

Lucjan PAWŁOWSKI

**Badania stopnia degradacji chemicznej i fizycznej  
jonitów przy zastosowaniu do ich regeneracji stężonych roztworów**

Исследование степени химической и физической деградации ионообменных смол, применяя при их регенерации концентрированные растворы

Investigations of the Degree of Chemical and Physical Degradation of Ion Exchange  
by Using Concentrated Solutions for Regeneration

WSTĘP

W r. 1977 podjęto badania nad zastosowaniem wymiany jonowej do odzyskiwania ze ścieków chemikaliów i wody wysokiej czystości. W zasadzie głębokie usunięcie jonów z dowolnych ścieków, które nie zawierają wielkocząsteczkowych związków organicznych, nie przedstawia większych trudności. Natomiast często pojawia się problem zagospodarowania roztworów poregeneracyjnych, będących koncentratami odzyskanych soli. Najczęściej trudności w bezpośrednim zawróceniu do produkcji odzyskanych koncentratów wynikają z niedostatecznego ich stężenia. Zateżnianie takich koncentratów przez odparowanie wydatnie komplikuje proces pod względem operacyjnym i technologicznym i właśnie tym trudnościom należy przypisać powolny rozwój wymiany jonowej do odzyskiwania chemikaliów ze ścieków. Zwiększenie stężenia roztworu poregeneracyjnego do granic eliminujących potrzebę ich dalszego zateżniania otwiera drogę ekonomicznie atrakcyjnym zastosowaniom wymiany jonowej.

Przed kilku laty podjęto badania nad zwiększeniem stężenia roztworów poregeneracyjnych. Celem ich było wyeliminowanie konieczności zateżniania tych roztworów na drodze wyparnej.

Wprowadzenie do regeneracji stężonych roztworów związane jest nieodzownie z wyraźnym zwiększeniem działania na regenerowane kationity

uderzeń stężeniowych. Skutkiem tego występują zwiększone ilości spękaných ziaren. W przypadku roztworów utleniających, takich jak  $\text{HNO}_3$ , pojawia się dodatkowo problem degradacji chemicznej. Rozpoznawanie zakresu i intensywności tych procesów ma zasadnicze znaczenie dla zastosowań praktycznych.

#### DEGRADACJA CHEMICZNA KATIONITÓW

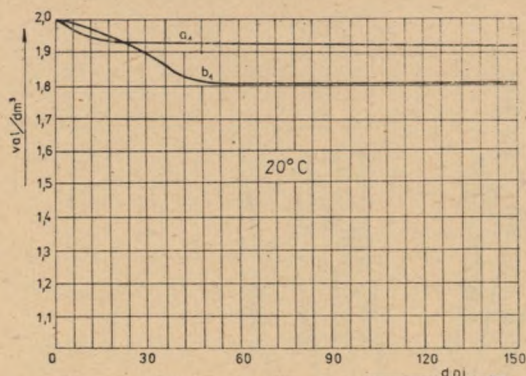
Najwcześniej rozpoczęte zostały badania nad wpływem kwasu azotowego na trwałość kationitów. Potrzeba takich badań wyplęnęła w związku z wprowadzeniem kwasu azotowego do regeneracji kationitów, zastosowanych do odzyskiwania amoniaku ze ścieków. Największe obawy budziła możliwość utleniania organicznej matrycy jonitów przez stężony kwas azotowy. Zjawisko to mogło wywierać dwojaki, negatywny wpływ — z jednej strony utlenianie kationitów prowadzić może do utraty przez nie wartości użytkowej, co wymagałoby częstej ich wymiany, a tym samym znacznie podrażało proces, zaś z drugiej strony związki organiczne, pochodzące z degradacji kationitów, zanieczyszczając roztwór poregeneracyjny, uniemożliwiałyby jego zagospodarowanie przez wprowadzenie do produkcji saletry amonowej. Obecność związków organicznych w saletrze amonowej jest niedopuszczalna z uwagi na możliwość zainicjowania eksplozji. Powyższe praktyczne względy wymagały zbadania jakościowego i ilościowego wpływu kwasu azotowego na trwałość kationitów.

Innym omawianym już zastosowaniem, w którym kationity pracują w środowisku utleniającym, jest odzyskiwanie związków  $\text{Cr}^{+6}$  ze ścieków galwanizerskich. Tutaj również rozpoznanie degradacji chemicznej ma duże znaczenie praktyczne.

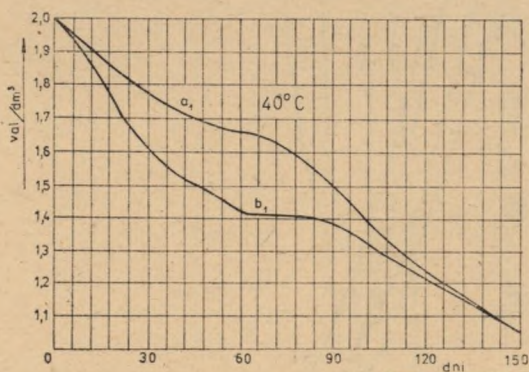
#### Działanie kwasu azotowego

Pierwsze fragmentaryczne badania nad wpływem działania kwasu azotowego na matrycę silnie kwaśnego kationitu sulfonowego przeprowadził Arion [1]. Uzyskane przez niego wyniki przedstawione zostały na ryc. 1 i 2. Wynika z nich, że zasadniczy wpływ na intensywność degradacji chemicznej kationitów wywiera temperatura.

Dalsze systematyczne badania, prowadzone w ośrodku lubelskim, zdążają do określenia wpływu stężenia kwasu azotowego i temperatury na intensywność degradacji chemicznej wybranych kationitów (Amberlite 200, Duolite C 26, Duolite C 265, Wofatit KPS i Wofatit KS-10), przeprowadził autor. Przyjęto, jako miarę chemicznej degradacji kationitów, względny przyrost wilgotności kationitu i względny spadek pojemności wymiennej kationitu spęczniałego.



