

Министерство высшего образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

Санкт-Петербургский Университет Промышленных Технологий и Дизайна
Кафедра наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов им. А.И. Меоса

Катиониты

Студент: Желавская Ю.С.; 1-МГ-9
Руководитель: проф., д.т.н. Лысенко А.А.

Санкт – Петербург
2019

Классификация

Иониты

По природе матрицы:

- Органические
- Неорганические
- Природные
- Синтетические

По способу получения:

- Полимеризационные
- Поликонденсационные

По степени пористости:

- Изопористые
- Макропористые
- Микропористые (гелевые)

По внешней форме и степени дисперсности:

- Зернистые
- Гранулированные
- Волокнистые
- Жидкие

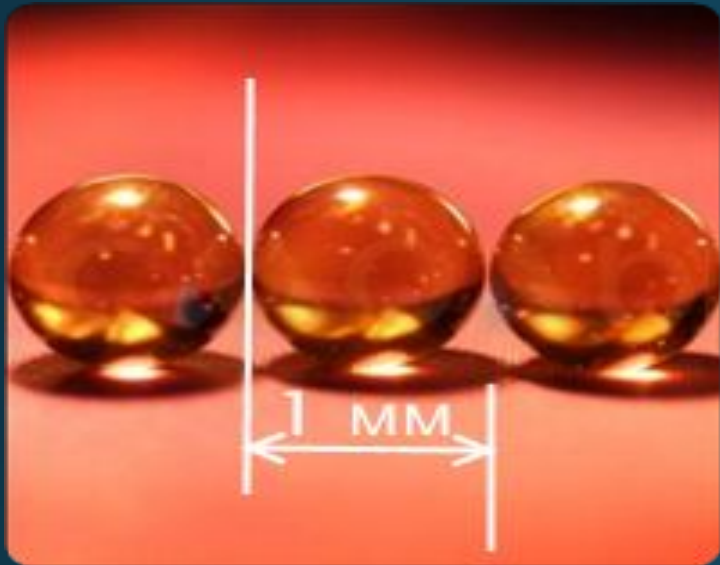
По типу фиксированных ионов:

- Катиониты
- Аниониты
- Амфотерные (амфолиты)

По степени ионизации функциональных групп:

- Сильнокислотные и слабокислотные (катиониты)
- Сильноосновные, среднеосновные, слабоосновные (аниониты)

Катионит



По внешнему виду катионит больше всего напоминает зерна пшена правильной круглой формы, но только чуть меньше в диаметре. Классический размер гранул отсеивается в диапазоне от 0,29 мм до 1,29 мм. Это самый эффективный размер для водоподготовки, так как рабочей поверхностью катионообменных смол является внешняя оболочка гранулы на которой сосредоточены ионы обмена. Цвет катионита определяется в гамме от желтого до темно-коричневого цвета. У отечественных ионообменных смол это как правило светло-желтый или желтый цвет с полупрозрачной структурой. На солнечном свету на воздухе гранулы просвечиваются, при помещении в воду - темнеют. Поверхность зерна прочная, ровная и гладкая, без трещин и зазубрин.

При подборе катионитов с учетом размера зерен наблюдается следующая закономерность: мелкопористый катионит с большей рабочей поверхностью обладает и большей обменной способностью, по сравнению с крупнопористым. Однако дальнейшее уменьшение зерен вызывает рост гидравлического сопротивления и увеличение энергетических затрат на фильтрацию воды.



Классификация по способу получения катионитов



Классификация катионитов

По структурному
строению

Гетеропористые -
на основе дивинилбензола
(ДВБ) имеют гелевую
структуру гетерогенного вида
с порами небольшого размера

Макропористые - имеют
губчатую структуру с
размерами пор больше
размера молекул

Изопористые -
характеризуются однородной
структурой и имеют
наивысшую обменную
способность по сравнению с
другими видами смол

Сильнокислотные катиониты поликонденсационного типа

Катиониты поликонденсационного типа получают, как правило, из соединений, содержащих в молекулах кислотные группы.

Методом поликонденсации в промышленности получают сильнокислотные катиониты, содержащие в качестве ионогенных групп сульфогруппы. Такие катиониты называют сульфокислотными или сульфокатионитами.

Широко распространенным методом получения сильнокислотных сульфокатионитов является поликонденсация *n*-фенолсульфокислоты или ее натриевой соли с формальдегидом.

