

Исследование обменных процессов в ионитах в электрических полях методом компьютерной резистометрии. Часть 2. Методы и техника

*Н. Д. Кошель, Е. В. Смирнова, С. А. Кошель

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, *e-mail: kkknd@ua.fm

Рассмотрена техника экспериментов для изучения кинетики процессов ионного обмена в слабых электрических полях на ионообменных смолах методом компьютерной резистометрии. В процессе ионного обмена в системе ионит-модельный раствор NaCl+NaOH зарегистрирована динамика изменения химического состава раствора путем измерения сопротивления раствора резистометром с проточным сенсором и последующей компьютерной обработкой сигнала. Обсуждается схема взаимодействия электрического и диффузионного полей ионов в твердой фазе ионита. Показано, что при наложении слабого направленного электрического поля на сферическую частицу ионообменника нарушается сферическая симметрия скорости перемещения ионов и изменяется баланс ионных потоков. Следствием этого является ускорение обменного процесса в направлении вектора электрического поля. Рассмотрена экспериментальная установка для изучения динамики ионного обмена, включающая конвективный реактор, встроенную колонку с порцией ионита, систему термостатирования, проточный сенсор электрического сопротивления раствора, электронный резистометр, потенциостат-гальваностат. Описаны три метода эксперимента – нестационарный с суспензией ионита в замкнутом объеме, нестационарный с фильтрацией через ионит в колонке, метод открытой фильтрации через колонку. Показано, что в суспензионном режиме обмена на основном интервале времени процесса скорость ионного потока в твердой фазе постоянна и не зависит от степени насыщения ионита. Эффект обусловлен действием закона электронейтральности на два потока ионов с зарядами одного знака и с противоположными градиентами концентрации.

Ключевые слова: ионит, ионный обмен, обменная емкость, электрическое поле, диффузия, сопротивление, сенсор, резистометр.

УДК 541.183.12:541.135

DOI: 10.5281/zenodo.1464855

ВВЕДЕНИЕ

Ионообменные технологии на предприятиях различных отраслей промышленности и энергетики широко используются для целей сорбции, водоподготовки и водоочистки. Особенно эффективны ионообменные системы для глубокой очистки воды в фармацевтической промышленности и ядерно-химических технологиях.

Известно, что кинетика процессов ионного обмена контролируется скоростью диффузии ионов в твердой фазе и сильно различается у многочисленных типов ионитов. В [1] на примере регенерации катионита КУ-2-8 было показано, что ускорить диффузионный процесс в твердой фазе возможно при наложении слабых электрических полей.

Некоторые простейшие закономерности этого явления можно представить качественно. На рис. 1 можно увидеть механизм эффекта ускорения обменного процесса. При наложении однородного электрического поля на отдельную частицу ионита трехмерная поверхность, образованная векторами результирующей скорости подвижных ионов, приобретает форму эллип-

соида. Эта геометрическая фигура сдвинута в направлении градиента потенциала электрического поля dE/dx относительно центра частицы. Этот сдвиг тем больше, чем больше градиент потенциала поля. Асимметрия профиля скоростей относительно поверхности частицы нарушает баланс ионных потоков через границу раздела фаз и вызывает ускорение потока ионов. Эффект соответствует разности двух участков площади сечения эллипсоида, разделенных точками его пересечения с контуром частицы и расположенных на фронтальной и тыльной сторонах частицы. Наибольший эффект ускорения будет замечен в направлении вектора градиента электрического поля, наименьший – в перпендикулярном направлении (рис. 1).

Описанная простейшая картина взаимодействия полей в действительности намного сложнее. В колонке частицы контактируют между собой, их электрические поля перекрываются и деформируются. Кроме того, поток жидкой фазы между частицами вносит дополнительный фактор диффузионного торможения в жидкости. Еще один отрицательный действующий фактор – возникновение электрического

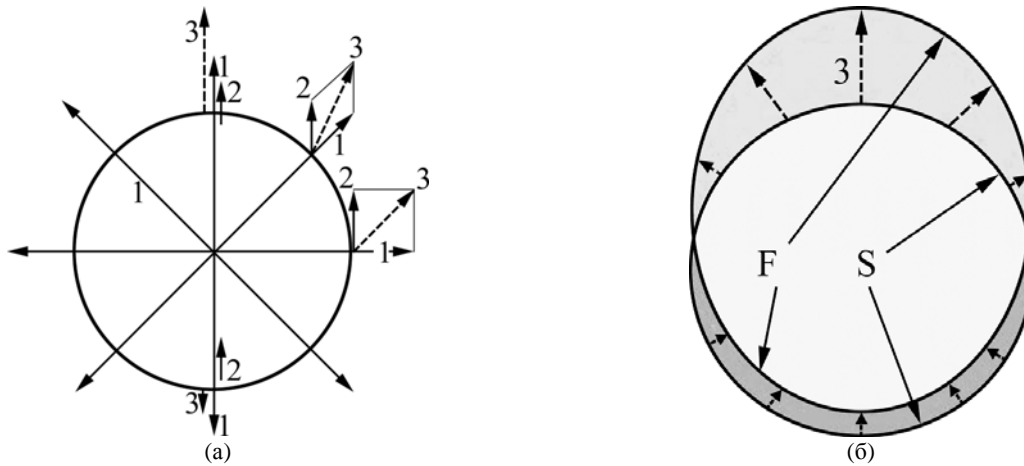


Рис. 1. Схема взаимодействия диффузионного и электрического полей в сферической частице ионита в однородном электрическом поле. (а) – ориентация диффузионного (1), электрического (2) полей и результирующего поля скоростей подвижных ионов (3) в диаметральном сечении сферической частицы ионита. (б) – сечение эллипсоидного поля скоростей подвижных ионов (F) относительно сечения частицы (S).

поля в электропроводной жидкой фазе. Ток в такой двухфазной дискретной системе протекает параллельно в обеих фазах. При этом часть тока в фазе ионита, которая как раз и образует эффект ускорения ионного обмена, уменьшается пропорционально возрастанию электропроводности жидкой фазы.

Можно грубо оценить условия существования эффекта ускорения процесса. Скорость движения иона под действием напряженности электрического поля определяется [2, 3] как

$$v = \frac{z \cdot \lambda}{F} \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right), \quad (1)$$

где множитель перед скобками – физическая подвижность данного типа ионов v_0 (скорость движения в поле напряженностью 1 В/см), определяемая из уравнения Нернста-Эйнштейна; z – заряд иона; $F = 96500$ Кл/моль – число Фарадея; λ – эквивалентная электропроводность иона. Для ионов (кроме ионов H^+ и OH^-) предельное значение λ в очень разбавленных водных растворах составляет около $40\text{--}60 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а в твердой фазе ионита – на 1–2 порядка меньше. Отсюда физическую подвижность однозарядного иона в ионите можно оценить величиной $v_0 = \lambda F \approx 0,00005 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$. Если принять коэффициент диффузии в твердой фазе $D \approx 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$, то есть на порядок меньшим, чем в растворе, скорость диффузионного потока ионов $v_{\text{диф}}$ можно приблизительно оценить для частиц радиусом $r = 0,05 \text{ см}$ как $v_{\text{диф}} \approx D/r = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см/с}$. Оценка по соотношению (1) показывает, что электромиграционная составляющая скорости ионов $v_{\text{мигр}}$, соизмеримая с диффузионной скоростью, возникает при напряженности электрического поля 1–2 В/см и плотностях тока менее 1 мА/см^2 . Однако реально

из-за параллельного протекания тока по иониту и раствору часть тока протекает в растворе. Доля тока, протекающего через ионит, приблизительно пропорциональна доле его электропроводности в суммарной величине, поэтому эффективность полезного действия тока меньше приведенных оценок, особенно в растворах высоких концентраций, например при регенерации ионитов ($C \approx 1 \text{ М}$). В этих условиях эффект ускорения обмена тоже существует [1] и проявляется при более высоких токах.

