

Б11Р9

Челябинский государственный технический университет

На правах рукописи

Большаков Александр Алексеевич

СОРБЦИЯ ГАЗОВ ИОНИТАМИ

Специальность 02.00.04-физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Челябинск-1993 г.

Челябинский государственный технический университет

На правах рукописи

Большаков Александр Алексеевич

СОРБЦИЯ ГАЗОВ ИОНИТАМИ

Специальность 02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедрах общей и специальной химии Тюменского инженерно-строительного института и металургии редких металлов Уральского политехнического института.

Научные руководители: доктор химических наук ,
профессор Пахолков В.С.;
доктор химических наук ,
академик АН РР Ганяев В.И.

Официальные оппоненты :

доктор химических наук, член корреспондент АН РР Сухарев Ю.И.;
кандидат химических наук, ст. научн. сотр. Рычков В.Н.

Ведущая организация – Институт металлургии и обогащения Академии наук Республики Казахстан

Защита диссертации состоится 17 марта 1993 г.
в 14 час. на заседании специализированного Совета Д 053.03
при Челябинском техническом университете по адресу :
454044, Челябинск , пр.Ленина , 76 в ауд. 244
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского
государственного технического университета .

Автореферат разослан 1 февраля 1993 г.

Ученый секретарь специализированного
Совета к.ф.-м.-н., доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Иониты широко применяются в различных отраслях промышленности для концентрирования очистки и разделения близких по свойствам ионов , очистки сточных вод и утилизации отходов , в качестве катализаторов в процессах гидролиза, конденсации , синтеза сложных эфиров и т.д. Перспективно применение ионитов в процессах извлечения , разделения и очистки газовых смесей при решении экологических проблем и получения высокочистого водорода , благородных газов .

Имеющиеся в литературе данные по сорбции газов ионитами получены для атмосферного и близких к нему давлений . Вместе с тем имеется ряд процессов, которые проводятся при высоких давлениях. К числу таких процессов относятся , например , разделение газовых смесей методом газовой хроматографии или с помощью полимерных мембран . Особенности и закономерности сорбции и диффузии газов ионитами при высоких давлениях исследованы недостаточно . Данные по термодинамике и кинетике практически отсутствуют . Исследование сорбции газов ионитами полезно не только для установления общих закономерностей в системе газ-ионит , но и для направленного изменения свойств ионообменных смол .

Цель работы.Получить экспериментальные данные по статике и кинетике сорбции газов ионитами при высоких давлениях.Установить влияние давления и температуры газа,влажности,исходной формы,степени сшивки и типа ионита на сорбцию газов.Разработать методику измерения тепловых эффектов сорбции газов при высоких давлениях.

Наметить основные пути использования полученных закономерностей для решения практических задач по очистке и разделению газовых смесей и модификации ионитов.

Научная новизна. Впервые исследована сорбция диоксида углерода, азота, аргона и воздушной смеси сополимерами стирола и дивинилбензола (ДВБ), сульфо-, фосфорно- и карбоксильными катионитами и сильноосновным анионитом АВ-17х8 в условиях высоких давлений. Показано влияние типа и характера ионогенных групп, степени сшивки, ионной формы катионита и анионита, влажности, температуры, давления и других факторов. Изучена статика, термодинамика и кинетика сорбции. Установлен механизм сорбции газов сополимерами ионитами. Даны сравнительная оценка сорбционных свойств сополимера, катионитов и анионита. Исследовано влияние газонасыщения при высоких давлениях на свойства ионообменных материалов.

Практическая значимость работы. Установленные закономерности использованы для разработки способов модификации и изменения свойств ионообменных материалов. Разработаны способы фиксации газа с использованием в качестве коллекторов ионитов. Разработаны способы очистки и разделения газовых смесей. Полученные в работе термодинамические константы и кинетические характеристики могут быть использованы в качестве справочного материала. Разработанные алгоритмы и программы расчетов на ЭВМ могут использоваться при обработке экспериментальных результатов сорбции газов.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом АН СССР "Хроматография", раздел "Иониты. Применение в технологии и аналитической химии" и комплексной программой МинВуза РСФСР "Человек и окружающая среда", раздел "Экологическая технология".

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на:

Научно-технической конференции по химии и химической технологии, Тюмень, 1985;

Конференции молодых ученых по проблемам химизации отраслей народного хозяйства , Тюмень 1986;

Конференции по проблемам химизации технологических процессов добычи нефти, Тюмень 1987;

Всесоюзной школе-семинаре " Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий , Воросибирск 1989;

Научно-технической конференции по химическим проблемам отраслей народного хозяйства, Тюмень 1989.

