

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 3

УДК 541.64+183.12) : 539.3

ОБ ОЦЕНКЕ ПРОЧНОСТИ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ В ГРАНУЛЬНОЙ ФОРМЕ И СВЯЗЬ ПРОЧНОСТИ ГЕЛЕВЫХ АНИОНТОВ С ОСМОТИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ

*Майзель Н. С., Бруцкус Т. К., Старостина Т. П.,
Петров К. Г.*

Оценена разрушающая нагрузка при сжатии гранул гелевых анионитов АН-22, АВ-17 и пористых анионитов АН-251. Установлено, что зависимость среднего арифметического значения разрушающей нагрузки $P_{ср}$ от диаметра $d=0,4\text{--}0,9 \text{ мм}$ для АН-251 линейна. Для АН-22 с увеличением d гранул до $0,7 \text{ мм}$ и выше линейность нарушается. Нелинейная зависимость $P_{ср}|d|$ связана с разбросом показателей. Показано, что характер кривых распределения отличается от нормального. Для выяснения влияния процесса рециклиации на прочность гранул, последнюю определяли после 150, 300, 600 циклов испытания, а также для исходных гранул. После 150 циклов на кривых распределения наблюдается сужение вариационного интервала по сравнению с исходными. С увеличением количества циклов до 600 характер кривых распределения не меняется. Сопоставление значений осмотической стабильности с разрушающей нагрузкой показало, что набухшие в воде гранулы АН-22, характеризующиеся в исходном состоянии значением $P_{ср}>1,2 \text{ кГ}$, не разрушаются под действием осмотических сил. По-видимому, существует связь между разрушением под действием механических нагрузок и осмотических сил. Рассчитаны величины осмотических сил и разрушающих напряжений при сжатии. Показано на гелевых анионитах, что при условии, когда значение разрушающих напряжений набухших гранул не менее чем в 1,5 раза выше значений осмотических сил, гранулы не разрушаются под действием осмотических сил.

В процессе ионного обмена гранулы ионообменной смолы испытывают действие различных сил, вызывающих их разрушение. Это — осмотические силы, возникающие при изменениях объема смолы, силы трения между поверхностями гранул, гидростатическое давление столба жидкости, давление верхних слоев гранул на нижние.

Гранулы ионообменных смол, ослабленные осмотическими силами, легче разрушаются под действием механических сил особенно при высоких скоростях течения потока. Гранулы с дефектами менее стойки к действию осмотических сил [1]. Разрушение гранул приводит к засорению ионитовых установок. Можно предположить, что между механическими характеристиками и осмотической стабильностью гранул существует связь. Вопрос оценки свойств гранул, определяющих эксплуатационную надежность ионообменных смол, представляет несомненный интерес. Однако работ, выполненных в этом направлении, недостаточно [1—6].

Значительный интерес представляет исследование осмотической стабильности и прочности гранул при статическом и циклическом нагружении, иллюстрирующее поведение различных типов ионообменных смол под действием механических и осмотических сил [1, 6].

В настоящей работе рассматривается вопрос оценки прочности гранул при сжатии и связи прочности с осмотической стабильностью ионообменных смол. Данная работа является развитием ранее опубликованного исследования, проводившегося на пористых анионитах [7].

Испытывали непористые («гелевые») иониты полистирольного типа АН-22, АВ-17, АВ-17И и макропористый анионит винилпиридинового типа АН-251.

Низкоосновный анионит АН-22 синтезировали путем обработки хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ) этилендиамином, а высокоосновный анионит АВ-17 — путем аминирования хлорметилированного сополимера стирола и ДВБ триметиламином [8]. В настоящей работе использовали образцы АН-22 с различным содержанием технического ДВБ (1, 2, 4, 6 и 8 вес.%) и образцы АВ-17 с 4 и 8% ДВБ.