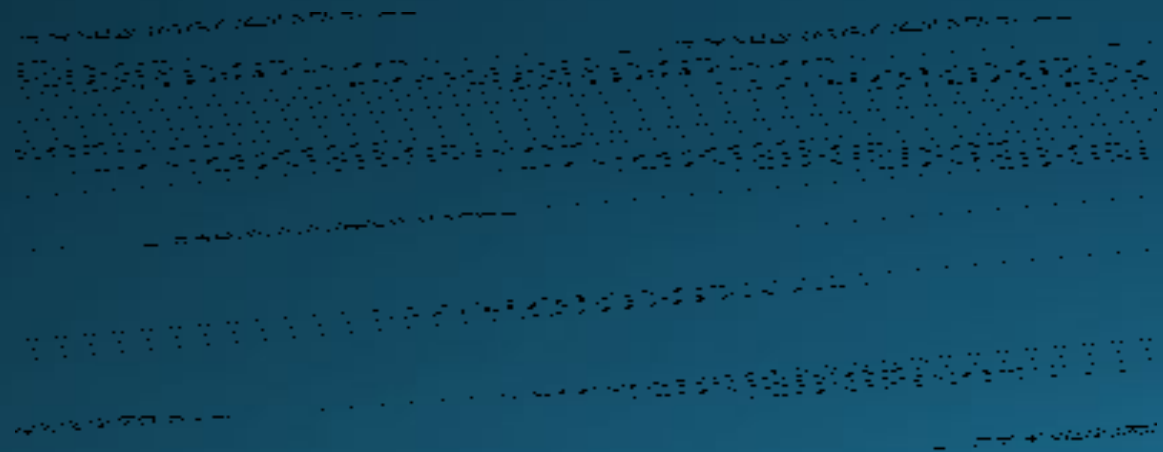


Рисунок - Сильнокислотный сульфокатионит



Рисунок - Поликонденсация *n*-фенолсульфокислоты или ее натриевой соли с формальдегидом

Катионит содержит активные кислотные группы SO_3H и OH , поэтому он является бифункциональным. Поликонденсацией нафталинсульфокислот с формальдегидом получают сильнокислотный сульфокатионит.

