

УДК 544.011:544.034+54.08

Н.Д. Кошель, Е.В. Смирнова, В.П. Буртовая, С.А. Кошель

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННЫХ СВОЙСТВ АНИОНИТА АН–2ФН МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОЙ РЕЗИСТОМЕТРИИ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, Украина

Представлены результаты экспериментальной оценки некоторых обменных свойств анионита АН–2ФН. Эксперименты выполняли в конвективном реакторе постоянного объема при интенсивном перемешивании суспензии ионита (10 г ионита в 0,6 л раствора) в модельном растворе NaOH и NaCl. Мониторинг процессов ионного обмена осуществляли методом компьютерной резистометрии. Метод заключался в определении концентрации отдельных компонентов (OH^- , Cl^-) модельного раствора по непрерывно измеряемым значениям сопротивления. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью компьютерной программы, основанной на математической аппроксимации справочных данных ионной электропроводности уравнениями Робинсона-Стокса и Кольрауша. Предложен быстрый инструментальный (нехимический) способ определения обменной емкости ионита, установлена зависимость равновесного состояния системы раствор-ионит и равновесной обменной емкости от концентрации. Показано, что в условиях контроля гелевой диффузии в твердой фазе скорость обменного процесса является постоянной и не зависит от степени насыщения ионита.

Ключевые слова: ионный обмен, электропроводность, концентрация, обменная емкость, равновесие, изотерма обмена, диффузия, аппроксимация.

Введение

Одной из наиболее эффективных технологий водоподготовки и получения глубоко деминерализованной воды в современной промышленности, энергетике, предприятиях ядерно-топливного цикла является обессоливания воды с помощью ионитных фильтров [1–3]. Широкое применение иониты нашли и в ионообменной хроматографии [4]. Современная химическая промышленность выпускает различные типы ионитов, предназначенных для использования в водных средах с разнообразными примесями. Иониты обладают специфичными для каждого типа адсорбционными и ионообменными свойствами по отношению к различным примесям, и в литературе можно найти данные по результатам исследования этих свойств на конкретных ионитах [5,6]. Определение наиболее важных функциональных параметров ионообменных материалов, таких как равновесная обменная емкость, константа равновесия, селективность и коэффициенты распределения ионов, кинетические параметры и т.д., выполняются в том или ином объеме как производителями ма-

териалов в процессе производства и контроля продукции, так и потребителями, проектирующими системы водоподготовки для вод определенного состава. Такие определения выполняются большей частью химико-аналитическими методами [7]. Существующие сегодня физические методы анализа весьма сложны и дорогостоящи и не всегда могут использоваться в технологической практике. Одним из наиболее простых является кондуктометрический метод [7], использующийся уже давно, преимущественно для детектирования скачкообразных изменений состояния химических систем – для определения точки эквивалентности в титриметрическом анализе (кондуктометрическое титрование), фиксации времени работы ионообменных устройств и регенерации ионитов (определение момента времени «до проскока»), для регистрации пиков в ионообменной хроматографии и т.д. Более полно, с учетом зависимости удельной электропроводности растворов от концентраций растворенных ионогенных веществ, кондуктометрический метод используется при определении произведения растворимости мало-

растворимых неорганических соединений, при оценке солесодержания природных вод, сточных вод промышленных предприятий и т.д. Однако в тех случаях, когда химический состав системы достаточно простой и качественно известный, существует возможность непрерывной и точной регистрации меняющегося состояния системы. В работе [8] приведено теоретическое обоснование метода, позволяющего по величине удельной электропроводности раствора $\text{NaCl}+\text{NaOH}$ с высокой точностью определять концентрации обоих компонентов. Указанная химическая система имеет место в процессах функционирования и регенерации анионообменных смол в модельных экспериментах, предназначенных для оценки некоторых обменных свойств материалов.

Задачей настоящей работы является разработка быстрого нехимического (безреагентного) метода мониторинга обменных процессов и определение эффективности работы ионообменных смол на примере слабоосновного анионообменника АН-2ФН.

Использованный в данной работе метод назван резистометрическим, поскольку первичным информационным параметром сигнала, генерируемого сенсором, является сопротивление (*resistance*), и измеряется электронным прибором – резистометром, а удельная электропроводность раствора устанавливается путем сложной компьютерной обработки сигнала, как вторичный параметр.