Для получения изопористого анионита АВ-17И в качестве первичного геля использовали сополимер стирола с минимальным количеством ДВБ (2%). Однако хлорметилирование первичного геля проводили затем в таких условиях, при которых одновременно с реакцией введения хлорметильных групп происходило дополнительное спшивание за счет образования метиленовых мостиков. Предполагается, что возникающая в этих условиях трехмерная полимерная структура отличается большей регулярностью в расположении спивок (изопористостью) по сравнению с обычными сополимерами стирола и ДВБ [9]. Аминирование хлорметилированного сополимера осуществляли также триметиламином. В работе использовали образцы АВ-17И, степень набухания которых в воде соответствовала набухаемости анионита АВ-17 с 8% ДВБ.

Макропористый низкоосновный анионит АН-251 — продукт гранульной сополимеризации 2-метил-5-винилпиридина с ДВБ в присутствии неполимеризующегося растворителя (порообразователя), в котором исходные мономеры растворяются, а образующийся сополимер не набухает [10].

Испытания на осмотическую стабильность (O_s) проводили в специальном приборе — рециклаторе (производства ЧССР) [11]. Скорость пропускания раствора через колонку, в которой находится 2 мл ионита, 3 л/час. За один цикл были приняты следующие 4 операции: пропускание 1 л. раствора H_2SO_4 (3 мин.), промывка дистиллированной водой (3 мин.), пропускание 1 л. раствора щелочи (5 мин.), взрывление-промывка дистиллированной водой (1 мин.) [5]. Осмотическую стабильность O_s (вес.%) рассчитывали из следующего соотношения:

$$O_s = \frac{U_0 P_0}{U_m P_m} \cdot 100\%,$$

где U_0 и U_m (определенное под микроскопом) — содержание гранул без трещин соответственно в исходном образце и в образце после m циклов работы в рециклаторе, %; P_0 , P_m — фактор сферичности [3] (весовая доля сферических гранул) соответственно в исходном образце и в образце после m циклов работы в рециклаторе.

Прочность гранул при сжатии определяли на реконструированном приборе типа «Поляни» и характеризовали величиной нагрузки при разрушении P_p [7]. Количество испытываемых гранул в одном опыте 15–20. Испытывались сухие и набухшие в воде гранулы. Разброс данных учитывался по величине среднего квадратического отклонения S .

На рис. 1, а приведена зависимость среднего арифметического значения разрушающей нагрузки P_{cp} от диаметра гранул АН-251. АН-251 содержал 15 вес.% ДВБ и был модифицирован 60 об.% порообразователя (бензина) (БР-1). Суммарный объем пор V и среднеэффективный радиус пор R АН-251, оцененные методами, описанными ранее [12–14], были равны: $V=0,97 \text{ см}^3/\text{г}$, $R=1180 \text{ \AA}$.

Согласно полученным данным для АН-251 зависимость $P_{cp}-d$ в диапазоне изменения d 0,4–0,9 мм линейна.

На рис. 1, б представлена зависимость $P_{cp}-d$ для АН-22, набухшего в воде и содержащего 6% ДВБ. Зависимость $P_{cp}-d$ линейна в пределах изменения d 0,5–0,7 мм. С увеличением d до 0,8–0,9 мм линейность нарушается (рис. 1, б кривая 1). В работе [1] была обнаружена для акриловых и макропористых смол линейная зависимость P_{cp} от d^2 . Расчет среднего квадратического отклонения S , которое выражалось в процентах от среднего арифметического значения P_{cp} , показал, что для АН-251 (случай линейной зависимости $P_{cp}-d$) S колеблется от 8 до 26%. Для АН-22 (зависимость $P_{cp}-d$ нелинейна) S изменяется от 30 до 74%. Разброс показателей увеличивается с увеличением диаметра гранул и достигает максимума ($S=74\%$) для гранул с d 0,8–0,9 мм. Следовательно, с увеличением d гранул растет количество дефектных гранул. Если пренебречь низкими значениями P_p , характеризующими прочность дефектных гранул, а учитывать только максимальные значения P_p , то зависимость $P_{max}-d$ для АН-22 линейна (рис. 1, б, кривая 2). Можно предположить, что нели-