Описанные особенности воздействия электрического поля на процесс ионного обмена, а также многообразие возможных форм электрических полей, типов ионитов и характера обменных процессов требуют более детального анализа результатов взаимодействия электрического и диффузионного полей в ионитах. Для изучения явлений, возникающих при наложении электрического поля на специфический двойной диффузионный процесс в ионитах, необходимы специальные нетрадиционные методы, соответствующее оборудование и техника экспериментов. Рассматриваемая далее техника исследований ионообменных процессов позволяет существенно ускорить определение свойств ионитов, которое выполняется обычно [4, 5] традиционными химико-аналитическими методами.

В настоящем сообщении изложен достаточно широкий круг вопросов техники исследований с тем, чтобы не описывать их подробно в сообщениях о конкретных результатах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Схема установки для исследования динамики ионного обмена показана на рис. 2. Установка находится в цилиндрическом реакторе (I) из нержавеющей стали с внутренним диаметром

100 мм и высотой 103 мм. На боковую поверхность реактора, изолированную стеклотканью, для обогрева намотана тонкая нихромовая проволока (2), закрытая снаружи теплоизолирующим асбестовым слоем. Регулировка и стабилизация температуры обеспечиваются блоком из контактного термометра (3) и электронного усилителя УКТ-4У2 (4), функционирующего в режиме реле. Система терморегулирования работает от трансформатора (5) с выходным напряжением до 50 В и имеет регулируемую мощность до 50 Вт. В реакторе предусмотрена циркуляция раствора пропеллерной мешалкой (6) с электродвигателем, работающим от регулируемого источника постоянного напряжения (7). Циркуляция раствора предназначена для обеспечения однородности температурного и концентрационного полей в реакторе.

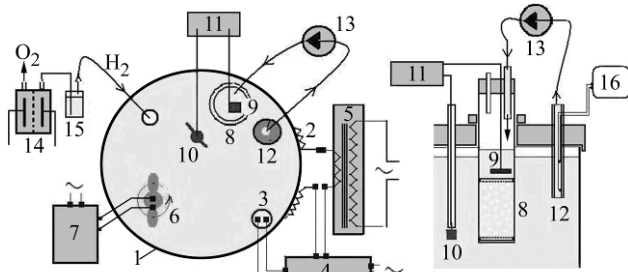


Рис. 2. Функциональная схема установки с мини-колонкой УМК-3 и проточным низкочастотным резистометрическим сенсором РСН.

Для предотвращения контакта химической системы реактора с внешней атмосферой в плотно закрытую крышку внутреннюю камеру реактора подавали чистый водород от мембранного электролизера (14) через емкость с водой (15), поглощающей пары электролита. Такая система препятствовала попаданию воздуха внутрь реактора и предотвращала возможную карбонизацию раствора, содержащего ионы OH^- , и, как следствие – искажение результатов экспериментов.

КОНТРОЛЬ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ИОНИТ-РАСТВОР

Изучение динамики обменных процессов требует непрерывного контроля состава обрабатываемого раствора. Химический анализ достаточно трудоемкий и неудобный при анализе быстрых процессов. Неприменимым оказался метод рН-метрии для определения концентрации ионов OH^- , так как в щелочных растворах в присутствии ионов Cl^- потенциал стеклянного электрода зависит от их концентрации. Аналогично неприменим и потенциометрический метод для определения концентрации ионов Cl^- . Электроды сравнения, обратимые относительно ионов Cl^- , в щелочном растворе имеют неопре-

деленный потенциал, так как у гидроксида серебра меньше произведение растворимости, чем у хлорида.

Для непрерывного мониторинга состава растворов использовали предложенный нами ранее метод компьютерной резистометрии, теория которого подробно рассмотрена в [6]. Метод основан на измерениях удельного сопротивления смеси растворов двух электролитов, $\text{NaCl} + \text{NaOH}$, с последующей компьютерной обработкой сигнала. Удельные электропроводности κ солей и щелочей или солей и кислот существенно отличаются [7, 8] вследствие аномального механизма переноса ионов H^+ и OH^- в водных растворах. Это различие и позволяет использовать их для точного определения состава смешанного бинарного раствора. Оно сохраняется при любых температурах, однако характер температурной зависимости электропроводности значительно различается для растворов NaCl и NaOH [7].

Программа компьютерной обработки сигнала резистометрического сенсора позволяет определить концентрации отдельных компонентов раствора путем сравнения измеренной удельной электропроводности раствора с ее теоретическим значением для заданной температуры. Теоретическое значение удельной электропроводности вычисляется путем аппроксимации известных справочных данных [7, 8]. В алгоритме аппроксимации использованы две модели эквивалентной электропроводности раствора – молекулярной, как суммы эквивалентных электропроводностей NaCl и NaOH , и ионной, как суммы электропроводностей ионов Na^+ , Cl^- и OH^- . Конечным результатом расчетного алгоритма является нелинейная зависимость доли NaCl в смешанном растворе, $\alpha_S = C_S/C_{SA}$, от его удельной электропроводности κ_{SA} .

Для регистрации динамики быстрых обменных процессов непосредственно в реакторе без отбора проб был разработан специальный низкочастотный сенсорный резистометр РСН. Прибор работает на частоте импульсного знакопеременного тока частотой 4 кГц. Из-за отсутствия электрохимических реакций стало возможным использование двухэлектродного сенсора. В работе были использованы проточные сенсоры, изготовленные в стеклянных трубках, которые дают надежные показания в растворах малых (РСН-4 до 0,05 М) или больших (РСН-16, РСН-17 – до 1 М) концентраций модельных растворов. Наиболее надежные результаты получаются в разбавленных растворах (до 0,02 М), для которых имеются общепринятые справочные данные, полученные в прецизионных измере-

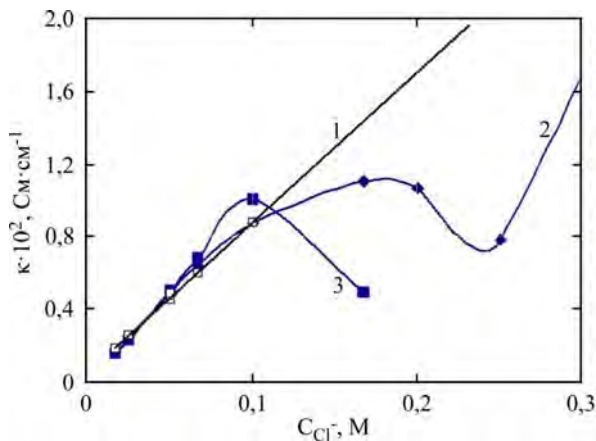


Рис. 3. Калибровочные графики высокоомного сенсора РСН-16 ($k_s = 7 \text{ см}^{-1}$) в растворах NaCl. 1 – график линейного тренда по экспериментальным данным в области концентраций до 0,1 М; 2 и 3 – результаты обработки экспериментальных данных по моделям раствора 2 и 3-х частиц. Температура 24,2°C.