Публикации . По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей и тезисы 9 докладов .

Объем работы . Диссертационная работа состоит из введения , шести глав , выводов , списка использованных источников (68 наименований) , 6 приложений . Материал изложен на 189 машинописных листах , содержит 54 рисунка и 29 таблиц .

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе описаны применяемые материалы (иониты), газы , методы их обработки и подготовки к исследованию , экспериментальные установки , содержатся сведения о метрологическом обеспечении эксперимента , математической обработке результатов опытов .

Во второй , третьей и четвертой главах приведены экспериментальные и расчетные данные по статике , кинетике и термодинамике сорбции диоксида углерода сopolимером и катионитами КУ-2 , КРФ и КБ 4Дж2 соответственно . В пятой главе представлены результаты по сорбции диоксида углерода алюнитом АВ-17х8 . В шестой главе рассмотрено изменение свойств ионитов в процессах газонасыщения и описаны технологические рекомендации по решению ряда практических задач на основе полученных закономерностей . В приложения

вынесены алгоритмы и тексты разработанных программ, в том числе пакет программ для статистической обработки результатов эксперимента (STAT , PLAN , BRAND , GEOMO), программы для интерпретации термограмм (TIAN и KALVE), программы для проверки модели кинетики и динамики сорбции (SORB и DTNAM) .

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ , ГАЗЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследована сорбция диоксида углерода , азота , аргона и воздуховой смеси сополимером стирола с дивинилбензолом , сульфокатионитом Ю-2 , фосфорно-кислым КРФ и карбоксильным КБ 40х2 катионитами и высокососновным анионитом АВ-17х8 в различных ионных формах . Все иониты перед использованием подвергались соответствующей очистке , сушке , увлажнению до точно определенного содержания воды (влажности) в специальной камере установки для исследования сорбции газов . Использованы установки для исследования статики , кинетики , динамики сорбции газов , а также определения тепловых эффектов процессов сорбции газов при высоких давлениях . Статика и кинетика сорбции газов исследовалась при помощи весового способа , весы помещались в герметичную емкость с окном , через которое проводились наблюдения за изменением указателя весов . В динамических исследованиях использовалась колонка с ионитом , через которую пропускались газовые смеси . Тепловые эффекты процессов сорбции газа получены при помощи микрокалориметра Мид 200 .

СТАТИКА СОРБЦИИ

Для всех ионитов в различных условиях сняты изотермы сорбции диоксида углерода . Азот , аргон и кислород ионитами практически не сорбируются (сорбция в пределах ошибки опыта) . Изотермы сорбции хорошо описываются уравнением

$$a = b_{(p,t)} \cdot p \quad (1)$$

где $\sigma_{(p,T)}$ - коэффициент растворимости, $\text{см}^3/\text{см}^3\text{ат}$;

p - давление, ат; T - температура, К.

Коэффициент растворимости в рассматриваемом интервале давлений изменяется незначительно, изотермы сорбции удовлетворительно описываются прямой линией. Значения коэффициентов растворимости для ионитов колеблются в широких пределах, некоторые из них даны в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Коэффициент растворимости CO_2 в сополимере
стирола с ДВБ

| Temperatura, | Значения σ , $\text{см}^3/(\text{см}^3 \text{ат})$ при содержании ДВБ, % | |
|--------------|---|------|
| | 2 | 22 |
| 293 | 2.70 | 3.04 |
| 323 | 1.49 | 1.52 |

Таблица 2.

Коэффициенты растворимости диоксида углерода
в катионите КУ-2х8

| Ионная форма | Temperatura, K | Значения σ , $\text{см}^3/(\text{см}^3 \text{ат})$ при влажности катионита, % | | | | |
|--------------------|-------------------|---|------|------|------|------|
| | | 5 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| H^+ - | 293 | 2.03 | 1.71 | 0.95 | 0.70 | 0.61 |
| | 323 | 0.94 | 0.75 | 0.39 | 0.31 | 0.29 |
| Ca^{2+} - | 293 | 1.75 | 1.31 | 0.33 | 0.23 | 0.19 |
| | 323 | 0.74 | 0.54 | 0.14 | 0.09 | 0.10 |

Изменение коэффициента растворимости от температуры и влажности ионита показано на рис. 1 и 2.

