

ческой точке при pH=4, когда собственный заряд поверхности равен нулю.

Была также исследована зависимость удельной электропроводности тонких слоев электролита от состава раствора. Показано, что она зависит не от радиусов гидратированных ионов, а от величины изменения их энтальпии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пафенюк В.Н. Поверхностный потенциал на границе водный раствор-газовая фаза / В.Н. Пафенюк // Коллоидный журн. – 2002. – Т.64. №5. – С.651–659.
2. Buch V. Water surface is acid / V. Buch, A. Milt, et al // Proceedings of National Academy of Sciences. – 2007. – Vol.104, 7342.
3. James K. Beattie. Comment on Autoionization at the surface of neat water: is the top layer pH neutral, basic, or acidic? by / R. Vacha, V. Buch, A. Milet, J. P. Devlin and P. Jungwirth, Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – P.9, P. 4736 // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – P.10, P. 330–331.

УДК 541.546

*Кошель Н.Д., проф., д-р хим. наук;

*Смирнова Е.В., доц., канд. техн. наук;

**Костыря М.В., ст. науч. сотр., канд. техн. наук

(*Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепр, Украина;

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

ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА НА АНИОНИТАХ В СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Ионный обмен есть одна из наиболее распространенных технологий очистки воды в промышленных масштабах. Механизм процесса заключается в обмене ионами между твердофазным ионообменным материалом и водой с примесями растворенных солей. 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.

Скорость обменного процесса зависит от нескольких факторов. Наибольший вклад в сопротивление переноса дает стадия диффузия ионов в твердой фазе. В [1] на примере катионитовой смолы Ку-2-8 было впервые экспериментально показано, что наложение слабого электрического поля, на уровне 1-3 В/см, обеспечивает значительное ускорение обменных процессов на стадии регенерации ионита. Механизм ускорения связан с возникновением в направлении поля электромиграционной составляющей скорости движения ионов.

Изучали кинетику ионного обмена на анионитах НА-2ФН и Purolite A-400 в лабораторных колонках с системой контроля состава раствора по электропроводности.

Экспериментальная установка и условия опытов.

В опытах использовали порции ионита массой 50-60 г. Схемы устройства лабораторных колонок показаны на рис. 1.

Измерения проводили в ячейке в сечением полукамеры $8,9 \text{ см}^2$ и общей высотой слоя ионита в двух камерах 8 см. Смолу насыщали в течение 12 часов в 1 л раствора 1М NaOH. Затем слой промывали дистиллированной водой путем прокачки со скоростью 1 л/час. Ток через колонку пропускали от внешнего источника регулируемого постоянного напряжения. Использовали плотности тока до 2 мА/см^2 . В качестве анода использовали платинированный титан

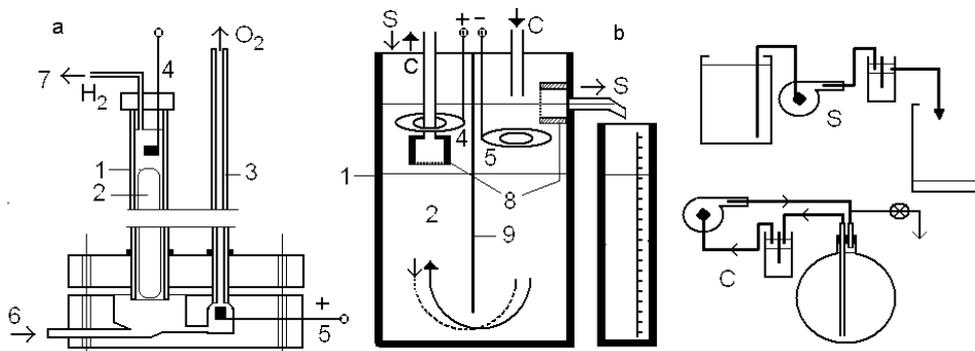


Рисунок 1 - Схемы конструкции лабораторных колонок для изучения ионного обмена в слабых электрических полях

Удельную электропроводность раствора измеряли на постоянном токе в четырехэлектродной ячейке. Температуру растворов измеряли с точностью $0,2^\circ \text{ C}$. Модельные растворы состояли только из двух компонентов – NaOH и NaCl. В процессе обмена их суммарная молярная концентрация сохраняется постоянной. Проводимости NaOH и NaCl различаются, что позволяет использовать электропроводность для определения состава раствора.

