вспомогательных реагентов. Подробно с теоретическими основами параметрического разделения можно познакомиться в обзоре [5]. В ионном обмене реализован только двухтемпературный вариант данного метода. Суть его заключается в том (рис. 4А), что некоторая порция раствора, содержащего разделяемые компоненты, пропускается при высокой температуре через колонну с ионообменной смолой, предварительно уравновешенной с тем же раствором при низкой температуре; затем колонна охлаждается и собранная в "горячей" стадии порция раствора пропускается через колонну в противоположном направлении при низкой температуре, и далее циклы "горячей" и "холодной" фильтрации, осуществляемых в

противоположных направлениях через одну и ту же порцию ионообменной смолы в колонне с одной и той же порцией раствора, многократно повторяются. Постепенно раствор, собираемый в "горячей" части каждого цикла, обогащается одним компонентом смеси, а раствор, собираемый в "холодной" части цикла, обогащается другим компонентом.

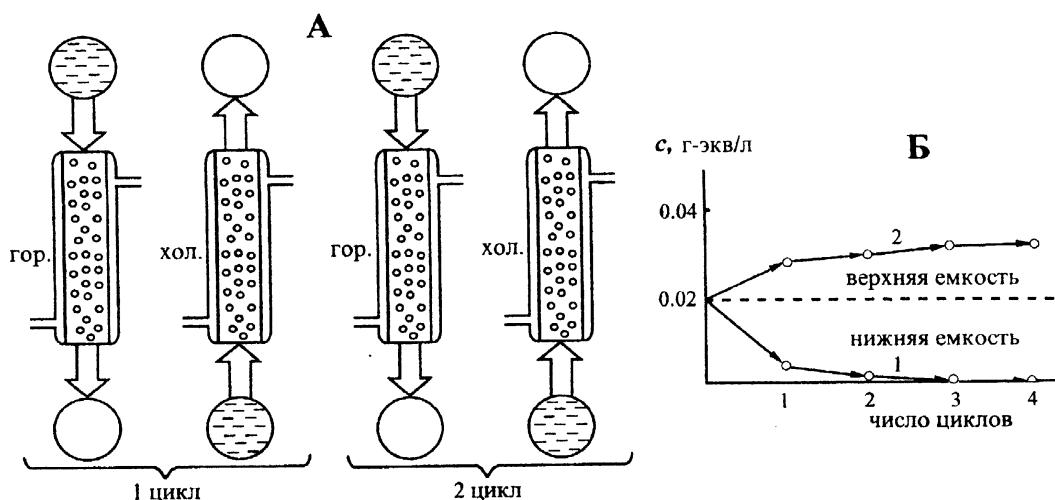


Рис.4. Разделение по методу параметрического перекачивания. А - схема процесса. Б – экспериментальные изменения концентрации Ca^{2+} в "горячей" (76°C) и "холодной" (10°C) стадиях. Исходный раствор 2.5 н NaCl + 0.02 н CaCl_2 ; объем раствора 2000 мл; катионит КБ-4; высота слоя ионита 81 см; диаметр 1 см; емкость 140 мг-экв; скорость раствора 2.5 см/мин.

В немногочисленных зарубежных публикациях по параметрическому разделению электролитов изучались системы с не очень сильным изменением селективности под влиянием температуры. В наших работах этот метод был применен для разделения одно- и двухзарядных катионов на полиметакриловом катионите, характеризующемся, как отмечалось выше, значительными температурными эффектами. В качестве примера на рис. 4б приведены результаты [6] по очистке концентрированного раствора NaCl от примесей элементов второй группы.

Всего в пяти циклах содержание примесей понижается почти на три порядка. Таким образом, слабокислотные полиметакриловые смолы представляются очень перспективными для глубокой очистки концентрированных растворов солей щелочных металлов без затрат вспомогательных реагентов.

В. Каскадирование

Помимо техники параметрического перекачивания увеличения степени разделения в двухтемпературном безреагентном методе возможно в каскаде соединенных последовательно однократных разделительных ступеней (колонны с неподвижным слоем ионита или противоточные колонны), описанных выше. В этом случае очищенная фракция из первой разделительной колонны (горячей) направляется на питание второй аналогичной колонны, работающей таким же образом. Затем очищенная фракция второй ступени направляется на третью и т.д. Степень разделения увеличивается от ступени к ступени. Соответственно, регенерационные растворы каждой ступени кроме первой, присоединяются к питающему раствору предыдущей ступени.