Суммарное влияние факторов на коэффициент растворимости CO_2 в ка-

тионите КУ-2 отражено в следующем уравнении

$$\phi = 17.89/w^{0.87} \exp(0.0293T + 3.133/Cs) \quad (2)$$

где w - влажность ионита, %; Cs - количество ДВБ, %.

Изменение коэффициента растворимости CO_2
в сополимере стирола с ДВБ

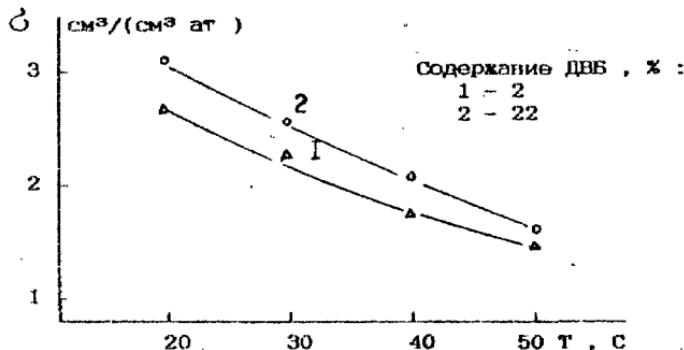


Рис. 1.

Изменение коэффициента растворимости CO_2
в катионите КУ-2*8 для различных ионных форм

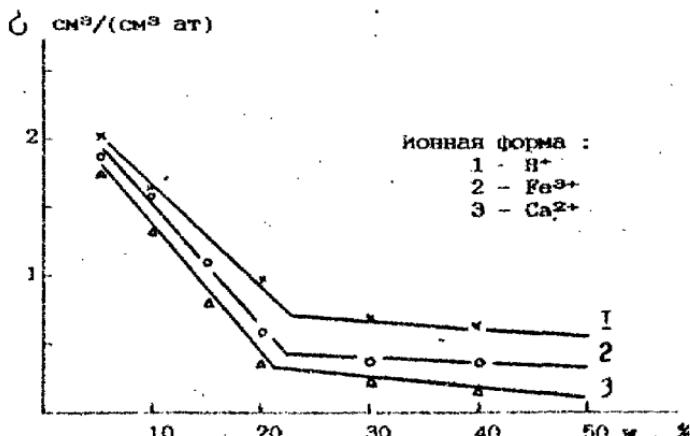


Рис. 2.

Уравнение (1) получено при обработке экспериментальных данных методом Брандса по программе "Brand".

Изменение коэффициента растворимости от температуры хорошо описывается уравнением Аррениуса

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta H/RT) \quad (3)$$

где ΔH – кажущаяся теплота сорбции, кДж/моль.

Величины ΔH , полученные из уравнения 2, приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Значения общего тепловыделения
для сорбции диоксида углерода катионитом КУ-2

| Ионная форма | Влажность, % | Содержание ДВБ, % | ΔH , кДж/моль |
|--------------------------------|--------------|-------------------|-----------------------|
| H ⁺ – | 5 | 8 | 21.0 |
| H ⁺ – | 25 | 8 | 23.9 |
| H ⁺ – | 40 | 8 | 17.4 |
| H ⁺ – | 15 | 4 | 20.3 |
| H ⁺ – | 15 | 12 | 23.4 |
| Na ⁺ – | 42 | 8 | 21.7 |
| Ca ²⁺ – | 36 | 8 | 19.6 |
| Fe ³⁺ – | 37 | 8 | 19.4 |
| NH ₄ ⁺ – | 41 | 8 | 20.8 |

Тепловые процессы сорбции диоксида углерода ионитами изучались с использованием микрокалориметра Мид-200. Сконструировали и изготовили ячейки, позволяющие поддерживать давление до 50 ат. и инициализировать процесс. При различных условиях получены термограммы сорбции, которые удовлетворительно аппроксимируются уравнением

$$J = a (\exp(-K_1 t) - \exp(-K_2 t)) \quad (4)$$

где J – интенсивность тепловыделения, мВ; K₁, K₂ и a – коэффициенты.

Коэффициенты a и K_1 получаются при обработке исходяющей ветви термограммы по методу наименьших квадратов, а K_2 с использованием методов оптимизации . На рис. 3 показаны калориметрические кривые для некоторых процессов .