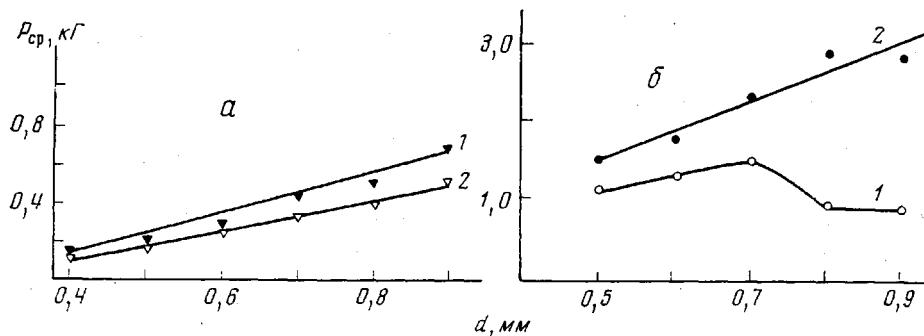


Рис. 1. Зависимость разрушающей нагрузки от диаметра гранул:

а — анионит пористый АН-251; 1 — сухие гранулы; 2 — гранулы, набухшие в воде. б — анионит гелевый АН-22, набухший в воде. 1 — средние арифметические значения разрушающей нагрузки; 2 — максимальные значения разрушающей нагрузки

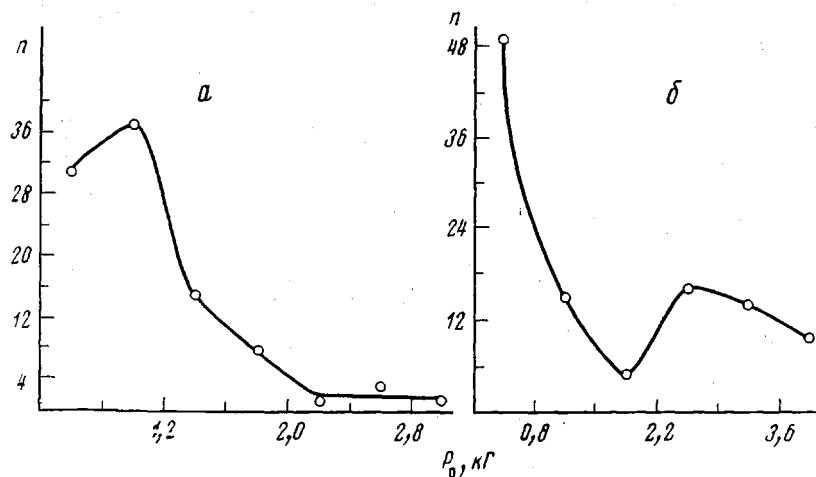


Рис. 2. Кривые распределения для АН-22, набухшего в воде, n — число гранул, разрушившихся в данном интервале нагрузок P_p ; содержание ДВБ 8 (а) и 4 вес. % (б)

нейная зависимость $P_{cp}-d$ в значительной мере связана с разбросом показателей. Учитывая это, следует считать целесообразным построение кривых распределения.

На рис. 2 представлены типичные кривые распределения разрушающих нагрузок, полученные для различных партий набухшего в воде АН-22, отличающихся содержанием ДВБ. Для получения сопоставимых данных испытывали гранулы одинакового диаметра $d = 0,55 \pm 0,05$ мм. Функция распределения, как правило, отличается от нормальной (кривые асимметричны). Наблюдается довольно широкое распределение по разрушающим нагрузкам, а также наличие кривых распределения с двумя максимумами. Аналогичный характер кривых распределения прочности при сжатии образцов цилиндрической формы наблюдался для катализаторов и сорбентов [15]. Характер кривых свидетельствует о неоднородности гранул, а два максимума, соответствующих низким и высоким значениям P_p , указывают на содержание большого процента дефектных гранул и гранул с высоким значением P_p . Построение кривых распределения обнаруживает количественно неоднородность материала, которая часто нивелируется при расчете P_{cp} .

