



УДК 564.48.01

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ИОНИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

DEVELOPMENT AND STUDY CHARACTERISTIC IONITS FOR PEELINGS OF THE INDUSTRIAL SEWAGE

Мухамедгалиев Бахтиёр Абдукадирович

доктор химических наук,
профессор кафедры «Строительные материалы и химия»,
Ташкентский архитектурно-строительный института
bjd1962@mail.ru

Алламуратов Куаныш Калмуратович

ассистент кафедры «Экология»,
Каракалпакский государственный университет имени Бердак

Аннотация. В статье рассмотрены закономерности поглощения и набухания новых ионитов согласно классической теории. Полученные результаты позволяют, производит ионитов с оптимальными свойствами для очистки промышленных сточных вод.

Ключевые слова: ионит, набухание, теория, сорбция ионов, раствор, противоион, гидратация, свободная энергия, сточная вода.

**Mukhamedgaliyev
Bakhtiyor Abdulkadirovich**

Doctor of Chemistry,
Professor of Construction Materials
and Chemistry department,
Tashkent architectural
and construction institute
bjd1962@mail.ru

Allamuratov Kuanysh Kalmuratovich

Assistant to Ekologiya department,
Karakalpak state university of Berdak

Annotation. The article souses some question by syntheses and sorption properties of a new ionits by classics theory. The obtenium results well be useful in synthesing some ionits for cleanings industries waste water.

Keywords: ion exchange, swelling, theory, ion sorption, solution, counterion, hydration, free energy, wastewater.

Идея ноосферы, ответственности человека за судьбу биосферы, а, следовательно, и за будущее человечества, сформулированная нашим соотечественником В. И. Вернадским, родилась в качестве альтернативы воззрению на мир как на безграничную кладовую ресурсов [1].

Сегодня нет острой необходимости доказывать, что принцип потребительства, точнее, условия природно-материальной жизни общества, послужившие его основанием, по существу уже исчерпаны. Изменения в биосфере, являющиеся результатом активной человеческой деятельности в нынешнем столетии (повышение температуры поверхности Земли, глобальное загрязнение воды, воздуха и почвы, опустынивание планеты, загрязнение Мирового океана, разрушение озонового слоя), известны сейчас каждому человеку. Поэтому современные концепции природопользования должны базироваться на принципах гармоничной оптимизаций условий взаимодействия человека с природой.

Вода составляет значительную часть живых существ: в теле человека – по весу 60 %, а в растительном организме достигает 95 %. На круговорот воды на поверхности Земли затрачивается около трети всей поступающей на Землю солнечной энергии. Испарение с водных пространств создает атмосферную влагу. Влага конденсируется в форме облаков, охлаждение облаков вызывает осадки в виде дождя и снега; осадки поглощаются почвой или стекают в моря и океаны [2].

Для человечества важны фазы круговорота в пределах экосистем. Здесь происходят четыре процесса:

- перехват. Растительность перехватывает часть выпадающей в осадках воды до того, как она достигает почвы. Перехваченная вода испаряется в атмосферу. Величина перехвата в умеренных широтах может достигать 25 % общей суммы осадков, это – физическое испарение;
- транспирация – биологическое испарение воды растениями, но не дождевая вода, а вода, заключенная в растении, т.е. экосистемная. Растения, потребляя около 40 % общего количества осадков, играют главную роль в круговороте воды;
- инфильтрация – просачивание воды в почву. При этом часть инфильтрованной воды задерживается в почве тем сильнее, чем значительнее в ней коллоидальный комплекс, соответствующий накоплению в почве перегноя;
- сток. В этой фазе круговорота избыток выпавшей с осадками воды стекает в моря и океаны.

Отличие циклов углерода и азота от круговорота воды состоит в том, что в экосистемах два названных элемента накапливаются и связываются, а вода проходит через экосистемы почти без потерь. Биосфера ежегодно использует на формирование биомассы 1 % воды, выпавшей в виде осадков.

