

УТВЕРЖДАЮ

Декан ФТФ



В.И. Бойко

«15» ноября 2008 г.

**Л.И. Дорофеева**

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОНООБМЕННОГО СЛОЯ**

Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу  
«Ионообменные технологии» для магистрантов, обучающихся  
по магистерской программе 010706 «Физика кинетических явлений»  
направления 010700 «Физика»

Издательство  
Томского политехнического университета  
2008

УДК 537.57(076.5)

ББК 22.333я73

Д69

**Дорофеева Л.И.**

Д69 Определение основных характеристик ионообменного слоя: методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Ионообменные технологии» для магистрантов, обучающихся по магистерской программе 010706 «Физика кинетических явлений» направления 010700 «Физика» / Л.И. Дорофеева. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 14 с.

ISBN 5-98298-288-1

УДК 537.57(076.5)

ББК 22.333я73

Методические указания рассмотрены и рекомендованы  
к изданию методическим семинаром  
кафедры технической физики ФТФ  
«28» июня 2007 г.

Зав. кафедрой ТФ

доктор физико-математических наук,  
профессор



В.А. Власов

Председатель

учебно-методической комиссии ФТФ



В.Д. Каратаев

*Рецензент*

Доктор физико-математических наук, профессор ТПУ

*А.П. Вергун*

ISBN 5-98298-288-1

© Дорофеева Л.И., 2008

© Томский политехнический университет, 2008

© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2008

**Цель работы** определить величину обменной ёмкости катионита, коэффициент и время защитного действия слоя ионита в колонне экспериментальным и расчётным методами.

## ВВЕДЕНИЕ

Способность к ионному обмену обеспечивается наличием в ионитах химически активных групп с подвижными обмениваемыми ионами. Их концентрацию в мг-экв/г (мг-экв/см<sup>3</sup>) называют полной обменной ёмкостью (ПОЕ) ионита. Для определения ёмкости ионообменных смол существуют различные статические (при выдерживании точно отмеренного объёма ионита в растворе заданной концентрации) и динамические (в ионообменной колонке при пропускании раствора через слой ионообменника) методы. Они стандартизированы (ГОСТ 20255-74 и ГОСТ 20255.2-74) в связи с тем, что число функциональных ионогенных групп в единице массы (объёма) ионита является одной из важнейших характеристик ионообменного материала.

Согласно ГОСТу 20255-74 полную статическую ёмкость (ПСОЕ) определяют выдерживанием точно отмеренного объёма ионита в 0,1 М. растворе NaOH (HCl) и титрованием не прореагировавшего избытка щелочи (кислоты). Высокоионизованные иониты выдерживают 2 часа, слабоионизованные 24 ч. Равновесную статическую обменную ёмкость (РСОЕ) определяют аналогично, выдерживая в течение 12 ч катиониты в 0,05 М CaCl<sub>2</sub> и аниониты в 0,1 М. NaCl.

Для характеристики динамических показателей сорбции (ГОСТ 20255.2-74) в аппаратах используют динамическую обменную ёмкость до «проскока» (ДОЕ) и полную динамическую обменную ёмкость (ПДОЕ). Важной характеристикой ионообменного слоя является время защитного действия колонны – время от начала подачи фильтруемого раствора до появления сорбируемых ионов в фильтрате (до «проскока» ионов).

«Проскоком» принято называть появление задерживаемых ионов в фильтрате. Во всех случаях «проскок» изучаемого иона определяют по индикаторам, концентрацию ионов в фильтрате – титриметрически. ПДОЕ и ДОЕ определяют по выходной кривой.

## 1. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Для определения полной динамической обменной ёмкости (ПДОЕ) сильнокислотных катионов берут набухший катионит в  $H^+$ -форме и загружают его в ионообменную колонку. После загрузки колонки катионитом открывают вентиль 6 на напорной ёмкости и вентиль 6 на ионообменной колонке (см. рис. 1), чтобы установить требуемую скорость пропускания раствора. Через слой ионита пропускают 2 н. раствор  $NaCl$  с удельной нагрузкой 60 мл/час и отбирают пробы в нижней части колонки для анализа на содержание ионов  $Na^+$ .