Экспериментальная часть

Для оценки кинетических свойств ионита в экспериментах необходимо обеспечить максимально возможное исключение тормозящего действия диффузионного сопротивления в жидкости. Поэтому исследования обменных процессов выполняли с высокой интенсивностью конвекции раствора и с небольшой порцией смолы, когда отдельные частицы полимера омываются раствором по всей поверхности, не образуя застойных зон (рис. 1).

Процессы проводили в цилиндрическом конвективном реакторе (1) с рабочим объемом до 0,8 л с интенсивным перемешиванием раствора пропеллерной мешалкой (2), которая работает от регулируемого источника тока ВС-24М, (ИП-2).

Температуру стабилизировали на уровне $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ с помощью встроенного нагревателя (5) мощностью 50 Вт в корпусе из нержавеющей стали, который питается через трансформатор (6). Температуру поддерживали с помо-

щью контактного термометра (7) и электронного усилителя сигналов УКТ-4V2, который работает как реле (8). Сопротивление измеряли сенсорами КСН-6 при общей концентрации NaCl и NaOH , $C_{\text{SA}}=(C_{\text{S}}+C_{\text{A}})<0,04$ М или КСН-10 ($C_{\text{SA}}=0,02-1,00$ М), фиксирующимися на корпусе реактора.

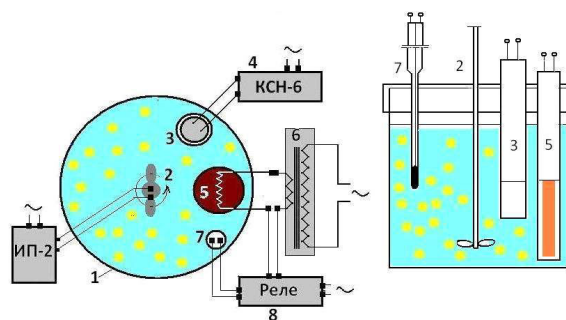


Рис. 1. Схема установки для изучения динамики ионного обмена

Изучение динамики обменных процессов требует непрерывного контроля состава обрабатываемого раствора. Химический анализ достаточно трудоемкий и неудобный при измерениях с интервалом 1–5 мин, а в разбавленных растворах ($C_{\text{SA}}<0,01$ М) неточен. Как было показано в работе [9], использовать метод рН-метрии для определения концентрации ионов OH^- в щелочных растворах стеклянным электродом невозможно в присутствии ионов Cl^- . Невозможно также использовать потенциометрический метод для определения концентрации ионов Cl^- с помощью электродов сравнения, обратимых относительно Cl^- -иона, так как образующийся в щелочном растворе гидроксид серебра имеет меньшее произведение растворимости, чем хлорид. Поэтому для определения состава растворов использовали предложенный нами ранее метод компьютерной резистометрии [8]. Метод основан на измерениях удельного сопротивления смеси растворов двух электролитов, $\text{NaCl}+\text{NaOH}$, с последующей компьютерной обработкой сигнала. Программа обработки позволяет определить концентрации отдельных компонентов раствора путем сравнения измеренной удельной электропроводности раствора с ее теоретическим значением для заданной температуры. Теоретическое значение удельной электропроводности устанавливается путем аппроксимации известных справочных данных [10,11] многочленами третьего порядка с использованием уравнений Робинсона-Стокса и Кольрауша [12,13]. Система аппроксимационных

функций описывает трехмерную область $\kappa=f(C_S, C_A, t)$, внутри которой располагается точка, соответствующая результату измерений.

В алгоритме аппроксимации использованы две модели эквивалентной электропроводности раствора – молекулярной, как суммы эквивалентных электропроводностей NaCl и NaOH, и ионной, как суммы ионных электропроводностей ионов Na^+ , Cl^- и OH^- . Результаты расчетов по обеим моделям незначительно различаются, и были согласованы путем небольшой коррекции коэффициентов температурного наклона $d\lambda/dt$.

В области концентраций $C_{SA} < 0,1$ М и температур 15–25°C зависимости хорошо аппроксимируются алгебраическими многочленами до 3 порядка.