Роль воды во всех жизненных процессах общепризнанна. Без воды человек может жить не более 8 суток, за год он потребляет около 1 т воды. Растения содержат 90 % воды.



Вода необходима практически всем отраслям промышленности. Буквально все производства требуют только пресную воду. Расчеты показывают, что количество пресной воды составляет всего 2,5 % всей воды на планете; 85 % – морская вода, содержащая до 35 г/л солей. Запасы пресной воды распределены крайне неравномерно: 72,2 % – льды; 22,4 % – грунтовые воды; 0,35 % – атмосфера; 5,05 % – устойчивый сток рек и вода озер. На долю воды, которую мы можем использовать, приходится всего 10^{-2} % всей пресной воды на Земле [3].

Хозяйственная деятельность человека привела к заметному сокращению количества воды в водоемах суши: мелеют водоемы, исчезают малые реки, высыхают колодцы, снижается уровень грунтовых вод. Сокращение уровня грунтовых вод уменьшает урожайность окрестных хозяйств.

Деградация природных вод связана в первую очередь с увеличением солености, которые распадаются на различные ионы. Количество минеральных солей в водах постоянно растет. Основная причина засоленности вод – чрезмерное испарение воды. Громаден объем сброса дренажных вод.

Водоемы, в частности, пруды – представляют собой сложную экологическую систему, которая создавалась в течение длительного времени. В них непрерывно протекает процесс изменения состава примесей, приближающийся к состоянию равновесия. Значительные отклонения от состояния равновесия могут привести к гибели популяций водных организмов, т.е. к невозможности возврата к состоянию равновесия, а это приводит к гибели экосистемы.

Самым важным условием, необходимым для того, чтобы биохимические процессы в водоеме протекали правильно и обеспечивали самоочищение воды, является наличие в ней растворенного кислорода. Если кислорода недостаточно, то высшие организмы погибают. Органические соединения вместо окисления подвергаются анаэробному разложению с выделением сероводорода, углекислого газа, метана и водорода, создающих вторичные загрязнения водоема. Основными примесями, оказывающими губительное воздействие популяций водных организмов являются ионы различных тяжелых и токсичных металлов, которые содержатся в большом количестве в составе промышленных сточных вод нефтегазовой промышленности [4].

По уровню отрицательного воздействия на окружающую природную среду нефтедобывающее и нефтеперерабатывающее производство занимает одно из первых мест среди отраслей промышленности, и это обусловлено теми особенностями, что это производство загрязняет практически все сферы окружающей среды – атмосферу, гидросферу и литосферу. Для решения этой проблемы нами на протяжении многих лет проводятся большие исследования по разработке эффективных химических реагентов, флокулянтов, коагулянтов и ионитов для очистки промышленных сточных вод нефтеперерабатывающих предприятий. При этом особое внимание необходимо уделять к селективности разрабатываемых ионитов.

Для объяснения селективности ионного обмена, как и многих других явлений, можно использовать самые различные подходы. Эмпирический подход состоит в накоплении достаточного количества фактов с последующим их обобщением. Эти обобщения в ряде случаев позволяют объяснить даже такие явления, которые сами по себе весьма трудны для понимания. В противоположность этому теоретический подход характеризуется стремлением объяснять факты исходя исключительно из свойств основных частиц (атомов, ионов и т.п.), в отношении которых достоверно или предположительно известно, что они участвуют в данном явлении. На практике, конечно, оба подхода обычно сочетаются и все попытки истолкования явлений ионообменной селективности, которые были когда-либо предложены, включают в себя в той или иной степени как эмпирические, так и теоретические элементы.

Теория Грегори [5] дает весьма наглядное качественное объяснение свойств ионита, связанных с явлениями набухания. Что же касается селективности, то для истолкования соответствующих явлений в теории Грегори главным образом используются представления об объемах гидратированных ионов. Несколько иная теория была предложена нами [6]. Е.Ергожин с сотрудниками произвели тщательную оценку влияния различных факторов на степень набухания ионообменных смол. Их основное допущение состоит в том, что некоторые противоионы «связаны» с фиксированными группами ионита, причем этот процесс подчиняется закону действия масс и константы, отвечающие закону действия масс различны для каждого из двух противоионов. Равновесие набухания в соответствии с теорией Гарриса и Райса определяется, с одной стороны, взаимным электростатическим отталкиванием тех фиксированных групп, которые не связаны с противоионами, и, с другой стороны, конфигурационной энтропией полимерной сетки.

