

В.А. Огородников, В.С. Солдатов, А.А. Шункевич

РЕГЕНЕРАЦИЯ ВОЛОКНИСТЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ ИОНТОВ ФИБАН В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ЦИНКА

Исследованы процессы регенерации от цинка волокнистых карбоксильных ионитов ФИБАН растворами серной кислоты и сульфата натрия. Показано, что режим прямоточного непрерывного элюирования ионита регенерирующим раствором недостаточно перспективен. Предлагается проводить регенерацию раствором серной кислоты, циркулирующим сквозь слой сорбента. Для подготовки ионита к новому циклу сорбции рекомендуется обработка материала смешанным раствором гидроксида натрия и сульфата натрия.

Изучение сорбции цинка волокнистым катионитом ФИБАН К-4 показало принципиальную возможность применения этого материала для очистки сточных вод вискозного производства, содержащих цинк, после их предварительной нейтрализации [1, 2]. Карбоксильные иониты ФИБАН К-3, ФИБАН К-4, ФИБАН К-5 и ФИБАН Х-1 можно использовать также для сорбции цинка из слабокислых растворов.

Цель данной работы – изучение условий регенерации ионитов от цинка и возможности многократного использования ионообменных материалов в процессах сорбции – десорбции.

Методика эксперимента. Использовали волокнистые карбоксильные иониты ФИБАН К-4 и ФИБАН К-3; в ряде опытов сорбцию и десорбцию цинка изучали на ионитах ФИБАН К-5 и ФИБАН Х-1.

Через слой ионообменного волокна в водородно-натриевой форме пропускали раствор, содержащий сульфат цинка и сульфат натрия; концентрация Zn^{2+} составляла $3,05 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (200 мг/дм³), сульфата натрия – 0,014 моль/дм³ (2 г/дм³). Сорбированный цинк десорбировали, элюируя иониты растворами Na_2SO_4 или H_2SO_4 . Раствор, содержащий цинк, подавали в колонку снизу вверх, регенерирующий – сверху вниз.

Характеристики рабочего слоя ионитов: высота – 1,8 см (объём 30 см³); плотность укладки сухого волокна – 0,15 (ФИБАН К-4) и 0,25 – 0,30 г/см³ (ФИБАН К-3, ФИБАН К-5 и ФИБАН Х-1). Диаметр используемой колонки равен 4,6 см.

Объёмная скорость движения регенерирующих растворов составляла 41,5 см³/мин, что соответствует линейной скорости 2,5 см/мин. В ряде опытов (исследование регенерации в режиме циркуляции) регенерирующий раствор пропускали через колонку со скоростью 200 см³/мин (12 см/мин).

© В.А. ОГОРОДНИКОВ, В.С. СОЛДАТОВ, А.А. ШУНКЕВИЧ, 2007

Концентрацию ионов цинка в растворе определяли трилонометрическим титрованием с индикатором эриохром чёрный Т; pH измеряли с помощью стеклянного электрода; электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод в насыщенном при 25°C растворе KCl.

Результаты и их обсуждение. Реагентная регенерация ионообменных материалов предполагает решение двух основных задач: выбор вещества-регенеранта и режима регенерации. Цинк можно десорбировать, элюируя ионит растворами кислот, щелочей или солей. В производстве вискозного волокна в качестве регенерантов используют H_2SO_4 , Na_2SO_4 и $NaOH$.

При выполнении эксперимента возможны следующие режимы реагентной регенерации:

- прямоточное непрерывное элюирование ионита большим объёмом регенерирующего раствора с отбором наиболее концентрированной части элюата;
- элюирование в режиме циркуляции – промывка ионообменного материала одним и тем же небольшим количеством регенерирующего раствора, циркулирующего по замкнутому контуру через слой сорбента.