Получение

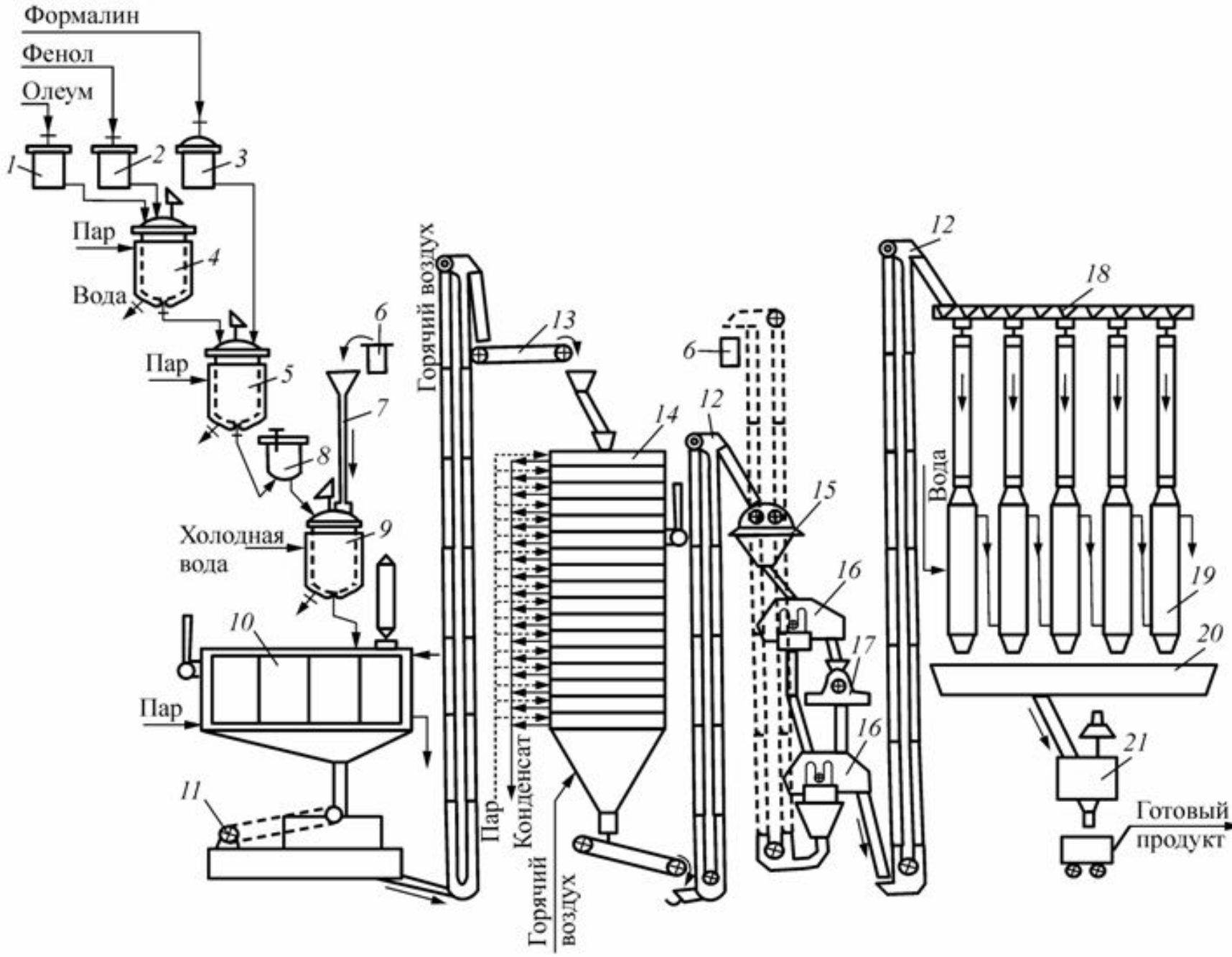


Рисунок 1 – Схема процесса производства сильнокислотного сульфокатионита на основе продукта поликонденсации *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида: 1 — мерник олеума; 2 — мерник фенола; 3 — мерник формалина; 4 — сульфуратор; 5 — реактор для синтеза олигомера; 6 — емкости для пыли; 7 — течка; 8 — мерник сульфомассы; 9 — реактор; 10 — камера отверждения; 11 — дробилка; 12 — элеваторы; 13 — транспортер; 14 — аппарат для окончательной конденсации; 15 — валковая дробилка; 16 — вибрационные сита; 17 — дисковая дробилка; 18 — шнек; 19 — промывные колонны; 20 — бункер для промытого продукта; 21 — центрифуга

Свойства

Таблица 1 - Физико-химические свойства катионитов поликонденсационного типа

Показатели	Сильно-кислотные катиониты	Слабокислотные катиониты
Содержание влаги, %, не более	50	15
Размер гранул, мм	0,3–2,0	0,2–0,8
Насыпная плотность, кг/м ³ (г/см ³)	550–750 (0,55–0,75)	0,4–0,6
Удельный объем в набухшем состоянии, см ³ /г	3,0–7,0	3,0–5,0
Статическая обменная емкость, мг-экв/г безводного катионита:		
по 0,1 н. NaOH	3,0–5,0	6,0–7,0
по 0,1 н. CaCl ₂	1,6–2,5	0
Динамическая обменная емкость по 0,0035 н. CaCl ₂ при неполной регенерации, мг-экв/л безводного катионита	400–500	0
Полная динамическая емкость по 0,0035 н. CaCl ₂ при полной регенерации, мг-экв/г безводного катионита	2,3–2,6	0

Сильнокислотные катиониты полимеризационного типа

Катиониты этого типа получают как полимеризацией мономеров, содержащих кислотные группы, так и введением кислотных групп в макромолекулы сополимеров, полученных из мономеров, не содержащих ионогенных групп.

Сильнокислотные катиониты (сульфокатиониты) - сульфогруппы SO_3H и группы PO_3H_2 вводят в сополимер стирола с дивинилбензолом различными методами — серной кислотой или олеумом в присутствии каталитических количеств сульфата серебра (США) или хлористого алюминия (Россия).