Термограммы сорбции CO_2 катионитом КУ-2х8

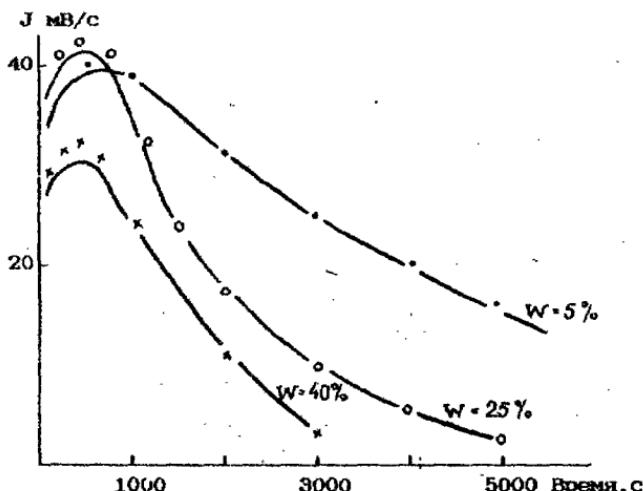


Рис. 3

При обработке экспериментальных результатов по программе "Plan" получено уравнение, адекватно описывающее изменение коэффициента растворимости газа в катионите КРФ , которое для ионита в H^+ - форме выглядит следующим образом

$$\sigma = 1.73 - 0.09X_1 - 0.05X_2 + 0.37X_3 + 0.002X_1 \quad (5)$$

где X_1 – влажность; X_2 – температура ; X_3 – степень сшивки. Каждующаяся теплота сорбции меняется от 15.3 кДж/моль при влажности $w=10\%$ до 1.8 при $w=20\%$, а затем при повышении влажности снова

уменьшается . Отмечается удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментальных значений ΔH .

Для катионита КБ-4Пх2 получены уравнения , описывающие изменение коэффициента растворимости от влажности и температуры.

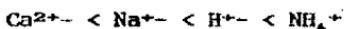
Для катионита в H^+ -форме уравнение имеет вид

$$\delta = 2.26 - 0.09w - 0.03T + 0.012w^2 + 5.7 \cdot 10^{-4}wT \quad (6)$$

Изменение кажущейся теплоты сорбции описывается уравнением

$$\Delta H = \exp(-2.42 + 1.8/w) \quad (7)$$

Величина ΔH изменяется с увеличением влажности. Коэффициент растворимости растет в ряду



Коэффициент растворимости в анионите АВ-17х8 в хлор форме при увеличении влажности анионита от 5 до 40 % изменяется от 1.7 до 0.3 $cm^3/(cm^3 \text{ ат})$. Причем при влажности от 20 до 40 % коэффициент растворимости изменяется незначительно. В таблице 4 приведены величины теплот растворения CO_2 в анионите, полученные из изотерм сорбции и калориметрических данных .

Таблица 4

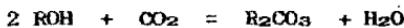
Влияние влажности анионита АВ-17х8 в хлор-форме на теплоту растворения CO_2

| Влажность ионита, % | 10 | 25 | 40 |
|---|------|------|------|
| ΔH , кДж/моль(расчетная) | 17.6 | 15.5 | 14.2 |
| ΔH , кДж/моль(прямое измерение) | 18.3 | 16.6 | 14.1 |

Для анионита в ОН-форме изотерма сорбции описывается уравнением

$$a = a_0 + \delta \cdot p \quad (8)$$

где a_0 -величина сорбции CO_2 за счет химического взаимодействия по реакциям



В уравнении (8) коэффициент при давлении обозначена как коэффициент растворимости. Основанием для этого является прямолинейный характер зависимости $a=f(p)$. Величина a_0 за 1 г сухого вещества ионита остается практически неизменной при влажности $< 20\%$. Дальнейшее уменьшение влажности приводит к уменьшению величины a_0 из-за недоступности ионогенных групп. Рассчитанные из изотерм сорбции значения a_0 и δ приведены в таблице 5.