Теоретически карбоксильные иониты наиболее удобно регенерировать растворами кислот. При этом, однако, необходимо предусмотреть способ перевода сорбента из водородной формы в рабочую водородно-натриевую форму. Наши попытки регенерации ионитов от цинка раствором щёлочи не были успешными: после регенерации образуется низкоконцентрированный раствор, большое количество десорбированного цинка находится в виде гидроксида, который трудно удалить из рабочего слоя. Кроме того, в этом случае необходима дополнительная стадия – отмыка волокна от избытка щёлочи для подготовки сорбента к новому циклу сорбции.

Регенерация ионитов концентрированными (1–1,5 моль/дм³) растворами сульфата натрия представляется, на первый взгляд, предпочтительней: ионит после регенерации может находиться в водородно-натриевой форме. При достаточно высоком содержании натрия в сорбенте эта форма будет рабочей в следующем цикле сорбции. Согласно расчётам, выполненным в соответствии с теорией, изложенной в работе [3], при концентрации раствора Na_2SO_4 0,014 моль/дм³ (2 г/дм³) и pH 7 равновесная доля ионов натрия в сорбенте составляет ~ 72% от статической обменной ёмкости (СОЕ). Предыдущие исследования [1] показали, что ионит с таким содержанием натрия способен достаточно эффективно сорбировать цинк.

Результаты определения степени замещения ионов водорода ионами натрия в ионите ФИБАН К-4, находящимся в равновесии с 1 и 0,014М

растворами Na_2SO_4 при различных pH, приведены в табл. 1. Для расчёта использовали параметры кислотности ионита [1, 3] $\text{pK}^0 = 4,9$; $\Delta\text{pK} = 2,0$.

Таблица 1. Результаты расчёта равновесного содержания ионов натрия в ионите ФИБАН К-4 (в % по отношению к COE) при различных значениях pH

$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	pH										
	5,0	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9	6,0	6,1
0,014 моль/дм ³	21,3	25,8	28,2	30,6	33,1	35,7	38,3	40,9	43,5	46,2	48,9
1 моль/дм ³	59,1	64,3	66,8	69,3	71,8	74,2	76,5	78,7	80,8	82,9	84,8
$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	pH										
	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8	6,9	7,0	7,2	7,5
0,014 моль/дм ³	51,5	54,2	56,9	59,5	62,1	64,7	67,3	69,7	72,2	76,8	83,2
1 моль/дм ³	86,6	88,2	89,8	91,2	92,5	93,6	94,7	95,5	96,3	97,5	98,7

Как следует из представленных данных, при регенерации ионита ФИБАН К-4 1М раствором Na_2SO_4 (при pH не ниже 5,5) содержание натрия в сорбенте должно быть вполне приемлемым для нового цикла сорбции. Проведённые эксперименты показали, что при элюировании катионита ФИБАН К-4 в Zn^{2+} -форме 1М раствором Na_2SO_4 при pH 5,9 (объём раствора – 820 см³, что составляет >27 объёмов рабочего слоя ионита) удаётся достичь степени регенерации 97%. Динамические характеристики сорбции до и после регенерации при $C/C_0 = 0,05$ практически не отличались (табл. 2). Следует, однако, учитывать, что всё вышеизложенное справедливо для регенерации ионитов, сорбировавших цинк из нейтральных растворов. После сорбции цинка из слабокислого раствора ионитом в водородно-натриевой форме материал, наряду с ионами Zn^{2+} и Na^+ , будет содержать значительное количество ионов H^+ , и его регенерация нейтральными растворами Na_2SO_4 не обеспечит необходимого для следующего цикла сорбции содержания натрия в сорбенте. Проведённые эксперименты свидетельствуют, что в этом случае рабочий слой не обладает достаточным защитным действием, и проскок цинка происходит уже в первые минуты нового цикла сорбции.

Данные, полученные при регенерации катионита ФИБАН К-4 растворами серной кислоты, существенно отличаются от таковых растворами

сульфата натрия: максимальная концентрация ионов Zn^{2+} в растворе после обработки ионита сульфатом натрия меньше, чем при регенерации серной кислотой, даже в том случае, если регенерируемый сульфатом натрия ионит содержит большее количество сорбированного цинка (рис. 1, а).