Удельные электропроводности κ солей и щелочей, или солей и кислот существенно отличаются вследствие аномального механизма переноса ионов H^+ и OH^- в водных растворах, что и позволяет использовать их для точного определения состава смеси.

При физическом моделировании обменных процессов на ионитах образуются растворы, в которых общая концентрация бинарной смеси известна. Эта частная особенность упрощает алгоритм определения концентраций и позволяет по величине электропроводности раствора солей с кислотами или щелочами сразу рассчитывать состав смеси с достаточно высокой точностью. Конечным результатом расчетного алгоритма является нелинейная зависимость доли NaCl в смешанном растворе, $\alpha_S = C_S / C_{SA}$, от его удельной электропроводности κ_{SA} :

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

Уравнение (1) в соответствии с правилом Кольрауша выражает удельную электропроводность смешанного раствора NaCl+NaOH как аддитивную сумму удельных электропроводностей отдельных компонентов, $\kappa_{SA} = C_A \cdot \lambda_A + C_S \cdot \lambda_S$. Аддитивность является следствием того, что оба простых компонента не взаимодействуют между собой. Входящие в уравнение эквивалентные электропроводности компонентов λ_S , λ_A определяются в математической модели путем аппроксимации справочных данных для каждого компонента в форме уравнения Кольрауша

$\lambda = \lambda^0 - k\sqrt{C}$. Температурные зависимости предельных эквивалентных электропроводностей $\lambda^0(t)$ и коэффициентов $k(t)$ в обоих уравнениях Кольрауша в модели получали аппроксимацией соответствующих справочных данных полиномами третьего порядка.

Программа обработки данных для каждого значения удельной электропроводности находит такое значение α_S , когда совпадают с заданной точностью экспериментально измеренная и теоретическая (уравнение (1)) удельные электропроводности раствора при температуре эксперимента.

В общем же случае, когда суммарная концентрация смеси неизвестна, алгоритм тоже решает задачу определения состава раствора, но по двум отдельным измерениям – неизвестного раствора и его разбавленной формы. В этом случае необходим пробоотбор и дополнительные манипуляции с пробой, что усложняет и замедляет наблюдение за обменным процессом в реальном времени.

Описанный метод компьютерной резистометрии проверен на системе NaCl+NaOH в интервале концентраций $C_{SA} < 0,04$ М и температур 15–25°C. Метод оказался пригодным и для применения в растворах с концентрациями $C_{SA} = 0,02$ –1,00 М при использовании специальных высокоомных сенсоров и справочных данных. В областях концентраций и температур, для которых литературные данные отсутствуют, могут быть использованы данные дополнительных калибровочных экспериментов.

Для регистрации динамики быстрых обменных процессов был разработан специальный высокочастотный резистометр КСН для непрерывного мониторинга состояния раствора непосредственно в реакторе без отбора проб. Прибор работает на частоте импульсного знакопеременного тока частотой 4 кГц. Благодаря отсутствию фарадеевского процесса стало возможным использование двухэлектродного сенсора. Для работы в растворах с концентрацией до 0,04 М применяли сенсор КСН–6 с платиновыми электродами, что позволяет использовать его и в кислых растворах при работе с катионитами. Сенсор изготовлен в стеклянной трубке и дает надежные показания в интервале интенсивности сигнала 0,01–0,10 кОм. Для работы с более концентрированными растворами использовали высокоомный сенсор КСН–10 (область интенсивности сигналов $\approx 0,5$ –10,0 кОм).

Следует заметить, что наиболее надежные результаты получаются в разбавленных раство-

рах, для которых имеются общепринятые справочные данные, полученные в прецизионных измерениях [10], и которые копируются во всех последующих справочниках. Поэтому в отдельных измерениях на концентрированных растворах есть возможность при необходимости уточнить результат путем измерения разбавленной до нужного уровня пробы.