ниях [4, 5]. Поэтому в отдельных измерениях на концентрированных растворах есть возможность при необходимости уточнить результат путем измерения сопротивления пробы, разбавленной до нужного уровня ($C_S < 0,01 \text{ М}$).

В электронной схеме резистометра процессор (ATmega328 на плате ARDUINO UNO R3) формирует стабилизированное напряжение $U_0 = 5 \pm 0,005 \text{ В}$. Это напряжение поступает на два отдельных входа процессора, который программно формирует одинаковые пары прямоугольных импульсов напряжением 5 В с противоположными полярностями и с нулевым суммарным током. Импульсный ток проходит через делитель напряжения, который состоит из двух последовательных сопротивлений – сопротивления раствора R_X в камере сенсора и резистора R_2 . В положительном импульсе тока измеряется падение напряжения U_2 на резисторе R_2 , по которому установленной в процессор программой вычисляется значение сопротивления раствора R_X :

$$R_X = R_2 \cdot \frac{U_0}{U_2} - R_2. \quad (2)$$

На рис. 3 показаны результаты калибровки в растворе NaCl высокоомного сенсора, рассчитанного для работы с разбавленными растворами. Как видно на рисунке, в области концентраций даже до 0,04 М экспериментальные данные и результаты расчета по обоим моделям раствора совпадают. При более высоких концентрациях расчет по аппроксимационным моделям уже неприменим. Однако прямая пропорциональность между обратным сопротивлением $1/R$, пропорциональным удельной электропроводности раствора, и концентрацией сохраняется в области довольно высоких концентраций до 1 М (рис. 4). Поэтому расчетный алгоритм для таких

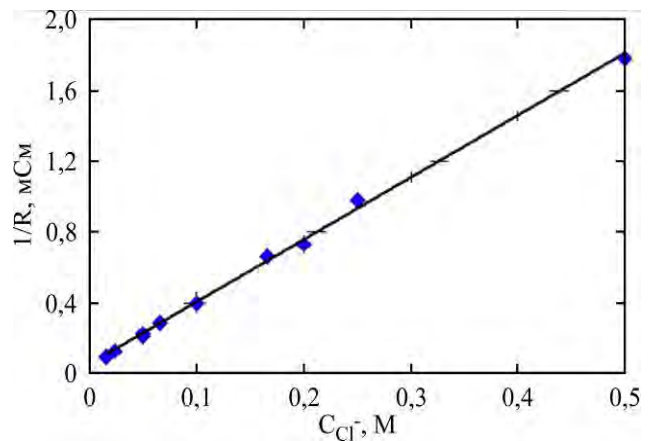


Рис. 4. Корреляция между обратным сопротивлением сенсора РСН-17 ($k_s = 18,5 \text{ см}^{-1}$) и концентрацией NaCl. Температура 24,2°C.

условий может быть более простой. Он представляет собой произведение показания сенсора на его константу $k_s = L/Q$ (отношение эффективной длины измерительной камеры к ее сечению), определяемую при калибровке. Однако ввиду некоторой нелинейности зависимости $1/R = f(C)$ «константа» сенсора непостоянна и зависит от концентрации анализируемого раствора. В связи с этим использование какой-либо постоянной «константы» сенсора может давать значительную ошибку при обработке данных, полученных в растворах разных концентраций. Ошибку легко исключить для модельной бинарной смеси компонентов с постоянной суммарной концентрацией C_{SA} , используя трехточечный метод. Он основан на трех измерениях – измерения в неизвестной точке $\alpha_S = C_S/C_{SA}$ и в двух крайних точках $C_S = C_{SA}$ и $C_A = C_{SA}$. Фактически это соответствует двум дополнительным калибровочным опытам в каждой измеряемой точке зависимости $\alpha_S = f(C)$. На практике в больших сериях измерений в динамическом процессе измерения в двух крайних точках выполняются только один раз и практически не усложняют технику эксперимента. Очевидно, что трехточечный метод пригоден для любых концентраций.

На рис. 5 показаны калибровочные графики сенсора в смешанном растворе NaCl+NaOH. Из графиков можно видеть, что при постоянном значении суммарной концентрации линейность зависимости $\kappa = f(\alpha_S)$ соблюдается даже при довольно высоких концентрациях. Заметное расхождение данных, полученных обработкой по трем разным алгоритмам, наблюдается только при высоких долях щелочи в смешанном растворе. Характерно, что отклонение от линейности видно только при использовании в

расчетах аппроксимационных моделей раствора 2 и 3-х частиц. Это закономерно, поскольку аппроксимационные модели применимы только в разбавленных растворах, а отклонения от теоретических моделей более сильно выражены именно по щелочи. При использовании трехточечной схемы расчета зависимость $\kappa = f(\alpha_s)$ значительно ближе к линейной, и результат обработки имеет одинаковую точность во всей области значений α_s .

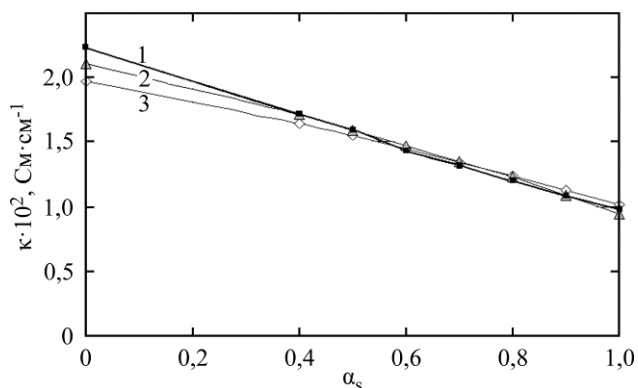


Рис. 5. Калибровочный график сенсора РСН-16 в смешанном растворе NaCl+NaOH. 1 – расчет данных измерений трехточечным методом; 2 и 3 – расчет по математическим моделям раствора 2 и 3-х частиц. $C_{SA} = 0,11$ М, температура $17,5^\circ\text{C}$.