Получение

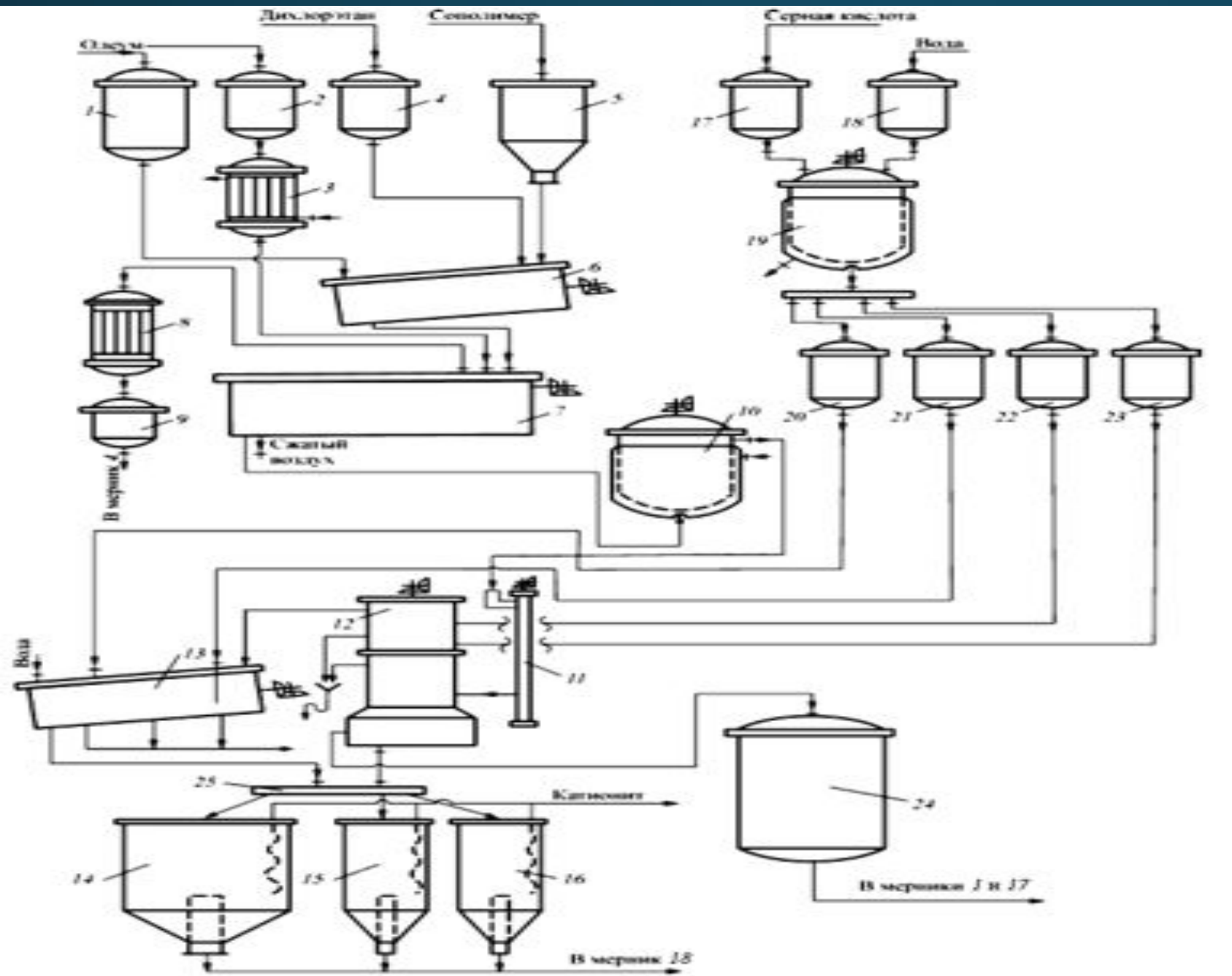


Рисунок - Схема непрерывного процесса производства сильнокислотного сульфокатионита полимеризационного типа:

1 — мерник маточника; 2 — мерник олеума; 3 — теплообменник; 4 — мерник дихлорэтана; 5 — мерник сополимера; 6 — набухатель; 7 — сульфуратор; 8 — холодильник; 9 — приемник отогнанного дихлорэтана; 10 — охладитель сульфомассы; 11 — загрузочная колонка; 12 — гидрататор первой ступени; 13 — гидрататор второй ступени; 14–16 — сборники катионита; 17 — мерник серной кислоты; 18 — мерник воды; 19 — смеситель; 20–23 — сборники серной кислоты различной концентрации; 24 — сборник отработанной 86% H₂SO₄(маточника); 25 — сито