В электронной схеме резистометра процессор (ATmega328 на плате ARDUINO UNO R3) формирует стабилизированное напряжение $U_0=5,000\pm 0,005$ В. Это напряжение поступает на два отдельных входа процессора, который программно формирует одинаковые пары прямоугольных импульсов напряжением 5 В противоположной полярности, 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 $R_2=677$ Ом. 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 :

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

Результаты экспериментов и обсуждение

Точно взвешенную порцию анионита (10 г) замачивали на 24 ч в 1 М растворе NaCl для уменьшения осмотического удара (защита от растрескивания при последующем многократном циклировании). После этого порцию промывали дистиллированной водой, удаляли фильтровальной бумагой остатки воды и взвешивали (мокрый вес). Выполняли эксперимент, который состоял из четырех циклов обработки

порции смолы 0,04 М раствором NaOH (0,6 л). В конце первого цикла устанавливалось обменное равновесие ($R=\text{const}$) с постоянным значением α_s . Далее ионит промывали, для следующего цикла заливали свежую порцию 0,6 л раствора 0,04 М NaOH и записывали динамику до нового состояния равновесия. Аналогично формировали последующие циклы до полного насыщения – циклы 3 и 4.

Первичные экспериментальные данные $R=f(\tau)$ обрабатывали специальной компьютерной программой, формирующей динамику процесса обмена в виде функции $\alpha_s=f(\tau)$.

Эти результаты показаны на рис. 2, а. Форма всех графиков динамики ионного обмена показывает наличие трех отличающихся элементов:

1 – Нелинейный начальный участок (до 5–10 мин), где форма зависимости $\alpha_s=f(\tau)$ близка к логарифмической. Для процесса, лимитируемого диффузией в жидкости на сферических частицах, согласно [7] существует соотношение:

$$\lg(1-\alpha_s) = -\frac{B}{2,303} \cdot \tau, \quad (3)$$

где константа переноса B определяется через коэффициент диффузии D , толщину пленки жидкости на зерне радиуса r_0 и равновесный коэффициент распределения $\psi_0=C_{ТВ}/C_{PP}$ сорбируемого иона между твердой фазой $C_{ТВ}$ и равновесным раствором C_{PP} , как

$$B = \frac{3D}{r_0 \cdot \Delta \cdot \psi_0}. \quad (4)$$

Таким образом, форма графика дает основание утверждать, что на начальном участке процесса в условиях конвективного реактора

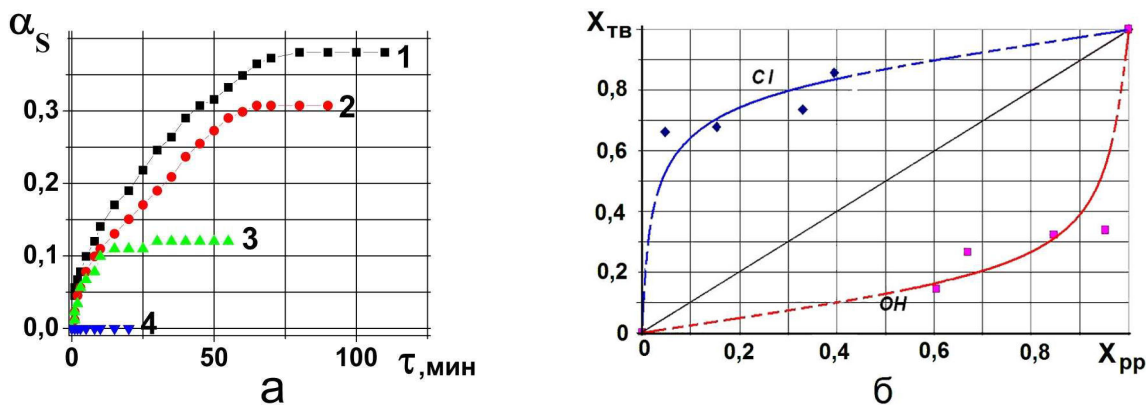


Рис. 2. Динамика ионного обмена в конвективном реакторе (а) и изотермы равновесия ионов (б), $C_{SA}=0,04$ М

лимитирующим механизмом является торможение переноса в растворе на границе раздела фаз.

2 – Линейный участок, который должен соответствовать лимитирующему действию гелевой диффузии в твердой фазе ионита.

3 – Горизонтальный участок, отражающий состояние обменного равновесия.