Таблица 5

Коэффициенты уравнения (8)

| Характеристики | Темпера- тура | Влажность, % | | | | |
|---|------------------|--------------|-------|------|------|------|
| | | 42 | 24 | 18 | 12 | 5 |
| $a_0, \text{ см}^3 / \text{см}^3$ | 293 | 7.05 | 9.20 | 8.40 | 4.10 | - |
| | 323 | 8.98 | 9.40 | 8.10 | 4.21 | - |
| $a_0, \text{ см}^3 / \text{г}$ | 293 | 10.2 | 9.94 | 8.20 | 3.81 | - |
| | 323 | 10.11 | 10.01 | 8.00 | 3.51 | - |
| $\delta, \text{ см}^3 / (\text{см}^3 \text{ ат})$ | 293 | 0.77 | 0.89 | 0.95 | 1.25 | 1.38 |
| | 323 | 0.50 | 0.58 | 0.59 | 0.66 | 0.72 |

Проведение прямых измерений при разных давлениях позволили сделать вывод о постоянстве величин ΔH . Для отделения эффекта растворения от химического взаимодействия прямые измерения на микрокалориметре проводились для ионита, предварительно насыщенного CO_2 при давлении $P=1 \text{ атм}$.

Для ионита влажностью $w=24\%$ $\Delta H=13.6$, а при влажности $w=42\%$ $\Delta H=10.2 \text{ кДж/моль}$.

В сополимере стирола с ДВБ растворяются в той или иной степени все исследованные газы (азот, кислород и аргон).

Растворимость диоксида углерода в сополимере значительно выше растворимостей других газов. Функция логарифма коэффициента растворимости газов от потенциала Леннарда-Джонса линейна, что характерно для жидкостей и полимеров.

Для всех исследованных катионитов и сополимера стирола с ДВБ изотермы удовлетворительно линейны. Коэффициент растворимости мало изменяется от давления в рассматриваемом интервале давлений. Его можно считать постоянным. Коэффициент растворимости растет при уменьшении влажности ионита, причем при влажности $w = 20\%$ отмечается излом в зависимости $\delta = f(w)$, что можно объяснить изменением свойства сорбированной ионитом воды. Установлено, что первые порции сорбированной ионитом воды уменьшают свою плотность за счет поляризующего действия протиоионов и фиксированных ионов. На кривой изменения истинного объема ионита от влажности имеется так же излом, который характеризует переход от гидратной воды к свободной. Таким образом изучение сорбции газов ионитами может использоваться как метод исследования ионитов. За счет разной степени гидратации противоионов сорбция газов для различных ионных форм отличается. Газы в полимерах могут образовывать твердые растворы, растворяться в системе гибких полимерных цепей или удерживаться за счет активных центров. Кроме того, возможна сорбция на стенках пор. При сорбции CO_2 катионитами в той или иной мере участвуют все вышеперечисленные механизмы. В связи с отсутствием гистерезиса на изотермах сорбции десорбции можно утверждать о слабом влиянии сорбции газа в порах.

КИНЕТИКА СОРБЦИИ

Для описания кинетики использована диффузионная модель, основанная на решении уравнения Фика. Температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением Аррениуса. Для описания изменения коэффициента диффузии от давления p (концентрации) используют линейную или показательную зависимость. Для катионита КУ-2х8 получено уравнение

$$D = 5.63 \cdot 10^{-7} \cdot (1 + 7.6 \cdot 10^{-3} \cdot p) \quad (9)$$

Статистическая обработка результатов экспериментов по общепринятой методике позволяет сделать вывод о том, что различия в коэффициентах диффузии при разных давлениях незначимы и можно использовать среднее значение коэффициентов диффузии. Коэффициенты диффузии для катионита КУ-2х8 приведены в табл. 6.

Таблица 6.

Коэффициенты диффузии и энергия активации при сорбции CO_2 катионитом КУ-2х8

| Ионная форма | Влажность, % | $D \times 10^{-7}, \text{см}^2/\text{с}$ | $E_a, \text{кДж/моль}$ |
|----------------|--------------|--|------------------------|
| $\text{H}^+ -$ | 40 | 6.31 | 13.1 |
| | 20 | 0.80 | 25.0 |
| | 5 | 0.08 | 49.2 |

Для получения кинетических данных можно использовать результаты микрокалориметрических измерений. Мощность тепловыделения W для медленных процессов хорошо описывается уравнением Тиана, которое в данном случае выглядит следующим образом:

$$W = 4.75J + 6.32 \frac{dJ}{dt} \quad (10)$$

Обработка термограммы по уравнению (4) дает возможность получить мощность тепловыделения в каждый момент времени, а затем и кинетическую кривую. Для получения кинетических кривых быстрых

процессов использована графоаналитическая методика, описанная в основополагающей работе по микрокалориметрии Кальве. Методика требует значительных затрат времени и выполнения трудоемких построений. Для устранения этих недостатков разработана программа "Kalve", которая автоматизирует процесс построения кинетической кривой любой реакции.

