

2 www.weap21.org.

3 Физико-химические методы очистки воды. Управление водными ресурсами / Под редакцией И.М. Астрелина и Х. Ратнавиры. – Учебное издание. – Проект «WaterHarmony», 2015. – 515 с.

УДК 621.182.12

Н.Д. Кошель¹, проф., д-р техн. наук; Е.В. Смирнова¹, доц., канд. техн. наук;

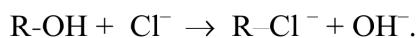
В.В. Буртовая¹; Т.В. При shed'ko²

¹УГХТУ, г. Днепр, Украина,

²Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, г. Днепр, Украина

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КИНЕТИКУ ИОННОГО ОБМЕНА

Введение. Одна из наиболее распространенных и известных технологий очистки воды в промышленных масштабах – ионный обмен. Между твердофазным ионообменным материалом и водой с примесями солей происходит обмен ионами. Например, при пропускании через анионит воды, содержащей NaCl, из раствора поглощаются анионы Cl⁻, а в раствор переходят гидроксильные ионы:



После насыщения анионита ионами Cl⁻ его подвергают регенерации концентрированным раствором NaOH и материал восстанавливается в рабочей OH-форме. Аналогичные процессы обмена протекают и в катионообменных материалах.

Процессы ионного обмена имеют чисто диффузионную природу. Некоторые сложности в теоретической трактовке кинетики обменных процессов связаны с тем, что в этих системах имеет место сопряженная диффузия нескольких разнозарядных ионов, перемещающихся в противоположных направлениях, в условиях взаимодействия их собственных электрических полей. Вопросы кинетики ионного обмена представляют практический интерес, поскольку они определяют параметры технологического процесса и габаритные размеры оборудования. Более важен в этом смысле процесс на стадии регенерации ионита, который обычно длится часами. Ранее в [1] было показано, что из решения системы уравнений нестационарной диффузии всех подвижных частиц в твердофазной сферической частице размером d можно получить в первом приближении выражение для динамики изменения средней концентрации удаляемого компонента:

$$\frac{c^*(\tau)}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\tau}{\tau^*}\right), \quad \tau^* = \frac{d^2}{\pi^2 D}, \quad (1)$$

где c₀ – начальная концентрация ионов данного вида в частице, с- концентрация в произвольный момент времени, D-коэффициент диффузии в твердой фазе; x – координата, отсчитываемая от границы раздела фаз; τ – время; τ* – характерный параметр процесса, который называют «время релаксации».

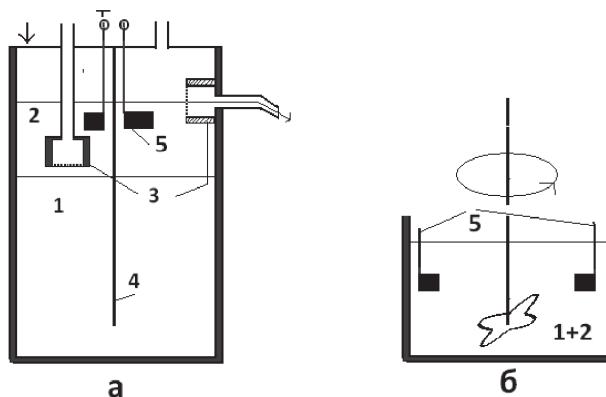
Из уравнений (1) для d=0.03 см и при D ≈ 10⁻⁷ см²/с можно оценить значение τ* ≈ 900 с (15 минут), а время регенерации при указанных условиях и степени регенерации 95 % составляет около 40 минут. При более точных оценках с учетом торможения за счет электростатического взаимодействия полей ионов это время будет в несколько раз больше. Эти ориентировочные оценки достаточно близки к параметрам промышленных технологий водоподготовки.