Для выяснения связи осмотической стабильности с разрушающей нагрузкой при сжатии последнюю определяли для гранул, подвергнутых различному количеству циклов испытания на осмотическую стабильность. На рис. 3 представлены кривые распределения разрушающей нагрузки

для АН-22 после 150, 300, 600 циклов испытания на осмотическую стабильность и исходного АН-22. Испытанию на сжатие подвергали неразрушенные гранулы в сухом состоянии с диаметром гранул $0,5 \pm 0,02$ мм. Сравнение кривых распределения показывает, что характер кривых распределения P_p после 150, 300, 600 циклов иной, чем у исходных гранул. Для кривой распределения P_p исходных гранул характерно наличие плато в широком интервале вариационного ряда (рис. 3, кривая 1). После 150–600 циклов на кривых распределения появляется максимум и наблюдается сужение вариационного ряда. Отмеченные изменения кривых распределения свидетельствуют об исчезновении гранул с высоким значением P_p , что, по-видимому, является следствием возникновения дефектов. Кривые распределения P_p после 150 и 300 циклов совпадают. Это означает, что процент дефектных гранул остается примерно постоянным и не зависит от количества циклов, изменяющихся в указанном пределе.

Рис. 3. Кривые распределения для анионита АН-22 после различного количества циклов испытания на осмотическую стабильность:

1 — исходные гранулы, 2 — 150, 3 — 300, 4 — 600 циклов

после 150 циклов сорбции и регенерации. P_{cp} определяли для исходных гранул АН-22, АВ-17, АВ-17И, набухших в воде. Сопоставление значений P_{cp} с осмотической стабильностью показало, что величина разрушающей нагрузки для гранул АВ-17 и АВ-17И колеблется для разных партий от 0,8 до 2,0 кГ, а осмотическая стабильность этих партий сохраняет постоянно высокие значения 80–100 %. Гранулы АН-22 обладают высокой осмотической стабильностью только в тех случаях, когда величина разрушающей нагрузки не ниже 1,2 кГ (рис. 4).

Полученные данные позволяют сделать вывод о наличии связи между осмотической стабильностью и разрушающей нагрузкой и предположить, что минимальные значения разрушающей нагрузки ионообменных смол, характеризующихся высокой осмотической стабильностью, зависят от типа смол.

Предпринималась попытка количественно охарактеризовать связь между осмотической стабильностью и прочностью. С этой целью были рассчитаны осмотическое давление и разрушающее напряжение при сжатии для смол АН-22, АВ-17, АВ-17И.

В работе [1] предложена модель для расчета осмотического давления. Несмотря на то, что модель не учитывает некоторых факторов (гидратацию ионов, скорость проникновения ионов раствора, изменения ионной силы по мере прохождения раствора через колонку), она дает информацию о порядке осмотических сил.

Осмотическое давление P_{osm} (kG/cm^2) рассчитывали по формуле

$$P_{osm} = \frac{\Delta nRT}{V},$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура (298° К), V — объем раствора (1 л), $\Delta n = n_1 - n_2$; n_1 и n_2 — концентрация ионов SO_4^{2-} во внешнем растворе и в ионите соответственно, г-моль/л.

Для 1 л. раствора H_2SO_4 $n_1 = 0,5$ г-моль/л, $n_2 = \frac{\text{ПОЕ}}{V_s}$, г-моль/л, ПОЕ —

полная обменная емкость смолы [8], мг-экв/1 г сухой смолы; V_s — объем воды в 1 г набухшей смолы в исходной форме, cm^3

$$V_s = P/\rho,$$

где P — количество воды в 1 г сухой смолы, г; ρ — плотность воды, г/ cm^3 .

Разрушающее напряжение σ_p рассчитывали по формуле

$$\sigma_p = \frac{P_p}{s_0},$$

где s_0 — площадь основания шарового сегмента, cm^2 .