При обработке кинетических кривых сорбции CO_2 катионитом КРФ установлено, что степень сшивки влияет на величину D очень незначительно. Изменение коэффициента диффузии от влажности и температуры хорошо описывается уравнением (H^+ -форма) :

$$D = 2.52 \times 10^{-16} \cdot w^{6.21} \cdot \exp(0.135 \cdot T) \quad (11)$$

Коэффициенты уравнения всех ионных форм имеют близкие значения, что указывает на слабое влияние ионной формы. Энергия активации увеличивается с уменьшением влажности, при влажности $w=20\%$ $E_a = 43 \text{ кДж/моль}$.

Коэффициент диффузии диоксида углерода в катионите КБ-40х2 при различных условий меняется от $D = 0.018 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ (H^+ -форма, $T = 293\text{K}$, $w = 5\%$) до $15.8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ (Ca^{2+} -форма, $T = 323 \text{ K}$, $w = 35\%$). Энергия активации для данного катионита увеличивается с уменьшением влажности и изменяется для Ca^{2+} -формы от 12.1 при $w = 35\%$ до 64 кДж/моль при $w = 5\%$. Для других ионных форм интервал изменения энергии активации меньше.

Коэффициенты диффузии для анионита АВ-17х8 в хлор-форме изменяются от 0.075×10^{-7} при $w=7\%$ до $36 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ при $w=36\%$. Изменение коэффициента от влажности описывается гиперболической зависимостью или, точнее, двумя отрезками прямой с изломом при $w=20\%$. Для интерпретации экспериментальных данных кинетики сорбции диоксида углерода анионитом АВ-17х8 в OH^+ -форме

использована модель диффузии и мгновенной химической реакции (проблема Стефана). Для указанной модели получено решение, на основании которого программой SORB строятся теоретические кинетические кривые. Теоретические кинетические кривые удовлетворительно совпадают с экспериментальными, на основании чего делается вывод о приемлемости принятой модели, рис.4.

Кинетические кривые сорбции диоксида углерода анионитом АВ-17х8

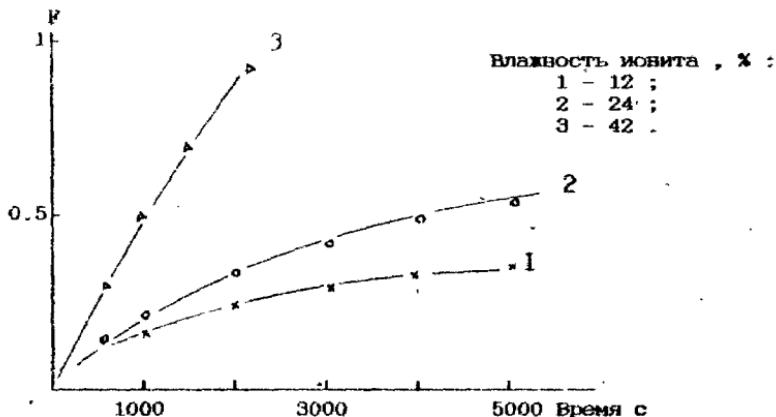


Рис. 4.

Коэффициенты диффузии несколько ниже для гидроксильной формы, чем для хлорной. Энергия активации увеличивается с уменьшением влажности от 10.3 до 45.4 кДж/моль. Кроме того, необходимо отметить, что как и катионитах на основании статистического анализа отвергается гипотеза о влиянии давления на коэффициент диффузии.

Получены коэффициенты диффузии газов в сополимере стирола с ДНБ. Зависимость $\ln(D) = f(d^2)$ прямолинейна, d -диаметр молекулы. Энергию активации связывают обычно с величиной энергии, необходимой

ной для осуществления перехода частицы из одного положения равновесия в другое . Энергия активации E_a и D_0 меняются в широких пределах ($D_0=10^{-2} \text{--} 10^2 \text{ см}^2/\text{с}$; $E_a=12 \text{--} 81 \text{ кДж/моль}$). Таким образом , на основании вышеприведенных данных можно утверждать о преобладании физической сорбции (процессов растворения) при взаимодействии CO_2 с катионитами. Катиониты можно отнести к гидрофильным полимерам, при высокой влажности проницаемость таких полимеров резко возрастает , по мнению некоторых авторов , за счет увеличения коэффициента растворимости . Коэффициент диффузии при этом уменьшается . В ионитах увеличение влажности уменьшает коэффициент растворимости и увеличивает коэффициент диффузии . В конечном итоге проницаемость возрастает . В данном случае увлажнение ионита производит к пластификации полимера , растормаживаются колебания молекулярных цепей и облегчается передвижение молекул сорбата .