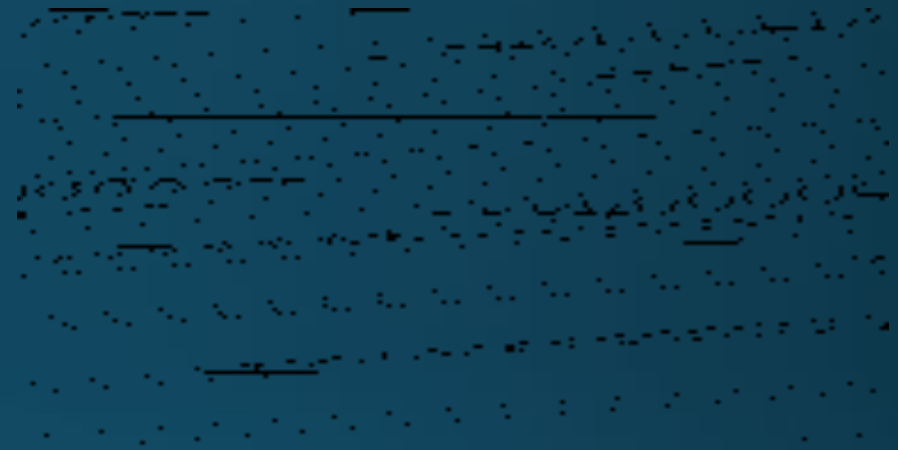
Фосфорнокислые катиониты



Фосфорнокислые катиониты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом получают обработкой сополимера треххлористым фосфором с последующим омылением групп PCl_2 в присутствии окислителей

Слабокислотные катиониты

Слабокислотные катиониты полимеризационного типа получают сополимеризацией исходных мономеров, содержащих в своих молекулах кислотные группы. Промышленное применение получил метод сополимеризации эфиров метакриловой кислоты (метилметакрилата) и дивинилбензола с последующим омылением сложноэфирных групп сополимера до карбоксильных, в результате чего получают компонент следующего строения:



При сополимеризации метилового эфира акриловой кислоты с дивинилбензолом эфирные звенья вступают в полимер в положение «голова к голове». После их омыления катионит имеет следующее строение:

Получение

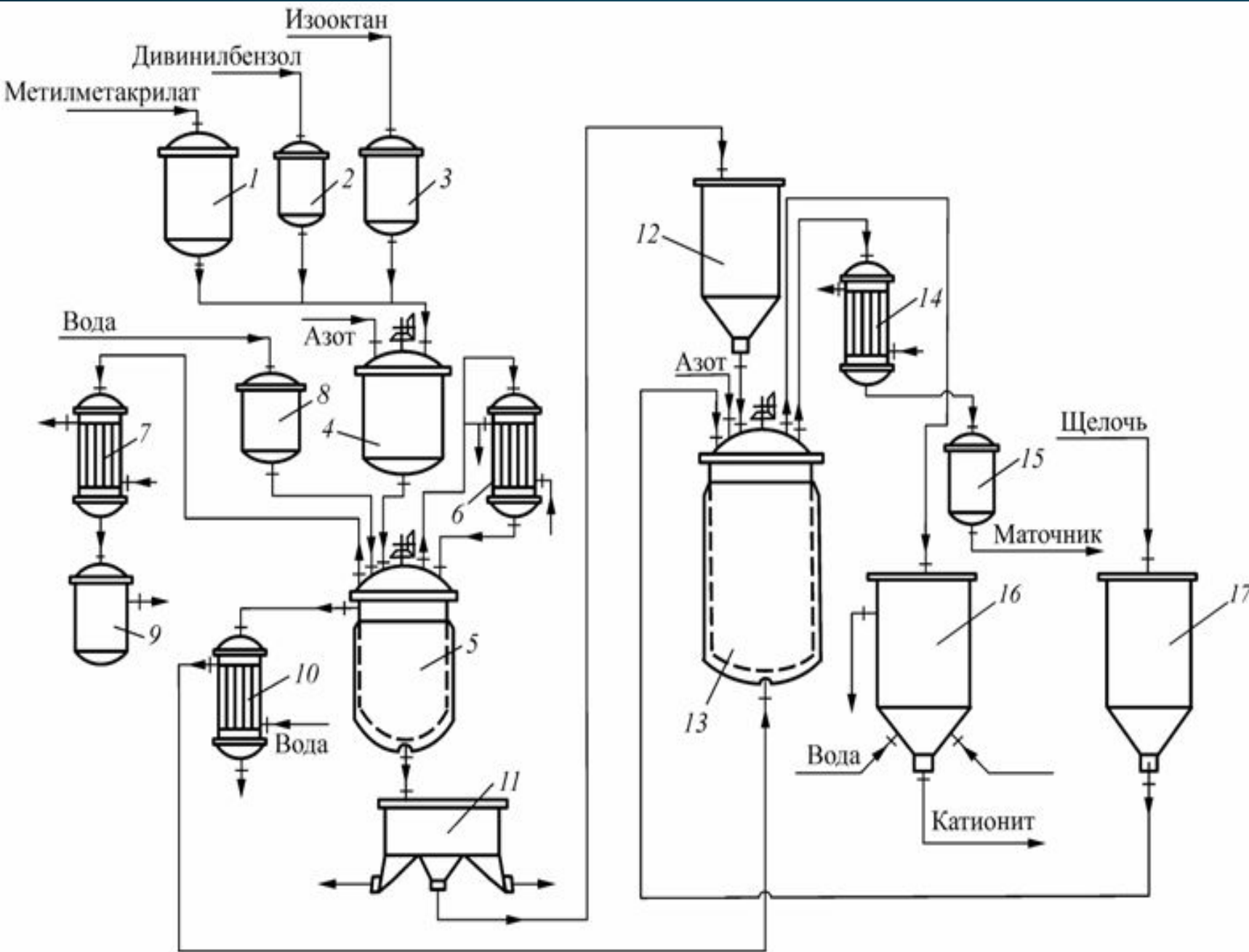


Рисунок - Схема процесса производства макропористого слабокислотного катионита полимеризационного типа:

1 — мерник метилметакрилата; 2 — мерник дивинилбензола; 3 — мерник изооктана;

4 — смеситель; 5 — полимеризатор; 6 — обратный холодильник;

7 — прямой холодильник; 8 — емкость для приготовления суспензионной среды;

9 — флорентийский сосуд; 10 — нагреватель воды; 11 — роторное сито;

12 — бункер; 13 — автоклав-омылитель; 14 — прямой холодильник;

15 — сборник маточника; 16 — сборник катионита (колонна); 17 — мерник щелочи

Свойства

Таблица 2 - Физико-химические свойства катионитов полимеризационного типа

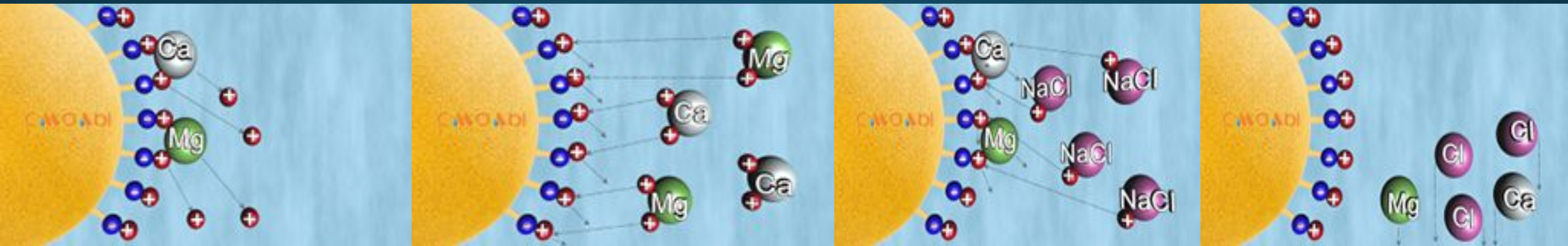
Показатели	Сильнокислотные катиониты			Слабокислотные катиониты
	сульфокатиониты, полученные полуобработкой сополимера		фосфорнокислые	
	серной кислотой	хлорсульфоновой кислотой		
Содержание влаги, %, не более	40–60	30–50	—	40–50
Размер гранул, мм	0,3–1,5	0,3–1,5	—	0,25–1,0
Насыпная плотность, 10 ³ кг/м ³	0,68–0,77	0,70–0,75	—	0,25–0,28
Удельный объем в набухшем состоянии в Н-форме, см ³ /г, не более	3,3	3,0	1,8	3,0
Статическая обменная емкость по 0,1 н. NaOH, мг-экв/г, не менее	4,6	4,6	4,8	9,5 (по 0,5 н. NaOH)
Статическая обменная емкость по 0,1 н. CaCl ₂ , мг-экв/г, не менее	4,4	4,5	0,6	0
Окисляемость фильтрата (химическая стойкость), мг O ₂ /г, не более	1,5	1,5	Не регламентируется	Не регламентируется