На основе этих представлений мы вычислили степень набухания ионообменных смол полученных на основе четвертичных фосфониевых солей с дивинильными мономерами в воде и водных растворах.

На основе проведенных нами аналитических и расчетных экспериментов мы установили, что если однозарядный противоион покидает внешний разбавленный раствор и вступает в контакт с фиксированной группой ионита, этому процессу сопутствуют энергетические изменения двух типов.

1. Электростатическая энергия взаимодействия между фиксированной группой и ионом. Для простоты Грегори рассматривает и противоион, и фиксированную группу как неполяризуемые точеч-



ные заряды, каждый из которых находится в центре несжимаемой сферы. Если фиксированная группа заряжена отрицательно и соответствующая сфера имеет радиус r_A , а катион 1 имеет радиус r_1 электростатическая энергия определяется выражением

$$e^2 / (r_A + r_1), \tag{1}$$

где e – заряд электрона, выраженный в подходящих единицах.

2. Свободная энергия, необходимая для отщепления от фиксированной группы и противоиона (или для перегруппировки вокруг них) такого количества молекул воды, которое необходимо для обеспечения контакта (или тесного сближения) фиксированной группы и противоиона. Величины этой свободной энергии тесно связаны (если не точно пропорциональны) с величинами стандартной свободной энергии гидратации фиксированной группы и противоиона. Если соответствующие значения свободной энергии равны ΔG_A и ΔG_1 , общая свободная энергия отщепления (или перегруппировки) молекул воды составляет $\Delta G_A + \Delta G_1$. Суммарное изменение свободной энергии при перемещении иона 1 из внешнего разбавленного раствора в непосредственное соседство с фиксированной группой ионита составляет, таким образом,

$$- [e^2 / (r_A - r_1)] + \Delta G_A + \Delta G_1. \tag{2}$$

Однако столь подробно описанный нами процесс является сугубо гипотетическим и в действительности не может протекать в чистом виде, а не примесями нефтепродуктов и масел, так как мы предполагали, что первоначально вблизи фиксированной группы нет противоиона, а это означает нарушение условия электронейтральности. Следовательно, вышеописанный процесс должен сочетаться с аналогичным, но противоположно направленным процессом, в ходе которого другой противоион (2) покидает окружение фиксированной группы и переносится во внешний раствор.

Изменение свободной энергии, связанное с этим последним процессом, составляет

$$[e^2 / (r_A - r_2)] - \Delta G_A - \Delta G_2, \tag{3}$$

где r_2 и ΔG_2 имеют тот же смысл, что r_1 и ΔG_1 , но относятся к иону 2.

Таким образом, полное изменение свободной энергии системы, соответствующее удалению иона 1 из внешнего раствора, обмену его местами с ионом 2 в непосредственной близости от фиксированной группы и перемещению иона 2 во внешний раствор, составляет

$$\Delta G_{1/2}^0 = \left(\frac{e^2}{r_A + r_2} - \frac{e^2}{r_A + r_1} \right) - (\Delta G_2 - \Delta G_1) \tag{4}$$

причем, разумеется,

$$\Delta G_{1/2}^0 = -RT \ln k_{1/2}. \tag{5}$$

Уравнения (4) и (5) позволяют сделать более глубокие заключения, чем те, которые мы обсуждали в связи с теорией Грегори. Рассмотрим тот случай, когда величина r_A велика и, следовательно, согласно Райса, фиксированная группа имеет слабое силовое поле. Независимо от природы противоионов член $[e^2 / (r_A - r_2)] - [e^2 / (r_A - r_1)]$ в этом случае мал и изменение свободной энергии $\Delta G_{1/2}^0$ определяется величиной $-(\Delta G_2 - \Delta G_1)$, которая, как было сказано выше, тесно связана с разностью свободных энергий гидратации противоионов. Рассмотрим для разработанного нами ионита противоионы калия (1) и натрия (2). Для этих противоионов $\Delta G_1 < \Delta G_2$ и, следовательно, $\Delta G_{1/2}^0$ имеет знак минус. Поэтому константа $k_{1/2}$ больше единицы, а это значит, что ионы калия удерживаются ионитом прочнее, чем ионы натрия.

