

УДК 541.183

МАКРОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

© 1995 г. А. М. Долгоносов, Р. Х. Хамизов, А. Н. Крачак, А. Г. Прудковский

Представлено академиком Б.Ф. Мясоедовым 26.01.95 г.

Поступило 30.01.95 г.

Интерес к кинетике в многокомпонентных ионообменных системах обусловлен двумя причинами. Во-первых, поведение сложных объектов, рассматриваемых в ионном обмене, не может быть удовлетворительно описано моделями, разработанными для двухкомпонентных систем. Во-вторых, в технологии очень редко и малоэффективно используются особенности кинетики ионного обмена. Последний, однако, может быть использован как процесс заведомо более быстрый, чем достигаемое вследствие него равновесие, и как процесс, сопровождающийся относительным распределением ионов в твердой фазе (селективностью), отличным от равновесного. Тем не менее, из-за сложности моделирования и экспериментальной проверки кинетика ионного обмена в многокомпонентных системах в литературе изучена недостаточно полно [1, 2].

Для построения модели рассмотрим физические законы, управляющие движением и распределением ионов в фазе ионообменника.

1. Поток ионов. На поток ионов влияют два фактора: диффузия и электрическое поле, возникающее из-за различия подвижностей ионов. Выражение для потока i -го иона имеет вид

$$\mathbf{J}_i = -D_i \text{grad} a_i + \mathbf{v}_i \cdot a_i, \quad (1)$$

где D_i – коэффициент самодиффузии иона в твердой фазе, a_i – молярная концентрация иона в твердой фазе, \mathbf{v}_i – скорость перемещения ионов под действием электрического поля, которая согласно закону Эйнштейна равна

$$\mathbf{v}_i = b_i z_i F E = -F / (RT) D_i z_i \text{grad} \phi, \quad (2)$$

где b_i – подвижность иона, z_i – его заряд, F – постоянная Фарадея, E , ϕ – напряженность и потенциал электрического поля. Подставив (2) в (1), получим уравнение Нернста–Планка:

$$\mathbf{J}_i = -D_i [\text{grad} a_i + F / (RT) z_i a_i \text{grad} \phi]. \quad (3)$$

2. Баланс вещества в фазе ионообменника в отсутствие химических реакций. Полное количество вещества данного типа сохраняется:

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J}_i = 0. \quad (4)$$

3. Условие электронейтральности ионообменника. Сумма зарядов противоположных при термодинамическом равновесии равна сумме фиксированных зарядов (зарядов функциональных групп) ионообменника

$$\sum z_i a_i \approx \sum z_i a_{0i} = a_0 = \text{const}, \quad (5)$$

где a_{0i} – равновесная концентрация i -го иона в твердой фазе. Приближенное равенство (5) имеет место в связи с тем, что время установления локального термодинамического равновесия характеризуется намного меньшими масштабами, чем время установления глобального равновесия в системе. Иными словами, в рамках описания макроскопического процесса это равенство выполняется с хорошей точностью.

Однако именно неполная компенсация зарядов противоположного знака в кинетическом процессе приводит к появлению в зерне ионообменника радиальных дипольных моментов, порождающих центрально-симметричное электрическое поле, стремящееся эти диполи уничтожить. Это утверждение является основной отличительной чертой предлагаемой ниже модели от локально-детерминированной модели работы [1], где возникновение электрического поля рассматривается на микроуровне. Последнее обстоятельство требует от исследователей интегрирования нелинейного дифференциального уравнения второго порядка в частных производных, что представляет собой сложную математическую задачу. Сделанный нами вывод о макроскопическом характере поля позволил существенно упростить вычисления.

