

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОПРЯЖЕННОЙ ИОННОЙ ДИФФУЗИИ В ИОНИТАХ

Одной из наиболее эффективных технологий водоподготовки является обессоливание воды ионным обменом. Промышленность выпускает многие типы синтетических ионитов. Они обладают специфическими адсорбционными и ионообменными свойствами, и в литературе есть данные по результатам исследования этих свойств [1,2]. Обычно определение параметров ионитов выполняются химико-аналитическими методами. Удобнее использовать нехимический метод кондуктометрии, При исследованиях ионитов в бинарных модельных растворах можно непрерывно и точно регистрировать меняющееся состояние системы. В [3] приведено теоретическое обоснование метода, позволяющего по электропроводности раствора $\text{NaCl}+\text{NaOH}$ с высокой точностью определять в динамике концентрации обоих компонентов в модельных экспериментах..

В настоящей работе планировалась отработка быстрого безреагентного метода определения динамики обменных процессов на примере слабоосновного анионообменника АН-2ФН..

Исследования выполняли в стальном реакторе (0,8 л) с небольшой порцией смолы при интенсивном перемешивании. Постоянную температуру $25\pm 0,5$ °С поддерживали от внешнего нагревателя на корпусе реактора. Сопротивление раствора измеряли проточным сенсором при постоянной общей концентрации смешанного раствора NaCl и NaOH , $C_{\text{SA}} = (C_{\text{S}}+C_{\text{A}})<0,04$ М.

При исследовании обменных процессов в модельных растворах образуются бинарные смеси с известной концентрацией. Это упрощает алгоритм определения концентраций. Конечным результатом расчетного алгоритма является нелинейная зависимость доли NaCl в смешанном растворе, $\alpha_{\text{S}}= C_{\text{S}} / C_{\text{SA}}$, от его удельной электропроводности κ_{SA} .

Программа обработки данных для каждого значения удельной электропроводности находит такое значение α_{S} , когда совпадают с заданной точностью измеренная и теоретическая удельные электропроводности раствора.

Для изучения быстрых обменных процессов был разработан низкочастотный резистометр РСН, Прибор работает на частоте импульсного знакопеременного тока 4 кГц, с двухэлектродным проточным сенсором, дающим надежные показания в интервале сигнала 0,01÷10 кОм. В электронной схеме резистометра процессор формирует напряжение

$U_0=5\pm 0,005$ В, которое поступает на два отдельных входа процессора, программно формирующий пары прямоугольных импульсов противоположной полярности, с нулевым суммарным током. В положительном импульсе тока измеряется падение напряжения на резисторе и программой вычисляется значение сопротивления раствора R_X :

Взвешенную порцию анионита (10 г) замачивали на 24 часа в 1 М растворе NaCl, промывали дистиллированной водой, и взвешивали. Далее ее быстро переносили в реактор, заполненный подготовленным к работе перемешиваемым раствором 0,6 л NaOH с концентрацией 0,04 М, и записывали динамику изменения сопротивления до установления обменного равновесия.

Первичные данные $R=f(\tau)$ обрабатывали компьютерной программой, формирующей функцию $\alpha_S = f(\tau)$. Эти результаты показаны на рис.1. На графиках можно выделить три участка.

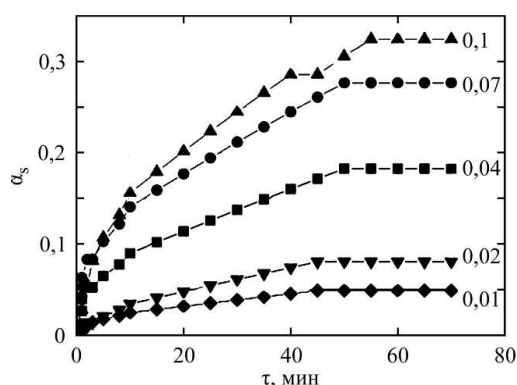


Рисунок 1 – Динамика регенерации анионита АН-2-ФН в ОН-форму растворами NaOH в области концентраций $C_{SA} < 0,1$ М (числа на графиках). Суспензионный режим процесса. (1% мас твердой фазы во взвешенном виде в суспензии)

1 – Нелинейный начальный участок, где лимитирующим механизмом является торможение переноса в растворе вблизи границы раздела фаз. 2 – Горизонтальный конечный участок, отражающий состояние обменного равновесия. 3– средний линейный участок.