Учитывалась площадь контакта давильника с гранулой в момент разрушения

$$s_0 = \pi \{h^2 + 2[h(d-h)]\},$$

где $d = 0,05 \pm 0,002$ см; $h = \Lambda/2$ (Λ — абсолютная величина деформации в момент разрушения в направлении действия сжимающей силы (см)). Λ — определяли по диаграммной ленте самописца КСП-4 с учетом неизвестности силоизмерителя и люфтов прибора.

Характеристика исследуемых объектов приведена в таблице.

Сопоставление значений $P_{\text{осм}}$ и σ_p набухших гранул показало, что гранулы исследованных смол выдерживают, не разрушаясь, заданное число циклов (150) при испытании на осмотическую стабильность, когда значение разрушающих напряжений гранул при сжатии не менее чем в 1,5

Характеристика ионитов

Шифр объек- та	ПОЕ, мг-экв з сухой смолы	[H_2O] в пре- дельно на- бухшем ионите в исходной форме, %	n_2 , г-моль/л	Δn , г-моль/л	$P_{\text{осм}}$, kG/cm^2	O_s , % после 150 цик- лов	σ_p^* , kG/cm^2	$\sigma_p/P_{\text{осм}}$
1	7,30	48,5	7,751	7,25	263	0	72	0,28
2	7,50	39,1	11,681	11,18	273	0	173	0,63
3	5,70	28,5	14,300	13,80	337	0	271	0,80
4	5,70	28,9	14,023	13,52	331	16,3	328	0,99
5	4,70	42,3	6,400	5,90	144	0	140	0,97
6	5,70	27,3	15,179	14,680	359	0	394	1,10
7	6,70	40,3	9,900	9,40	230	0	266	1,16
8	6,10	41,0	8,778	8,28	202	54,7	266	1,31
9	5,00	36,7	8,623	8,10	199	81,7	286	1,44
10	8,10	41,3	11,512	11,00	269	67,4	422	1,57
11	6,70	37,0	11,408	10,91	267	60,4	433	1,62
12	7,50	53,0	6,650	6,15	150	51,8	244	1,63
13	7,20	42,0	9,942	9,44	231	56,4	411	1,78
14	4,17	50,2	4,136	3,64	89	95,1	243	2,70
15	4,17	52,9	3,712	3,21	78	97,7	284	3,60
16	4,17	47,5	4,609	4,11	100	97,3	279	2,80
17	4,17	53,8	3,580	4,08	75	95,3	218	2,90
18	4,17	55,4	3,357	2,86	70	95,0	219	3,20
19	5,01	56,1	3,920	3,42	84	97,8	319	3,80
20	4,55	53,8	3,907	3,41	83	95,9	269	3,20
21	4,55	47,2	5,090	4,59	112	91,8	199	1,80
22	4,55	63,3	2,638	2,14	52	88,4	130	2,50

Примечание. 1—13 — образцы АН-22 с содержанием ДВБ (1—8%); 14—18 — образцы АВ-17 с содержанием ДВБ 4 и 8%; 19—22 — образцы АВ-17И с содержанием ДВБ 2%.

* σ_p — среднее арифметическое значение разрушающего напряжения для 20 гранул.

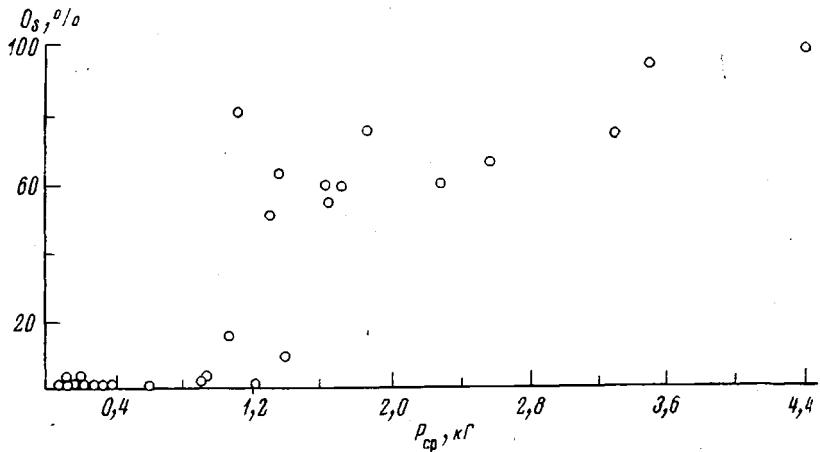


Рис. 4. Связь между осмотической стабильностью и разрушающей нагрузкой для набухшего в воде АН-22 с содержанием ДВБ 1, 2, 4, 8 вес. %