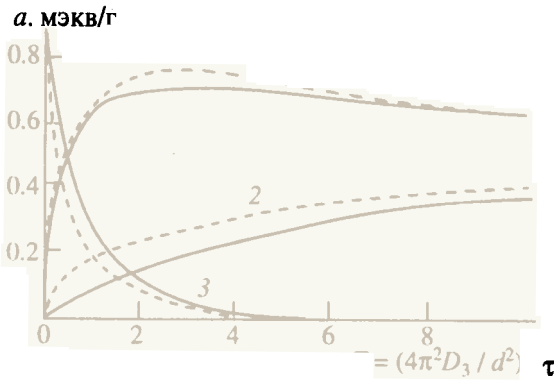


Рис. 1. Кинетические кривые сорбируемых ионов: наиболее подвижного (1), менее подвижного (2) и десорбируемого иона (3), рассчитанные для трехкомпонентной ионообменной системы, согласно описанным моделям (локально-детерминированная модель – штриховые линии; макроскопическая модель – сплошные линии; условия: $a_{3(t=0)} = a_0$; $D_1 : D_2 : D_3 = 5 : 0.2 : 1$; $z_1 = z_2 = z_3$; $a_{01}/a_0 = 0.6$, $a_{02}/a_0 = 0.4$).

Макроскопическая модель кинетики. Определим среднюю (по зерну) концентрацию в твердой фазе как

$$a_s = \frac{1}{V} \int a_s dV \quad (6)$$

Согласно теореме Гаусса–Остроградского из (5) и (6) имеем

$$da_i/dt = -6/d \cdot (J_{0i}n), \quad (7)$$

где V_0 и d – объем и диаметр зерна ионита, n – нормаль к сферической поверхности зерна ионообменника, J_{0i} – поток иона i через эту поверхность, что, согласно (3), равно

$$J_{0i} = -D_i [\text{grad}_0 a_i + F/(RT) z_i a_{0i} \text{grad}_0 \varphi]$$

(индекс “0” обозначает использование значения параметра на поверхности зерна ионита).

Уравнения (3), (5) и (7) описывают так называемую “локально-детерминированную” модель, численное решение которой рассмотрено в работе [1]. Используя гипотезу о макроскопичности всех действующих в задаче полей (электрического и концентрационного), а также тот факт, отраженный в уравнении (7), что функция $a_i(t)$ определяется пространственными производными в точках на границе зерна ионообменника, мы пришли к выражению для потока ионов, не содержащему пространственных производных. Линейная комбинация градиентов концентрации и потенциала в любой точке поверхности зерна, согласно гипотезе, может быть представлена в виде функции от a_i и φ . Положим, что эта функция линейна, и для J_{0i} имеет место равенство

$$\text{grad}_0 a_i + F/(RT) \cdot z_i a_{0i} \text{grad}_0 \varphi = -2\alpha/d \cdot [(a_{0i} - a_i) + z_i a_i \alpha_1 F/(RT) \cdot (\varphi_0 - \varphi)], \quad (8)$$

$$\alpha, \alpha_1 = \text{const.}$$

Величины a_{0i} и φ_0 в представлении локально-детерминированной модели берутся для границы зерна, а в представлении макроскопической модели характеризуют ионообменное равновесие для всего зерна, что не противоречит друг другу при рассмотрении внутридиффузионной кинетики. Следствием уравнения (8), а также условия ионного баланса (5) является равенство

$$\text{grad}_0 \varphi \sum z_i^2 a_{0i} = \text{grad}_0 \varphi \sum z_i^2 a_i, \quad (9)$$

$$\text{grad}_0 \varphi \equiv 2\alpha \alpha_1 (\varphi_0 - \varphi)/d,$$

смысл которого состоит в утверждении: средняя по радиусу зерна сила, действующая на ионные диполи, равна электростатической силе на границе зерна. Итак, имеем уравнение кинетики

$$\frac{da_i}{dt} = \frac{12\alpha}{d^2} D_i [a_{0i} - a_i (1 - z_i \alpha_1 F/(2RT)(\varphi_0 - \varphi))]. \quad (10)$$

Величина $\alpha_1 \cdot (\varphi_0 - \varphi)$ вычисляется из условия, выполняемого, как и (5), с большой точностью:

$$\sum \frac{z_i da_i}{dt} = 0; \quad (11)$$

$$\alpha_i (\varphi_0 - \varphi) = - \frac{2RT}{F} \frac{\sum D_i z_i (a_{0i} - a_i)}{\sum D_i z_i^2 a_i}$$

Подставим (12) в (10):

$$\frac{da_i}{dt} = \frac{12\alpha}{d^2} \times D_i \left[a_{0i} - \frac{a_i + z_i \sum D_j z_j (a_{0j} - a_j)}{\sum D_j z_j^2 a_j} \right]$$

Константа $\alpha = \pi^2/3$ определяется из сравнения асимптотик, при $t \rightarrow \infty$, локально-детерминированной и макроскопической моделей для сферического зерна ионообменника.

