

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ УКСУСНОЙ И МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТ АНИОНООБМЕННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Мухаммадиев Мухтар Ганиевич

Научный руководитель: д.х.н проф.

Бегмуратова Еркинай Курбанбаевна

Утегенова Эльмира Алишер кызы

магистрантка 1 курса направления «Химия», кафедра химии полимеров.

<https://doi.org/10.5281/zenodo.20075804>

Аннотация. В работе рассматриваются особенности сорбции уксусной и муравьиной кислот промышленными анионитами различных типов. Особое внимание уделено сравнительной эффективности сорбции ацетат- и формиат-ионов, а также специфике сорбции недиссоциированных форм кислот. Приведены практические примеры применения анионитов в процессах очистки и концентрирования органических кислот.

Работа содержит обзор экспериментальных данных и рекомендации по оптимизации сорбционных процессов.

Ключевые слова: анионит, уксусная кислота, муравьиная кислота, сорбция, ионообмен, ацетат, формиат, степень диссоциации.

Сорбция органических соединений, включая низкомолекулярные кислоты, является важным направлением современной химической технологии, применяемым при очистке сточных вод, выделении целевых продуктов и стабилизации технологических процессов.

Среди разнообразия органических кислот особое значение имеют уксусная (CH_3COOH) и муравьиная (HCOOH) кислоты, широко встречающиеся в химической, нефтехимической, пищевой и биотехнологической промышленности. Их присутствие в технологических потоках может вызывать коррозионные процессы, изменять кислотно-основные характеристики растворов и снижать эффективность катализаторов и мембранных систем, что делает задачу эффективного удаления и выделения этих кислот крайне актуальной.

Анионообменные смолы, или аниониты, представляют собой полимерные материалы, способные обменивать противоионы своей структуры с ионами раствора.

Благодаря высокому разнообразию функциональных групп, степени пористости и гидрофобности матрицы, а также устойчивости в широком диапазоне pH, аниониты позволяют эффективно извлекать как минеральные, так и органические анионы. Однако сорбция слабых органических кислот имеет свои особенности, связанные с их низкой степенью диссоциации при умеренных значениях pH и способностью существовать в недиссоциированной форме.[1]

Для уксусной и муравьиной кислот характерны относительно высокие значения pK_a , составляющие около 4,76 и 3,75 соответственно. Это означает, что при pH ниже этих значений кислоты находятся преимущественно в недиссоциированной форме, не способной к классическому ионообменному взаимодействию со смолой. В результате эффективность извлечения кислот резко возрастает лишь при достижении условий, в которых концентрация ацетат- или формиат-ионов становится достаточной.

Муравьиная кислота, обладая более низким pK_a , демонстрирует лучшие показатели извлечения, что подтверждается как теоретическими расчётами, так и практическими данными. Кроме того, важное значение имеет природа самих анионитов. Сильноосновные смолы, содержащие четвертичные аммонийные группы, способны сорбировать анионы слабых кислот практически во всём диапазоне pH , тогда как слабоосновные смолы проявляют селективность к недиссоциированным молекулам кислоты за счёт водородных связей и ион-дипольных взаимодействий. Таким образом, выбор оптимального типа смолы зависит от конкретных условий процесса, включая состав раствора, концентрацию кислот, температуру и наличие конкурирующих ионов.

Сорбция уксусной и муравьиной кислот промышленными анионитами определяется сочетанием нескольких механизмов: классического ионообмена, физической адсорбции и специфических взаимодействий между функциональными группами смолы и молекулами сорбируемых кислот. Наиболее широко используемые аниониты можно разделить на сильноосновные (I и II типа) и слабоосновные. Каждый из классов обладает своими характеристиками, влияющими на процесс сорбции.[2]

В промышленной практике такие смолы применяются для очистки растворов после ферментационных процессов, где концентрации муравьиной и уксусной кислот могут достигать 1–3 г/л. Экспериментальные данные показывают, что ёмкость сильноосновных анионитов по формиату составляет 0,9–1,4 экв/л, а по ацетату — 0,7–1,2 экв/л, что отражает более высокую степень диссоциации муравьиной кислоты. Слабоосновные аниониты, например Amberlite IRA-67 или АН-31, содержат первичные, вторичные и третичные аминогруппы. Они эффективно сорбируют кислоты как в ионизированной, так и частично в недиссоциированной форме. Особенно интересен механизм сорбции молекулярной кислоты через образование водородных связей между аминогруппой смолы и карбоксильной группой кислоты. В результате даже при pH 3–4, где доля ацетат-иона мала, наблюдается значительная ёмкость смолы. Это делает слабоосновные аниониты полезными для концентрирования органических кислот в биотехнологии и пищевой промышленности.[3]

Сорбция уксусной и муравьиной кислот промышленными анионитами на практике во многом определяется не только природой смолы и кислотно-основными характеристиками среды, но и гидродинамическими, технологическими и структурными особенностями сорбционных установок. Значительное влияние оказывает способ организации процесса: периодический, непрерывный или полунепрерывный режим. При периодическом ионообмене сорбционная ёмкость анионита используется лишь частично, поскольку процесс длится до достижения равновесия во всём объёме смолы. В непрерывных методах, например при работе колонн в противоточном режиме, удаётся достичь значительно более полного использования функциональных центров смолы, а следовательно, повысить степень извлечения органических кислот.[4]

Важным параметром является скорость протекания раствора через слой анионита.