2 – Линейный участок, который должен соответствовать лимитирующему действию диффузии в твердой фазе ионита. Здесь наклоны графиков $d\alpha_S/d\tau$ зависят от C_{SA} , так как диффузные потоки пропорциональны разности концентраций между фазами

Однако более интересно то, что графики линейны, т.е потоки обоих ионов постоянны и не зависят от степени истощения ионита. Это кажется неверным, так как согласно уравнению Фика $j = -D \frac{dC}{dx}$. потоки должны уменьшаться по мере снижения градиентов.

В самом деле никакого противоречия нет. В твердой фазе под действием соответствующих градиентов концентрации dC/dx в системе

NaCl+NaOH движутся два потока анионов одинаковых зарядов параллельно, но в противоположных направлениях. В соответствии с требованием закона электронейтральности, оба потока должны двигаться с одинаковой скоростью. Это требование удовлетворяется тем, что градиенты концентрации обоих ионов изменяются синхронно, но в противоположных направлениях – в процессе обмена один из них растет, а второй уменьшается. При этом среднее значение диффузионного потока, общее для обоих ионов, остается одинаковым и постоянным, независимо от изменяющегося состава ионной среды в твердой фазе. Устанавливается общий эффективный коэффициент диффузии и градиенты концентрации обоих ионов, отличающиеся только знаком. А это как раз и означает постоянную скорость диффузии в соответствии с уравнением стационарной диффузии (1).

Этот механизм похож на известный механизм возникновения диффузионного слоя на границе между растворами простого электролита с разными концентрациями [4]. Ионные потоки в плоском диффузионном слое описываются уравнениями, включающими диффузионную и электромиграционную составляющие

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

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 $D_{EFF} = \frac{(z_+ + z_-)D_+D_-}{z_+D_+ + z_-D_-}$. Возникающий самопроизвольно

диффузионный потенциал (градиент напряженности электрического поля) $E_D = dE/dx$ замедляет 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):

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.

Для сравнения были выполнены эксперименты на односторонней мембране МА-40, пропитанной в 1М NaOH и выдерживаемой в растворах NaCl 0.25, 0.5 и 1 М. Система моделирует единичное зерно ионита. Из рис.2 видно, что в поверхностном слое формируется равновесная концентрация ионов Cl^- , блокирующая процесс обмена. Полагая потенциал ХС-электрода

равным $E = (RT/F) \cdot \ln(C_C/C_P)$, где C_C/C_P – отношение концентраций ионов Cl^- в фазах смолы и раствора вблизи границы раздела, можно определить равновесные концентрации ионов Cl^- в смоле как $C_C = \exp(-E/(RT/F))$

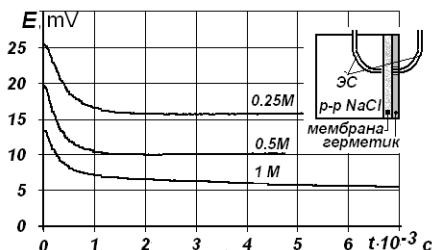


Рисунок 2 – Динамика изменения потенциала, измеренного электродом $AgCl/Cl^-$ на границе мембрана-раствор. Числа на кривых – концентрация $NaCl$ в растворе

Вычисленные значения C_C в отношениях C_C/C_P равны 0.002/0.25, 0.02/0.5, 0.14/1 М.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М.: Изд.иностр.литературы. 1962. 432 с.
2. Dr. Inamuddin, Luqman, Mohammad (Eds.). Ion Exchange Technology I.. Theory and Materials. Editors: 2012. 550 p. Springer Netherlands
3. Koshel N.D., Kostyrya M.V. Acceleration of the ion exchange processes in weak electric fields. Part 1. Electrical conductivity of the regenerating binary mixture $NaCl + NaOH$ // Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2018, Vol. 54, No.1 (Кондуктометрический метод количественного анализа двухкомпонентных растворов электролитов // Электронная обработка материалов. – 2017. – № 2 (Т. 53) – С. 103-109.)
4. Дж. Ньюмен. Электрохимические системы. Мир. М. 1977, 464 с.. (John.S.Newman. Electrochemical system. Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, USA. 1973).

УДК 544

Е.П. Гришина¹, д-р техн. наук,
 Н.О. Кудрякова¹, канд. техн. наук,
 К.В. Вагин², студент,
 Л.М. Раменская¹, канд. хим. наук,
 А.В. Агафонов¹, д-р хим. наук
¹ИХР РАН, Иваново,
²ИХР РАН, Иваново

ГИБРИДНЫЕ ИОНПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ИОННАЯ ЖИДКОСТЬ/ГЛИНИСТЫЙ МИНЕРАЛ

Актуальной задачей электрохимической энергетики является разработка твердоподобных материалов с ионной проводимостью