Заметим, что алгоритм определения концентраций по трехточечной схеме может быть применен для растворов даже неопределенного состава, например природных вод [9], при условии, что в изучаемом динамическом процессе, например выпаривании или мембранном разделении, соотношение растворенных компонентов не изменяется. В этом варианте, в отличие от аппроксимационных моделей, не возникает необходимости в повышении точности определения электропроводности [10] путем уточнения моделей раствора.

Описанная выше экспериментальная установка и ее элементы разработаны таким образом, чтобы сделать возможным организацию различных режимов процесса ионного обмена. Далее представлены три наиболее важных режима, которые различаются условиями протекания процесса и особенностями получаемой информации.

СУСПЕНЗИОННЫЙ РЕЖИМ ИОННОГО ОБМЕНА В ЗАКРЫТОМ РЕАКТОРЕ

Наличие системы регулируемой циркуляции раствора по замкнутой схеме в конвективном реакторе дает возможность исследовать обменные процессы в суспензионном режиме, когда порция ионита свободно вращается в растворе.

Суспензионный режим обеспечивает равномерное и интенсивное омывание каждой частицы по всей поверхности, резко усиливает конвекцию жидкости вблизи поверхности частиц и сводит к минимуму концентрационные ограничения в растворе, то есть дает информацию о кинетике обменных процессов только в твердой фазе. Это важное преимущество, характерное только для результатов, получаемых в суспензионном режиме. Суспензионный режим имеет некоторую качественную аналогию с условиями работы вращающегося дискового электрода в электрохимии, позволяющего разделять эффекты диффузионной и активационной кинетики.

Так как процесс обмена протекает в замкнутом объеме, он является нестационарным и в общем виде описывается уравнением первого порядка:

$$d\alpha_s / d\tau = f(C_{SA}, \alpha_s). \quad (3)$$

Конкретный вид решения этого уравнения:

$$\alpha_s = f(C_{SA}, \tau) \quad (4)$$

определяется условиями кинетики процесса – зависимостью скорости обмена от концентрации бинарного раствора C_{SA} , от соотношения концентраций компонентов α_s , от требований гидродинамики. Установление вида зависимости (4) и есть задача эксперимента.

Характерная особенность суспензионного режима состоит в том, что в нем невозможно создать внутри частиц ионита одинаково ориентированное электрическое поле из-за хаотического движения частиц в свободном конвективном потоке. Если же наложить постоянное электрическое поле на вращающуюся суспензию, его влияние, по-видимому, можно рассматривать как действие вращающегося электрического поля на неподвижные частицы, расположенные в различных геометрических положениях. Вероятно, эффект воздействия такого поля можно обнаружить, хотя из-за неоднородности системы его анализ существенно усложняется. Есть сведения о том, что воздействие нестационарного и неориентированного электрического поля на процессы в ионитах дает положительный эффект.

Суспензионный режим ионного обмена, позволяющий выделить только кинетические свойства твердой фазы, особенно полезен для определения наиболее важных характеристик обменных процессов – обменной емкости разных форм, изотерм распределения ионов, констант равновесия и т.д. При моделировании обменных процессов результаты экспериментов в электри-

ческих полях интерпретируются не однозначно из-за неоднородности поля.

На рис. 6 приведены первичные результаты экспериментов, выполненных в суспензионном режиме при регенерации полностью истощенного ионита АН-2-ФН растворами NaOH разных концентраций. Перед опытом ионит переводили в хлоридную форму выдержкой 1 час в реакторе в перемешиваемом растворе 1 М NaCl, затем промывали в дистиллированной воде. Регистрацию данных каждого эксперимента начинали с момента погружения порции ионита в предварительно нагретый до постоянной температуры перемешиваемый раствор одного компонента, в данном примере – NaOH. В процессе обмена периодически записывали показания резистометра и момента времени замера.

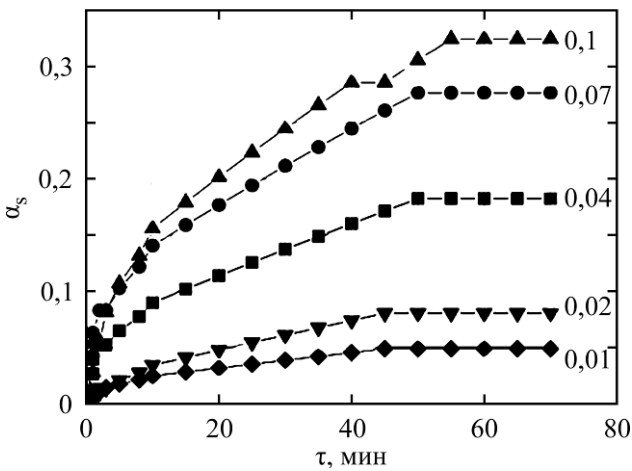


Рис. 6. Динамика регенерации анионита АН-2-ФН в ОН-форму растворами NaOH в области концентраций $C_{SA} < 0,1$ М (числа на графиках). Суспензионный режим процесса.

Форма всех графиков динамики ионного обмена немонотонна, что указывает на различные кинетические механизмы, действующие на разных этапах. На начальных участках графиков наблюдается нелинейная динамика в форме, близкой к логарифмической. Можно показать, что в первые минуты скорость обмена контролируется диффузией ионов в растворе. Конечные участки всех графиков представляют собой горизонтальные линии, соответствующие установлению на границе фаз равновесного состояния, когда процесс сорбции прекращается. Параметры равновесного состояния являются наиболее важной частью информации, на основании которой далее можно рассчитать все характерные параметры ионита и обменного процесса в целом. Детали таких оценок требуют отдельного обсуждения и анализа и здесь не рассматриваются.

Следует, однако, обратить внимание на средние участки графиков – они имеют характерную

практически линейную форму. Это необычная форма для нестационарных диффузионных процессов, и она показывает, что решением дифференциального уравнения (3) является константа, имеющая смысл скорости обменного процесса. Кажущаяся необычность состоит в том, что, согласно уравнению Фика, плотность потока диффузии, то есть скорость процесса обмена, должна во времени изменяться, так как изменяются градиенты концентрации обоих компонентов по мере насыщения или регенерации ионита:

$$j = -D \frac{dC}{dx}. \quad (5)$$

Линейность графиков иллюстрирует интересную особенность двойной диффузии в зерне ионита. В твердой фазе под действием соответствующих градиентов концентрации dC/dx в модельной системе NaCl+NaOH движутся два потока ионов одинаковых зарядов (Cl^- и OH^-) параллельно, но в противоположных направлениях. Для того чтобы соблюдалось требование закона электронейтральности, оба потока должны двигаться с одинаковой скоростью. Это требование удовлетворяется за счет того, что градиенты концентрации обоих ионов изменяются синхронно, но в разных направлениях – один растет в процессе регенерации (для иона OH^-), а второй (ион Cl^-) уменьшается. При этом среднее значение диффузионного потока, общее для обоих ионов, остается одинаковым и постоянным, независимо от изменяющегося состава ионной среды в твердой фазе. Одинаковыми будут эффективный коэффициент диффузии и градиенты концентрации обоих ионов, отличающиеся только знаком. А это означает постоянную скорость диффузии в соответствии с уравнением (5). Таким образом, линейность основного участка графика динамики является однозначным доказательством того, что в процессах переноса в твердой фазе лимитирует гелевая (в твердой фазе) диффузия.