МОДИФИКАЦИЯ ИОНИТОВ , ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Сравнение свойств ионитов до и после газонасыщения позволяет сделать вывод о том , что свойства ионитов практически не изменяются . При влажности ионита около 20 % и температуре десорбции $120 \text{--} 160^\circ\text{C}$ газ в ионите образует большое количество пор . Насыщенная плотность при этом уменьшается в $1.3 \text{--} 1.5$ раза . При замачивании таких ионитов образовавшиеся поры "заливаются" . За счет разрыва структуры ионита при этом увеличивается коэффициент диффузии при сорбции катионов . Так для Ca^{2+} коэффициент диффузии при сорбции исходным ионитом составляет 5.2×10^{-8} , а для модифицированного ионита $D=7.7 \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$.

Выходные кривые динамики сорбции ионов кальция из растворов

на модифицированном ионите на 5-10 % сдвинуты вправо , по сравнению с исходным ионитом . Эта закономерность подтверждается и для других элементов , смещение выходной кривой более значительно для крупных и трудносорбируемых элементов.

Пленка из стирола с ДВБ может применяться для разделения газов, селективность процесса можно существенно повысить сульфурируя поверхность мембраны или используя мембранные из ионитов. Азот, аргон и воздух ионитами практически не сорбируются . Используя мембрану из ионита при высоком коэффициенте разделения можно очистить газы. Экспериментально оценена проницаемость для мембраны МК 40 $P_{CO_2} = 1.2 \times 10^{-7}$; $P_{N_2} = 0.67 \times 10^{-8}$; $P_{Ar} = 1.6 \times 10^{-8}$ см² /(ат с).

В алюминиях CO₂ фиксируется достаточно прочно , алюминий можно использовать для связывания радиоактивного углерода на АЭС . Проведено исследование динамики сорбции CO₂ из смеси с воздухом при различных концентрациях CO₂ в смеси , давлениях смеси и влажностях алюминия . Выходные кривые удовлетворительно описываются уравнением Шилова , лучший результат дает аппроксимация выходной кривой уравнением , предложенным Елькиным . Коэффициенты в этих уравнениях определены при использовании математического пакета "Эврика" . Установлено влияние давления газа , скорости движения смеси , влажности ионита и концентрации компонента на коэффициенты аппроксимирующих выходные кривые уравнений .

ВЫВОДЫ

1. С целью установления закономерностей взаимодействия газов с ионобменными материалами в условиях высоких давлений изучена сорбция диоксида углерода , азота , аргона и воздушных смесей сополимерами стирола с ДВБ, сульфо- , фосфорноисульфами и карбоксиль-

ными катионитами и сильноосновным анионитом АВ-17*8 . Показано влияние степени сшивки , типа и характера ионогенных групп , влажности , давления и температуры на сорбцию газов.

2. Разработана методика прямых измерений теплот сорбции . Какующиеся теплоты сорбции , полученные из температурной зависимости коэффициента растворимости и прямыми измерениями , удовлетворительно совпадают .

3. Для катионитов и анионита АВ-17x8 в хлор-форме характерно уменьшение коэффициента растворимости с увеличением влажности . При влажности $w=20\%$ наблюдается характерный излом на кривых $\delta=f(w)$, $\Delta H=f(w)$ и $\ln(D)=f(w)$, что свидетельствует об изменении механизма сорбции . Отличия в сорбции газа ионитами в разной ионной форме связаны с различной степенью гидратации ионогенных групп . Коэффициент растворимости уменьшается в ряду :



4. Изучена кинетика сорбции CO_2 катионитами и анионитами . Показано влияние на скорость сорбции давления , температуры , влажности , степени сшивки . Рассчитаны коэффициенты диффузии и энергии активации .

5. Исследована сорбция диоксида углерода анионитом АВ-17*8 . Механизм сорбции CO_2 анионитом в хлор-форме тот же , что и для катионитов . Экспериментальные результаты по сорбции CO_2 анионитом АВ-17*8 в ОН -форме удовлетворительно описываются моделью диффузии и мгновенной химической реакции .