Г. Использование изменения селективности для повышения эффективности традиционных методов

Большинство традиционных ионообменных методов разделения проводится при изотермических условиях, так как до сих пор доминирует мнение о слабом влиянии температуры на равновесие ионного обмена. В наших работах показано, что использование определенных температурных режимов в некоторых процессах позволяет, если и не полностью исключить расходы вспомогательных реагентов, то значительно сократить их. Далее приводятся результаты для двух типов таких процессов.

Первый включает методы ионообменного умягчения и очистки растворов солей щелочных металлов от щелочноземельных и переходных металлов. Эти методы заключаются в фильтрации очищаемых растворов через колонну с катионаобменной или хелатообразующей смолой в ионной форме того же иона щелочного металла. Двухзарядные ионы сорбируются смолой и из колонны выходит очищенный раствор соли щелочного металла. Отработанная смола регенерируется или последовательной обработкой растворами кислоты и щелочи, или раствором соли щелочного металла, более концентрированным, чем исходный.

Применение катионаобменных смол при высокой температуре ($t_{\text{топ.}}$) может увеличить объем очищенного раствора по сравнению со случаем проведения очистки при комнатной температуре ($t_{\text{хол.}}$) как вследствие значительного повышения селективности к двухзарядным ионам, так и вследствие обострения сорбционного фронта. Наиболее значительное увеличение производительности (до 2.5 раз) может быть достигнуто в случае поликариловых и полиметакариловых катионитов, для которых обнаружен наиболее сильный рост селективности к двухзарядным ионам с температурой.

Кроме того, если в процессе очистки используется неполностью отрегенерированный исходный ионит, то при высокой температуре должна достигаться большая глубина очистки, чем при низкой температуре. Также очевидно, что элюирование двухзарядных ионов из отработанной смолы концентрированным раствором соли того же щелочного металла облегчается при пониженной температуре вследствие более низкой селективности смолы.

Экспериментальные выходные кривые, показанные на рис.5, демонстрируют значительное увеличение объема раствора хлорида натрия, очищенного от примеси ионов кальция в колонне с полиметакариловым катионитом при 66°C, по сравнению с процессом очистки, проведенным на той же колонне при 20°C. Причем увеличение объема очищенного раствора в основном обусловлено повышением селективности катионита.

Аналогичные экспериментальные результаты были получены и для других ионообменных систем, в том числе для растворов, содержащих ионы переходных металлов.

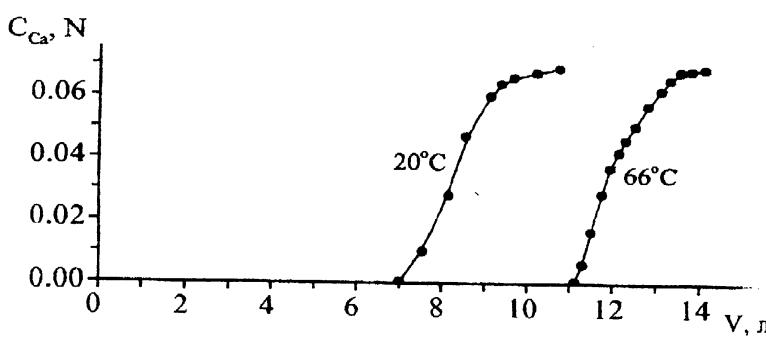


Рис.5. Выходные кривые при сорбции Ca^{2+} из раствора состава 2.5 н NaCl + 0.07 н CaCl_2 на ионите КБ-4П2 в Na^+ форме в колонне с неподвижным слоем. Исходная высота слоя ионита 200 см. Диаметр 1 см. Скорость раствора 5.8 см/мин.