Описанный механизм двойного ионного потока в ионите очень похож на известный механизм возникновения двойного электрического или диффузионного слоя на границе между растворами простого электролита с разными концентрациями [3]. Ионные потоки в плоском диффузионном слое в одномерном случае в простом электролите описываются уравнениями, включающими диффузионную и электромиграционную составляющие:

$$j_+ = -D_+ \frac{dC_+}{dx} - \frac{z_+ F}{RT} \cdot (D \cdot C)_+ \frac{dE}{dx}; \quad (6)$$

$$j_- = -D_- \frac{dC_-}{dx} - \frac{z_- F}{RT} \cdot (D \cdot C)_- \frac{dE}{dx}; \quad (7)$$

где D_+ , D_- – коэффициенты диффузии; C_+ , C_- – концентрации; z_+ , z_- – заряды ионов (с учетом знака). Интегрированием этой системы уравнений находят величину диффузионного потенциала и значение эффективного коэффициента диффузии D_{EFF} . Диффузионный потенциал $E_D = dE/dx$ замедляет диффузионный поток более быстрых ионов и ускоряет поток более медленных. В результате в пограничном слое устанавливается некоторый эффективный коэффициент диффузии, одинаковый для обоих ионов (знак z_- здесь берется положительным):

$$D_{EFF} = \frac{(z_+ + z_-)D_+D_-}{z_+D_+ + z_-D_-}. \quad (8)$$

Оба иона электролита, имеющие противоположные знаки, диффундируют против градиента концентрации в одном направлении и с равными скоростями, не нарушая закона электронейтральности. Отличие этого механизма от механизма ионных потоков в ионите состоит в том, что в диффузионном слое в одном направлении движутся ионы противоположных знаков, а в ионите – движутся ионы одного знака, но в противоположных направлениях. Равенство ионных потоков и коэффициентов диффузии в обоих объектах регулируется возникающим внутренним электрическим полем. В диффузионном слое скачок потенциала легко измеряется на границе, разделяющей два раствора. В ионите действие внутреннего электрического поля проявляется косвенно – в форме равенства диффузионных потоков двух ионов.

РЕЖИМ ИОННОГО ОБМЕНА В ЗАКРЫТОМ РЕАКТОРЕ С МИНИ-КОЛОНКОЙ

Важной частью установки является съемная мини-колонка (8, рис. 2), имеющая вид стеклянного цилиндра диаметром 20 мм, в нижней части которого расположен слой ионита высотой 3–4 см между двумя плотно вставленными сетками. При скорости потока раствора 0,1 см/с время прохождения порции раствора через мини-колонку составляет не более 10–20 секунд, поэтому ионит по всей толщине находится в одинаковых условиях и практически однороден по степени насыщения или регенерации. Мини-колонка специально и сконструирована так, чтобы за счет однородности упростить и сделать более точным и достоверным анализ экспериментальных данных.

Небольшая толщина слоя ионита и его незначительное гидравлическое сопротивление слоя позволяют практически полностью избавиться от застойных явлений, а для сильно набухающих ионитов легко их преодолевать без применения

специальных вспомогательных операций. Мини-колонка дает возможность проводить процесс при неизменном расположении частиц, то есть моделировать работу в условиях, близких к промышленным.

Работу мини-колонки можно видеть на схеме рис. 2. Через слой ионита предусмотрено пропускание тока произвольной формы и направления между внутренним (9) и внешним (10) платиновыми электродами. Ток генерируется электронным потенциостатом (11).

Раствор в мини-колонку подается из рабочей камеры реактора через специальный проточный сенсор (12) перистальтическим насосом (13) Heidolph B-V 01-03 с регулируемой производительностью до 16,7 мл/мин (0,088 см/с на полное сечение) и выходит из колонки в ту же камеру реактора. В экспериментах с целью ограничения концентрационной поляризации использовали режим максимальной производительности насоса. Таким образом, в реакторе с замкнутой схемой циркуляции процесс протекает в нестационарном режиме, в котором состав раствора непрерывно изменяется во времени. Благодаря фиксированному расположению частиц ионита в мини-колонке можно создавать электрическое поле заданной напряженности, ориентации, формы и динамики.

Таким образом, в реакторе с мини-колонкой создаются такие же условия, как и в реакторе с суспензионным режимом, поэтому динамические характеристики процесса должны иметь качественно аналогичную форму. Здесь используется и аналогичная техника подготовки и проведения опытов, регистрации данных. Однако в мини-колонке промежуточные операции с ионитом (промывки, регенерация) технически более простые.

На рис. 7 показана динамика степени насыщения двух анионитов относительно их теоретической обменной емкости (ТОЭ – по техническому паспорту продукта), полученная в реакторе в мини-колонке. Как видно из рисунка, форма динамической кривой в АН-2-ФН несколько иная, чем в суспензионном режиме – монотонная, а средний линейный участок не выражен. Длительность процесса незначительно увеличилась, что указывает на наиболее вероятную причину – более высокое сопротивление переносу в жидкой фазе из-за плотности расположения частиц и небольшой концентрации абсорбируемых ионов. По-видимому, монотонная форма динамической кривой отражает особенности межфазного обмена в условиях колонки – неравнодоступность поверхности частиц в плотном слое, вследствие чего диффузионное сопротивление в растворе проявляется

на всем протяжении процесса. На ионитах, характеризующихся большой скоростью обмена (Purolyte A-400), процесс абсорбции идет так быстро, что нелинейность рабочего участка можно заметить только в растянутом масштабе по оси времени.

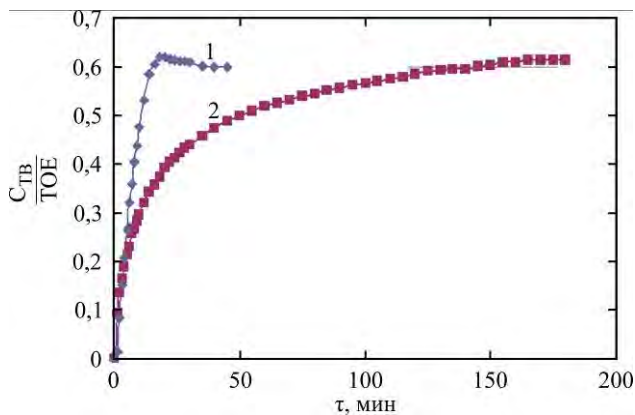


Рис. 7. Динамика абсорбции ионов Cl^- анионитами Purolyte A-400 (1) и АН-2-ФН (2) из раствора 0,02 М NaCl в колонке. Температура 24,2°C.