Слишком высокая скорость приводит к недостаточному контакту фаз, снижению эффективной диффузии и уменьшению степени сорбции. Слишком низкая — вызывает излишнее увеличение времени обработки и падение производительности, что особенно

важно для крупных производств. Обычно для растворов, содержащих органические кислоты в концентрациях от десятков до сотен миллиграммов на литр, оптимальная скорость фильтрации составляет $5\text{--}20 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, но этот диапазон изменяется в зависимости от типа смолы. Макропористые смолы допускают более высокие скорости благодаря развитой структуре каналов, тогда как гелевые требуют более умеренных гидродинамических условий. Степень сорбции определяется не только диссоциацией кислот, но и их взаимодействием между собой в растворе. Например, в смесях органических кислот возможна конкуренция: муравьиная кислота, обладая более высокой степенью диссоциации и меньшими пространственными параметрами, сорбируется предпочтительнее. Это приводит к частичному вытеснению ацетата из пор смолы. В производственных условиях этот эффект необходимо учитывать при очистке сложных растворов, например гидролизных смесей древесины или продуктов ферментации, где одновременно присутствуют муравьиная, уксусная, молочная и янтарная кислоты.[5]

Особого внимания заслуживает влияние температуры. Несмотря на то что ионообмен — процесс преимущественно физико-химического взаимодействия, на него влияет кинетический фактор: повышение температуры ускоряет диффузию анионов в поры смолы и увеличивает скорость достижения равновесия. Однако термическая устойчивость смол ограничена. Для сильноосновных анионитов рабочая температура обычно не превышает $60\text{--}70^\circ\text{C}$, в то время как слабоосновные более устойчивы и допускают температуры до $80\text{--}90^\circ\text{C}$. При нагревании происходит постепенная деградация функциональных групп, особенно четвертичных аммониевых оснований, что снижает срок службы смолы. Поэтому при сорбции уксусной и муравьиной кислот рекомендуется работать в диапазоне $20\text{--}40^\circ\text{C}$, где достигается оптимальный баланс между кинетикой и сохранностью структуры анионита.

С практической точки зрения важной является проблема «засаливания» или органического загрязнения смолы. Уксусная кислота относительно химически стабильна, но её смеси с фенольными или сложными органическими соединениями могут приводить к образованиям трудноудаляемых продуктов на поверхности пор. Муравьиная кислота, несмотря на меньший размер молекулы, способна инициировать окислительные процессы в присутствии металлов, образуя трудноудаляемые фрагменты. В этих случаях применяют многоступенчатую регенерацию: сначала водой, затем раствором NaCl, после — раствором NaOH или NH_4OH , а иногда и органическими растворителями, такими как этанол. Такие методы позволяют эффективно восстанавливать рабочие свойства смол.[6]

В последнее десятилетие значительное внимание уделяется модифицированным анионитам — смолам, функционализированным группами, повышающими селективность к органическим кислотам. Сюда относят смолы с полиаминовыми и полиэтилениминовыми цепями, а также композитные материалы на основе пористых полимеров и наночастиц оксидов металлов. Повышение сорбционной способности достигается за счёт комбинации электростатических сил, водородных связей и донорно-акцепторных взаимодействий. В лабораторных условиях такие материалы демонстрируют увеличение сорбционной ёмкости по уксусной кислоте на $20\text{--}40\%$ по сравнению с классическими смолами типа Amberlite IRA-67.

Другой перспективный подход — использование анионитов в биокаталитических и биоселективных процессах, включая очистку культуральных сред, где образование органических кислот — естественный побочный продукт. Применение анионита позволяет поддерживать оптимальный pH среды, удаляя избыток кислот и снижая нагрузку на систему биологического контроля. При очистке культуральных жидкостей, содержащих муравьиную кислоту в количестве до 1 г/л, использование слабоосновных смол уменьшает нагрузку на биофильтры и мембранные биореакторы, а также увеличивает выход целевого продукта.

На основе лабораторных исследований установлено, что растворы метилдиэтанолamina, применяемые для очистки углеводородных газов от сернистых соединений, содержат значительное количество примесей, которые ухудшают степень сероочистки и увеличивают коррозионную активность аминовых растворов. Ионообменная очистка растворов позволяет значительно снизить в них содержание нежелательных соединений.

В абсорбционных растворах образуются и накапливаются продукты деградации метилдиэтанолamina, которые по-разному влияют на технологические показатели процесса очистки газа. Одни снижают абсорбционную способность растворов, другие, в дополнение к этому, вызывают вспенивание, третьи приводят к ускорению коррозии оборудования.