Вторым таким примером является процесс извлечения стронция из высокоминерализованных растворов и природных рассолов, в которых стронцию сопутствуют большие избытки хлоридов натрия и кальция [7]. Используется полиметакариловый катионит КБ-4, который с одной стороны проявляет очень высокую

селективность к двухзарядным ионам по сравнению с ионами щелочных металлов, а с другой стороны - связывает ионы кальция прочнее, чем стронция (при 20°C величина $\alpha_{\text{Sr}}^{\text{Ca}} = 2,5$). Процесс осуществляется с использованием противоточных колонн и состоит из трех основных стадий:

- фронтальное разделение компонентов раствора при пропускании его через катионит в натриевой форме, в процессе которого стронций концентрируется и очищается от близкого с ним по свойствам кальция;
- вытеснение и возврат на первую стадию стронция из отработанного на первой стадии ионита с помощью раствора смеси хлоридов натрия и кальция;
- регенерация ионита раствором хлорида натрия.

Особенность полиметакрилового катионита, как уже отмечалось, состоит в том, что повышение температуры приводит к значительному возрастанию селективности к двухзарядным ионам (соответствующие коэффициенты разделения возрастают в 2-4 раза), а также к небольшому возрастанию коэффициента разделения $\alpha_{\text{Sr}}^{\text{Ca}}$ (равен 2,8 при 70°C). Оказалось, что, если первую стадию в данном процессе проводить при 70°C, а вторую и третью - как обычно при комнатной температуре, то производительность процесса по стронцию увеличивается на 60-80%, при этом степень концентрирования стронция увеличивается в 1,5 раза.

2. Разделение, основанное на различиях в молекулярной сорбции электролитов ионитами.

Явление молекулярной сорбции электролитов из водных рассолов ионитами с тем же противоионом интенсивно исследовалось в 50-60-е годы. Основными объектами были системы с сульфокатионитами и сравнительно разбавленными растворами электролитов. Обобщение этих исследований можно найти, например, в монографии [8].

В работах, проводившихся в МГУ начиная с конца 80-х годов, исследована сорбция индивидуальных электролитов и их смесей из растворов с высокой концентрацией (до 6-8 н) ионитами разной природы.

Было обнаружено, что аниониты значительно сильнее сорбируют электролиты, нежели катиониты. Сорбционная емкость зависит от разных факторов - природы фиксированного иона и противоиона, природы ко-иона, степени сшивки. Она увеличивается с концентрацией и для ряда систем становится сопоставимой с обменной емкостью.

Различия в сорбируемости различных электролитов легли в основу создания нового очень простого и экологически чистого метода разделения смесей электролитов [9].

В наиболее простом варианте процесс проводится в колонне с неподвижным слоем ионита в две стадии - фронтальное разделение и вытеснение. В первой - исходный раствор электролитов **AХ** и **BХ** пропускается через колонну с ионитом **RХ**, находящимся в воде (например, смесь хлоридов через анионит в **Cl**-форме).

В результате различий в сорбируемости компонентов смеси после выхода из колонны некоторого количества воды начинает выходить раствор слабее сорбируемого компонента. Концентрация его нарастает и достигает определенного уровня, зависящего от концентрации в исходном растворе. Далее в растворе появляется второй компонент, концентрация его увеличивается и достигает исходной. При этом состав выходящего раствора становится равным составу входящего. Это означает, что сорбент пришел в равновесие с исходным раствором.

После этого проводится вытеснение электролитов из колонны водой. Состав первых фракций выходящего раствора идентичен составу исходного раствора. Затем

концентрация первого компонента начинает уменьшаться, а второго - увеличиваться. После полного вымывания первого компонента из колонны выходит раствор сильнее сорбируемого компонента с концентрацией, превышающей его концентрацию в исходном растворе. После вымывания второго компонента ионит готов к повторному использованию. На рис.6 приведены результаты одного из опытов.