Можно было предположить, что процесс регенерации ионита можно ускорить путем наложения на ионообменную колонку электрического поля, т. е. при пропускании некоторо-

рого тока через слой ионита. Электрический ток в электролитах представляет собой поток ионов, движущихся под действием градиента электрического потенциала в растворе. На радиально ориентированные векторы диффузионных потоков ионов в частице накладывается дополнительно электромиграционная составляющая, направленная вдоль вектора градиента потенциала. Сделанные в [1] оценки показывают, что для серной кислоты при плотностях токов 0.001-0.05 A/см² в расчете на модуль вектора миграционной скорости время прохождения ионом расстояния $d = 0.03$ см соответственно находится в интервале 100-2 мин, что соизмеримо с диффузионным временем. Реально же, если проинтегрировать неоднородно ориентированные в пространстве векторы ионных потоков на всей поверхности сферы, получится некоторый ненулевой суммарный эффект (замедление или ускорение процесса обмена), для которого неизвестны количественные оценки.

В [2] на примере катионитовой смолы Ку-2-8 при поглощении ионов Cu²⁺ было впервые экспериментально показано, что наложение слабого электрического поля, на уровне 1-3 В/см, обеспечивает на стадии регенерации значительный, до 50 %, положительный эффект ускорения обменного процесса. Представлялось интересным проверить характер суммарного эффекта также на анионообменных смолах

Экспериментальные установки и условия опытов. В качестве образцов ИОМ мы использовали аниониты АН-2ФН и Purolite A-400. Изучали кинетику ионного обмена на лабораторных установках разных конструкций с системой контроля состава раствора по электропроводности, при извлечении хлорид-ионов и с регенерацией ионита щелочью [3]. В опытах использовали порции ионита массой 50-60 г. Схемы устройства лабораторных установок показаны на рисунке 1.



а – проточная модель колонки; б – непроточная ячейка с перемешиванием; 1 – ионит; 2 – вода; 3 – сетчатые фильтры для защиты от уноса гранул ионита; 4 – перегородка; 5 –электроды

Рисунок 1 – Схемы лабораторных установок для изучения ионного обмена.

Колонка, показанная на рисунке 1а, предназначена для физического моделирования работы промышленных ионообменных систем. Она сконструирована для работы с наложением электрического поля и с раздельным удалением продуктов электролиза – водорода и кислорода. Для этого колонка разделена перегородкой 4 на две сообщающиеся камеры сечением 8 см² и общей высотой слоя ионита в двух камерах 8-15 см. Анод – платина, катод – никель. В модели колонки «а» кинетические характеристики процесса зависят от скорости протока растворов и геометрической конфигурации рабочего слоя. В плотноупакованном слое ионита поверхности частиц находятся в неравнодоступных условиях, что заметно искажает результаты кинетических оценок материала. Более точные оценки можно получить в условиях интенсивного перемешивания раствора со взвешенным слоем ионита в ячейке, показанной на рисунке 1б. В этой ячейке можно, по-видимому, ослабить или исключить действие торможения переноса в диффузионном слое в растворе и получить данные о кинетике процесса в твердой фазе.

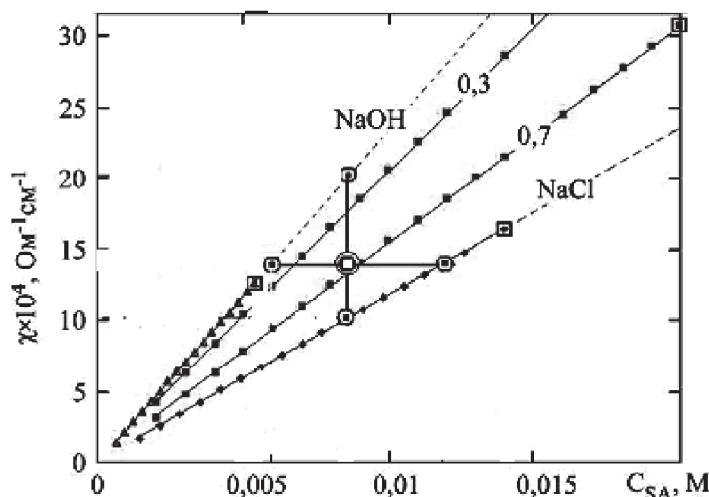
Смолы предварительно насыщали в растворе 1М NaOH. Перед извлечением хлорид-иона слой ионита промывали, прокачивая через колонку «а» дистиллированную воду перистальтическим насосом Heidolph B-V 01-03 со скоростью до 1 л/час.