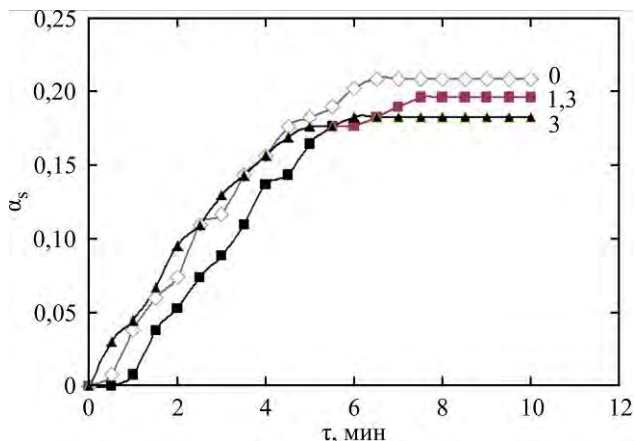


Рис. 8. Динамика накопления ионов OH^- (абсорбции ионов Cl^-) из раствора 0,2 М NaCl анионитом Purolyte A-400 в электрическом поле в мини-колонке. Числа на графиках — плотность тока, mA/cm^2 . Температура 24,2°C.

При наложении электрического поля на процесс в мини-колонке форма динамических кривых обменного процесса остается такой же, как и без действия поля. На рис. 8 показана динамика обменного процесса для анионита Purolyte A-400. В данном случае эффект ускорения, оцененный по моменту выхода на горизонтальный участок, выражен слабо. При большой скорости процесса существенное влияние на форму динамических кривых оказывали неконтролируемые длительности начальных операций — погружение колонки в реактор, закрепление, соединение с насосом и т.д. На фоне малой длительности процесса, 5–6 минут, вклад подготовительных операций маскирует эффект. Можно отметить также некоторое незначительное, практически в пределах воспро-

изводимости, снижение обменной емкости при наложении электрического поля.

РЕЖИМ ИОННОГО ОБМЕНА В МИНИ-КОЛОНКЕ С ПРОТОКОМ ПО ОТКРЫТОЙ СХЕМЕ

Третий вариант режима работы ионообменника — традиционный проточный режим поглощения примеси из раствора или регенерации ионита в мини-колонке. В схеме с открытым протоком состояние системы также нестационарное, поэтому на выходе мини-колонки сопротивление раствора тоже должно регистрироваться непрерывно. При этом в колонках большой высоты основным информативным параметром является «время до проскока», фиксирующее момент, когда в растворе на выходе появляются непоглощенные ионы. До этого момента на выходе фиксируется квазистационарное состояние с постоянной нулевой концентрацией поглощаемого иона. Время между началом переходного процесса (начальный момент фиксации проскока) и его окончанием (достигнуто состояние равновесия между фазами раствора и ионита и прекращение процесса обмена) в колонках большой высоты обычно незначительно.

В отличие от высоких колонок, в описанной выше мини-колонке ситуация иная. Слой ионита в первом приближении работает как условно «тонкий» и однородный по всей длине, он постепенно меняет свое состояние в процессе. При этом на выходе мини-колонки сразу же возникает постоянный «переходный процесс» — состав раствора изменяется непрерывно, от начала процесса до достижения состояния равновесия. Информационным параметром является скорость обмена, определяемая как производная сигнала по времени.

Метод с открытым протоком также позволяет накладывать на ионит ориентированное электрическое поле, определять влияние разных факторов на кинетику процесса и равновесные параметры.

В открытой схеме раствор с выхода из мини-колонки направляется в проточный сенсор.

На рис. 9 показана динамика абсорбции ионов Cl^- в открытой схеме на более емкой лабораторной колонке (сухая масса анионита Purolyte A-400 50 г, высота слоя 8 см, сечение 9 cm^2). Эта конструкция колонки имела принципиальные недостатки — неоднородность распределения скорости жидкости по сечению, электрофоретическая деформация формы слоя ионита, неоднородность электрического поля по сечению, капиллярные эффекты при вытекании раствора и др. Тем не менее полученные в ней результаты

иллюстрируют особенности формы графиков динамики процесса и характер получаемой информации в открытой схеме протока. Эта аналогия сохраняется качественно и в мини-колонке, где указанные негативные явления отсутствуют.

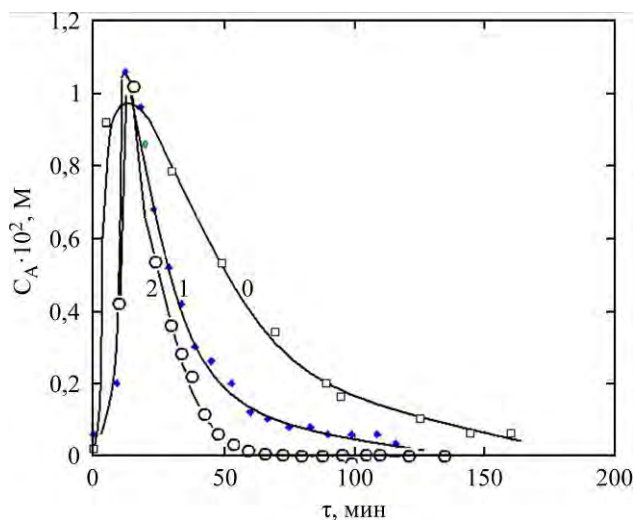


Рис. 9. Динамика десорбции ионов OH^- (абсорбции ионов Cl^-) в проточной колонке из раствора $0,02 \text{ M NaCl}$ [6]. Анионит Purolyte A-400. Температура 27°C . Числа на кривых – плотность тока, mA/cm^2 .

Общая форма динамических кривых $C(\tau)$ имеет пик на начальном участке. При установлении режима из колонки вначале выходит вода, первоначально заполнявшая поровое пространство. Далее на выходе колонки концентрация C_A продукта реакции обмена OH^- быстро увеличивается. Максимум концентрации отмечается, когда достигает выхода фронт потока с начальной концентрацией NaCl $C_S = C_{SA}$. В данном случае в максимуме степень преобразования раствора, равная отношению концентрации продукта (OH^-) C_A к суммарной концентрации $C_{SA} = C_S + C_A$, неполная и составляет $\sim 0,01/0,02 = 0,5$. Сочетание общей небольшой высоты слоя 8 см и относительно большой скорости протока $1,3 \text{ см}/\text{мин}$ недостаточно для полного поглощения хлорид-ионов. После достижения максимума на основном участке динамической кривой скорость обменной реакции и концентрация продукта постепенно снижаются. Можно заметить, что максимум на графиках рис. 9 расположен примерно на $12\text{--}15$ минуте и соответствует времени насыщения смолы в мини-колонке на графиках рис. 7 и 8. Таким образом, длительность восходящих участков на графиках рис. 9 соответствует времени насыщения частицы ионита. Можно также заметить, что наклон начального участка, пропорциональный скорости обменного процесса, при действии электрического поля увеличивается, то есть обнаруживается положительный кинети-

ческий эффект даже при большой скорости процесса.