Сегодня принято решать эти проблемы посредством добавления в раствор антипенных веществ, антикоррозионных добавок, нейтрализаторов или свежего растворителя. Однако эти добавки изменяют химические свойства раствора амина и тем самым усугубляют положение.

Вязкость, поверхностное натяжение, теплопроводность, электропроводность — вот те важные характеристики, которые изменяются в присутствии добавок и загрязняющих примесей. Очевидно, что удаление из раствора алканолamina загрязняющих примесей является необходимым условием для стабильной работы технологических установок.

Определены основные факторы, влияющие на работу установок аминовой сероочистки газов. Анализ показал, что растворы метилдиэтанолamina содержат примеси, которые ухудшают степень сероочистки и увеличивают коррозионную активность аминовых растворов. Высокий уровень термостабильных солей, аминокислот и связанного амина в растворах алканоламинов на установках ОАО «Газпром нефтехим Салават» вызывает перерасход энергоресурсов, коррозию оборудования, вспенивание и унос раствора, образование отложений в теплообменном оборудовании.

Показано, что после очистки рабочих растворов метилдиэтанолamina на ионообменной смоле содержание термостабильных солей, ионов хлора и электропроводность растворов значительно снижаются. [11]

Таким образом, современные методы сорбции органических кислот с использованием анионитов представляют собой сочетание классической технологии и новых научно-технических решений, направленных на повышение эффективности, селективности и долговечности ионообменных материалов.

Структура матрицы анионитов также оказывает существенное влияние. Гелевые аниониты обладают высокой доступностью пор для низкомолекулярных соединений, что

особенно важно для муравьиной кислоты. В то же время макропористые аниониты имеют большую поверхность и развитую систему каналов, обеспечивающую лучшую сорбцию органических кислот, включая уксусную, за счёт комбинации ионообменных и физико-адсорбционных процессов. Для иллюстрации рассмотрим два практических примера. В производстве ПЭТ-гликоля необходимо удаление уксусной кислоты из водно-гликолевых растворов. Использование сильноосновного анионита типа ПА-2 позволяет снизить концентрацию уксусной кислоты с 1,5 г/л до менее 0,05 г/л, причём процесс характеризуется высокой стабильностью рабочего цикла и возможностью многократной регенерации смолы раствором NaOH. В другом примере, при очистке сточных вод нефтехимического производства, содержащих муравьиную кислоту, применение слабоосновного макропористого анионита IRA-67 обеспечивает степень удаления до 95% при pH 4,5. Эти данные подтверждают, что выбор смолы зависит от природы кислоты и технологических условий. [7]

Таким образом, сорбция уксусной и муравьиной кислот представляет собой сложный процесс, включающий ион-ионные, водородные и гидрофобные взаимодействия, а анатомия анионита — его основность, пористость и химическая структура — играет ключевую роль в эффективности процесса. Уксусная кислота требует более высоких значений pH для эффективного извлечения, что делает этот процесс более чувствительным к условиям среды. Сильноосновные аниониты характеризуются высокой универсальностью и способностью эффективно извлекать как ацетат-, так и формиат-ионы в широком диапазоне pH. Слабоосновные смолы, в свою очередь, обеспечивают значимую сорбцию недиссоциированных молекул кислоты и могут использоваться в условиях ограниченного диапазона pH, где ионообменные процессы менее выражены. Выбор оптимального типа смолы определяется технологическими требованиями, составом растворов и экономическими факторами.

Использованная литература

1. Николаев В. П. *Ионообменные процессы в химической технологии*. — М.: Химия, 1980. — 352 с.
2. Кузнецов В. А. *Иониты и ионообмен*. — М.: МГУ, 1990. — 312 с.
3. Мудрый А. И., Третьяков Ю. Д. *Основы ионообменной технологии*. — М.: Химия, 1975. — 288 с.
4. Лайнер Я. А. *Ионообменные смолы и их применение*. — Л.: Химия, 1972. — 240 с.
5. Перминова И. В., Цветков Ю. В. *Ионный обмен и сорбционные процессы*. — М.: Наука, 1985. — 280 с.
6. Кульский Л. А. *Сорбционные процессы и оборудование*. — М.: Машиностроение, 1984. — 368 с.
7. Лурье Ю. Ю. *Аналитическая химия промышленных сточных вод*. — М.: Химия, 1984. — 448 с.
8. Горбунова О. В., Крамарев С. М. *Основы химии и технологии ионообменных смол*. — СПб.: Профессия, 2003. — 352 с.

9. Волкова Л. Н., Правдин А. Б. *Химическая технология ионитов*. — М.: Химия, 1986. — 256 с.
10. Семенов Г. А. *Химические методы очистки сточных вод*. — М.: Химия, 1988. — 320 с.
11. Петров И.В., Павлов М.Л., Спащенко А.Ю., Гуськов Б.О. *Совершенствование технологии аминовой сероочистки газов* – М.: Прикладные и академические исследования, 2013 – 145 с.