В опытах с наложением электрического поля ток через колонку и ячейку пропускали от внешнего источника регулируемого постоянного напряжения. Использовали плотности тока до 2 мА/см² при разной полярности. В колонке «а» в качестве анода, устойчивого в хлоридных растворах, использовали платинированный титан, в ячейке «б» – оба электрода платиновые.

Определение состояния системы. Состояние системы однозначно определяется концентрацией в растворе одного из обмениваемых ионов – OH⁻ или Cl⁻. Химический анализ в разбавленных растворах, которые использовались, дает большую ошибку из-за очень слабой окраски и вытекающей отсюда сложности определения точки эквивалентности. К тому же процедура анализа относительно длительная, а возможная дополнительная подготовки пробы для повышения точности (концентрирование) вообще делает ее мало-пригодной при изучении быстрой динамики состояния системы вблизи начала процесса

Определение концентрации ионов OH⁻ по величине pH с помощью стеклянного электрода показало, что при добавлении хлорид-ионов линии калибровки значительно смещаются. Это смещение при пересчете можно было бы учесть, однако оно является дополнительным источником погрешности. Определение же концентрации хлорид-ионов по потенциалу электродов Ag-AgCl, Hg-HgCl₂ вообще невозможно из-за образования в щелочной среде двух взаимодействующих малорастворимых соединений, хлорида и гидроксида серебра. Даже при небольшом содержании NaOH потенциал зондового электрода практически перестает зависеть от концентрации NaCl.

Наиболее приемлемым оказалось установление состава раствора по его удельной электропроводности (рисунок 2). Числа на графиках – значения параметра α_S. Крайние линии соответствуют чистым растворам NaCl и NaOH.



**Рисунок 2 – Концентрационные зависимости
электропроводности смешанных растворов NaCl и NaOH,
рассчитанные для $t = 25^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{SA}} = 0,02 \text{ M}$**

Модельные растворы состоят только из двух компонентов, NaOH и NaCl. В процессе обмена их суммарная молярная концентрация сохраняется постоянной, а меняется лишь их соотношение. Из-за аномального механизма переноса ионов H⁺ и OH⁻ в водных растворах проводимости солей и щелочей существенно различаются. Это и позволяет использовать электропроводность для определения состава смешанного раствора (рисунок 2). Удельную электропроводность раствора χ измеряли на постоянном токе в специальной четырехэлектродной ячейке. Температуру растворов измеряли термометром с точностью 0.2 °C.

В алгоритме обработки результатов измерений мы использовали теоретические (расчитанные по классическим уравнениям Робинсона-Стокса) и справочные экспериментальные данные для отдельных компонентов при концентрациях до 0.02 М и температурах 15-27 °С. Конечным результатом расчетного алгоритма является нелинейная зависимость доли NaCl в смешанном растворе, $\alpha_S = C_S / C_{SA}$, от его удельной электропроводности χ_{SA} :

$$\chi_{SA} = C_{SA} \cdot \alpha_S [\lambda_S^0 - k_S \cdot \sqrt{C_{SA} \cdot \alpha_S}] + C_{SA} \cdot (1 - \alpha_S) [\lambda_A^0 - k_A \cdot \sqrt{C_{SA} \cdot (1 - \alpha_S)}] \quad (2)$$

где C_{SA} – суммарная концентрация раствора; λ_S^0, λ_A^0 – предельные эквивалентные проводимости NaCl и NaOH; k_S, k_A – соответствующие константы в уравнении Кольрауша $\lambda = \lambda^0 - k \cdot \sqrt{C}$.