Таблица 2. Динамические характеристики сорбции цинка из нейтральных растворов до и после регенерации ионитов 1M раствором Na_2SO_4

Ионит	Условия опыта	$C/C_0=0,05$		$C/C_0=0,5$		$C/C_0=0,95$	
		мг/г	мЭКВ/г	мг/г	мЭКВ/г	мг/г	мЭКВ/г
ФИБАН К-4	Первая сорбция	25,1	0,77	48,0	1,47	102,8	3,14
	Сорбция после регенерации на 97%	25,7	0,79	48,1	1,47	103,4	3,16
ФИБАН К-3	Первая сорбция	24,2	0,74	46,1	1,41	85,9	2,63
	Сорбция после регенерации на 65%	20,3	0,62	42,9	1,31	58,4	1,79

На основании анализа кривых регенерации был рассчитан удельный расход реагентов на регенерацию, определяемый как отношение количества регенеранта, израсходованного для достижения заданной степени регенерации ионита, к стехиометрически необходимому количеству. Зависимости удельного расхода серной кислоты и сульфата натрия от степени регенерации представлены на рис. 1, б. Полученные сведения указывают на неэффективность проведения регенерации в режиме прямоточного элюирования: даже для достижения невысокой степени регенерации ионита (40 – 60 %) требуемое количество серной кислоты в ~10 раз превышает стехиометрическое. При регенерации ионита растворами сульфата натрия удельный расход реагента выше.

Результаты экспериментов по изучению сорбции цинка ионитом ФИБАН К-3 ($\rho = 0,3 \text{ г}/\text{см}^3$) и регенерации этого сорбента 1М раствором сульфата натрия представлены на рис. 2. В этих опытах удалось десорбировать всего лишь ~ 65 % сорбированного цинка; при этом объём элюента оказался равен ~ 30 объёмам рабочего слоя (рис. 2, а). Но даже при такой степени регенерации ионита количество цинка, сорбированного в

новом цикле сорбции (при $C/C_0 = 0,05$), приближается к сорбции цинка до регенерации (рис. 2, б; табл. 2).