Характер динамических кривых колонки $C_A(\tau)$ на рис. 9 показывает, что на рабочем участке (на правом склоне) они могут быть аппроксимированы экспоненциальной функцией:

$$C_A = C_m \exp(-\tau/\tau^*), \quad (9)$$

где C_m – параметр, близкий к концентрации в точке максимума; τ^* – характерный масштаб времени переходного процесса. Для кривых 2, 1, 0 на рис. 9 значения τ^* равны соответственно 11, 33, 51 минуте. Отметим, что эти числа зависят от конкретной массы ионита в колонке и скорости протекания раствора. Поэтому они имеют значение только для сравнения влияния различных условий процесса как упрощенная числовая характеристика формы графиков динамики процесса в конкретной колонке.

Как видно из сравнения графиков, при наложении электрического поля обменная емкость анионита Purolyt A-400, соответствующая интегралам функций $C_A(\tau)$, заметно уменьшается.

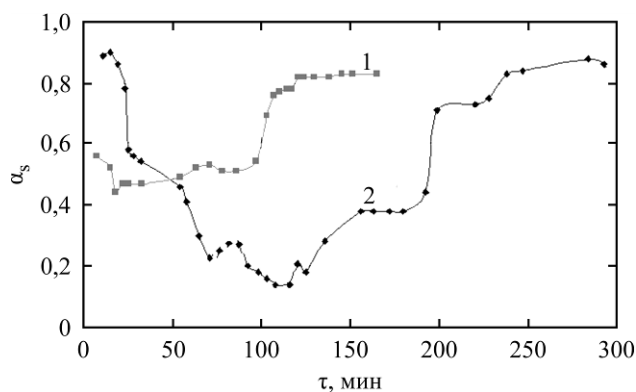


Рис. 10. Динамика абсорбции ионов Cl^- в проточной колонке из раствора $0,02 \text{ M NaCl}$. Анионит АН-2ФН [11]. Температура 27°C : 1 – без тока; 2 – плотность тока $2,2 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

На этой же открытой колонке можно видеть (рис. 10), что динамика процесса (здесь – поглощение хлорид-ионов слабоосновным анионитом АН-2ФН) имеет форму, отличающуюся от формы графиков на рис. 6–8 [11]. Здесь вначале на выходе колонки регистрируется участок падения концентрации абсорбируемого иона. Он соответствует начальному нестационарному процессу вытеснения из колонки воды после промывки рабочим раствором с начальной концентрацией $C_S = C_{SA}$. Далее формируется основной участок кривой с приблизительно постоянной степенью извлечения хлорид-ионов $(1-\alpha_s) = (1-C_S/C_{SA})$. В конце этого участка наблюдается скачок до значения $\alpha_s \sim 0,8$.

Момент возникновения скачка на колонке можно ориентировочно определить как «время до проскока» в колонках большой высоты. Сравнивая две приведенные на рис. 10 динамические кривые процесса, можно видеть, что на основном участке средняя глубина извлечения хлорид-ионов ($1-\alpha_s$) при наложении постоянного электрического поля увеличилась почти в два раза. Примерно так же увеличилось и время до момента скачка на кривых динамики, то есть условное «время до проскока». Оба эффекта показывают значительное возрастание обменной емкости ионита при наложении постоянного электрического поля.

Из анализа данных, полученных в мини-колонке в конвективном реакторе и в проточной колонке и показанных на рис. 7–10, можно сделать предварительное заключение о том, что эффекты воздействия слабых электрических полей на процессы ионного обмена в большей мере проявляются на слабоосновных ионитах с заторможенным обменным процессом.

Таким образом, используя комбинацию разных экспериментальных режимов проведения обменного процесса, можно наиболее полно и достоверно оценивать свойства ионообменных материалов.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Рассмотренные в этом сообщении техника и технология эксперимента по определению обменных свойств ионитов разрабатывались в первую очередь для того, чтобы получать надежные данные о влиянии электрических полей на обменные процессы в ионитах. В классических промышленных технологиях ионного обмена воздействие электрических полей не используется, хотя может быть в определенных условиях выгодным [1]. Поэтому в научной и технической литературе проблема воздействия электрических полей на процессы ионного обмена практически игнорируется. Тем не менее само явление существует и оказывает, бесспорно, очень сильное влияние на работу уже давно известных гибридных устройств [12], совмещающих электродиализ с ионообменными мембранами и ионитом, размещаемым в пространстве между мембранами. В литературе эти процессы известны под названием «электродеионизация» (EDI), или непрерывная деионизация (CDI) [13]. Интерес к таким системам сохраняется и сейчас [13–19]. Имеются примеры детального анализа применения гибридных систем в промышленной гальванотехнике для извлечения ионов никеля из промывных вод [17, 18], а в [19] ранее сообщалось, что никель

извлекался до уровня, меньшего предела обнаружения химическим анализом. Широкого промышленного использования метод EDI пока не получил главным образом из-за постепенного отравления мембран [17, 18] и большого расхода энергии. Мы не будем вникать в детали этой важной и интересной технической проблемы, а обратим внимание только на то, что в устройстве EDI ионообменная смола находится в зоне действия весьма сильного электрического поля, около 800 В/м [17]. Поэтому транспортные свойства ионита должны очень сильно отличаться от тех, которые у него можно определять в обычном состоянии вне действия поля. А определить влияние электрического поля по параметрам режима EDI трудно из-за сложности самого устройства, в котором последовательно включено несколько разных сопротивлений ионным потокам. Поэтому оценки параметров переноса в ионитах, полученные с использованием математических моделей процесса EDI с большим количеством произвольных априорных предположений, весьма условны. В этом смысле описанные здесь методы компьютерной резистометрии выгодно отличаются тем, что в них конструктивно и технологически исключаются побочные явления, искажающие информацию о процессах переноса внутри частиц ионита. Это важное достоинство, так как определение обменных свойств ионитов представляет собой трудоемкий процесс, традиционно связанный с выполнением длительных химических анализов. Использование безреагентного метода компьютерной резистометрии позволяет намного сократить время выполнения этой традиционной задачи, а также получать достоверную информацию о характере воздействия электрических полей на процесс ионного обмена.

Сущность метода компьютерной резистометрии заключается в непрерывной регистрации сопротивления раствора встроенным в конвективный реактор сенсором и последующей компьютерной обработке сигнала. Обработка сигналов по специальным программам позволяет определять на первом этапе динамику изменения состава раствора в обменном процессе, а на втором этапе – все обменные характеристики ионита. Для получения этой информации разработаны программируемый микропроцессорный резистометр РСН и проточные сенсоры сопротивления. Прибор на частоте 4 кГц генерирует пары одинаковых прямоугольных импульсов противоположной полярности напряжением 5 В с нулевым фарадеевским током. Импульсы поступают на два электрода сенсора, а программа микропроцессора преобразует ответный сигнал в цифровую форму сопротивления.

Для надежности и достоверности результатов анализа процессов ионного обмена удобно использовать комплекс методов, отличающихся способом организации процесса и характером получаемой информации. Наиболее информативны три метода.