Особое значение имеет средний линейный участок. Здесь наклон $d\alpha_s/dt$ зависит от C_{SA} , так как диффузный поток пропорционален разности концентраций между фазами вблизи границы раздела. Линейность графика иллюстрирует интересную особенность двойной диффузии в зерне ионита, которая вытекает из решений уравнения Нернста-Планка [14]. Линейность является результатом того, что в твердой фазе под действием соответствующих градиентов концентрации dC/dx и потенциала движутся два потока ионов одинаковых зарядов (Cl^- , OH^-), но в противоположных направлениях и с одинаковой скоростью (как следствие действия закона электронейтральности). Поэтому их градиенты концентрации изменяются синхронно, но в разных направлениях – один растет в процессе регенерации (ион OH^-), а второй (ион Cl^-) уменьшается. При этом их среднее значение, общее для обоих, остается постоянным, так же как и их одинаковый эффективный коэффициент диффузии. А это означает постоянную скорость диффузии. Так что линейность участка графика динамики является однозначным доказательством того, что в процессах переноса в твердой фазе лимитирует гелевая (твердофазная) диффузия.

Следствием описанного механизма есть еще один интересный и важный факт – переход к равновесному состоянию осуществляется не асимптотически, как у процессов молекулярной

диффузии, а изломом графика при достижении равновесного состояния.

По данным о равновесных состояниях, установленных в нескольких циклах при постоянном значении концентрации C_{SA} (рис. 1,а), можно получить более общую информацию о равновесных параметрах системы $AN-2FN - NaCl-NaOH$ – изотермы эквивалентных долей $NaCl$ ($X_S=C_S/C_{SA}$) и $NaOH$ ($X_A=C_A/C_{SA}$) в обеих фазах в состояниях равновесия (рис. 2,б). Графики изотерм рассчитаны для паспортного значения обменной емкости 1,7 экв/л. Эквивалентные доли ионов OH^- в твердой фазе меньше, чем в растворе ($X_{TB} < X_{PP}$), и расположены под диагональю, тогда как для ионов Cl^- наоборот, эквивалентные доли расположены над диагональю, $X_{TB} > X_{PP}$, т.е. ионит проявляет селективность по отношению к ионам Cl^- .

Первичные графики динамики обмена $\alpha_s=f(\tau)$ показывают, что во всех условиях устанавливается ионообменное равновесие – на графиках существуют конечные горизонтальные участки при $\alpha_s < 1$. Это означает, что в реакторе количество $NaOH$ во всех циклах было использовано только частично.

Зная объем раствора в реакторе V_{PP} и объем порции ионита V_{TB} , можно подсчитать концентрацию регенеранта OH^- в твердой фазе ионита в состоянии обменного равновесия:

$$C_A^{TB} = \frac{[C_{SA} \cdot \alpha_s \cdot V_{PP}]}{V_{TB}}. \quad (5)$$

Из рис. 3,б видно, что равновесная концентрация ионов OH^- в твердой фазе с увеличением концентрации регенеранта ($NaOH$) также увеличивается, в первом приближении по

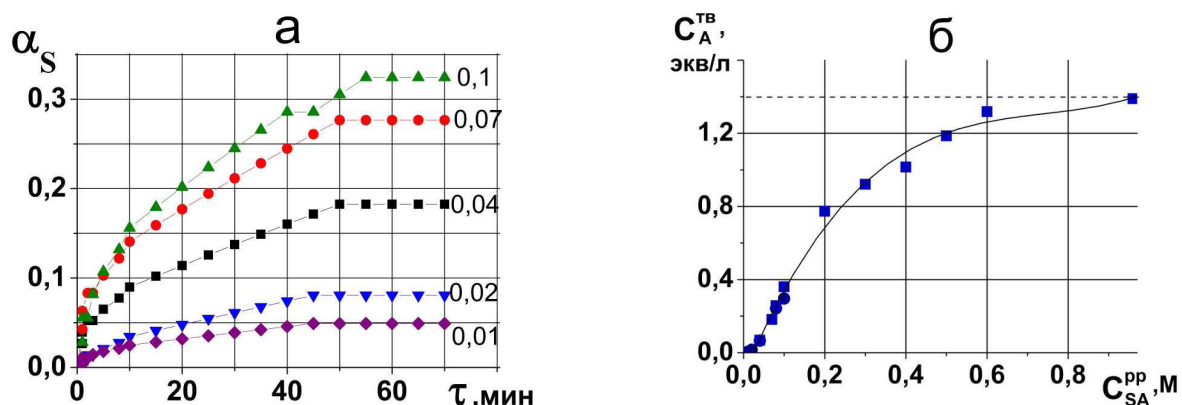


Рис. 3. Динамика регенерации ионита в OH^- форму растворами $NaOH$ в области концентраций $C_{SA} < 0,1$ М (а) и зависимость равновесной концентрации $NaOH$ в твердой фазе от концентрации регенеранта $NaOH$ в растворе (б)