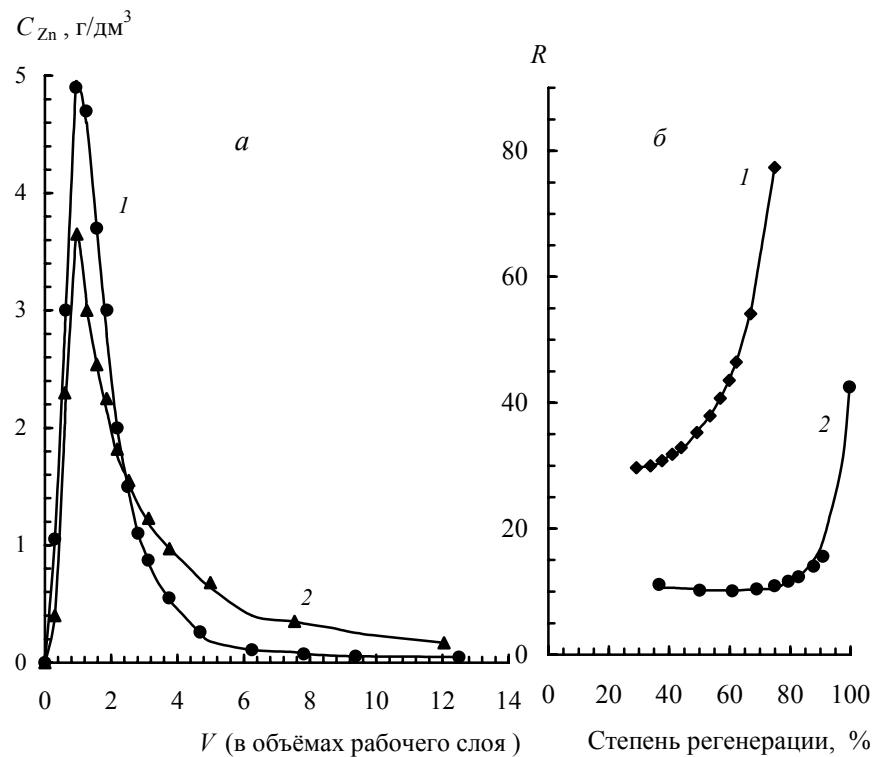


Рис. 1. Регенерация ионита ФИБАН К-4: *а* – 0,5М раствором H_2SO_4 (1) (масса сорбированного цинка – 320 мг, степень регенерации – 99,7%) и 1М раствором Na_2SO_4 (2) (масса сорбированного цинка – 452 мг; степень регенерации – 74,8%); *б* – зависимость удельного расхода реагентов на регенерацию (R) от степени регенерации ионита 1М раствором Na_2SO_4 (1) и 0,5М раствором H_2SO_4 (2)

Серьёзным недостатком прямоточного режима регенерации, наряду с большим перерасходом регенерирующих агентов, является также низкая концентрация цинка в образующемся растворе. После регенерации ионитов серной кислотой максимальная концентрация цинка в растворе составляет $\sim 0,0765$ моль/дм³ (5 г/дм³) Zn^{2+} ; после регенерации сульфатом натрия – от 0,015 до 0,046 моль/дм³ (1 – 3 г/дм³) Zn^{2+} (в зависимости от количества содержащегося в ионите цинка). Это затрудняет повторное использование образующегося после регенерации раствора в технологическом процессе. Полученные данные во многом согласуются с та-

ковыми, приведёнными в [4] для гранулированных карбоксильных ионитов. Возврат цинка в технологический процесс будет рентабелен при концентрации цинка в элюате более высокой, чем в осадительной ванне, используемой для формования вискозного волокна ($12 - 16 \text{ г/дм}^3 \text{ ZnSO}_4$ [5], что соответствует концентрации $0,073 - 0,10 \text{ моль/дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$). Необходимо также учитывать, что составы осадительных ванн различных производств могут заметно отличаться; существуют вискозные производства с концентрацией сульфата цинка в осадительной ванне $5 - 6,5 \text{ г/дм}^3$ [6], т.е. $0,03 - 0,04 \text{ моль/дм}^3 \text{ Zn}^{2+}$. Решать проблему увеличения концентрации ионов цинка в растворе после регенерации предлагается [4] комбинированием ионообменного метода с методом реагентной очистки, например обработкой раствором соды полученных элюатов, содержащих цинк в $8 - 10$ раз больше, чем сточные воды. Результат этой обработки – образование малорастворимых карбонатов и основных карбонатов цинка, при обработке которых кислотами достаточно легко получить концентрированные растворы солей цинка.