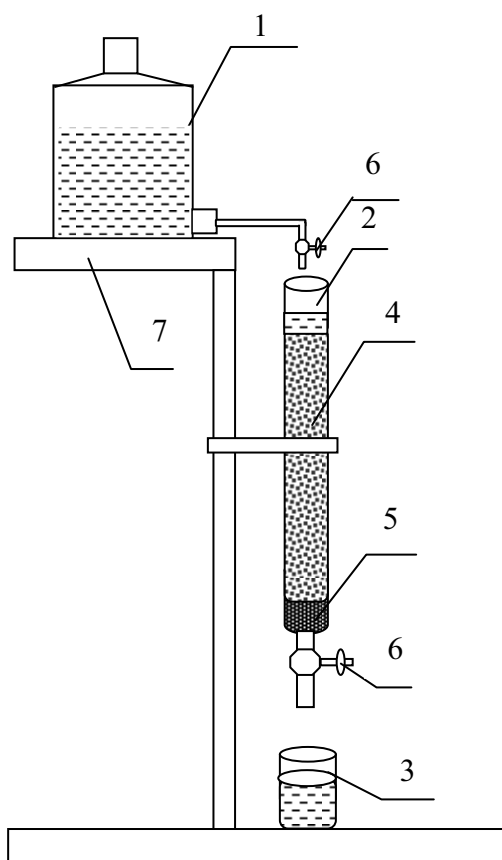


Рис. 1. Схема установки:

1 – напорная ёмкость, 2 – ионообменная колонка, 3 – приёмная ёмкость,  
4 – слой ионита, 5 – фильтр, 6 – вентиль, 7 – штатив

Пробы отбирают через определенные промежутки времени, в начале работы через 30...20 минут, а затем 10...5 минут. Раствор продолжают пропускать до выравнивания концентрации ионов в поступающем и вытекающем растворах.

Для наблюдения за изменением концентрации берут по 2...3 мл фильтрата в нижней части колонки и титруют 0,1 н. раствором  $NaOH$ .

- Нормальность определяется числом эквивалентов растворённого вещества в 1 литре раствора.
- Титр раствора определяется массой растворённого вещества (в граммах), содержащегося в 1 мл раствора.
- Титрованием называется определение содержания вещества или точной концентрации раствора объёмно-аналитическим путём. Операция титрометрического анализа заключается в том, что к исследуемому раствору добавляют другой раствор точно известной концентрации до окончания реакции.

Важнейшими моментами титрометрических измерений являются:

- 1) точное измерение объёмов реагирующих растворов;
- 2) приготовление титрантов – растворов точной концентрации;
- 3) определение конца реакции.

Для определения конца реакции при титровании используют индикаторы, которые в присутствии небольшого избытка рабочего раствора меняют окраску раствора или осадка.

Количество поглощённых ионов ( $Q_{Na}$ ) определяют по формуле (1), с учётом того, что число поглощённых ионитом ионов равно числу выделившихся в ходе ионного обмена ионов  $H^+$ .

$$Q_{Na} = C_{HCl} = \frac{C_{NaOH} V_{NaOH}}{V_{\Phi}}, \quad [\text{г-экв/л}], \quad (1)$$

где  $C_{NaOH}$  – концентрация раствора гидроксида натрия, [г-экв/л];  $V_{NaOH}$  – объём раствора  $NaOH$ , пошедший на титрование, [мл];  $V_{\Phi}$  – объём фильтрата, пошедшего на титрование, [мл].

На основании полученных данных строят кривую зависимости концентрации обменивающихся ионов от объема пропущенного раствора. По оси ординат откладывают количество [мг-экв/мл] поглощенных ионитом ионов (рис. 2), а по оси абсцисс – количество пропущенного раствора  $V_p$ , мл. Путем деления величины площади АБВГДО, выражающей количество поглощенных ионов натрия (в мг-экв), на количество загруженного в колонну ионита (в г или  $\text{см}^3$ ) получаем величину полной обменной динамической ёмкости (в мг-экв/г или мг-экв/ $\text{см}^3$ ).

Величина ПДОЕ определяется площадью АБВГДО, обменная ёмкость до «проскока» определяется площадью АБДО.