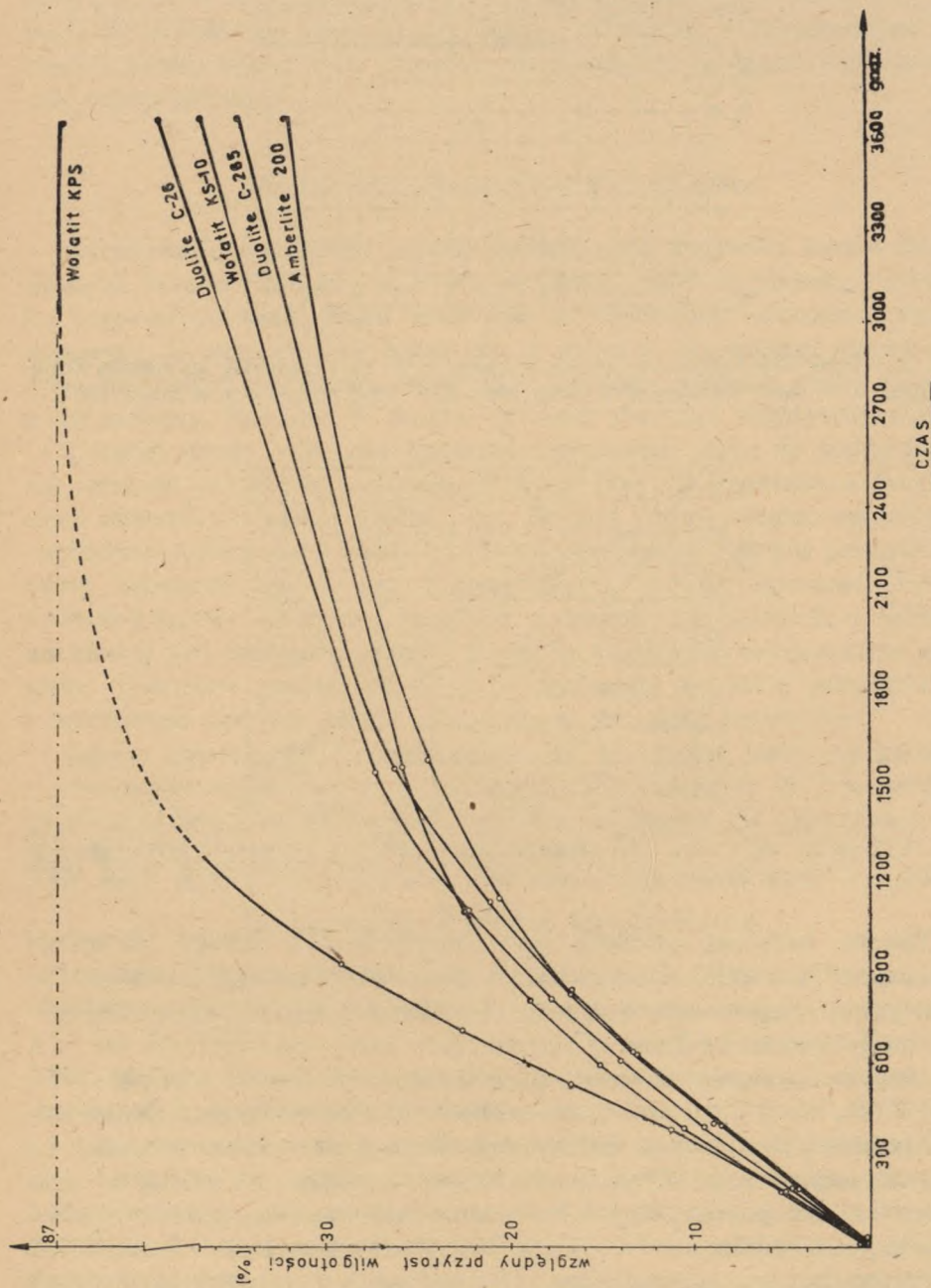
Ryc. 1. Wpływ 50% kwasu azotowego w temp. 20°C na pojemność wymienną kationitu; a — jonit sulfonowy w temp. 100°, b — jonit sulfonowy w temp. 130°



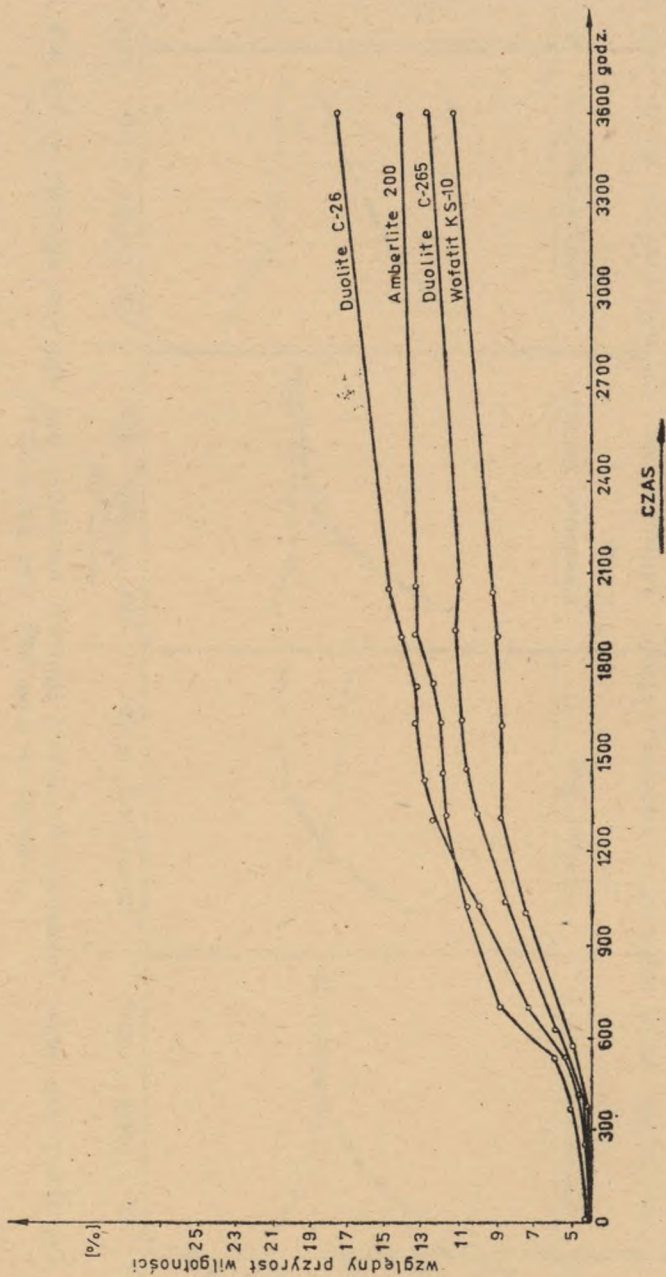
Ryc. 2. Wpływ 50% kwasu azotowego w temp. 40°C na pojemność wymienną kationitu; a — jonit sulfonowy w temp. 100°, b — jonit sulfonowy w temp. 130°

Badane kationity poddane były działaniu 56% kwasu azotowego w temp. 45°C i 25°C. Dane ilustrujące wzrost wilgotności ziaren kationitowych przedstawiono na ryc. 3 i 4, natomiast spadki pojemności wymiennej — na ryc. 5 i 6.