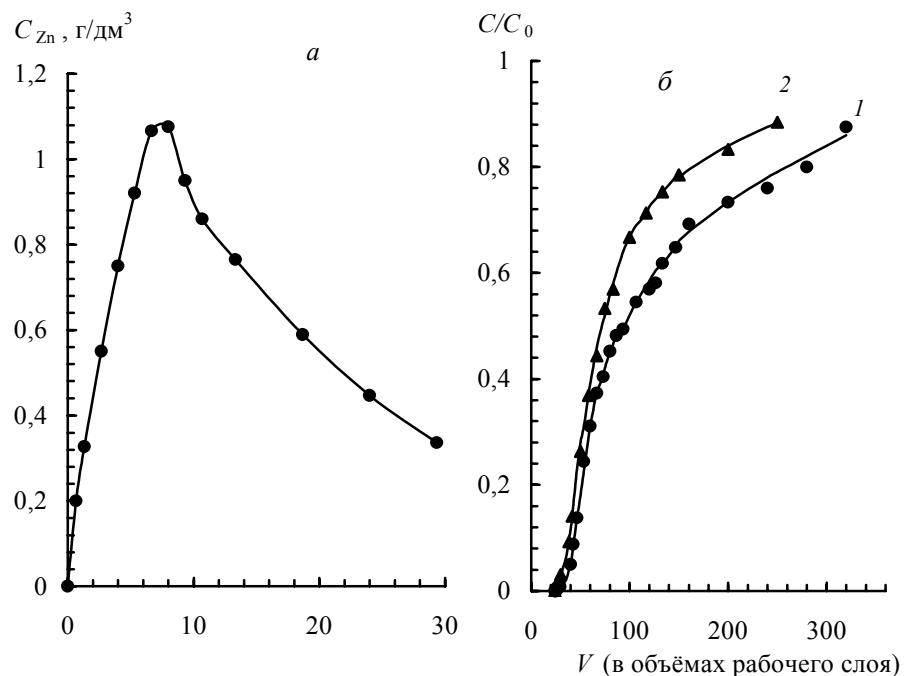


Рис. 2. Регенерация ионита ФИБАН К-3 (степень регенерации – 65%) 1М раствором Na_2SO_4 (а) и выходные кривые сорбции цинка при $\text{pH} 7$ до (1) и после (2) регенерации (б)

Очевидно, что достичь высокой степени регенерации карбоксильных ионитов в режиме циркуляции можно при использовании растворов кислот в качестве регенерирующих агентов. Попытки регенерации ионита ФИБАН К-4 1М раствором Na_2SO_4 , содержащим Zn^{2+} в концентрации $0,23 - 0,31$ моль/дм³ ($15 - 20$ г/дм³ Zn^{2+}) при $\text{pH } 5,5 - 7$, не были успешными: концентрация цинка после циркуляции раствора через слой ионита не увеличилась.

Теоретически обработка карбоксильного ионита кислыми растворами, содержащими цинк, всегда должна приводить к увеличению в них концентрации последнего; в этом случае можно многократно использовать один и тот же кислый раствор (при условии своевременной коррекции pH) для регенерации ионитов. На практике, однако, следует учитывать тот факт, что в межволоконном пространстве рабочего слоя может содержаться значительное количество жидкости, что будет способствовать разбавлению образующихся после регенерации растворов. Измерение массы влажных ионитов перед проведением регенерации показало, что независимо от природы волокна (при плотности укладки $\sim 0,2$ г/см³) в рабочем слое сорбента остаётся $20 - 25$ см³ жидкости. Например, в слое ионита ФИБАН К-4 (при плотности укладки $0,15$ г/см³) остается ~ 5 см³ раствора на 1 г волокна. Если содержание цинка в ионите перед регенерацией составит, например, 50 мг/г, то в каждом новом цикле регенерации из 1 г сорбента в регенерирующем растворе будет переходить 50 мг цинка; в рабочем слое ионита останется 5 см³ регенерирующего раствора. При концентрации ионов цинка в регенерирующем растворе, равной ~ 10 г/дм³ ($0,15$ моль/дм³), количество десорбированного цинка будет соответствовать количеству цинка, оставшегося в рабочем слое с регенерирующим раствором. В связи с этим одним из важнейших факторов повышения концентрации цинка в растворе после регенерации является удаление остатков жидкости (например, под пониженным давлением) из слоя ионообменного волокна.

При изучении регенерации карбоксильных ионитов раствором серной кислоты в режиме циркуляции использовали ионит ФИБАН К-3, динамические характеристики сорбции которого более стабильны в многоциклическом процессе сорбции – регенерации, чем у ионита ФИБАН К-4.