экспоненциальному закону:

$$C_A^{TB} = \varepsilon \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{C_{SA}}{C_E}\right) \right]. \quad (6)$$

Множитель $\varepsilon=1,4$ – асимптота функции (6), которая соответствует максимальному значению равновесной обменной емкости при регенерации ионита концентрированными растворами. Характерная константа C_E является признаком формы функции. Как видно из рисунка, высокая степень регенерации анионита АН–2ФН достигается при концентрации регенеранта $\varepsilon \approx 2C_E = 0,6$ М.

По данным о равновесных состояниях системы можно получить более общую информацию о равновесных параметрах системы АН–2ФН – NaCl–NaOH в виде изотерм равновесия NaCl и NaOH в обеих фазах в эквивалентных долях (рис. 4). В отличие от изотерм на рис. 3,б, в этой серии опытов с разными значениями C_{SA} каждая опытная точка принадлежит только одной изотерме, общими являются только крайние точки на диагонали.

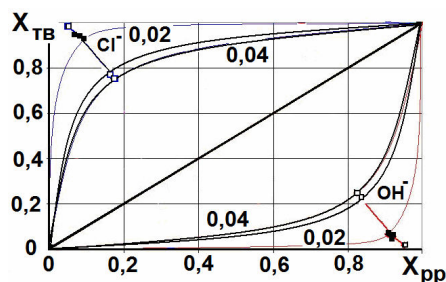


Рис. 4. Изотермы равновесия ионов Cl^- и OH^- в эквивалентных долях в регенерационном процессе для значений C_{SA} 0,01, 0,02 и 0,04 М. Температура 25°C

Как видно из рисунка, общий характер изотерм такой же, как и на рис. 2,б, причем наблюдается хорошая воспроизводимость – соответствующие точки повторных опытов группируются с небольшим разбросом.

Из показанных на рис. 3,а первичных графиков динамики регенерационного процесса в конвективном реакторе, можно определить важную кинетическую характеристику ионита – зависимость скорости обмена g , экв/(мин·г) от начальной концентрации регенеранта NaOH, C_{SA} . Значение параметра g подсчитывали через наклон линейных участков графиков на рис. 3,а, $d(\alpha_s)/dt$, объем раствора в реакторе V_{PP} и начальную концентрацию регенеранта C_{SA} :

$$g = \frac{d(\alpha_s)}{dt} \cdot V_{PP} \cdot C_{SA}. \quad (7)$$

На рис. 5 показана рассчитанная по уравнению (7) кинетическая характеристика процесса обмена в области концентраций до 0,1 М. Зависимость точно аппроксимируется выражением:

$$G = 3 \cdot 10^{-8} + 5 \cdot 10^{-5} \cdot C_{SA} + 0,002 \cdot C_{SA}^2 + 0,0016 \cdot C_{SA}^3. \quad (8)$$

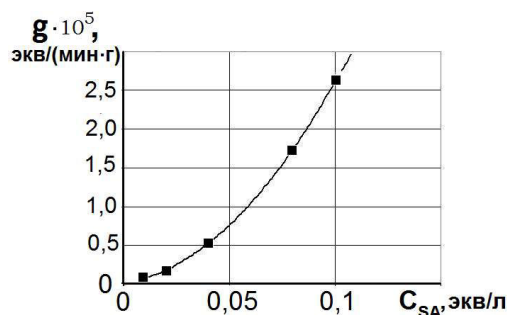


Рис. 5. Зависимость скорости ионного обмена в режиме гелевой диффузии от начальной концентрации регенеранта при 25°C

Показанная кинетическая зависимость определяется механизмом гелевой диффузии в твердой фазе, который является лимитирующим в течение почти всего процесса, исключая начальный участок графиков динамики (5–10 мин). При этом значение параметра g , как и общая концентрация C_{SA} в течение почти всего процесса не изменяются.