Если в выражении (10) положить $\varphi_0 - \varphi = 0$, то получим известное в литературе приближение Глюкауфа [3]. Принципиальным недостатком подхода Глюкауфа является использование в качестве D_i эффективных величин, отражающих электрический баланс в зерне ионообменника, которые зависят от времени, что, однако, никак в этом подходе не учитывается. В нашей модели величины D_i являются коэффициентами самодиффузии ионов, т.е. постоянными, а электрический потенциал зависит от времени согласно (12).

Наиболее простая постановка кинетической задачи многокомпонентной ионообменной системы приведена в работе [1]:

заданы: $z_i, D_i, a_{0i}/a_0$ и $a_{i(t=0)}/a_0, i = 1, \dots, n$; требуется найти зависимости a_i/a_0 от $T = 4D_1 t/d^2$. Для $n = 3, a_{3(t=0)} = a_0, D_1 : D_2 : D_3 = 5 : 0.2 : 1; z_1 = z_2 = z_3;$

$a_{01}/a_0 = 0.6$ и $a_{02}/a_0 = 0.4$ авторами работы [1] при использовании локально-детерминированной модели получено решение этой задачи. Соответствующие кривые показаны на рис. 1 пунктирными линиями. Нами также была рассмотрена эта задача, но с использованием макроскопической модели (сплошные кривые на рис. 1). Сравнение результатов расчетов по двум моделям свидетельствует о достаточной корректности сделанных в макроскопической модели предположений.

На кинетической кривой иона "1" отчетливо виден необычный эффект: максимум с координатами (0.26; 0.7). При исследовании этого эффекта с помощью макроскопической модели получены результаты, представленные в табл. 1. Можно сделать следующие выводы об условиях возникновения максимума на кинетических кривых:

а) максимум возникает на кинетической кривой наиболее быстрого сорбируемого компонента;

б) коэффициент диффузии десорбируемого компонента должен быть больше, чем коэффициент диффузии хотя бы одного из сорбируемых компонентов;

в) эффект тем больше, чем больше различие в коэффициентах диффузии сорбируемых компонентов, а также десорбируемого и медленного компонентов.

Более сложной является кинетическая задача с неявно заданными кинетическими параметрами, которую необходимо решать при работе с реальными ионообменными системами:

заданы: полная обменная емкость ионообменника a_0 , мэкв/г, диаметр зерен d , см, порозность слоя набухшего ионообменника ϵ и его объем W , мл, приходящийся на 1 г постоянной массы (в воздушно-сухом состоянии), заряд функциональных групп и константы обмена различных пар ионов на этих группах K_{ij} , заряды ионов z_i , их концентрации в растворе c_i , ммоль/л, их начальное содержание в ионообменнике $a_{i(t=0)}$; требуется определить зависимости концентраций компонентов в твердой фазе $z_i a_i$, мэкв/г, от времени t , с.

В настоящем сообщении из-за ограниченности места дано подробное описание только экспериментального способа решения указанной задачи.

В качестве исследуемой системы были выбраны сильнокислотный катионит КУ-2-8 (фирма "Химреактив", Россия) в Na-форме и раствор смеси хлоридов калия и стронция концентрации 0.075 - 0.13 и 0.0024 - 0.089 моль/л (М) соответственно. Среднеквадратичный диаметр зерна выбранной фракции катионита составлял 0.64 ± 0.13 мм. Рабочие растворы готовили из солей квалификации хч. Концентрации калия и стронция в исходных растворах и исследуемых пробах

Таблица 1. Превышение максимума над равновесным заполнением на кинетической кривой быстрого компонента "1"