6. Проведены исследования по сорбции CO_2 , Ar , N_2 и воздушной смеси сополимером стирола и ДВБ и ионитами . Даны рекомендации по модификации ионитов путем газонасыщения , по очистке газов от диоксида углерода с помощью ионитов , ионообменных мембран и

анионитов применительно к предподготовке газов при их разделении и сжижении , очистке газовых выбросов АЭС от ^{14}C и др .

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. А.А.Большаков, В.П.Ганяев, В.С.Пахолков Сорбция газов катионитом КУ-2*8 при высоких давлениях // Тез. докл. науч.-техн. конф. по химии и химической технологии, 31мая-1июня 1985 г. - Тюмень, 1985. -с.130.

2. А.А.Большаков, В.П.Ганяев, В.С.Пахолков Влияние степени сшивки и ионной формы катионита КУ-2 на сорбцию углекислого газа. // Тез. докл. науч.-техн. конф. по проблемам химизации отраслей народного хозяйства Тюменской области , 30-31 мая 1986 г.- Тюмень, 1986. -с.58.

3. А.А.Большаков, В.П.Ганяев, В.С.Пахолков Сорбция газов сополимерами стирола и дивинилбензола. // Там же . -с.59.

4. А.А.Большаков, В.П.Ганяев, В.С.Пахолков Определение термокинетических характеристик систем ионит-газ.//Тез. докл. науч.-техн. конф. Проблемы химизации технологических процессов добычи нефти, 23-24 ноября 1987 г.-Тюмень, 1987. -с.82.

5. А.А.Большаков, В.П.Ганяев, В.С.Пахолков Автоматизация расчета констант ионизации. // Там же . -с.83.

6. В.П.Ганяев, В.С.Пахолков, А.А.Большаков Изучение равновесия в системе ионит-газ // Тезисы докладов В Всесоюзной школы семинара "Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий", 30 января - 5 февраля 1989 г. Новосибирск, 1989 . -с.86-87.

7. А.А.Большаков, В.П.Ганяев, В.С.Пахолков Термодинамика сорбции диоксида углерода ионитами. // Тез. докл. науч.-техн. конф. Химические проблемы отраслей народного хозяйства Тюменского региона и

пути их решения ,12-13 мая 1989 г.-Тюмень, 1989.-с.69

8. А.А.Большаков,Б.П.Ганяев,В.С.Пахолков Изучение сорбции газов ионитами при высоких давлениях //Там же. -с.70

9. В.С.Пахолков,А.А.Большаков Сорбция диоксида углерода фосфорнокислым катионитом КРФ /Уральский политехнический институт.-Свердловск,1991. 17 с.ил.-Библиограф.: 2 назв.-Деп. во ВНИИТЭХИМе 10.06.91 N 324-хп91

10. В.С.Пахолков,А.А.Большаков Сорбция диоксида углерода сильвоосновным алюминитом АВ-17*8 / Уральский политехнический институт.-Свердловск,1891.20 с.ил.-Библиограф.. 4 назв.- Деп. во ВНИИТЭХИМе 10.06.91 N 325-хп91

11. А.А.Большаков,В.С.Пахолков Сорбция диоксида углерода,сополимером и сильнокислотным катионитом КУ-2*8/ Уральский политехнический институт.-Свердловск,1991. 20 с.ил.-Библиограф.: 6 назв.-Деп. во ВНИИТЭХИМе 10.06.91 N 321-хп91

12. В.С.Пахолков,А.А.Большаков Сорбция диоксида углерода карбоксильным катионитом КБ-40*2 / Уральский политехнический институт. Свердловск , 1991 . 14 с.ил. - Библиограф. : 4 назв,-Деп. во ВНИИТЭХИМе 10.06.91 N 323-хп91

13. В.С.Пахолков,А.А.Большаков Очистка воздуха и газов от диоксида углерода с помощью ионитов / Уральский политехнический институт. -Свердловск,1991.18 с.ил.-Библиограф.: 5 назв.-Деп. во ВНИИТЭХИМе 10.06.91 N 326-хп91

14. В.С.Пахолков,А.А.Большаков Кинетика сорбции диоксида углерода сополимером стирола и дивинилбензола и катионитом КУ-2. /Уральский политехнический институт.-Свердловск,1991. 11 с.ил.-Библиограф.: 2 назв.-Деп. во ВНИИТЭХИМе 10.06.91 N 322-хп91