Заключение

Методом компьютерной резистометрии изучены ионообменные свойства анионита АН–2ФН в условиях интенсивной конвекции. Метод заключается в мониторинге процесса регенерации ионита путем непрерывной регистрации изменения сопротивления раствора, расчете изменяющегося состава ионита и раствора по программе, основанной на аппроксимации точных теоретических и справочных данных об эквивалентной электропроводности компонентов модельного раствора. Показано, что в условиях, когда процесс контролируется гелевой диффузией в твердой фазе, скорость обменного процесса не зависит от степени насыщения ионита. Определены изотермы равновесия ионов Cl^- и OH^- , обменная емкость смолы, зависимость скорости процесса от концентрации регенеран-

та.

Рассмотренный инструментальный метод исследования ионита может быть использован как быстрый безреагентный способ определения обменной емкости ионитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. – М.: Иностранная литература, 1962. – 492 с.
2. Inamuddin, Luqman M. Ion exchange technology I: Theory and materials: Springer, 2012. – 550 p.
3. Naushad M., Al-Othman Z.A. A book on ion exchange, adsorption and solvent extraction: Nova Science Publishers, 2013. – 340 p.
4. Римап В., Уолтон Г. Ионообменная хроматография в аналитической химии. – М.: Мир, 1973. – 376 с.
5. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin / Demirbas A., Pehlivan E., Gode F., Altun T., Arslan G. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – Vol.282. – No. 1. – P.20-25.
6. Pehlivan E., Altun T. The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin // Journal of Hazardous Materials. – 2006. – Vol.134. – No. 1-3. – P.149-156.
7. Полянський Н.Г., Горбунов Г.В., Полянська А.Г. Методи дослідження іонітів. – М.: Хімія, 1976. – 198 с.
8. Koshel' N.D., Kostyrya M.V. A method for conductivity measurements in quantitative analysis of two-component solutions of electrolytes // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2018. – Vol.54. – No. 1. – P.103-110.
9. Koshel N.D., Smyrnova O.V., Kostyrya M.V. The study of ion exchange kinetics on the anionite in weak electric fields / Materials Science & Condensed Matter Physics: Abstracts of 8-th international conference. – Chisinau. – 2016. – P.340.
10. Справочник химика: в 7 т. // Т.3: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. – Химия. – М., 1965. – 1008 с.
11. McCleskey B.R. Electrical conductivity of electrolytes found in natural waters from (5 to 90)^oC // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2011. – Vol.56. – No. 2. – P.317-327.
12. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. – М.: Иностранная литература, 1963. – 646 с.
13. Zoski C.G. Handbook of electrochemistry. – Elsevier, 2007. – 934 p.
14. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. Пер. с англ. – М.: Мир, 1977. – 464 с.

ВИЗНАЧЕННЯ ОБМІННИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АНІОНІТУ АН–2ФН МЕТОДОМ КОМП'ЮТЕРНОЇ РЕЗИСТОМЕТРІЇ

М.Д. Кошель, О.В. Смирнова, В.П. Буртова, С.А. Кошель

Надані результати експериментального оцінювання деяких обмінних властивостей аніоніту АН–2ФН. Експерименти виконували в конвективному реакторі постійного об'єму при інтенсивному перемішуванні суспензії іоніту (10 г іоніту у 0,6 л розчину) в модельному розчині NaOH і NaCl. Моніторинг процесів іонного обміну здійснювали методом комп'ютерної резистометрії. Метод полягав у визначенні концентрації окремих компонентів (OH⁻, Cl⁻) модельного розчину за безперервно вимірюваним значенням опору. Експериментальні дані обробляли за допомогою комп'ютерної програми, що ґрунтується на математичній апроксимації довідкових даних іонної електропровідності рівняннями Робінсона–Стокса і Кольрауша. Запропоновано швидкий інструментальний (нехімічний) спосіб визначення обмінної ємності іоніту. Встановлена залежність рівноважного стану системи розчин–іоніт і рівноважної обмінної ємності від концентрації. Показано, що в умовах контролю гелевої дифузії в твердій фазі швидкість обмінного процесу є постійною і не залежить від ступеня насичення іоніту.