Как уже отмечалось выше, основная проблема, которую приходится решать после регенерации карбоксильных ионитов кислотами, – это перевод материала из водородной формы в рабочую (водородно-натриевую). Для подготовки сорбента после сернокислотной регенерации к новому циклу сорбции ионит обрабатывали смешанным раствором Na_2SO_4 и NaOH , который циркулировал по замкнутому контуру через рабочий слой. Этот смешанный раствор готовили, добавляя к 1М раствору Na_2SO_4 2М раствор NaOH . Необходимое количество добавляемой щёлочи под-

бирали экспериментально, с тем расчётом, чтобы после перехода сорбента преимущественно в натриевую форму значение pH циркулирующего раствора находилось в пределах 7 – 9. При этом исключалась необходимость отмывки ионита от избытка щёлочи.

Схема установки для проведения сорбции цинка и регенерации карбоксильных ионитов представлена на рис. 3.

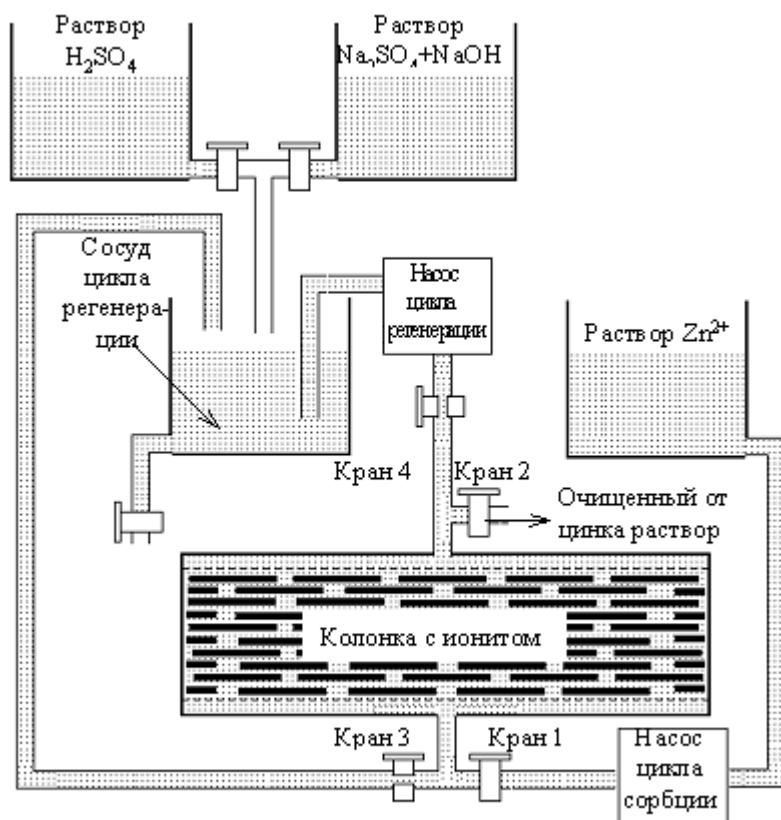


Рис. 3. Схема установки для проведения сорбции цинка и регенерации ионита серной кислотой в режиме циркуляции

При проведении сорбции раствор, содержащий цинк, прокачивался с помощью перистальтического насоса через ионообменную колонку, при этом были открыты краны 1 и 2, все остальные – закрыты. При проведении цикла регенерации открыты краны 3 и 4, все остальные – закрыты. Через слой ионита циркулировал раствор серной кислоты. По окончании регенерации кислый раствор, содержащий цинк, сливался из сосуда цикла регенерации, а в сосуд поступал раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$, который,

как и серная кислота, циркулировал сквозь слой ионита до перехода сорбента в натриевую форму, при этом pH данного раствора принимал значение, близкое к pH нейтральной среды. Остатки кислого раствора, содержащего цинк, в рабочем слое ионита и на стенках сосудов смешивались с щелочным раствором Na_2SO_4 , и в начале процесса, когда концентрация щёлочи велика, цинк находился в растворённом состоянии в виде гидроксокомплексов. По мере приближения величины pH циркулирующего раствора к 7 наблюдалось образование суспензии гидроксида цинка, частицы которого сразу же задерживались ионообменным волокном как фильтром. Присутствие небольшого количества гидроксида цинка в рабочем слое ионита не оказывало никакого влияния на динамику сорбции в следующем цикле. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ удалялся из рабочего слоя при обработке сорбента серной кислотой в новом цикле регенерации. После перевода ионита в рабочую форму перекрывались краны 3 и 4, а краны 1 и 2 открывались, и начинался новый цикл сорбции.