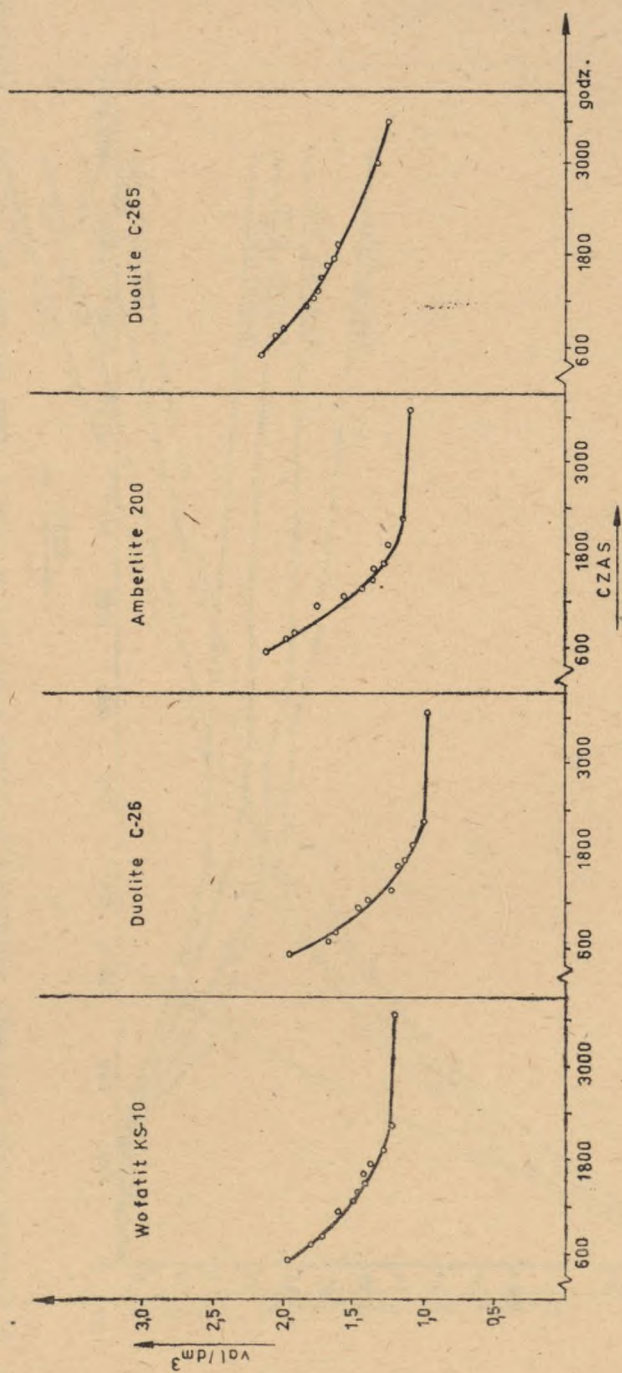
Badania wykazały całkowitą nieprzydatność kationitu żelowego (Wofatit KPS), który uległ praktycznie całkowitej depolimeryzacji. Natomiast, praktycznie rzecz biorąc, kationity makroporowate charakteryzują się zbliżoną odpornością. Wykazane w badaniach różnice we wzrostach wilgotności ziaren poszczególnych kationitów mieszczą się w granicach powtarzalności wyników dla różnych próbek tego samego jonitu. Serie badań, przeprowadzone w latach 1975—1979, wykazały, że różnice te wyraźnie się zacierają. W r. 1975 najbardziej stabilny był Amberlite 200. Pozostałe kationity, produkowane w następnych latach, wykazywały wzrastającą



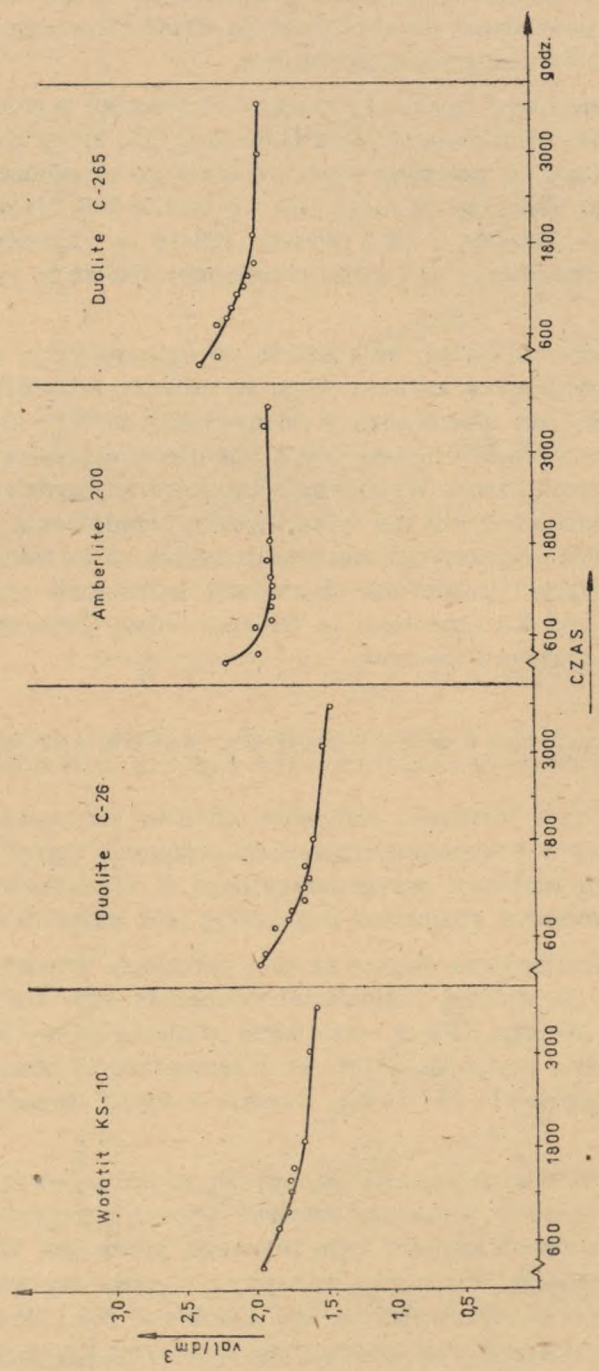
Ryc. 3. Charakterystyka przyrostu wilgotności matrycy badanych kationitów w funkcji czasu działania na nie kwasu azotowego o stężeniu 56% w temp. 45°C



Ryc. 4. Charakterystyka przyrostu wilgotności badanych kationitów w funkcji czasu działania na nie kwasu azotowego, o stężeniu 56% w temp. 25°C (bez jonów  $\text{Cu}^{++}$ )



Ryc. 5. Charakterystyka zmian pojemności wymiennej badanych kationitów pod wpływem działania na nie 56% kwasu azotowego w temp. 45°C (bez jonów  $\text{Cu}^{++}$ )



Ryc. 6. Charakterystyka zmian pojemności wymiennej kationitów pod wpływem działania na nie 56% kwasu azotowego w temp. 25°C (bez jonów Cu<sup>++</sup>)

odporność na depolimeryzację, zbliżając się do odporności Amberlite 200. Obecnie można powiedzieć, że odporność na depolimeryzację wszystkich badanych kationitów jest prawie jednakowa.

Różnią się one nieco dynamiką spadku pojemności wymiennej. Najwolniej pojemność wymienna spada u Duolite C 265, który został zsyntetyzowany specjalnie na potrzeby regenerowania go za pomocą stężonego kwasu azotowego. Zbliżony do niego jest Amberlite 200. Natomiast pozostałe kationity — Duolite C 26 i Wofatit KS-10 — charakteryzują się nieco większym spadkiem pojemności wymiennej. Nie są to jednakże różnice wazące.