раза выше значений осмотического давления (таблица). На основании полученных данных можно предположить, что осмотическая стабильность гранул непористых ионообменных смол зависит от величины отношения разрушающего напряжения при сжатии к осмотическому давлению. Это значит, что для того чтобы гранулы ионообменной смолы выдерживали, не разрушаясь, те напряжения, которые возникают под действием осмотического давления, они должны обладать определенной механической прочностью, значение которой зависит от типа смолы.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
10 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. L. S. Golden, J. Irving, Chem. Ind., 21, 837, 1972.
2. В. П. Мелешко, О. В. Червинская, М. Н. Романов, Д. Р. Измайлова, Ж. прикл. химии, 30, 5, 1957.
3. Z. Vašicek, Chem. průmysl., 15, 549, 1965.
4. А. Л. Дрояронов, С. В. Песков, К. Б. Лебцев, Г. Н. Глаухих, Труды Научно-исследовательского и проектного ин-та по обогащению руд цветных металлов, Казмехобр, 1972.
5. Т. К. Бруцкус, К. М. Салдайзе, М. А. Федцова, М. Я. Каминский, Т. С. Семенова, Ж. прикл. химии, 47, 840, 1974.
6. L. S. Golden, J. Irving, International Conference «The Theory and Practice of Ion Exchange», Cambridge, 1976; Society Chemical Industrial, London, 1976.
7. Н. С. Майзель, Т. П. Старостина, Н. В. Галицкая, Т. К. Бруцкус, Н. Г. Стебенёва, М. А. Федцова, Высокомолек. соед., A16, 2612, 1974.
8. К. М. Салдайзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.
9. T. R. E. Kressman, Effluent and Water Treatment J., 6, 109, 1966.
10. А. Б. Пашков, Н. В. Галицкая, Е. И. Люстгарден, Ю. А. Конопкин, М. А. Жуков, Химически активные полимеры и их применение, «Химия», 1969, стр. 34.
11. Пат. ЧССР, 92463, 1958; J. Stemberg, F. Krška, Listy cukrovarníka, 76, 129, 1960.
12. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935, стр. 397.
13. J. Seidl, J. Malinsky, Chem. průmysl., 13, 100, 1963.
14. Д. С. Соминский, Г. С. Ходаков, ВНИИ новых проблем производства строительных материалов на базе тонкого измельчения, Научное сообщение, Промстройиздат, 1957, № 29.
15. Е. Д. Щукин, А. И. Бессонов, С. А. Паранский, Механические испытания катализаторов и сорбентов, «Наука», 1971.

ON THE ESTIMATION OF THE STRENGTH OF GRANULATED
ION-EXCHANGE RESINS AND THE RELATIONSHIP BETWEEN
THE STRENGTH OF ANIONITES AND OSMOTIC STABILITY

*Matzel' N. S., Brutskus T. K., Starostina T. P.,
Petrov K. G.*

S u m m a r y

The breaking compression loads for the granules of gel anionites AN-22, AV-17 and porous anionites AN-251 have been estimated. The dependence of the mean arithmetic value of the breaking load P_m on the diameter d of granules 0,4–0,9 mm has been found to be linear. The comparison of the osmotic stability values with the breaking load has shown that AN-22 with P_m over 1,2 kg do not break under the action of osmotic forces when swollen in water. There seems to be some connection between breaking by mechanical loads and by osmotic forces. In the case of gel anionites when the value of the breaking stresses of swollen granules is not less than 1,5 times higher than those of the osmotic forces, granules do not break under the action of osmotic forces.