Особенностью такой организации процессов сорбции – регенерации является то, что pH раствора Na_2SO_4 после перевода ионита в натриевую форму можно поддерживать на уровне любой величины в интервале 7 – 9 (или даже в более широком интервале pH). На рис. 4 показаны выходные кривые сорбции цинка ионитом, который после регенерации серной кислотой был переведён в натриевую форму при pH 7,5 (один из первых циклов сорбции – регенерации) и pH 8,6 (один из последующих циклов).

Видно, что защитное действие ионита, обработанного раствором Na_2SO_4 при большем значении pH, возросло. Другой немаловажной особенностью является небольшой промежуток времени, необходимого для регенерации ионита серной кислотой в режиме циркуляции (около 5 мин) и перевода материала в рабочую форму (около 10 мин и даже меньше).

В ряде опытов предложенную выше схему регенерации видоизменили: процесс проводили в несколько стадий, регенерирующий раствор вводили в цикл регенерации отдельными порциями, которые не смешивались друг с другом, их объём не превышал объёма рабочего слоя ионита. Эти отдельные порции регенерирующего раствора проходили через слой сорбента либо в режиме циркуляции (обычно на первой стадии регенерации), либо в импульсном режиме, при котором небольшой объём регенерирующего раствора пропускали через слой ионита с высокой скоростью, вымывая остатки десорбированного цинка из пор волокна. Такой режим обычно применяли на второй и третьей стадиях регенерации. Концентрированные фракции, содержащие цинк, в производственных условиях предполагается направлять на утилизацию, разбавленные – использовать (после корректировки pH) как регенерирующие растворы в следующем цикле регенерации.

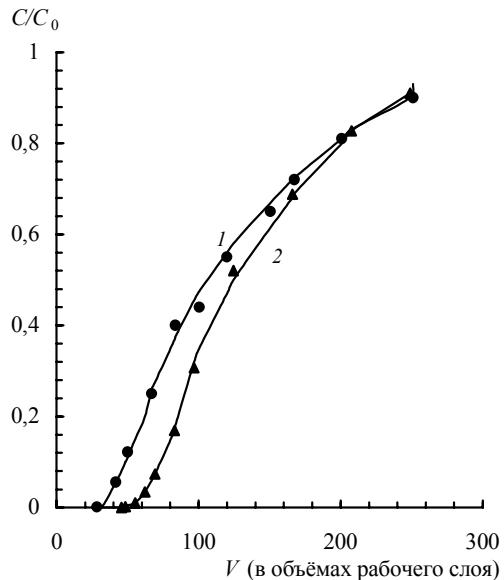


Рис. 4. Выходные кривые сорбции цинка ионитом ФИБАН К-3 после регенерации серной кислотой и приведения в равновесие с 1M раствором Na_2SO_4 при pH 7,5 (1) и 8,6 (2)

При регенерации ионита небольшими объёмами регенерирующего раствора (меньше объёма рабочего слоя) в межволоконное пространство рабочего слоя попадал воздух, однако никакого ухудшения динамики сорбции в следующем цикле не наблюдалось. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 3.

Эксперименты с другими волокнистыми карбоксильными ионитами (ФИБАН К-5 и ФИБАН Х-1) не выявили каких-то принципиальных особенностей, учёт которых был бы необходим при проведении регенерации: концентрация цинка в растворе после регенерации зависит не от типа слабокислотного ионита, а от количества сорбированного цинка и условий проведения режима регенерации (например, объёма регенерирующего раствора).