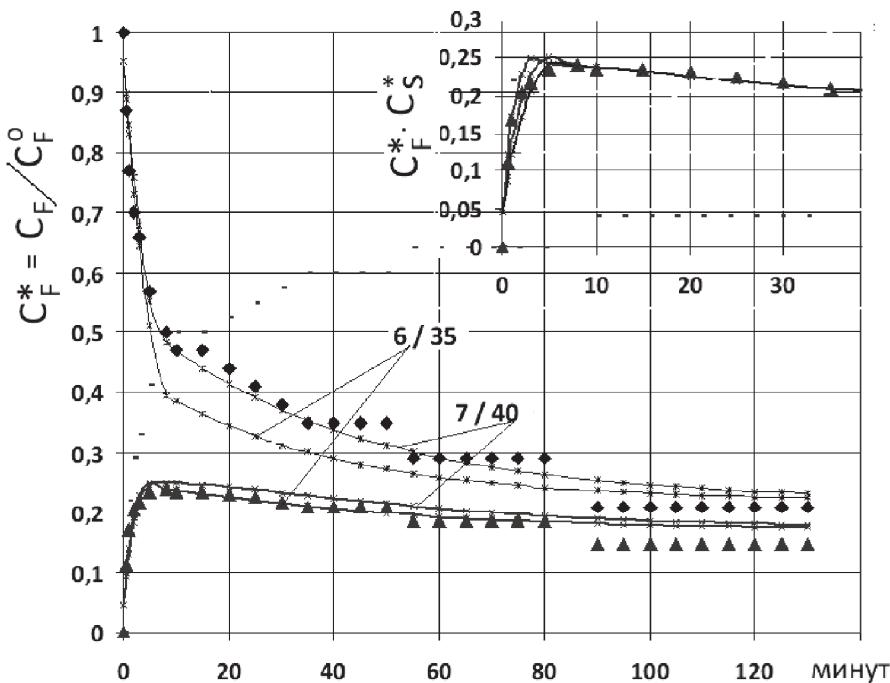
Все перечисленные параметры есть функции температуры, они аппроксимированы многочленами третьей степени. Решение уравнения находили путем компьютерной обработки [4] результатов измерений на пробах.

Кинетические характеристики смолы АН-2ФН

На рисунке 3 показана динамика изменения концентрации хлорид-иона C_F в растворе при поглощении хлорида в условиях интенсивного перемешивания. Можно видеть, что кривая динамики $C_F(t)$ состоит из двух частей – быстрой и медленной. Она аппроксимируется двумя участками – экспоненциальной функцией с характерными параметрами t^* и t^{**} .

$$C_F^* = (1 - C_F^{\min}) \times \exp\left(-\frac{t}{t^*}\right) + C_F^{\min} \quad \text{и} \quad C_F^{**} = (1 - C_F^{\min}) \times \exp\left(-\frac{t}{t^{**}}\right) + C_F^{\min}, \quad (3)$$

где C_F^{\min} – концентрация хлорид-ионов в растворе в конце опыта.



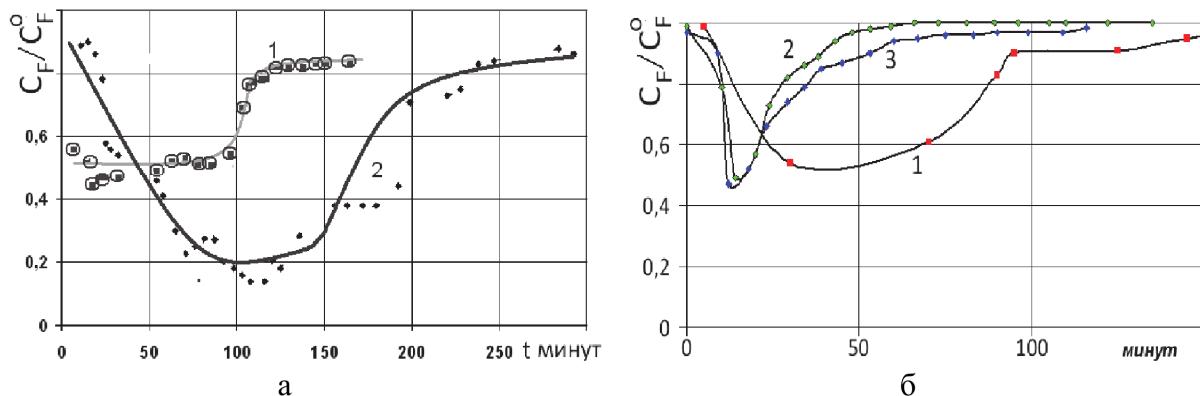
Для чисел на кривых числитель – t^* , знаменатель – t^{**}