Коэффициент диффузии, D_1/D_3 ($D_1/D_3 = D_3/D_2$)	Равновесное заполнение Q_1	Относительное превышение $\Delta Q_m/Q_1$
	любое	0
2	0.05	0.3
2	0.1	0.3
2	0.2	0.21
2	0.3	0.16
2	0.4	0.13
2	0.5	0.08
2	0.6	0.06
2	0.8	0.04
8	0.1	2.30
8	0.4	0.75
8	0.6	0.35
D_1, D_2 ($D_1/D_3 \neq D_3/D_2, D_3 = 1$)		
$D_1 \geq 1, D_2 = 1$	любое	0
$D_1 = D_2 \leq 1$	любое	0
$D_1 = 1, D_2 = 0.5$	0.1	0.11
$D_1 = 1, D_2 = 0.5$	0.2	0.10
$D_1 = 1, D_2 = 0.5$	0.5	0.04
$D_1 = 0.4, D_2 = 0.1$	0.2	0.86
$D_1 = 0.4, D_2 = 0.1$	0.5	0.37
$D_1 = 0.4, D_2 = 0.1$	0.8	0.11

Таблица 2. Параметры экспериментальной системы, используемые для расчетов

Опыт	K_{ij} Sr/K	Ион	Концентрация в растворе, М	$z_i a_{0i}$, мэкв/г*	Λ_{0i}	Λ_i	$D_i \cdot 10^6$, см ² /с
					$\text{Ом}^{-1} \times \text{см}^2 \times \text{экв}^{-1}$		
1	0.51	K	0.13	0.703	74	25.2	1.70
		Sr	0.089	2.737	56	7.4	0.255
		Na	0	0	52	3.0	0.808
2	0.68	K	0.075	1.542	74	36.4	0.793
		Sr	0.0024	1.898	56	18.7	0.160
		Na	0	0	52	14.2	3.85
3	0.62	K	0.103	1.231	74	33.4	1.18
		Sr	0.01	2.209	56	15.6	0.239
		Na	0	0	52	11.2	3.02

* Полная обменная емкость сорбента составляла 3.48 ± 0.04 мэкв/г

определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Сатурн" (г. Северо-Донецк, Украина) в режиме эмиссии.

Экспериментальная методика, известная в литературе как метод "тонкого слоя" [4], состояла