В алгоритме обработки данных использовали рассчитанные по уравнениям Робинсона-Стокса и справочные данные по электропроводности. Конечным результатом расчетного алгоритма была нелинейная зависимость доли NaCl в смешанном растворе, $\alpha_S = C_S / C_{SA}$, от его удельной электропроводности χ_{SA} :

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

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 как функции температуры аппроксимированы многочленами третьей степени. Решение уравнения находили путем компьютерной обработки результатов измерений на пробах.

Динамика изменения концентраций в процессе извлечения хлор-ионов. На рис. 2 приведены результаты опыта в проточной схеме S при пропускании 0,02М раствора NaCl.

После достижения максимума концентрации щелочи устанавливается квазистационарный режим, когда скорость обменной реакции постепенно снижается только из-за изменения транспортных свойств самого ионита. Этот участок и дает информацию о кинетике процесса ионного обмена. В максимуме степень преобразования составляет ~ 55%, так как сочетание общей высоты слоя 8 см и скорости 1,3 см/мин недостаточны для полного поглощения хлорид-ионов.

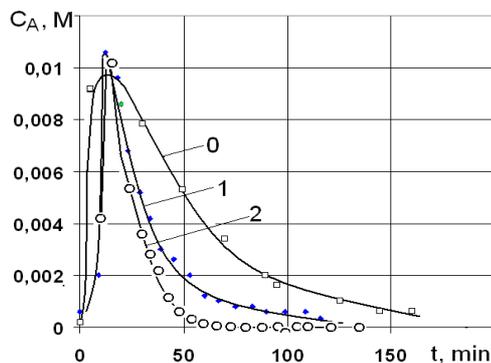
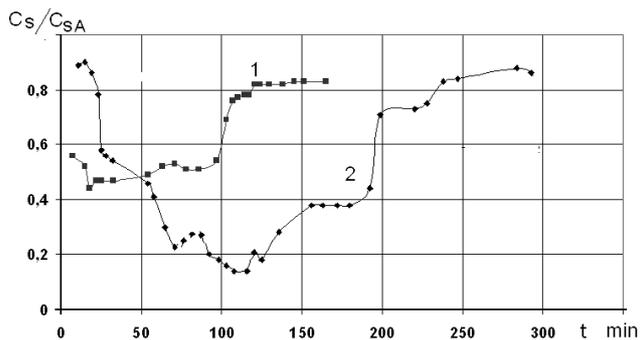


Рисунок 2 - Динамика изменения концентрации щелочи на выходе колонки.

**Числа на графиках – значение плотности тока, МА/см^2 .
Purolyt A-400.**

Как видно на рис. 2, анионит Purolyt A-400 при наложении слабого постоянного электрического поля снижает обменную емкость. На анионите АН-2ФН наблюдается другая динамика процесса ионного обмена (рис. 3).



1 – без тока, 2 – ток 20 мА.

Рисунок 3 - Поглощение NaCl из раствора 0,02 М ионитом АН-2ФН. Динамика изменения доли NaCl в растворе на выходе колонки. Проток 19 см³/с.

Вначале фиксируется основной участок кривой с приблизительно постоянной степенью извлечения хлор-ионов $(1-\alpha_S) = (1-C_S/C_{SA}) \sim 0,5$. В конце этого участка наблюдается скачок до уровня $\alpha_S \sim 0,8$. Момент возникновения скачка на короткой экспериментальной колонке можно определить как «время до проскока». При наложении электрического поля на основном участке средняя глубина извлечения хлор-ионов $(1-\alpha_S)$ увеличилась почти в два раза – до значений 0,2-0,3. Также в 2 раза увеличилась и длительность работы, т.е. время до проскока. Этот весьма значительный положительный эффект соответствует возрастанию динамической обменной емкости до уровня, приближающегося к теоретическому значению.

Различие в реакции двух типов анионита на воздействие электрического поля пока не находит рационального объяснения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. Регенерация ионита в электрическом поле в ионообменной колонке. Экспериментальные результаты. *Вопросы химии и химической технологии*. 2008, **5**, 147–149.
2. Кошель Н.Д., Пиниэлле И.Д., Сазонова В.А. Кондуктометрический анализ растворов двухкомпонентных электролитов. *Электрохимия*. 1996, **32**(11), 1348–1353.
3. Робинсон Р., Стокс Р. *Растворы электролитов*. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 646 с.
4. Washburn E.W. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology. *National research council of the USA*. 2003, **6**(N-Y), 511.
5. *Справочник химика*. М-Л: Изд-во «Химия», 1965, **3**, 1008 с.