Należy ponadto pamiętać, że roztwór poregeneracyjny, uzyskiwany z regeneracji wymiennika kationitowego w procesie odzyskiwania amoniaku ze ścieków, jest wprowadzany do produkcji saletry amonowej, w której zawartość substancji organicznych jest niedopuszczalna z uwagi na możliwość jej destabilizacji. Wybór więc kationitu najbardziej odpornego na degradację chemiczną jest nie tylko kwestią przedłużenia jego żywotności, lecz również konieczności zminimalizowania zawartości w roztworze poregeneracyjnym produktów degradacji (substancji organicznych). Dlatego też do odzysku amoniaku ze ścieków należy bezwzględnie używać kationitów makroporowatych.

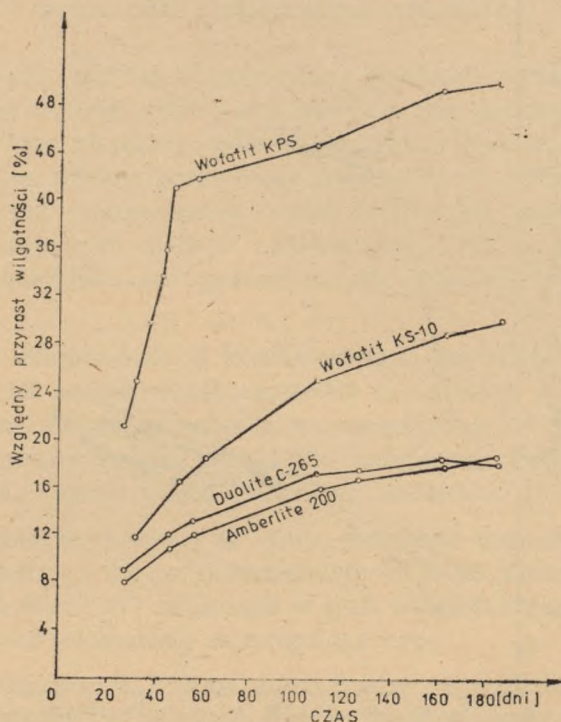
#### Działanie związków chromu sześciowartościowego

Silnie utleniające własności związków chromu sześciowartościowego budziły obawy, że w przypadku regeneracji stężonych kąpielii lub w czasie dekationizacji roztworu poregeneracyjnego (z wymiennika anionitowego) będą powodować chemiczną degradację złóż kationitowych.

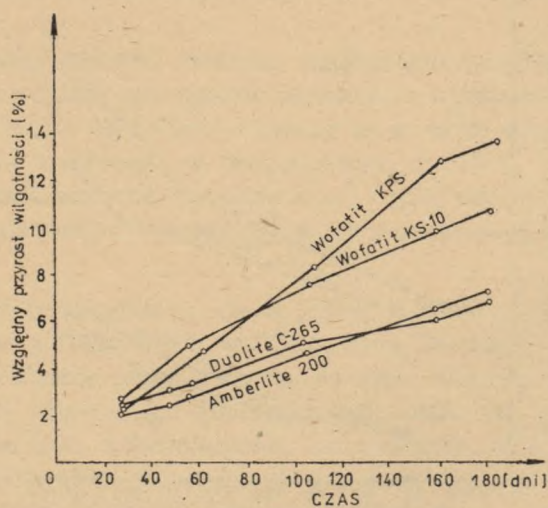
Dlatego podjęto badania mające na celu określenie intensywności procesu degradacji chemicznej kationitów: Amberlite 200, Duolite C 265, Wofatit KS-10 i Wofatit KPS w warunkach działania na nie kąpielii chromowych (o składzie podanym w tab. 1) w temperaturze otoczenia (zmieniającej się w przedziale 18—30°C). Uzyskane wyniki przedstawiono na ryc. 7—10.

Badane kąpiele charakteryzują się wyraźnym zróżnicowaniem składu. Silnie kwaśna kąpiel A wykazała znacznie wyższą agresywność (ryc. 7 i 9). W tych warunkach kationit typu żelowego, jakim jest Wofatit KPS, ulega silnej degradacji. W znacznie mniejszym stopniu degradacji ulegają kationity makroporowate: Amberlite 200, Duolite C 265 i Wofatit KS-10, które mogą być stosowane do operacji ze stężonymi kąpieliami chromowymi, zarówno typu A, jak i B.

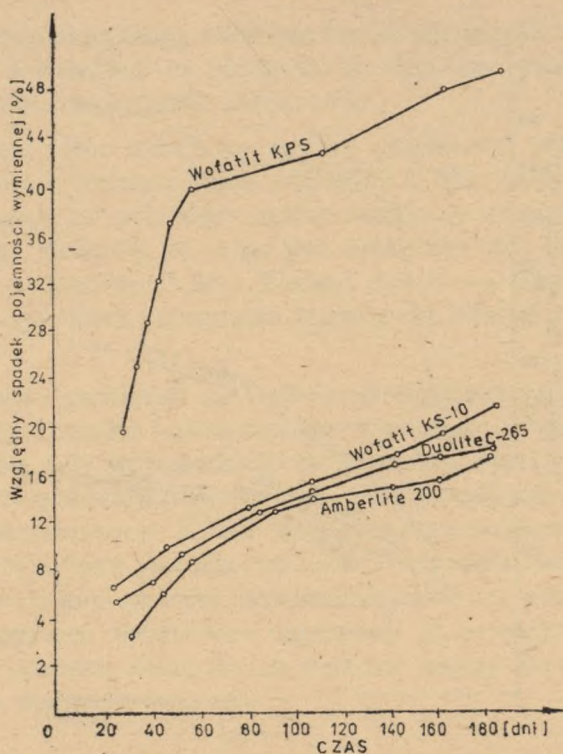




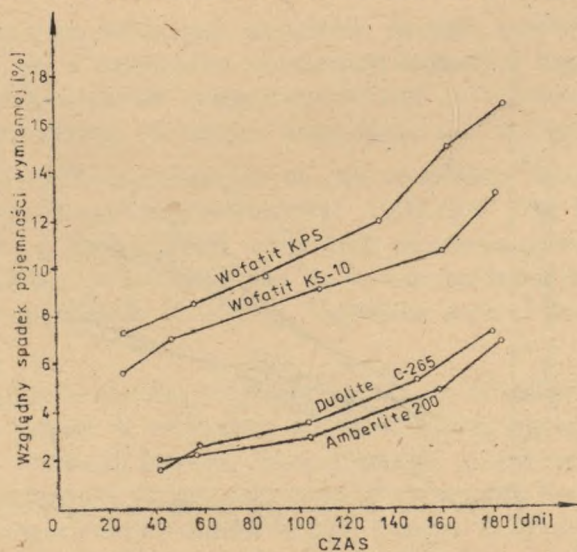
Ryc. 7. Względny przyrost wilgotności kationitów: Amberlite 200, Wofatit KS-10, Wofatit KPS, wywołany działaniem kąpeli chromowych typu A