На основе проведенных исследований мы полагаем, что при переходе ионов из раствора в фазу ионита их гидратные оболочки в значительной степени разрушаются. Поскольку этот процесс связан с затратой энергии, ионит преимущественно поглощает ионы с низкими значениями энергии гидратации. Мы приходим, таким образом, к выводу, что в настоящее время наиболее убедительными и достоверными являются теории Эйзенмана, причем, по-видимому, нет оснований считать, что эти теории не применимы при изучении анионообменной селективности.



Работа, Гарриса, Райса и сотрудников интересна с другой точки зрения. Независимо от того, насколько строго проведено в ней рассмотрение факторов, определяющих анионообменную селективность, эта работа ясно показывает, что явления селективности (характеризующиеся неравенствами k^B/A или $\gamma^B/A = 1$) могут возникать исключительно за счет взаимодействий в фазе раствора. Безусловно, указанное противоречие является только кажущимся и полностью определяется условиями, обычно принимаемыми при рассмотрении коэффициентов активности. Согласно определению, коэффициенты активности f_A и f_B при бесконечном разбавлении раствора равны единице. Будучи весьма полезными, условия подобного рода всегда маскируют, однако, возможность взаимодействий в бесконечно разбавленном растворе между ионами А и В и их окружением, а также различие в интенсивности взаимодействий этих двух ионов. И об этом не следует забывать.

Таким образом, знание основных закономерностей синтеза, механизма образования ионитов для очистки ионов токсичных и тяжелых металлов, позволит специалистам, занимающимся проблемами водоочистки и водопотребления на крупных промышленных предприятиях, а также городов правильно решить проблем связанных с повышением качества потребляемой воды. Практически всегда очистка промышленных стоков – это комплекс методов. Наиболее широко использующиеся методы очистки – механическая очистка, нейтрализация, реагентная или биохимическая очистка, являются довольно дорогими, труднодоступными, во многих случаях требуют реагентов особой чистоты.

В этом плане ионообменная очистка может применяться практически во всех комплексах очистных сооружений, в том числе и на станциях аэрации при очистке даже бытовых канализационных стоков.

Литература:

1. Шиманов А.В. Проблемы водопотребления и водоочистки. – М., 20013. – С. 340.
2. Белогуров А.Р. Решение некоторых проблем внутренних вод. – М., 20014. – С. 234.
3. www:tpp.environment.com
4. Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты. – Алма-Ата : Наука, 1979. – С. 301.
5. Зияева М.А. Исследование теории набухания Грегори для ионитов // Нефть и газ Узбекистана. – 2012. – № 3. – С. 36–39.
6. Лейкин Ю.А., Малкандуев Ю.Т. Синтез и исследование ионитов на основе третичного азота // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2004. – № 5. – С. 34–37.

References:

1. Shimanov A.V. Problems of water consumption and water purification. – M., 20013. – P. 340.
2. Belogurov A.R. Solution of some problems of internal waters. – M., 20014. – P. 234.
3. www:tpp.environment.com
4. Ergozhin E.E. High-permeability ionites. – Alma-Ata : Science, 1979. – P. 301.
5. Ziyaeva M.A. A research of the theory of swelling of Gregory for ionites // Oil and gas of Uzbekistan. – 2012. – № 3. – P. 36–39.
6. Leykin Yu.A., Malkanduyev Yu.T. Synthesis and a research of ionites on the basis of tertiary nitrogen // High-molecular connections. Series A. – 2004. – № 5. – P. 34–37.