

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

In the given work the results of research mechanochemical processing of waste products ion-exchange resins are submitted. The disperse, element structure, and also properties of the received products are determined.

Ионообменные материалы в значительном количестве находят применение в процессе водоподготовки на различных предприятиях и ТЭЦ. Время использования ионитов ограничивается снижением обменной емкости и потерей формы (износ, растрескивание и др.). Однако остаточная обменная емкость отработанных ионитов является весьма значительной и превышает такую для многих сорбентов. В связи с этим интерес представляет получение на основе отработанных ионитов материалов, пригодных для использования в технологии очистки сточных вод. В качестве одного из способов получения таких материалов может рассматриваться механохимическая переработка.

Иониты – сетчатые полимеры, поэтому механическое разрушение материала сопровождается разрывом химических связей. Поэтому, характеризуя процессы, происходящие при измельчении отходов ионитов, можно говорить об их механохимической деструкции.

Цель исследований состояла в определении влияния механохимической обработки на обменные свойства отработанных ионитов и возможности их применения для очистки сточных вод.

Для достижения поставленной цели в работе выявлены изменения в составе и форме ионитов, которые происходят в процессе их эксплуатации, установлено влияние механохимической обработки на дисперсный состав и сорбционные свойства.

Объектом исследований в работе были исходные и отработанные ионообменные смолы: сильноосновный анионит АВ-17-8 и сильнокислотный катионит КУ-2-8.

Определение содержания элементов (углерода, азота, серы, водорода) в образцах ионитов проводили путем их сжигания с последующим анализом летучих компонентов методом газовой хроматографии с использованием анализатора CHNS фирмы Elementar vario EL III с детектором по теплопроводности.

Обработка проводилась посредством размола в планетарной мельнице. Исследование дисперсного состава анионитов и катионитов после их механохимической обработки проводили при помощи микроскопического анализа [1].

Дисперсный состав оценивали для пробы, содержащей не менее 500 частиц. Для каждого образца проводилось исследование 10 проб.

Форму и характер поверхности гранул отработанного и исходного ионита оценивали по микрофотографиям, полученным при увеличении до 1000 крат методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-5610 LV.

Исследование элементного состава исходных и отработанных ионитов (таблица) показало, что отработанный анионит характеризуется меньшим содержанием азота и, соответственно, четвертичных аммонийных групп. Для катионита не установлено изменение содержания сульфогрупп в процессе его использования. Однако определение обменной емкости для исходных и отработанных ионитов показало, что для последних она существенно ниже.

Измельчение в планетарной мельнице практически не отражается на содержании основных и кислотных функциональных групп ионитов, но влияет на обменную емкость.

В таблице представлено отношение содержания серы и азота к углероду в исследуемых пробах.

Таблица
Отношение содержания серы и азота к углероду в исследуемых пробах

Характеристика ионита	Отношение содержания элементов, мас. %	
	N/C	S/C
Анионит		
Исходный	0,070	–
Отход	0,066	–
Измельченный *	0,066	–
Катионит		
Исходный	–	0,328
Отход	–	0,330
Измельченный *	–	0,331

* Измельчение в планетарной мельнице в течение 4 мин.

Из микрофотографий исходного и отработанного ионитов видно, что у последних изменяется структура гранул, увеличивается коли-

чество частиц со сколами, трещинами на поверхности. Это является причиной уплотнения слоя ионита, снижения его проницаемости для жидкости.

Целесообразность использования механохимической обработки отходов ионитов обусловлена возможностью получения материала с большей удельной поверхностью, что должно сказаться как на скорости процесса, так и на сорбционной емкости.

В работе установлено влияние продолжительности измельчения и энергозатрат на дис-

перный состав и сорбционную емкость отходов ионитов.

Результаты дисперсионного анализа представлены на рис. 1, 2.

Как видно из приведенных данных, дисперсность закономерно увеличивается с увеличением времени обработки.

При измельчении основную массу составляют частицы, представляющие собой многогранники неправильной формы и в меньшей степени фрагменты полусфер, содержание которых с увеличением времени обработки уменьшается.