Ryc. 8. Względny przyrost wilgotności kationitów: Amberlite 200, Wofatit KS-10, Wofatit KPS, wywołany działaniem kąpeli chromowych typu B



Ryc. 9. Względny spadek pojemności wymiennej kationitów: Amberlite 200, Wofatit KS-10 i Wofatit KPS, powodowany przez działanie kąpeli chromowej typu A



Ryc. 10. Względny spadek pojemności wymiennej kationitów: Amberlite 200, Wofatit KS-10 i Wofatit KPS, powodowany przez działanie kąpeli chromowej typu B

## DEGRADACJA CHEMICZNA ANIONITÓW

W zasadzie anionity nie są poddawane działaniu stężonych, zakwaszonych roztworów utleniających i w związku z tym potencjalne zagrożenie jest mniejsze. Tym niemniej praca anionitów w kontakcie z chemikaliami o charakterze utleniającym może prowadzić do przyspieszonego ich zużycia. Ponieważ o powodzeniu każdej technologii w ostatecznym rozrachunku decydują niezawodność i ekonomika, przeto poznanie intensywności zużycia anionitów oraz potencjalnych zagrożeń jest w pełni uzasadnione.

W procesie demineralizacji kondensatów z produkcji saletry amonowej możliwe jest odzyskiwanie azotanów ze ścieków. Kondensaty takie w wyniku dekarbonizacji przechodzą w rozcieńczony kwas azotowy, który następnie kierowany jest na złożo słabo zasadowego anionitu, gdzie sorbuje się. Anionit regeneruje się roztworem amoniaku.

Realne zagrożenie istnieje w czasie kontaktu rozcieńczonego kwasu azotowego (o stężeniu nie przekraczającym 0,1N) ze złożem anionitowym. Należy bowiem pamiętać, że anionit w tych warunkach można uważać za reduktor. Ponadto kondensaty są z reguły gorące.

Realnym zagrożeniem w warunkach dobrze prowadzonego procesu odzyskiwania azotanów ze ścieków jest degradacja chemiczna pod wpływem rozcieńczonego kwasu azotowego. Dlatego też przez okres 5 miesięcy badano działanie 0,1N  $\text{HNO}_3$  w temp.  $60^\circ\text{C}$  na następujące słabo zasadowe anionity: Amberlite IRA-94S, Duolite A 366, Duolite A 368 PR i Wofatit AD-41.

Zaobserwowane zmiany, zarówno względnego przyrostu wilgotności anionitów, jak i względnego spadku pojemności wymiennej, nie przekroczyły 3%. Oznacza to, że badane anionity są w pełni odporne na działanie 0,1 N kwasu azotowego w temperaturze do  $60^\circ\text{C}$ . Można by więc powiedzieć, że zastosowanie wymienionych wyżej anionitów do odzysku azotanów z kondensatów z produkcji saletry amonowej nie stwarza zagrożenia.

Roland [2] poinformował, że w jednej z instalacji przemysłowych, zbudowanej przez CHEM-SEPS w USA, nastąpiła eksplozja, spowodowana przez wprowadzenie przez pomyłkę na złożo anionitowe (Duolite ES-340) 22%  $\text{HNO}_3$ , używanego do regeneracji kationitu. Dlatego też konieczne jest staranne zabezpieczenie wymiennika anionitowego przed wprowadzeniem na złożo stężonego kwasu azotowego, a także zbudowanie na nim przeciwybuchowych klap bezpieczeństwa.

## DEGRADACJA FIZYCZNA JONITÓW

Zasadniczym czynnikiem, powodującym degradację fizyczną jonitów (rozpękiwanie ziaren), jest gwałtowne pęcznienie i kruszenie się ich ziaren, spowodowane przez zmiany ciśnienia osmotycznego, wywołanego przez zmiany stężenia kontaktującego się z jonitem roztworu. W przypadku zastosowania do ich regeneracji stężonych roztworów zmiany ciśnienia osmotycznego są proporcjonalnie większe i w związku z tym oczekiwać należy, że stopień spękania ziaren jonitowych w warunkach zastosowania do regeneracji stężonych roztworów będzie szczególnie duży.

## Odporność kationitów

W celu poznania odporności wybranych kationitów (Amberlite 200, Duolite C 26, Duolite C 265, Wofatit KS-10 i Wofatit KPS) na uderzenia stężeniowe, poddano je na przemian działaniu 67% roztworu kwasu azotowego i roztworu ścieków. Po 10, 30, 50 i 70 cyklach pobrano próbki i określono masę ziaren spękanych poprzez toczenie próbek na pochyłej płycie tekstolitowej. Stopień spękania określono z zależności:

$$v\% = \frac{m_s}{m_0} \cdot 100\%$$

w której:  $m_s$  — masa ziaren spękanych (zostawały na płycie),  $m_0$  — masa całej próbki. Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Wpływ uderzeń stężeniowych na ilość uszkodzonych ziaren badanych kationitów pod wpływem działania na przemian 67% roztworu kwasu azotowego i roztworu ścieków (kondensatów z produkcji saletry amonowej)

Liczba uderzeń stężeniowych	Stopień zniszczenia ziaren (%)				
	Amberlite 200	Duolite C 265	Duolite C 26	Wofatit KPS	Wofatit KS-10
Jonit świeży	0,9	1,0	2,9	10	1,0
Jonit po 10 uderzeniach	1,0	1,0	4,4	12,9	1,0
Jonit po 30 uderzeniach	1,1	1,2	7,2	22,5	1,2
Jonit po 50 uderzeniach	1,1	1,3	8,7	61,4	1,2
Jonit po 70 uderzeniach	1,2	1,3	8,8	78,3	1,3

Zgodnie z oczekiwaniem dość wyraźnie zarysowały się różnice w odporności na uderzenia stężeniowe pomiędzy jonitem typu żelowego (Wofatit KPS) i jonitami makroporowatymi: Wofatit KS-10, Duolite C 26, Duolite C 265 i Amberlite 200, przy czym Wofatit KS-10, Duolite C 265

i Amberlite 200 praktycznie nie ulegały zniszczeniu, natomiast w przypadku Duolite C 26 zaobserwowano pewien wzrost stopnia spękania ziaren jonitowych.

Podobne wyniki (różnice nie przekroczyły wartości 1%) uzyskano przy traktowaniu wymienionych wyżej kationitów za pomocą roztworu kąpeli chromowych (o składzie podanym w tab. 2) na przemian z wodą destylowaną oraz 50% kwasu siarkowego na przemian z kondensatami z produkcji saletry amonowej.

