

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОГО КАТИОНИТА

Б.М.Холбаев – профессор

Каршинского инженерно-экономического института

Б.М.Неъматов – студент 2-курса

Каршинского инженерно-экономического института

Аннотация: в статье отражены анализ и исследование функциональности синтезированного катионита и активности его ионогенных групп.

Ключевые слова: комплексообразующих металлов, фосфорнокислых катионитов, ионогенных групп ионогенных групп.

Катиониты с фосфорнокислыми группами обладают ионообменными свойствами, отличными от свойств катионитов с сульфо- и карбоксильными группами. В щелочных и слабокислых средах при отсутствии комплексообразующих металлов для этих катионитов характерна обычная диссоциация с обменом катионов.

Обменную емкость полученного катионита определяли по 0,1 н раствору едкого натра составила 6,5-7,0 мг-экв/г и 0,1 н раствору хлористого кальция. 2,2-2,6 мг-экв/г величина обменной емкости фосфорнокислых катионитов зависит от рН среды.

Наиболее полную качественную характеристику ионогенных групп, присутствующих в ионите дает метод потенциометрического титрования. Поэтому для установления функциональности полученного ионита, степени их диссоциации и расчета кажущихся констант диссоциации ионогенных групп были сняты кривые потенциометрического титрования полимера на основе ГС и фурфурола и ионита. Кривые титрования полимера на основе ГС и фурфурола и фосфорнокислого катионита представлены на рис 1.

Кривая полимера на основе ГС и фурфурола содержит СООН группы и характеризует его как типичный слабокислотный ионит диссоциирующий только в щелочной среде (рис. 8.1). Кривая потенциометрического титрования фосфорнокислого катионита имеет два перегиба, что свидетельствует о полифункциональности катионита, т.е. наряду с фосфорнокислыми группами содержит также карбоксильные группы.

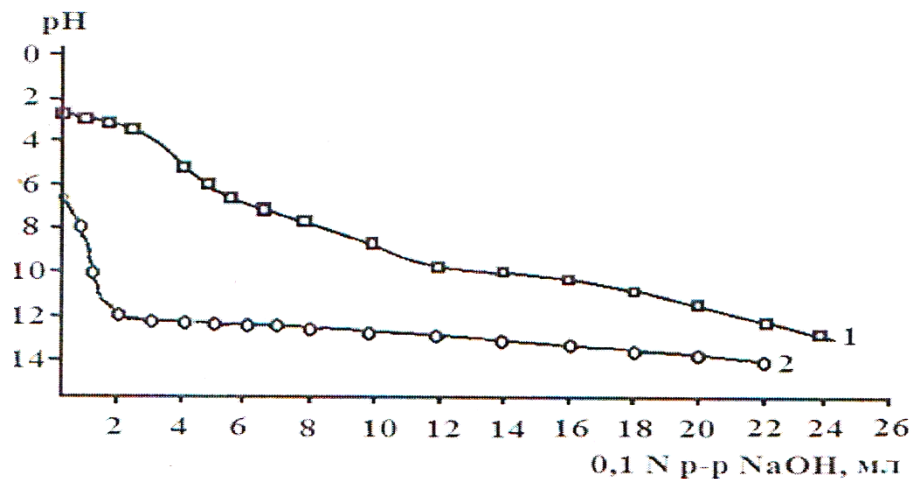


Рис. 1. Кривые потенциметрического титрования:
1-фосфоркислый катионит, 2- полимер.

При одновременном присутствии в ионите фосфорнокислых и карбоксильных групп диссоциация последних наблюдается лишь при $pH=3.0-3.5$, при которой фосфорнокислые группы уже прореагировали. Начиная с $pH=3,5$ диссоциируют $COOH$ -группы. Кажущееся значения pK активных групп катионита рассчитаны с применением уравнения Гендерсона-Гассельбаха: [1].

$$pH = pK - n \lg \frac{1 - a}{a}$$

где, pK – кажущаяся константа диссоциации активных групп; a – степень диссоциация активных групп; n – определяется как тангенс угла наклона прямой.

Данные потенциметрического исследования свидетельствуют, что в структуре полученного катионита присутствуют фосфорнокислые группы, которым соответствуют $pK_1= 3,2-3,8$ и карбоксильные группы, которым соответствуют $pK_2=8,7-9,2$.

Из табл. 1. видно, что величины обменной ёмкости рассчитанные из кривых титрования, а также рассчитанные по процентному содержанию фосфора практически мало отличаются от значений статической обменной ёмкости (СОЕ).

Наличие карбоксильной группы, очевидно, связано присутствием его в составе ГС .