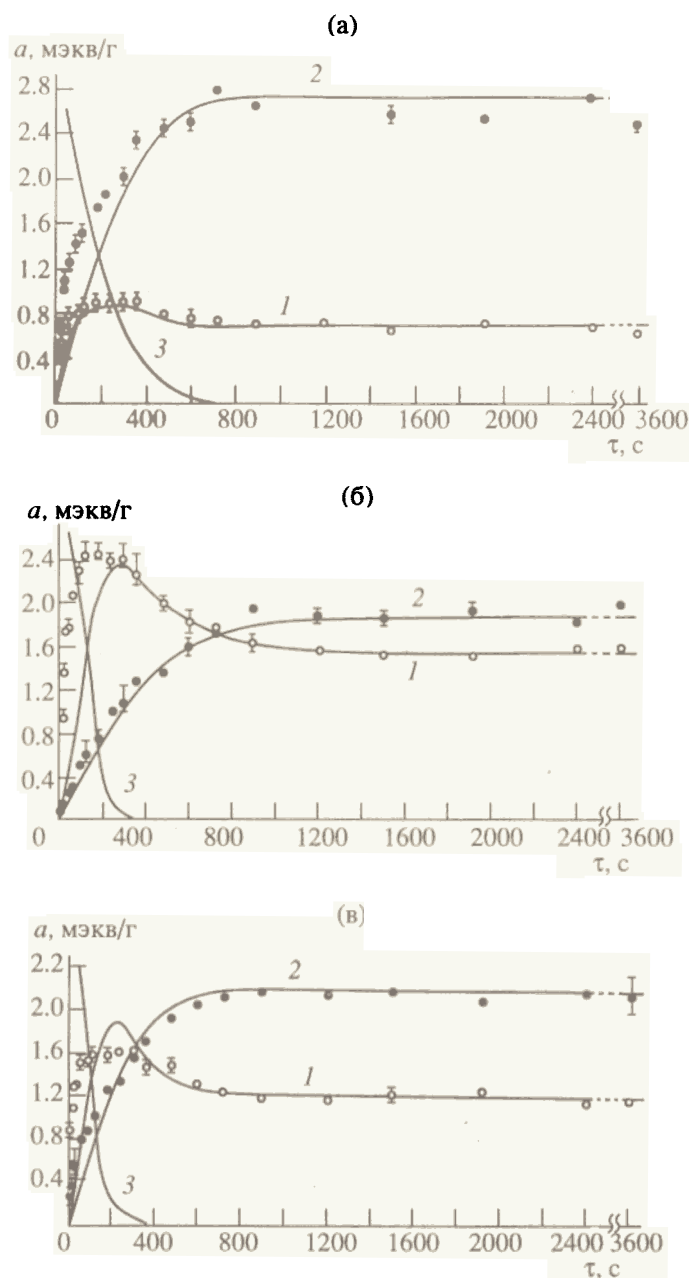


Рис. 2. Экспериментальные точки и расчетные кинетические кривые для ионов: K^+ (1), Sr^{2+} (2) и Na^+ (3) в трехкомпонентных системах. Концентрации ионов в жидкой фазе (М) см. в табл. 2. а – опыт № 1; б – опыт № 2, в – опыт № 3.

в том, что небольшое количество исследуемого катионита (0.1 - 0.2 г) помещали слоем в одно зерно в ячейку, через которую с большой скоростью пропускали рабочий раствор постоянного состава; продолжительность контактирования измеряли с точностью 0.5 с. По окончании процесса переключением трехходового крана ячейку промывали потоком дистиллированной воды. Отработанные таким образом пробы катионита высушивали на воздухе, а затем взвешивали. Каждую навеску воздушно-сухого катионита регенерировали несколькими порциями 0.01 М раствора хлорида бария, собирая количественно каждую

фракцию регенерационного раствора в мерную колбу. Суммарный концентрат доводили до метки, а затем определяли в нем содержание калия и стронция. Из полученных данных рассчитывали состав фазы катионита и строили зависимость содержания указанных компонентов в катионите КУ-2 от времени при контактировании с растворами различного состава. Результаты представлены на рис. 2а, 2б, 2в.

Кинетические кривые для иона калия (кривая 1) на рис. 2а, 2б, 2в имеют максимум, что свидетельствует о том, что предсказанный теоретически

эффект удалось обнаружить экспериментально. На поле тех же графиков нанесены расчетные кинетические кривые, которые с достаточной точностью соответствуют экспериментальным точкам. В табл. 2 приведены данные, характеризующие условия экспериментов: константы обмена, равновесные заполнения и начальное состояние сорбента, характеристики количественного и качественного составов жидкой фазы, а также эквивалентные электропроводности (в воде при бесконечном разбавлении Λ_{0i} и их эффективные значения Λ_i , использованные в расчетах) и коэффициенты самодиффузии ионов внутри ионита. При расчете реальной системы принималась во внимание зависимость от состава раствора концентрационной константы обмена K_{ij} ; учитывались эмпирические зависимости эквивалентной электропроводности Λ_i от концентраций компонентов c_i , а также зависимость коэффициентов самодиффузии ионов внутри ионита от пе-

речисленных здесь параметров и от зарядов ионов (см., например, [5]).

Подробнее методология расчета приведенной здесь реальной системы (и аналогичных ей систем) будет дана авторами в последующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hwang Y.-L., Helfferich F.G. // *React. Polym.* 1987. V. 5. P. 237.
2. Bajpai R.K., Gupta A.K., Rao M.G. // *AIChE J.* 1974. V. 20. P. 989.
3. Glueckauf E. // *Trans. Faraday Soc.* 1955. V. 51. P. 34.
4. Boyd G.E., Adamson A.W., Meyers L.S. // *J. Am. Chem. Soc.* 1947. V. 69. P. 2836.
5. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощук И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. М.: Наука, 1993. С. 28 - 34.