Tab. 2. Skład badanych kąpeli galwanicznych

Kąpiel A g/dm <sup>3</sup>		Kąpiel B g/dm <sup>3</sup>	
CrO <sub>3</sub>	200	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	200
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	250	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18—20
HNO <sub>3</sub>	25		

Można więc w podsumowaniu stwierdzić, że w zasadzie kationity makroporowate są wystarczająco odporne na uderzenia stężeniowe, jakie towarzyszą regeneracji za pomocą stężonych roztworów kwasu azotowego i siarkowego oraz regeneracji zużytych, galwanicznych kąpeli.

### Odporność anionitów

W celu poznania odporności wybranych anionitów (Amberlite IRA-94S, Duolite A 366, Duolite A 368 PR i Wofatit AD-41) na uderzenia stężeniowe, towarzyszące odzyskowi azotanów ze ścieków, poddano je na przemian działaniu 25% amoniaku i 0,1 N roztworu kwasu azotowego. W pobranych próbkach po 10, 30, 50 i 70 cyklach oznaczono procent ziaren spękanych (tab. 3).

Tab. 3. Wpływ uderzeń stężeniowych na ilość uszkodzonych ziaren anionitów pod wpływem działania na przemian 25% roztworu amoniaku i 0,1 N roztworu kwasu azotowego

Liczba uderzeń stężeniowych	Stopień zniszczenia ziaren (%)			
	Amberlite IRA-94S	Duolite A 366	Duolite A 368 PR	Wofatit AD-41
Jonit świeży	1,3	9,6	2,1	4,1
Jonit po 10 uderzeniach	1,6	13,6	3,4	4,7
Jonit po 30 uderzeniach	1,8	14,4	4,1	5,1
Jonit po 50 uderzeniach	2,0	14,5	4,4	5,3
Jonit po 70 uderzeniach	2,3	15,2	4,6	5,8

Badania wykazały, że aniony wykazują znaczące różnice w odporności na uderzenia stężeniowe. Najbardziej odporny okazał się Amberlite IRA-94S i Duolite A 368 PR, najmniej Duolite A 366.

W celu poznania odporności badanych anionitów na uderzenia stężeniowe, towarzyszące odzyskowi chromianów ze ścieków, poddano je na przemian działaniu 40% wodorotlenku sodowego i zdekationizowanych ścieków o  $pH=2$ , które zawierały  $186 \text{ mg Cr}^{+6}/\text{dm}^3$ . Po 30, 60, 90, 120 i 150 cyklach pobrano próbki anionitu i oznaczono stopień spękania. Uzyskane dane zestawiono w tab. 4.

Tab. 4. Wpływ uderzeń stężeniowych na ilość uszkodzonych ziaren badanych anionitów pod wpływem działania na przemian 40% roztworu wodorotlenku sodowego i zdekationizowanych ścieków chromowych

Liczba uderzeń stężeniowych	Stopień zniszczenia ziaren (%)			
	Amberlite IRA-94S	Duolite A 366	Duolite A 368 PR	Wofatit AD-41
30	1,1	17,3	2,3	7,4
60	1,6	17,5	2,6	7,4
90	2,5	17,5	2,9	7,6
120	2,6	17,8	3,1	7,8
150	2,6	17,9	3,2	7,8

Z danych tab. 3 i 4 wynika, że uderzenia stężeniowe, towarzyszące odzyskowi związków  $\text{Cr}^{+6}$  ze ścieków galwanizerskich są silniejsze, a zatem i stopień spękania ziaren jest nieco wyższy. Znamienną cechą w obu przypadkach jest wyraźny przyrost ilości ziaren spękanych podczas pierwszych cykli, po czym po około 30 cyklach ilość ziaren spękanych utrzymuje się na stałym poziomie. Oznacza to, że w jonicie znajduje się pewna ilość ziaren z defektami, przypuszczalnie są to spękania wewnętrzne bądź silne naprężenia, spowodowane przez nierównomierne rozłożenie usieciowania. Ziarna te podczas pierwszych cykli pękają. Pozostałe ziarna praktycznie nie ulegają zmianom. Wynika stąd, że zróżnicowanie odporności badanych anionitów na uderzenia stężeniowe uzależnione jest od umiejętności producenta.

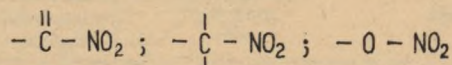
W kalkulacji ekonomicznej można przyjąć, że straty rzędu 1% dla Amberlite IRA-94S, 9—17% dla Duolite A 366 i 2% dla Duolite A 368 PR oraz 5—8% dla Wofatitu AD-41 występują od razu na początku procesu, pozostałe części anionitów z punktu widzenia odporności na uderzenia stężeniowe są równocenne.

## MECHANIZM DEGRADACJI KATIONITÓW

Utlenianie ziarna silnie kwaśnego kationitu za pomocą nadtlenu wodoru prowadzi do wydzielenia się mieszaniny kwasów: sulfo-benzenowego, sulfoftalowego, mrówkowego, szczawiowego i siarkowego. Oznacza to, że poprzez utlenianie odszczepiane są fragmenty polimeru, aż do całkowitego rozpuszczenia się ziarna kationitu.

Działanie kwasu azotowego może być dwojakie: utlenianie matrycy kationitu (w sposób zbliżony lub analogiczny do działania wody utlenionej) lub nitrowanie matrycy.

Przeprowadzono badania, które miały na celu rozstrzygnięcie możliwości nitrowania matrycy kationitowej pod wpływem kwasu azotowego. W tym celu próbkę kationitu Duolite C 265 wygrzewano na łaźni wodnej przez 10 godzin w środowisku 55% HNO<sub>3</sub>. Następnie próbkę starannie odmyto wodą dejonizowaną, wysuszono i sproszkowano. Widmo IR (na spektrofotometrze UR-20 Karl Zeiss — Jena, w zakresie liczb falowych od 1100 do 1600 cm<sup>-1</sup>) tak przygotowanej próbki nie wykazało obecności grup:



które świadczyłyby o reakcji nitrowania matrycy kationitowej. Wynika stąd, że zmiany wywoływane są utleniającym działaniem kwasu azotowego. Część z wymienionych wcześniej produktów utleniania kationitu przez wodę utlenioną (kwas mrówkowy, kwas szczawiowy) jest nietrwała w środowisku stężonego kwasu azotowego i będzie ulegać utlenianiu do dwutlenku węgla. Natomiast inne produkty pozostają trwałe. Świadczy o tym obecność węgla organicznego w roztworze 55% kwasu azotowego po wygrzewaniu w nim próbek kationitów na łaźni wodnej przez 3 godz. Analiza próbek wykonana na monitorze Carlo Erba 400 p wykazała, że całkowita zawartość węgla organicznego w tak otrzymanym roztworze utrzymywała się na poziomie 70—80 mg/dm<sup>3</sup>.

Bliższa analiza zaobserwowanego spadku pojemności wymiennej i wzrostu wilgotności kationitu doprowadziła do sformułowania:

$$Q_t = \frac{Q_0 \cdot M_0}{M_t} \quad (1)$$

w którym:  $Q_0$  — pojemność wymienna nowego spęczniałego kationitu,  $M_0$  — wilgotność nowego kationitu,  $Q_t$  — pojemność wymienna kationitu po działaniu kwasem azotowym przez okres  $t$ ,  $M_t$  — wilgotność kationitu, po działaniu kwasem azotowym przez okres  $t$ .

