

УДК 661.183.123.2

В.И. Ковальчук, канд. техн. наук, доц.,
О.А. Дорож, канд. техн. наук, доц.,
И.Л. Козлов, канд. техн. наук, доц.,
 Одес. нац. политехн. ун-т

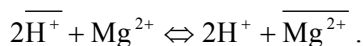
ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА РАВНОВЕСИЯ КАТИОНИТА

В.И. Ковальчук, О.А. Дорож, И.Л. Козлов. Оцінка коефіцієнта рівноваги катіоніту. Приведено методику розрахунку коефіцієнта рівноваги катіоніту КУ-2-8 для $H^+ - Mg^{2+}$ обміну. За результатами експериментального дослідження розраховано концентраційні коефіцієнти та константа Нікольського. Отримано поліном залежності концентрації в розчині від концентрації в іоніті, структура якого відповідає закону діючих мас.

В.И. Ковальчук, О.А. Дорож, И.Л. Козлов. Оценка коэффициента равновесия катионита. Приведена методика расчета коэффициента равновесия катионита КУ-2-8 для $H^+ - Mg^{2+}$ обмена. По результатам экспериментального исследования рассчитаны концентрационные коэффициенты и константа Никольского. Получен полином зависимости концентрации в растворе от концентрации в ионите, структура которого отвечает закону действующих масс.

V.I. Kovalchuk, O.A. Dorozh, I.L. Kozlov. Estimation of the cationite equilibrium coefficient. The method of calculating the equilibrium coefficient of KU-2-8 cationite for the $H^+ - Mg^{2+}$ exchange is presented. As a result of experimental research the concentration coefficients and the Nikolski constant are calculated. The polynomial of dependence of concentration in the solution upon concentration in the ionite is obtained, the structure of which conforms to the mass action law.

Оптимизация процессов обессоливания природных вод для нужд теплоэнергетических установок и расчет основных режимных характеристик обмена на катионите требует знания ионообменного равновесия системы $H^+ - Na^+ - Mg^{2+} - Ca^{2+}$. Для начальных ступеней обессоливания характерны процессы обмена ионов жесткости. Рассмотрено равновесие для системы $H^+ - Mg^{2+}$, наступающее при протекании обмена на катионите КУ-2-8 (наиболее известном и распространенном катионите промышленного класса) в соответствии с уравнением



Закон действующих масс для этого случая имеет вид уравнения Б.П. Никольского [1]

$$\frac{(\bar{f}_{H^+} q_{H^+})^{1/z_{H^+}}}{(\bar{f}_{Mg^{2+}} q_{Mg^{2+}})^{1/z_{Mg^{2+}}}} = \bar{K}_{H^+ Mg^{2+}} \frac{(f_{H^+} C_{H^+})^{1/z_{H^+}}}{(f_{Mg^{2+}} C_{Mg^{2+}})^{1/z_{Mg^{2+}}}}, \quad (1)$$

где q и C — соответственно концентрации обменивающихся ионов H^+ и Mg^{2+} в ионите и в растворе;

\bar{f}, f — коэффициенты активности ионов в ионите и растворе;

$\bar{K}_{H^+ Mg^{2+}}$ — термодинамическая константа равновесия (константа Никольского);

$z_{H^+}, z_{Mg^{2+}}$ — валентности обменивающихся ионов.

Из-за сложностей вычисления коэффициентов активности, их объединяют с константой равновесия в концентрационный коэффициент

$$\bar{k}_{H^+ Mg^{2+}} = \frac{\bar{f}_{H^+} (f_{Mg^{2+}})^{1/z_{Mg^{2+}}}}{\bar{f}_{H^+} (\bar{f}_{Mg^{2+}})^{1/z_{Mg^{2+}}}} \bar{K}_{H^+ Mg^{2+}}.$$

Тогда уравнение (1) приводится к виду

$$\frac{(q_{H^+})^{1/1}}{(q_{Mg^{2+}})^{1/2}} = \bar{k}_{H^+Mg^{2+}} \frac{(C_{H^+})^{1/1}}{(C_{Mg^{2+}})^{1/2}} \quad \text{или} \quad \bar{k}_{H^+Mg^{2+}} = \frac{(C_{Mg^{2+}})^{1/2} (q_{H^+})^{1/1}}{(C_{H^+})^{1/1} (q_{Mg^{2+}})^{1/2}}. \quad (2)$$

Расчеты равновесных количеств ионов в ионите и растворе обычно проводят, используя уравнения, записанные в относительных единицах Θ и ϕ . Эти же единицы используют и в качестве координат при построении изотерм обмена ионов, с помощью которых также часто рассчитывают равновесные состояния.