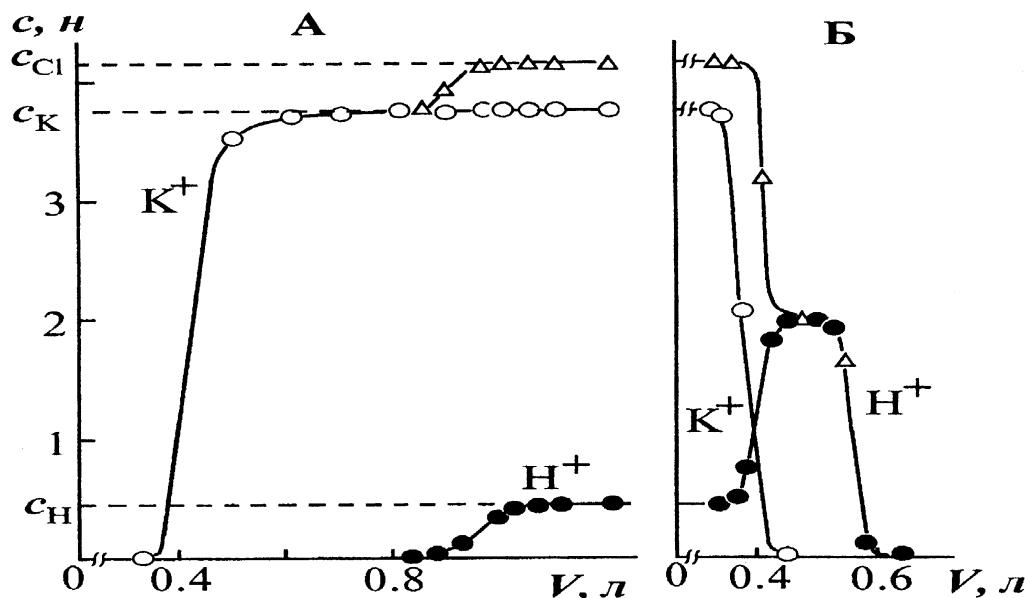


Рис.6. А - фронтальное разделение смеси 4 М смеси HCl и KCl (1:9) и Б - вытеснение сорбированных электролитов водой. Сильноосновный анионит АВ-17х8 в Cl^- -форме. Объем колонки 1 л.

Растворы исходного состава, а также растворы, недостаточно обогащенные одним из компонентов, направляются на повторную переработку.

Описанный метод обладает рядом достоинств: отсутствие затрат вспомогательных электролитов, отсутствие стоков, минимальные энергозатраты (только на перекачивание растворов), увеличение производительности с ростом концентрации электролитов в растворе, простота аппаратурного оформления, близость к единице коэффициента масштабного перехода.

Возможными областями применения метода являются:

- извлечение регенерантов из регенерационных растворов после ионообменных операций, например, выделение и концентрирование кислот из сбросных растворов;
- извлечение полезных компонентов из высококонцентрированных растворов природного происхождения или промышленных стоков;
- очистка концентрированных растворов электролитов от мешающих компонентов.

Выбор условий решения каждой конкретной задачи может быть осуществлен на основе базы данных по равновесным характеристикам ионитов, находящихся в контакте с растворами электролитов. Такая база данных создана в МГУ.

Заключение

Приведенный материал показывает, что в области ионообменной технологии еще очень много нераскрытий возможностей, познание и использование которых может привести к созданию новых экологически чистых процессов.

Отдельные разделы работы выполнялись при поддержке гранта ВНШ- 00-15-97346.

Список литературы

1. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Елисеева Т.В. // Высокочистые вещества. 1990. № 2. С.132-139.
2. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И.. // Ж. физ. химии. 1988. Т.62. № 9. С.2531-2534.
3. Горшков В.И., Курбанов А.М., Аполонник Н.В. // Ж. физ. химии. 1971. Т.45. №11. С.2664-2670.
4. Горшков В.И., Иванова М.В., Курбанов А.М., Иванов В.А.. // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 1977. Т.18. № 5. С.535-550.
5. Wancat P.C.. In.: Percolation process, theory and applications (Eds. Rodriges A.E. and Tondeur D.). 1981. P.443-515.
6. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Горшков В.И., Елисеева Т.В. // Высокочистые вещества. 1990. № 4. С.133-139.
7. Nikolaev N.P., Ivanov V.A., Gorshkov V.I., Nikashina V.A., Ferapontov N.B.. // Reactive Polymers. 1992. V. 18 P.25-33
8. Ion Exchangers. (Ed. Dorfner K.). De Gruiter. Berlin - New-York. 1992. Chs. 1.1.3; 1.2.3.
9. Ferapontov N., Gorshkov V., Trobov H., Parbuzina L., Strusovskaya N., Gavlina O. Inter.Congress "Water: ecology and technology", Moscow. Sept.6-9. 1994. V.III, P.915.