Zgodność powyższego równania z danymi eksperymentalnymi wykazano w tab. 5. Wynika z niej, że kwas azotowy atakuje głównie mostki metylenowe:



które wiążą łańcuchy polistyrenu, zmniejszając w ten sposób liczbę wiązań sieciujących, co prowadzi do wzrostu podatności ziarna na pęcznienie, to zaś w konsekwencji powoduje wzrost wilgotności jonitu (wzrost zawartości wody w jego ziarnach).

Tak więc obserwowany spadek pojemności wymiennej badanych kationitów jest spowodowany przede wszystkim przez wzrost pęcznienia ich ziaren. Zaobserwowane nieco wyższe pojemności wymienne, obliczone z równania 1, mogą wskazywać również na częściową destrukcję grup sulfonowych (tab. 5).

Tab. 5. Zgodność pojemności wymiennych, określonych na drodze eksperymentalnej z otrzymanymi z równania 1, na przykładzie kationitu Duolite C 265

Rodzaj próbki	Wilgotność matrycy (%)	Pojemności wymienne (mval/g)	
		wyznaczone doświadczalnie	obliczone z równania 1
Jonit nowy	51,9	2,25	—
Jonit po 3 godz. gotowania w 54% HNO <sub>3</sub>	56,3	2,13	2,14
Jonit po 6 godz. gotowania w 54% HNO <sub>3</sub>	57,9	2,04	2,06
Jonit po 9 godz. gotowania w 54% HNO <sub>3</sub>	59,5	2,01	2,04

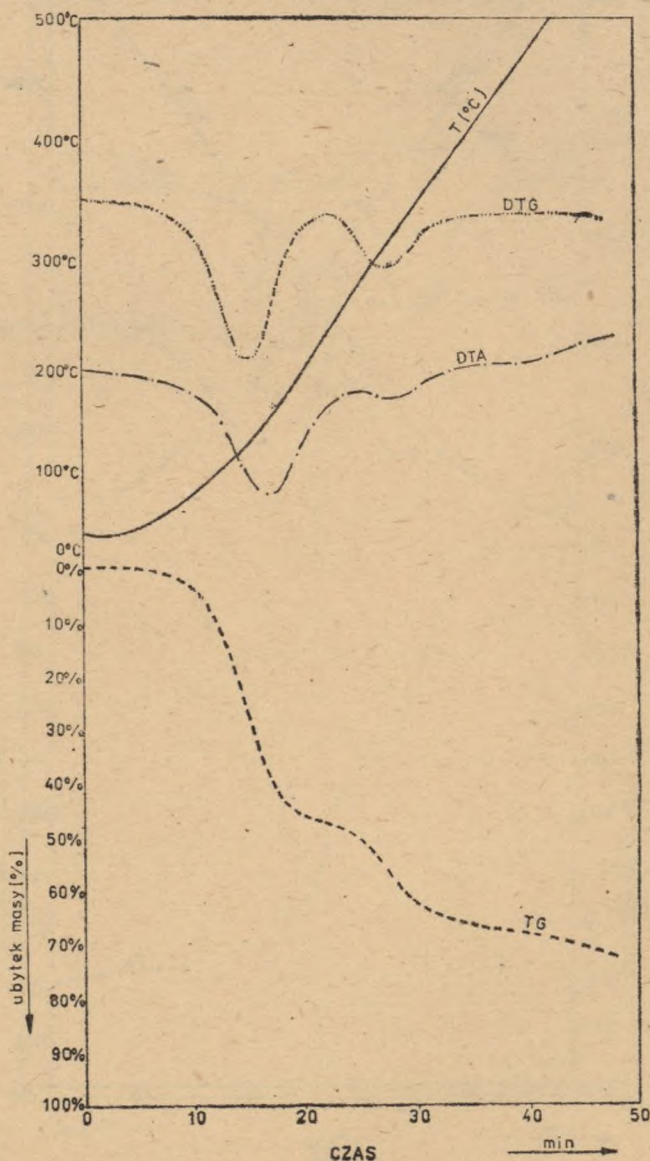
Pewnym potwierdzeniem tego wniosku mogą być wyniki analizy zawartości siarki w badanych kationitach. Stwierdzono bowiem, że zawartość siarki (pozostająca w prostej zależności z ilością grup sulfonowych) obniża się nieznacznie, równoległe do spadku pojemności wymiennej. Ponieważ zaobserwowane różnice znajdują się na granicy dokładności oznaczeń analitycznych, nie mogą więc stanowić jednoznacznego uzasadnienia destrukcji grup sulfonowych.

Wykonane standardowe analizy wykazały obecność w badanych kationitach słabo kwaśnych grup jonowymiennych. Można więc przypuszczać, że kwas azotowy utlenia również grupy metylenowe do karboksylowych.

Pewnych informacji o przemianach chemicznych, wywołanych działaniem kwasu azotowego na ziarna kationitu, może dostarczyć analiza derywatograficzna. Próbki badanych kationitów poddano działaniu 54% kwasu azotowego na łaźni wodnej przez czas 6 i 9 godz., po czym starannie zregenerowano je za pomocą 5% HNO<sub>3</sub>, odmyto wodą zdejonizowaną i odwirowano na wirówce (3000 obr./min. przez 5 min.). Dla tak przy-