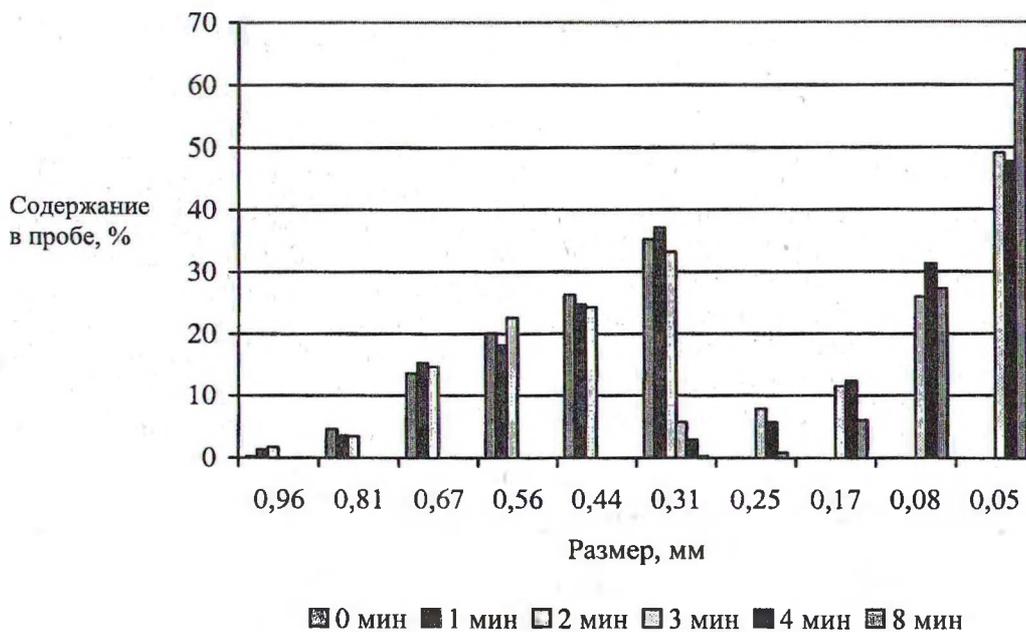


Рис. 1. Распределение частиц измельченного анионита по размерам

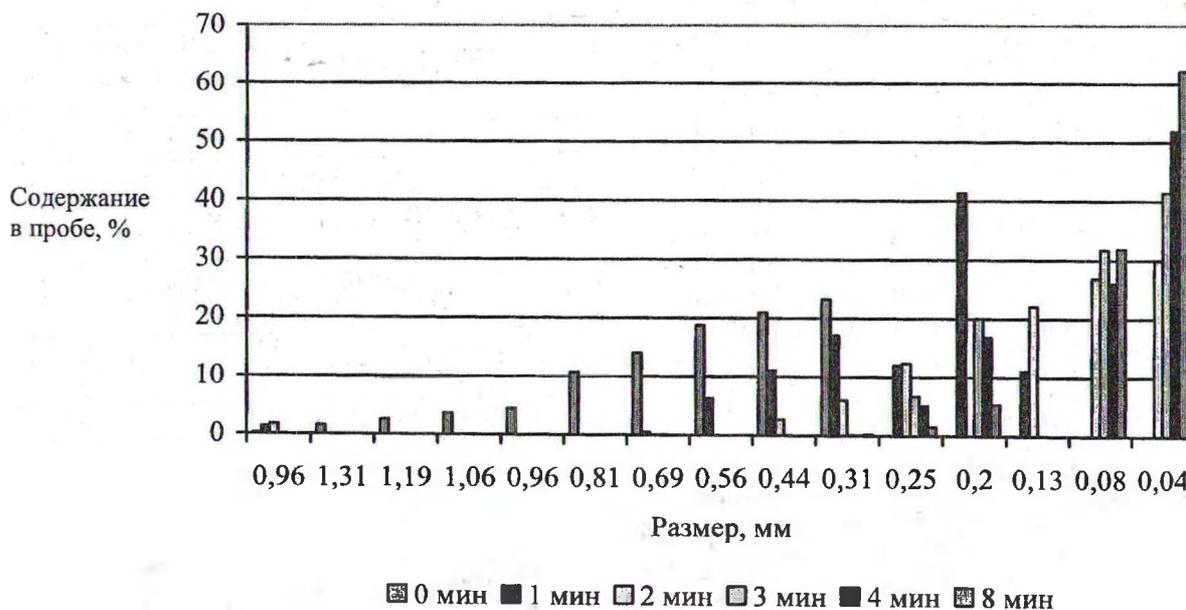


Рис. 2. Распределение частиц измельченного катионита по размерам

Для катионита получены следующие данные. Исходный образец составляют в основном частицы размером 0,3–0,8 мм (около 85%). При размоле сухого катионита в течение 1 мин большую долю составляют частицы диаметром 0,12–0,43 мм (93%); в течение 2 мин – 0,039–0,235 мм (91%); 3 мин – 0,039–0,167 мм (93%); 4 мин – 0,039–0,167 мм (95%); 8 мин – практически все частицы измельченного катионита имеют форму многогранников и большую долю составляют частицы диаметром 0,039–0,083 мм (около 94%).

Гранулы отработанного анионита имеют распределение по размерам, отличное от исходного анионита. Основное количество частиц находится в диапазоне 0,31–0,56 мм (81,6%). При размоле анионита в течение 1 мин разрушению в основном подверглись частицы больших размеров (0,67–0,96 мм). После размола в течение 2 мин частицы-многогранники составляют 29,4% от общего числа частиц пробы. Количество частиц-полусфер составляет 21,9%. После механической обработки в течение 3 мин большую долю составляют частицы диаметром 0,039–0,168 мм (87%). При обработке пробы анионита в течение 4 мин большую долю составляют частицы диаметром 0,039–0,168 мм (около 92%). В результате обработки пробы сухого анионита в течение 8 мин большую долю составляют частицы диаметром 0,039–0,0833 мм (около 93%).

Полученные измельченные иониты обладают хорошими седиментационными свойствами и при введении в воду осаждаются в течение 10 мин при толщине слоя жидкости 1 м.

Для фракций ионитов, полученных в результате измельчения, определены удельная поверхность и полная статическая обменная емкость [2].

Установлено, что обменная емкость, определенная по меди для катионита и хлору для анионита, остается практически одинаковой независимо от времени измельчения. Для больших по размерам ионов (метиленовый голубой, ланазин черный) с увеличением степени помола полная статическая обменная емкость увеличивается в 5–8 раз. Это можно объяснить тем, что при измельчении увеличивается доступность функциональных групп, т. е. лимитирующей является не диффузионная, а кинетическая стадия процесса ионного обмена (сорбции).

Исследования по использованию отходов ионитов после механохимической обработки в технологии очистки сточных вод показали, что они с успехом могут применяться для удаления из сточных вод растворенных органических веществ, в частности красителей.

Таким образом, показано, что при механохимической переработке отходов ионитов могут быть получены материалы, пригодные для использования в технологии очистки сточных вод.

Литература

1. Градус Л. Я. Руководство по дисперсионному анализу методом микроскопии. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
2. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. – Л.: Химия, 1982. – 168 с.