Ключові слова: іонний обмін, електропровідність, концентрація, обмінна ємність, рівновага, ізотерма обміну, дифузія, апроксимація.

THE DETERMINATION OF THE EXCHANGE PROPERTIES OF AN–2FN ANIONITE USING COMPUTER RESISTOMETRY METHOD

N.D. Koshel, O.V. Smyrnova, V.P. Burtova, S.A. Koshel
Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The results of experimental estimation of some exchange properties of AN–2FN anionite are presented. The experiments were performed in a convective reactor of a constant volume at intensive stirring of ionite suspension (10 g of ionite in 0.6 L of solution) in a model solution containing NaOH and NaCl. The monitoring of the ion exchange processes was carried out by means of computer resistometry method. This method involves determining the concentrations of the individual components (OH⁻ and Cl⁻) in a model solution by continuously recorded resistance values. The experimental data were analyzed by the software based on the mathematical approximation of reference data on the ionic conductivity by Robinson–Stokes and Kohlrausch equations. A fast (non-chemical) instrumental method of the determination of the anionite exchange capacity was developed. The dependences of the equilibrium state of the solution–ionite system and the equilibrium exchange capacity on the concentration were determined. It was shown that the rate of the exchange process is constant under the conditions of gel diffusion control in the solid phase and does not depend on the saturation degree of the ion exchanger.

Keywords: ion exchange; conductivity; concentration; exchange capacity; equilibrium; exchange isotherm; diffusion; approximation.

Поступила в редакцію 14.02.2018

REFERENCES

1. Gelferih F., *Ionity. Osnovy ionnogo obmena* [Ion-exchangers: fundamentals of ionic exchange]. Inostrannaya Literatura Publishers, Moscow, 1962. 492 p. (in Russian).
2. Inamuddin, Luqman M., *Ion exchange technology I: theory and materials*. Springer, 2012. 550 p.
3. Naushad M., Al-Othman Z.A., *A book on ion exchange, adsorption and solvent extraction*. Nova Science Publishers, 2013. 340 p.
4. Riman V., Uolton G., *Ionoobmennaya khromatografiya v analiticheskoi khimii* [Ion-exchange chromatography in analytical chemistry]. Mir, Moscow, 1973. 376 p. (in Russian).
5. Demirbas A., Pehlivan E., Gode F., Altun T., Arslan G. Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, vol. 282, pp. 20-25.
6. Pehlivan E, Altun T. The study of various parameters affecting the ion exchange of Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ from aqueous solution on Dowex 50W synthetic resin. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, vol. 134, pp. 149-156.
7. Polyanskii N.G., Gorbunov G.V., Polyanskaya A.G., *Metody issledovaniya ionitov* [Research methods of ion-exchangers]. Khimiya, Moscow, 1976. 198 p. (in Russian).
8. Koshel' N.D., Kostyrya M.V. A method for conductivity measurements in quantitative analysis of two-component solutions of electrolytes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2018, vol. 54, pp. 103-110.
9. Koshel N.D., Smyrnova O.V., Kostyrya M.V., The study of ion exchange kinetics on the anionite in weak electric fields. *Abstracts of the 8th international conference «Materials Science and Condensed Matter Physics»*. Moldova, Chisinau, 2016, p. 340.
10. *Spravochnik Khimika. Khimicheskoe ravnovesiye i kinetika. Svoistva rastvorov. Elektrodnye protsessy* [Chemistry reference-book. Chemical equilibrium and kinetics. Solution properties. Electrode processes]. Khimiya, Moscow, 1965. 1008 p. (in Russian).
11. McCleskey R.B. Electrical conductivity of electrolytes found in natural waters from (5 to 90) °C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, vol. 56, pp. 317-327.
12. Robinson R., Stoks R., *Rastvory elektrolitov* [Electrolytic solutions]. Inostrannaya Literatura Publishers, Moscow, 1963. 646 p. (in Russian).
13. Zoski C.G., *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, 2007. 934 p.
14. Newman J., Thomas-Alyea K.E., *Electrochemical systems*, 3rd edition. Wiley, 2004. 672 p.