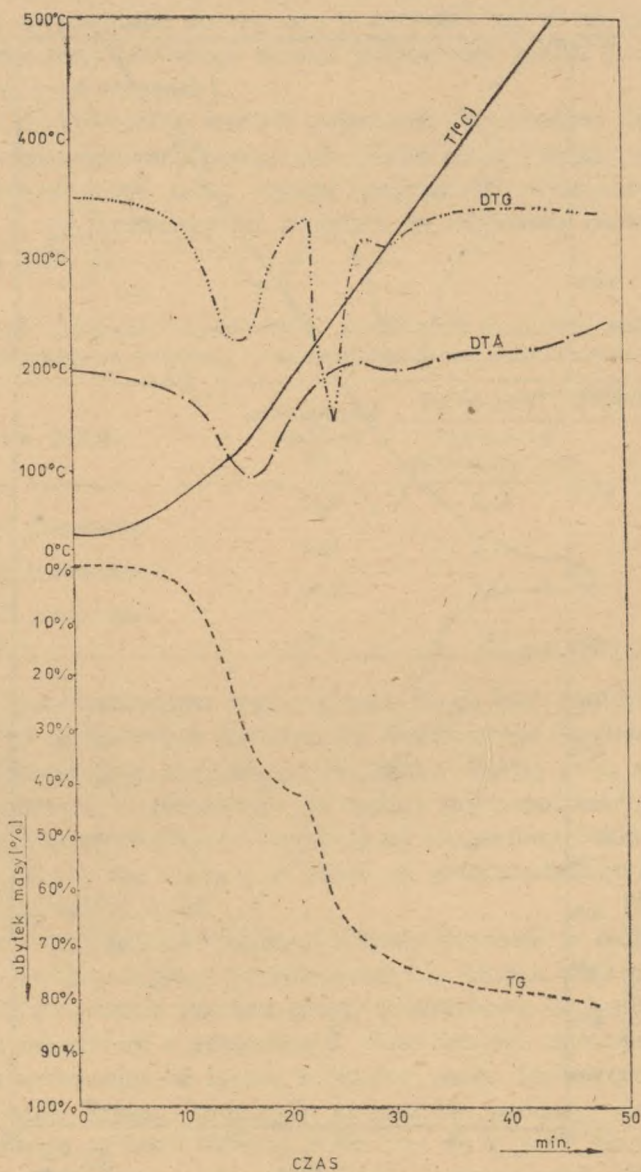


gotowanych próbek o masie 200 mg wykonano derywatogramy przy następujących parametrach: DTA — 1/15, DTG — 1/10, TG — 200 mg, T — 500°C,  $\Delta T$  — 10°C/min., czas trwania całego pomiaru — 50 min. Derywatogramy kationitu Duolite C 265 pokazano na ryc. 11—13. Charakteryzują one jego rozkład termiczny.



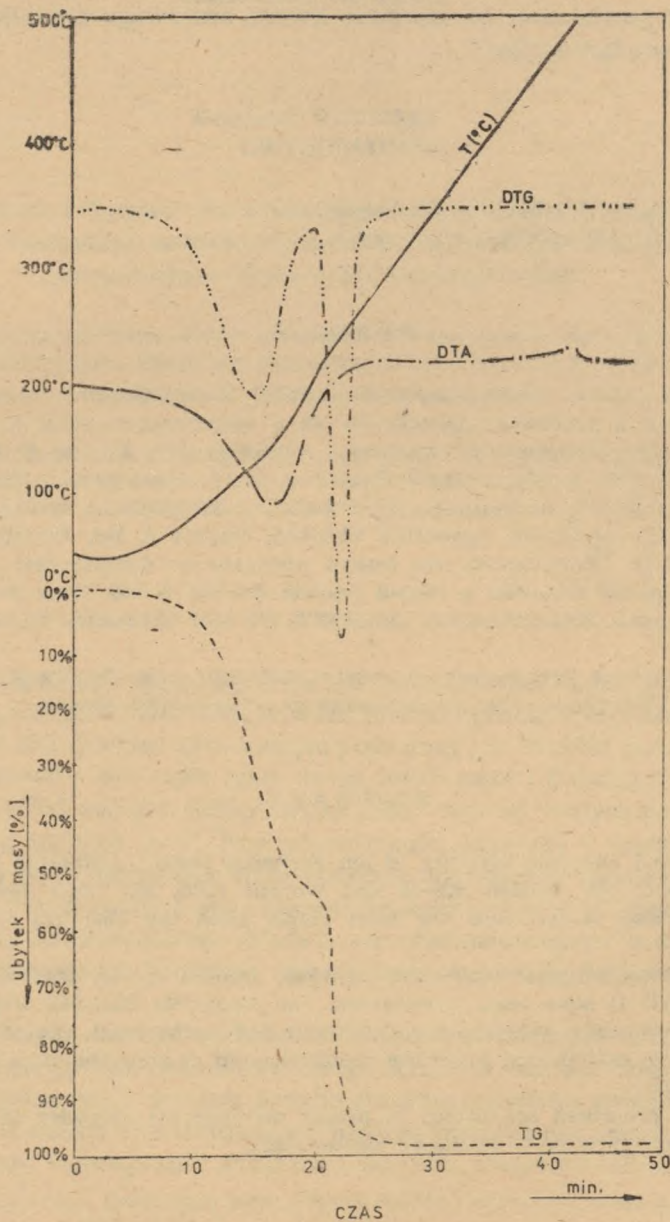
Ryc. 11. Derywatogram Duolite C-265 nie traktowanego kwasem azotowym

Działanie kwasu azotowego nie wywołuje dostrzegalnych zmian w dehydratacji kationitu, o czym świadczy położenie i kształt pierwszego piknu na krzywej DTG, który osiąga minimum w temp. 126°C.



Ryc. 12. Derywatogram Duolite C-265 wygrzewanego na łaźni wodnej przez 6 godz. w 54% kwasie azotowym

Wyraźnie natomiast zmienia się położenie i kształt drugiego pików na krzywej DTG, który odpowiada rozkładowi kationitu. Temperatura odpowiadająca jego minimum obniża się: od 310°C dla próbki kationitu nie traktowanego kwasem azotowym do 250°C i 240°C dla próbek wygrze-



Ryc. 13. Derywatogram Duolite C-265 wygrzewanego na łaźni wodnej przez 9 godz. w 54% kwasie azotowym

wanych w kwasie azotowym przez 6 i 9 godz. Również głębokość pików wyraźnie powiększa się, co świadczy o wzrastającej szybkości rozkładu kationitów. Spostrzeżenie to potwierdza dodatkowo kształt krzywej TG, która charakteryzuje ubytek masy próbki podczas wzrostu temperatury. Można więc powiedzieć, że działanie kwasu azotowego zmniejsza odporność termiczną kationitów.

#### PIŚMIENICTWO

1. Patent Brit., No 1331948 „Ion Exchange”.
2. Roland L. D.: informacja prywatna.

#### РЕЗЮМЕ

В данной работе представлено результаты исследований прочности ионообменных смол в условиях применения их в рекуперации воды и химикалий из сточных вод. Исследовано катиониты Amberlite 200, Duolite C 265, Wofatit KS-10, Wofatit XKH и Wofatit KPS. Замечено, что макропористые ионообменные смолы очень прочные на химическую, а также и физическую деградацию.

Исследовано аниониты: Amberlite IRA-94S, Duolite A 366, Duolite A 368 PR и Wofatit AD-41. Обнаружено, что самым прочным на физическую деградацию является Amberlite IRA-94S, а самый слабый Duolite A 366. Если учесть химическую прочность исследованных анионитов, то они оказались одинаково ценными.

Представленные результаты являются пригодны для обработки ионообменных методов получения воды и химикалий из окисляющих стоков.

#### SUMMARY

Physical and chemical stability of ion exchange resins: Amberlite 200, Duolite C 26, Duolite C 265, Wofatit KS-10 and Wofatit KPS, has been described. The macroporous ones were found the most stable from the chemical and physical point of view.

The anion exchangers: Amberlite IRA-94S, Duolite A 366, Duolite A 368 PR and Wofatit AD-41 have been investigated. The Amberlite IRA-94S was found the most stable physically, whereas the Duolite A 366 is the least one of all the investigated anion exchangers. From the chemical point of view the anion exchangers are very similar.

The data presented are useful to design methods for recovery of water and chemicals from aggressive — oxidative wastewaters.