Таблица 3. Результаты регенерации ионита ФИБАН К-3 1M раствором серной кислоты (объём раствора H_2SO_4 – 30 см³ на каждой стадии регенерации)

Масса цинка, сорбированного ионитом, мг	Номер стадии регенерации, особенности её проведения	Концентрация Zn^{2+} после регенерации		Масса десорбированного цинка, мг	Степень регенерации ионита, %
		моль/дм ³	г/дм ³		
780	1 (Циркуляция)	0,205	13,4	402	51,5
	2 (То же)	0,106	6,9	207	78,1
	3 " – "	0,057	3,7	111	92,3
1013	1 (Циркуляция)	0,225	14,7	441	43,5
	2 (Импульсная промывка)	0,182	11,9	357	78,8
	3 (То же)	0,086	5,6	168	95,4
	4 " – "	0,015	1,0	30	98,3

На основании изложенного можно сделать вывод, что независимо от природы регенерирующего агента, при регенерации волокнистых карбоксильных ионитов в режиме непрерывного прямоточного элюирования, образуются низкоконцентрированные растворы, содержащие цинк, утилизация которых затруднена. Предпочтительным для проведения регенерации карбоксильных ионообменных материалов является элюирование сорбента небольшим количеством раствора серной кислоты в режиме циркуляции. Обработка ионита в H^+ -форме смешанным раствором Na_2SO_4 и $NaOH$ в режиме циркуляции позволяет быстро перевести сорбент в рабочую форму.

Резюме. Досліджено процеси регенерації від цинку волокнистих карбоксильних іонітів ФІБАН розчинами сірчаної кислоти і сульфату натрію. Показано, що режим прямоточного безупинного елюування іоніту розчином, що регенерує, недостатньо перспективний. Пропонується проводити регенерацію розчином сірчаної кислоти, що циркулює крізь шар сорбенту. Для підготовки іоніту до нового циклу сорбції рекомендується обробка матеріалу змішаним розчином гидроксиду натрію і сульфату натрію.

V.A. Ogorodnikov, V.S. Soldatov, A.A. Shunkevich

**REGENERATION OF FIBROUS CARBOXYLIC ACID
ION-EXCHANGERS OF FIBAN-TYPE IN PROCESSES
OF WATER PURIFICATION FROM ZINC**

Summary

Regeneration of carboxylic acid ion-exchangers of FIBAN-type from zinc with the solutions of sulfuric acid and sodium sulfate was studied. It was shown that regeneration in direct-flow solution regime is not perspective. The process of regeneration of the ion-exchangers with sulfuric acid solution circulating through the sorbent layer is proposed. To prepare the ion-exchangers after regeneration for a new sorption cycle they are treated with mixed solution of sodium hydroxide and sodium sulfate.

1. *Огородников В.А., Солдатов В.С., Шункевич А.А. // Весці НАН Беларусі, Сер. хім. науок. – 2000. – № 1. – С. 116 – 119.*
2. *Огородников В.А., Солдатов В.С., Шункевич А.А. и др. // Там же. – 2000. – № 3. – С. 23 – 27.*
3. *Soldatov V.S. //React. and Funct. Polym. – 1998. – **38**. – Р. 73 – 112.*
4. *Фишман Г.И., Литвак А.А. Водоснабжение и очистка сточных вод предприятий химических волокон. – М.: Химия, 1971. – 160 с.*
5. *Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А. Основы технологии химических волокон. – М.: Химия, 1985. – 304 с.*
6. *Романова Т.А., Вешнякова Е.В., Качалкова Е.В. // Хим. волокна. – 1984. – № 6. – С. 9 – 10.*

Гос. науч. учреждение
"Ин-т физ.-орган. химии
НАН Беларуси", г. Минск;
Гос. ун-т продовольствия,
г. Могилёв, Беларусь;
Техн. ун-т, г. Люблин, Польша

Поступила 12.12.2005