Полученные результаты говорят о том, что испытуемый катионит способен обменивать ионы в слабокислой, нейтральной и щелочной средах. Наличие ионогенных групп в структуре полученного катионита также исследовали методом ИК-спектроскопии. Так в спектре фосфорнокислого катионита имеются полосы поглощения в области 750 см^{-1} соответствующие связи углерод-фосфор

(P-C), т.е. P(OH)₂ группе, полосы поглощения окисленного катионита в области 1300-1250 см⁻¹ соответствуют P=O связи. Полосы поглощения в области 2560 см⁻¹ соответствуют группе.

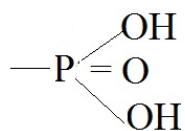


Таблица 1.
Свойства полученных ионообменных полимеров

Ионит	Функциональные группы	Обменная емкость, мг-экв/г.				Кажущиеся константы диссоциации		
		теоретическая		статическая		Расчет, % P	катионит	
		0,1 н раствору					pK ₁	pK ₂
		NaOH	NaCl	NaOH	NaCl			
полимер	COOH	3,26	-	3,5	-	-	8,2-9,0	
К-Ф*	PO(OH) ₂ , COOH	6,5	0,8	6,5-7,0	1,2-1,8	16	3,5-3,8 7,5-7,8	

К-Ф – полученный фосфорнокислый катионит

На основе полученных ПМР- спектров (рис.2) экспериментальных и теоретических исследований, можно предположить, что при фосфорилировании протекает сшивание высокомолекулярных цепей по группировкам -CH=CH- и образованием мобильных связей.

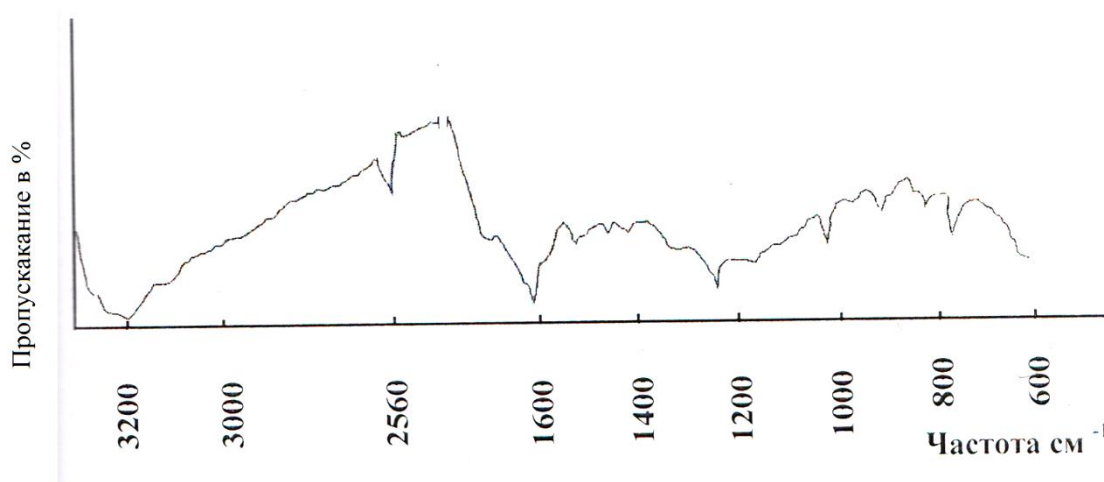


Рис. 2. ИК-спектр полученного фосфорнокислого катионита (H-форма)

Таким образом, исходя из результатов химического анализа с применением физико-химических методов анализа: потенциометрического титрования, ИК-, ПМР-спектроскопического анализа и УФ установлена предполагаемая структура полученного фосфорнокислого катионита.

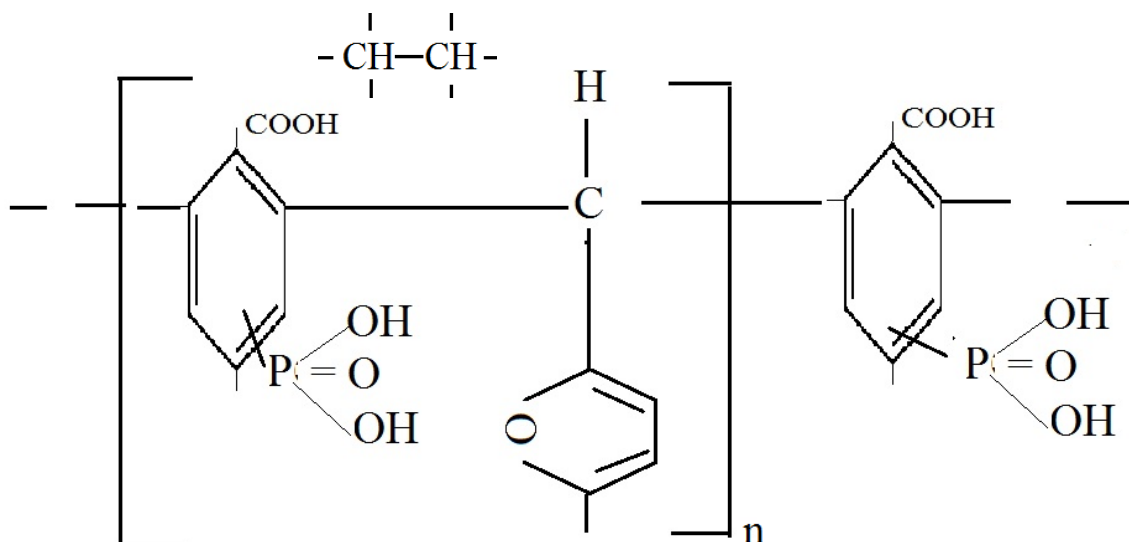


Рис. 3. Структура полученного фосфорнокислого катионита. Скорость установления ионообменного равновесия.