Для случая обмена разновалентных ионов получить их можно путем введения в правую и левую части уравнений в относительных единицах определяемые в эксперименте значения $C_0 = C_i + C_j$ и $q_0 = q_i + q_j$.

Для рассматриваемой реакции концентрации катионов в растворе и ионите подчиняются равенствам

$$C_0 = C_{Mg^{2+}} + C_{H^+}; \quad q_0 = q_{Mg^{2+}} + q_{H^+}.$$

Подставляя их в уравнение (2), преобразуем его к виду

$$\bar{k}_{H^+Mg^{2+}} = \frac{\left(\frac{q_{H^+}}{q_0}\right)^{1/1} (q_0)^{1/1} \left(\frac{C_{Mg^{2+}}}{C_0}\right)^{1/2} (C_0)^{1/2}}{\left(\frac{q_{Mg^{2+}}}{q_0}\right)^{1/2} (q_0)^{1/2} \left(\frac{C_{H^+}}{C_0}\right)^{1/1} (C_0)^{1/1}}.$$

Вводя распределительное отношение $h = C_0/q_0$ и безразмерные $\Theta = q_i/q_0$ и $\phi = C_i/C_0$, после преобразований получим

$$\bar{k}_{H^+Mg^{2+}} = \frac{1}{\sqrt{h}} \frac{(1 - \Theta_{Mg^{2+}}) \sqrt{\phi_{Mg^{2+}}}}{(1 - \phi_{Mg^{2+}}) \sqrt{\Theta_{Mg^{2+}}}},$$

а решая последнее выражение относительно Θ , соотношение для изотермы равновесия примет вид

$$\Theta_{Mg^{2+}} = h^2 \bar{k}_{H^+Mg^{2+}}^4 \phi_{Mg^{2+}}^4 + 4h \bar{k}_{H^+Mg^{2+}}^2 \phi_{Mg^{2+}}^3 (1 - h \bar{k}_{H^+Mg^{2+}}^2) + \\ + 2h \bar{k}_{H^+Mg^{2+}}^2 \phi_{Mg^{2+}}^2 (h \bar{k}_{H^+Mg^{2+}}^2 - 4) + 4\phi_{Mg^{2+}} h \bar{k}_{H^+Mg^{2+}}^2 + h^2 \bar{k}_{H^+Mg^{2+}}^4.$$

Экспериментальное исследование ионообменного равновесия выполнено статическим методом. Так как изотерма монотонна, в опытах приготовлено 6 растворов $MgCl_2$ объемом 100 см^3 и столько же навесок ионита КУ-2-8 массой 1 г.

Необходимый для опыта ионит предварительно переводился в Н-форму раствором серной кислоты.

Рабочий раствор приготавливается разбавлением разных количеств 0,15 М раствора $MgCl_2$ в дистиллированной воде. Продолжительность контакта ионита и раствора составляла 24 ч. Для каждой исходной концентрации проводится три параллельных измерения.

Всего проведено четыре серии опытов при одинаковых температурах и концентрациях.

Концентрации ионов магния в рабочих растворах до и после установления равновесия определены по результатам титрования 0,1 N трилоном Б в соответствии с уравнением

$$C_i = \frac{a_i N 1000}{V_{\text{пр}}}, \text{ мг-экв/дм}^3,$$

где a_i — расход трилона Б, дм^3 ;

N — концентрация раствора трилона Б, г-экв/дм³;

$V_{\text{пр}}$ — объем пробы, дм^3 .

Количество обмененных ионов магния вычислено как разница их концентраций в растворе до и после установления равновесия

$$\bar{C}_i = \frac{(C_0 - C_{\text{рав}})}{m} V_{\text{р.р.}}, \text{ мг-экв/г,}$$

где C_0 и $C_{\text{рав}}$ — концентрации раствора до и после установления равновесия, мг-экв/дм³;
 $V_{\text{р.р.}}$ — объем рабочего раствора, контактирующего с ионитом, дм³;
 m — масса ионита, г.

Погрешности определения опытных величин составляют $\Delta C_i = 0,001$ мг-экв/дм³;
 $\Delta \bar{C}_i = 0,0014$ мг-экв/г.

Результаты опытов по определению равновесных содержаний ионов магния в ионите обрабатывались в зависимости от их равновесных концентраций в растворе в безразмерной форме (рис. 1).