Свойства

Таблица 1 – Свойства волокнистого катионита

Функциональная группа	-COOH
Линейная плотность, текс	0,5 – 1,4
Относительная разрывная нагрузка элементарного волокна, мН/текс, не менее	50
Удлинение волокна при разрыве, отн % не менее	15
Полная статическая обменная емкость по 0,1N NaOH, ммоль/г	3,0 – 8,0
Набухание г H ₂ O/г волокна	0,8 – 2,0
Диаметр, мкм	30 – 50
Рабочий интервал, pH	5 – 12
Максимальная температура эксплуатации, °C	100

Принцип работы



- Принцип работы в фильтре основывается на ионном обмене. На поверхности катионита сосредоточены потенциал образующие ионы. Они имеют отрицательный заряд. Ионы диффузного слоя присутствуют рядом. Самые распространенные соли жесткости - это кальций и магний. Из водного раствора ионит на свою поверхность улавливают ионы солей, отдавая в воду натрий или водород. Каждая гранула ионита накапливает сторонние заряды до определенного предела (проскока). Теперь ионообменник нужно освободить от ненужных заряженных частиц. Пропускается раствор кислоты или поваренной соли, который снимает жесткие ионы с поверхности смолы и отправляет их в дренаж, свободное место занимает водород или натрий. Это называется регенерацией (восстановлением). Смола ионообменная вновь готова к работе.

Способность ионитов к ионному обмену объясняется их специфической структурой. Ионит состоит из твердой нерастворимой в воде молекулярной сетки, к отдельным местам которой на поверхности и внутри ее массы присоединены химически активные функциональные группы атомов ионита. С электрохимической точки зрения каждая молекула является своеобразным твердым электролитом. В результате электролитической диссоциации ионита вокруг нерастворимого в воде ядра образуется ионная атмосфера, представляющая собой ограниченное пространство вокруг молекулы ионита, в котором находятся подвижные и способные к обмену ионы. В случае если эти подвижные ионы имеют положительный заряд, ионит принято называть катионитом, если отрицательный - анионитом.

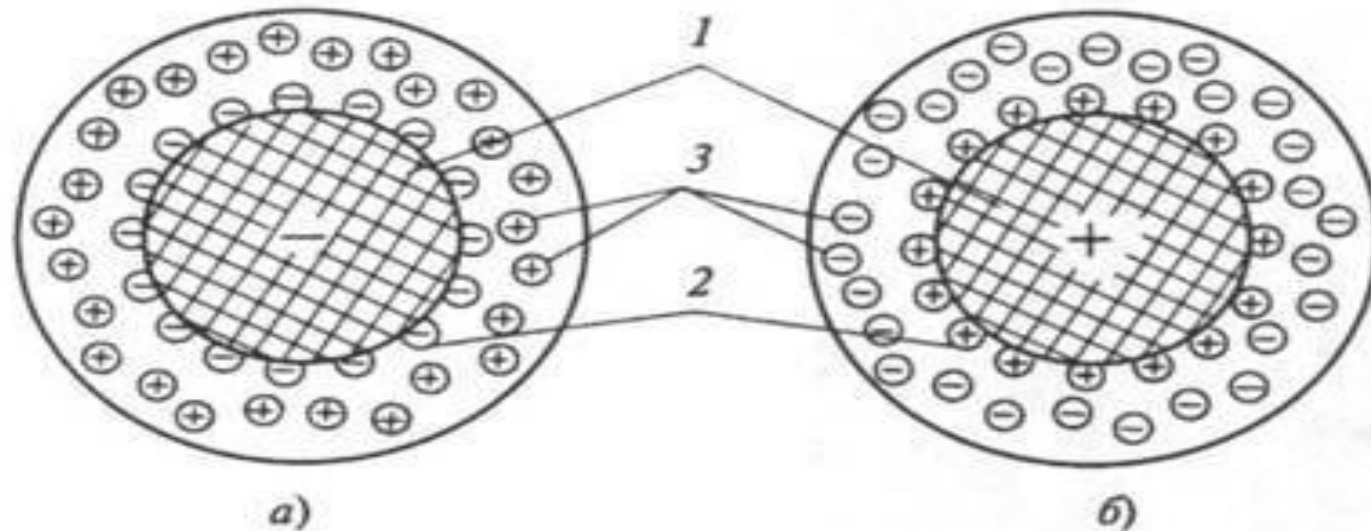
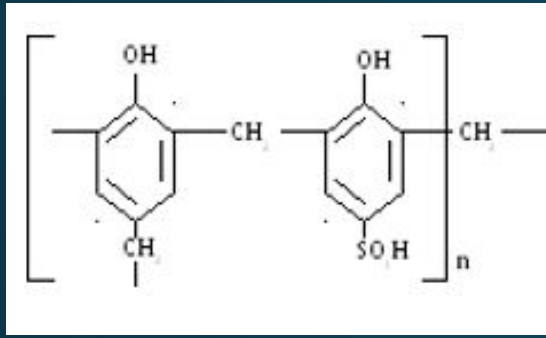