1. Организация в конвективном реакторе суспензионного режима с малым количеством ионита. Метод позволяет устранить торможение переноса в растворе и получать информацию только о свойствах твердой фазы. Процесс в системе нестационарный, регистрируется динамика изменения состава раствора во времени

2. Организация процесса в мини-колонке (слой 3–4 см, сечение 3,14 см²), встроенной в конвективный реактор. В этом варианте легко формировать ориентированное электрическое поле и фиксировать геометрическую структуру плотного слоя ионита для оценки промышленных условий. Форма получаемой информации качественно аналогична предыдущему варианту.

3. Открытая схема протока раствора через мини-колонку с регистрацией сопротивления непосредственно на выходе.

Легко организовать еще один интересный режим, который потребует некоторых конструктивных изменений системы – режим взвешенного или кипящего слоя или режим псевдооживления. Он давно используется в промышленности для интенсификации процессов массообмена [20]. В электрохимии он оказался эффективным при извлечении металлов из очень разбавленных растворов [21, 22]. Для организации режима взвешенного слоя поток раствора через колонку следует направить снизу вверх с помощью более мощного насоса с регулируемой производительностью. Поток раствора нужно подбирать таким, чтобы частицы ионита занимали весь объем рабочей камеры, почти свободно перемещаясь во взвешенном состоянии и сталкиваясь между собой. В этих условиях на каждую частицу действуют две примерно равные силы – сила тяжести, направленная вниз, и сила давления потока раствора, направленная вверх. Перемещая внутри колонки ограничительную сетку, легко создать необходимое оптимальное соотношение между объемом рабочей камеры колонки и объемом ионита, то есть порозность взвешенного слоя (50–70%). По-видимому, результат должен быть близким к тому, который получается в суспензионном режиме. Режим взвешенного слоя может дать полезную информацию при моделировании некоторых процессов в промышленных ионообменных колонках, например, при технологических операциях взрыхления и

промывки смолы между сменой направления цикла работы.

Получаемая информация после первичной обработки экспериментальных данных представлена для методов 1–3 в качестве иллюстрации формы первичного сигнала. Она позволяет оценить возможности методов и оптимально планировать эксперименты для оценивания характеристик материалов и процессов ионного обмена на конкретных материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. *Вопросы химии и химической технологии*. 2010, **5**, 137–139.
2. Newman John S. *Electrochemical system*. New Jersey, USA: Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, 1973.
3. Cynthia G. Zoski. *Handbook of Electrochemistry*. Las Cruces, New Mexico, USA: Elsevier, 2007. 935 p.
4. Demirbas Ayhan, Pehlivan Erol, Gode Fethiye, Altun Turkan et al. *J Colloid Interface Sci*. 2005, **282**(1), 20–25.
5. Pehlivan Erol, Altun Turkan. *J Hazard Mater*. 2006, **134**(1–3), 149–156.
6. Кошель Н.Д., Костыря М.В. *ЭОМ*. 2017, **53**(2), 103–109.
7. *Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика свойства растворов. Электродные процессы*. Том 3. Издание 2. М.-Л.: Химия, 1965. 1005 с.
8. Washburn E.W. *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*. N-Y: National research council of the USA, 2003. (6), 511 p.
9. McCleskey Blaine R. *J Chem Eng Data*. 2011, **56**(2), 317–327.
10. Hunt Robert C. *How to Increase the Accuracy of Solution Conductivity Measurements*. Sensor Development, Inc. 1995. 17 p. www.aitssouthwest.com
11. Koshel N.D., Smyrnova O.V., Kostyrya M.V. The study of ion exchange kinetics on the anionite in weak electric fields. *Abstracts of 8th international conference "Materials Science & Condensed Matter Physics"*. Chisinau, 12–16 September, 2016. P. 340.
12. Шапошник В.А., Решетникова А.К., Золотарева Р.И., Исаев Н.И. *Журнал прикладной химии*. 1973, **46**(12), 2659–2663.
13. Özgür Arar, Ümran Yüksel, Nalan Kabay, Mithat Yüksel. *Desalination*. 2014, **342**, 16–22.
14. Abdelaziz Smara, Rachid Delimi, Eric Chai-net, Jacqueline Sandeaux. *Sep Purif Technol*. 2007, **57**(1), 103–110.
15. Akrama Mahmoud, Andrew F.A. Hoadley. *Water Research*. 2012, **46**(10), 3364–3376.
16. Lucía Alvarado, Aicheng Chen. *Electrochim Acta*. 2014, **132**, 583–597.
17. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. *Desalination*. 2004, **162**, 179–189.

18. Dzyazko Yu.S., Ponomaryova L.N., Rozhdestvenskaya L.M., Vasilyuk S.L. et al. *Desalination*. 2014, **342**, 43–51.
19. Spoor P.B., Grabovska L., Koene L., Janssen L.J. *Chem Eng J*. 2002, **89**(1–3), 193–202.
20. Гельперин Н.И., Айнштейн В.Г., Кваша В.Б. *Основы техники псевдооживления*. М.: Химия, 1967. 664 с.
21. Shvab N.A., Stefanjak N.V., Kazdobin K.A., Wragg A.A. *J Appl Electrochem*. 2000, **30**(11), 285–292.
22. Shvab N.A., Stefanjak N.V., Kazdobin K.A., Wragg A.A. *J Appl Electrochem*. 2000, **30**(11), 1293–1298.

Поступила 12.06.18

Summary

The experimental technique and equipment to study the kinetics of the ion exchange processes in weak electric fields on the ion-exchange resins by computer resistometrics method have been described. The interaction scheme of electrical and diffusion ion fields in the solid phase of the ion exchanger has been discussed. It is shown that during the superposition of a weak electric field to the ion exchanger globule, the vectors of the total speed of displacement of ions generate the ellipsoidal surface, displaced to the side of the vector of the electric field strength relative to the center of the particle. The asymmetry of the velocity field illustrates a change in the balance of ionic flows and their acceleration in the direc-

tion of the electric field vector. The test unit to study the ion exchange dynamics, which includes a convective reactor, a built-in column with the portion of the exchanger, a temperature control system, a flowing sensor of the electrical resistance of the solution, an electronic resistometer, a potentiostat – galvanostat, has been described. Three experimental methods have been described: 1 – with the circulating suspension of exchanger in the closed volume of the convective reactor, which makes it possible to limit the influence of diffusion resistance in the solution; 2 – with the filtration of the solution through the exchanger in the built-in column in the closed volume of the convective reactor; and 3 – the open filtration of the solution through the column. In all methods the exchange process proceeds in a nonstationary mode. The methods differ by the form of the information obtained about the dynamics of the process, which is illustrated by examples. It is shown that the speed of the ion flux in the solid phase is constant and does not depend on the saturation value of the exchanger in the suspension regime of exchange in the base interval time of the process. The effect is caused by the action of the principle of electroneutrality on two ion fluxes with the charges of the same sign but with opposite concentration gradients. Computer resistometrics can be effective as a nonchemical method of an accelerated test of exchange properties of ion-exchange materials.

Keywords: exchanger, ion exchange, exchange capacity, electric field, diffusion, conductivity, sensor, resistometer.