Рисунок 3– Динамика изменения относительной концентрации хлорид-ионов в растворе и произведения относительных концентраций в двух фазах

Отсюда можно заключить, что на первом участке идет интенсивное поглощение хлорида и процесс контролируется стадией переноса в растворе. На втором этапе после насыщения поверхности частиц ионита хлоридом диффузационное сопротивление в твердой фазе становится преобладающим. Так как графики динамики относительных концентраций хлорида $C_S(t)/C_S^0$ (т) в твердой и в жидкой $C_F(t)/C_F^0$ (т) фазах симметричны, их произведение представляет собой кривую с максимумом в момент времени, когда относительные

концентрации в обеих фазах равны. (время полупоглощения $t_{1/2} = t^*$). Для смолы АН-2ФН характерные времена t^* и t^{**} равны соответственно ≈ 7 минут и ≈ 35 минут.

Динамика изменения концентраций в процессе извлечения хлор-ионов. Динамическая кривая процесса ионного обмена на анионите АН-2ФН, полученная в опыте на проточной колонке «а», показана на рисунке 4. Вначале на кривой 1 фиксируется основной участок кривой с приблизительно постоянной степенью извлечения хлор-ионов ($1-\alpha_s = (1-C_s/C_{s0})$). В конце этого участка наблюдается скачок до уровня $\alpha_s \sim 0.8$. Момент возникновения скачка – аналог понятия «время до проскока». Сравнивая две приведенные на рис.4-а динамические характеристики процесса, можно видеть, что на основном участке на кривой 2 средняя глубина извлечения хлор-ионов ($1-\alpha_s$) при наложении электрического поля увеличилась почти в два раза, и также в 2 раза увеличилось время до проскока .



Поглощение ионов Cl^- из раствора 0.02M NaCl ионитом АН-2ФН (а) и Purolite A- 400 (б); 1 – без тока; 2 – ток 20 мА; 3 – 10 мА

Рисунок 4 – Динамика изменения доли NaCl в растворе на выходе колонки.
Проток $19 \text{ см}^3/\text{с}$

Для смолы Purolite A-400 наблюдался негативный эффект (рисунок 4-б) – существенное сокращение обменной емкости и времени до проскока.

Список использованных источников

- 1 Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. Вопросы химии и химической технологии. -2007. -№5. – С. 180-182.
- 2 Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. Вопросы химии и химической технологии. ВХХТ. -2008 №5 -С. 147-149.
- 3 N. D. Koshel , O. V. Smyrnova , M. V. Kostyrya. 8th Conference on Materials Science & Condensed Matter Physics. September 12 - 16, 2016 - Chisinau, Moldova. P. 332
- 4 Н.Д.Кошель, М.В.Костыря. Электронная обработка материалов. – 2017, 53(2) С 103-109.

УДК 504.064.47:628.386

О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук; В.И. Чепрасова, асп.
Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В настоящее время в Республике Беларусь гальваническое производство функционирует более чем на 140 предприятиях. Наиболее распространеными по объему производства являются: цинковые (4,2 млн. м^2), никелевые (1,19 млн. м^2), фосфатные (1,37 млн. м^2),