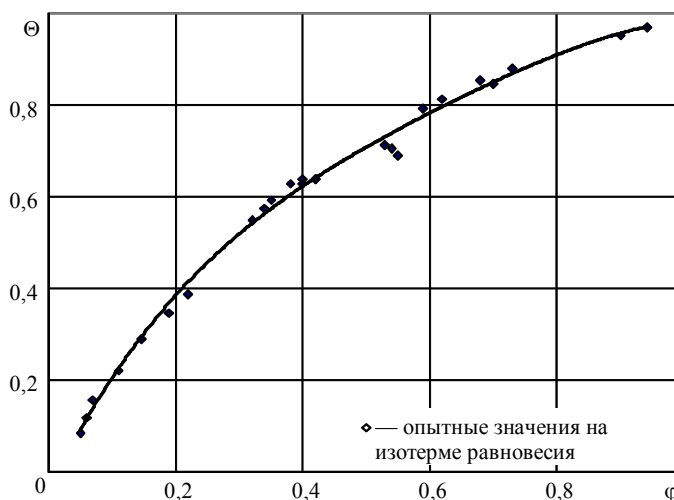


Рис. 1. Изотерма равновесия

Величина q_0 для всех опытных точек равна полной обменной емкости ионита — 1,8 г-экв/дм³ при насыпной плотности 0,8 кг/дм³.

Величина C_0 для каждой опытной точки индивидуальна и равна исходной концентрации рабочего раствора. Это обусловлено тем, что при сорбции из раствора одного компонента вместо него в раствор поступает из ионита второй компонент.

Из рисунка видно, что опытные данные аппроксимируются полиномом четвертой степени вида

$$\Theta = 0,2713\varphi^4 + 0,1797\varphi^3 - 1,5298\varphi^2 + 2,0665\varphi + 0,0229.$$

Корреляционное отношение аппроксимации составляет $R = 0,9966$.

Структура полинома совпадает с уравнением изотермы, полученной на основании закона действующих масс.

Приведенные на рис. 2 опытные кривые частоты появления α значений концентрационного коэффициента K_1 и константы Никольского K_2 показывают, что в действительности они не остаются постоянными для всего диапазона равновесных концентраций.

Среднее значение концентрационного коэффициента составляет 2,527, а интервал изменения 1,7...3,1.

Полагая активности ионов в фазе ионита равными 1 и оценив коэффициенты активности в жидкой фазе, вычислены значения постоянной Никольского. Среднее значение составляет 1,964, а интервал изменения 1,4...2,5.

Учитывая изложенное, можно сделать следующие выводы:

— Выполнено исследование равновесия обмена системы $\text{H}^+ - \text{Mg}^{2+}$ на катионите КУ-2-8, необходимое для расчета процессов в ионитных фильтрах. Показано, что экспериментальные

измерения хорошо согласуются с теоретическими результатами, полученными на основании закона действующих масс.

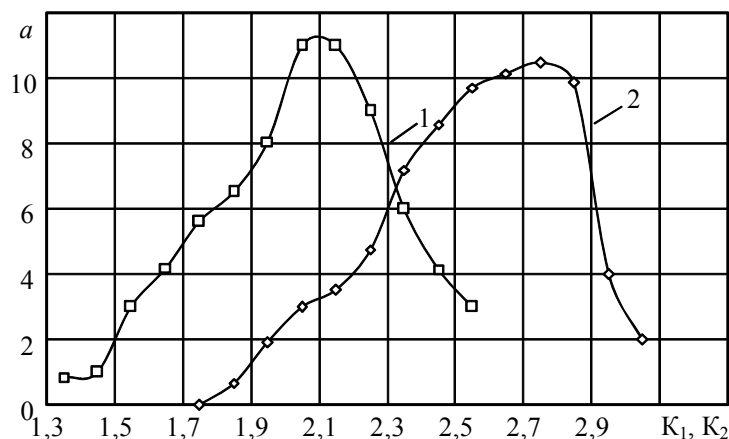


Рис. 2. Распределение концентрационного коэффициента и постоянной Никольского

— Определены численные значения концентрационного коэффициента и постоянной Никольского в уравнении закона действующих масс. Показано, что, несмотря на некоторый разброс их значений относительно средних значений, распределение характеризуется узким интервалом.

Литература

1. Солдатов, В.С. Простые ионообменные равновесия / В.С. Солдатов. — Минск: Наука и техника, 1972. — 224 с.
2. Ионный обмен. Сб. статей / М.М. Сенявин, В.И. Горшков и др. — М.: Наука. 1981. — 268с.
3. Никольский, Б.П. Иониты в химической технологии / Б.П. Никольский, П.Г. Романков. — Л.: Химия, 1982. — 416 с.
4. Изучение равновесия ионит – раствор на примере сульфокатионита КУ-2 / Н.Б. Ферапонтов, В.И. Горшков, Х.Т. Тробов, Л.Р. Парбузина // Журн. физ. химии. — 1994. — Т. 68, № 6. — С. 1109 — 1113.

Рецензент канд. техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Кишневский В.А.

Поступила в редакцию 24 ноября 2008 г.