Рисунок – Структуры элементов объема ионитов: а – катионит; б – анионит; 1 – матрица; 2 – потенциалобразующие фиксированные ионы; 3 – ионы диффузного слоя

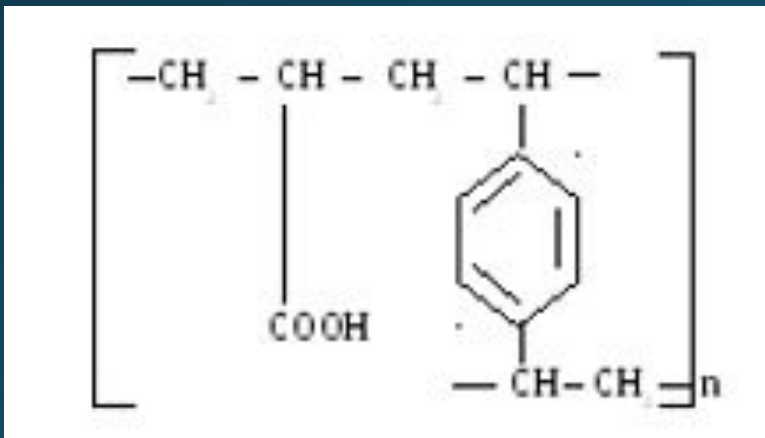
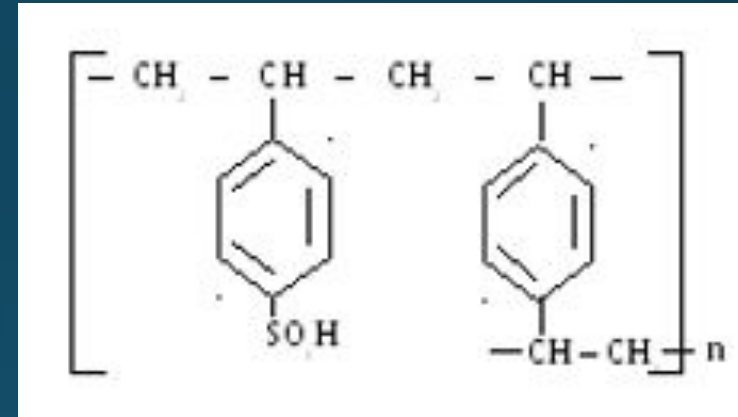
Примеры



КУ – 1 – катионит универсальный сильнокислотный
Получается поликонденсацией сульфированного фенола в кислой среде с формальдегидом. Бифункционален: содержит фенольные и сульфогруппы. Имеет гелевую структуру.

КУ – 2 – 8

Получается сульфированием сополимера стирола с 8% дивинилбензола. Имеет гелевую структуру, монофункционален. Катионит КУ-2-8 стоек к разбавленным кислотам и щелочам, обладает высокой механической прочностью, термостойкостью (до 120⁰С в Н-форме).



КБ – 2 катионит буферный слабокислотный

Получают сополимеризацией метакрилата (метилового эфира акриловой кислоты $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$) с 2% дивинилбензола. Структура – гелевая.

Монофункционален.

Существуют КБ-2-7П (7% ДВБ), КБ-2-10П (10% ДВБ).