Исследование свойств различных ионитов показало, что скорость установления сорбционного равновесия в значительной степени определяется скоростью диффузии ионов вглубь зерна ионита.

Однако на скорость установления сорбционного равновесия оказывает влияние также и степень диссоциации кислотных групп ионитов. Фосфорнокислые иониты, по своим кинетическим свойствам уступают сульфокатионитам [1]. Скорость ионного обмена на полученном катионите определяли в статических условиях поглощением ионов магния из 0,1 н раствора хлористого магния в единицу времени. Для сравнения использовали литературные данные по установлению скорости равновесия на фосфорнокислых катионитах поликонденсационного типа РФ-1, на основе фенольно-формальдегидной смолы, а также фосфорнокислого катионит КФ-1 на основе фосфорилированного сополимера стирола и дивинилбензола. Результаты показали, что за 60 минут протекания процесса ионного обмена степень насыщения КФ-1 составляет 1, фосфорнокислого катионита на основе госсипольно-фурфурольной полимера – 0,85, катионита РФ – 0,63 (рис.3).

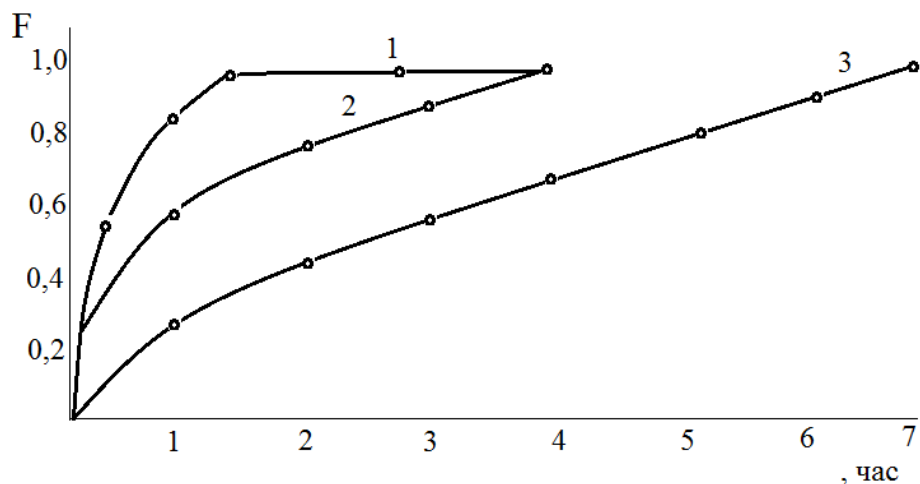


Рис. 3. Кинетика сорбции ионов Mg^{2+} из 0,1 н раствора $Mg(OH)_2$:

1 - фосфорнокислый катионит КФ-1;

2 - фосфорнокислый катионит на основе ГС и фурфурола;

3- фосфорнокислый катионит РФ-1. F – степень поглощения ионов Mg^{2+}

Полученные результаты свидетельствуют о том, что по кинетическим свойствам полученный фосфорнокислый катионит несколько превосходит фосфорнокислый катионит РФ-1, на основе фенольно-формальдегидной смолы и приближается к кинетическим свойствам полимеризационного катионита КФ-1 на основе стирола и ДВБ.

Литература:

1. Алексеев В.П. Литолого-фациальный анализ: учебно-методическое пособие к практическим занятиям и самостоятельной работе по дисциплине «Литология». – Екатеринбург: Изд-во УГГА, 2003. – 147 с.

2. Багринцева К.И. Карбонатные породы-коллекторы нефти и газа. – М.: Недра, 1977.

3. Ботвинкина Л.Н. Слоистость разных фациальных типов осадочных пород // Методы изучения осадочных пород. – М.: Госгеолтехиздат, 1957. – Т. 1. – С. 99–103, 107–109, 130–150.

4. Изучение пород, слагающих продуктивные комплексы юрского возраста Бухаро-Хивинского нефтегазоносного региона (по данным детального макроскопического описания керна скважин). Монография / Б.М. Холбаев и др., МГДПГ РУз., МВОНИ РУз., Каршинский инженерно-экономический институт. – Карши: издательства “Интеллект”, 2023. – 165 с.