Характер выходной кривой АВВ описывает кинетику процесса обмена. Для идеального случая, когда обмен между двумя ионами происходит мгновенно, «проскок» и полное насыщение наступают одновре-

менно, т. е. объем раствора, пропущенного через колонку до «проскока»  $V_{п}$ , и объем раствора, пропущенного через колонку до полного насыщения  $V_{н}$ , будут равны и  $\Delta V = V_{н} - V_{п} = 0$ . Но так как в действительности процесс обмена происходит в течение некоторого отрезка времени, то  $V_{н} \neq V_{п}$  и  $\Delta V = V_{н} - V_{п} > 0$ .

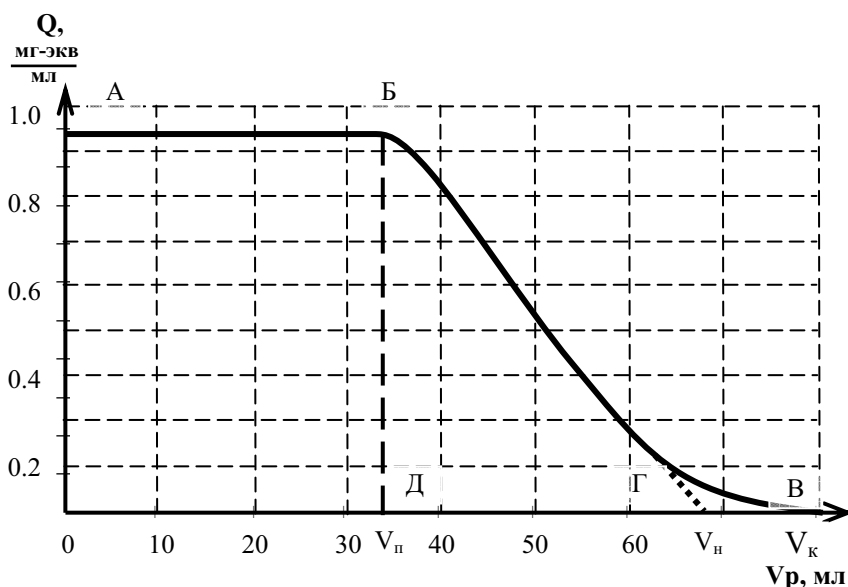


Рис. 2. Выходная кривая:

$V_p$  – объём прошедшего через колонку раствора;  $V_{п}$  – объём фильтрата, прошедшего до «проскока»;  $V_{н}$  – объём фильтрата, прошедшего до полного насыщения;  $V_{к}$  – конечный объём фильтрата

Чем больше величина  $\Delta V$ , тем меньше относительная скорость обмена и на выходной кривой увеличивается участок ДГ. Тангенс угла наклона прямолинейного участка выходной кривой БВ дает характеристику кинетических свойств ионита.

Относительную скорость обмена можно определить как отношение объема раствора, прошедшего через колонку до «проскока», к объему раствора, прошедшего через колонку до полного насыщения иона поглощённым ионом.

Величина относительной скорости обмена:

$$E = \frac{V_{п}}{V_{н}} 100\% . \quad (2)$$

Величина времени защитного действия ионообменного слоя в колонне напрямую связана с высотой загрузки ионита. График зависимости времени защитного действия от высоты ионообменного слоя приведён на рис. 3.

Зависимость представляет собой плавно возрастающую кривую (1), переходящую в прямолинейный участок. Если продолжить прямоли-

нейный участок кривой (1) до пересечения с осью ординат, то можно определить величину времени потерь на насыщение ( $\tau_{\text{пот}}$ ). Прямая (2) отражает работу колонны без потерь на насыщение.

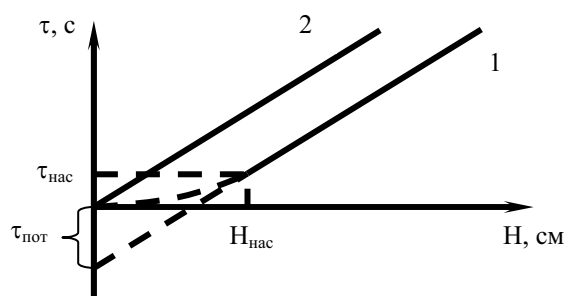


Рис. 3. Зависимость времени защитного действия колонны от высоты слоя ионита:

$H$  – высота слоя ионита,  $H_{\text{нас}}$  – высота слоя ионита до насыщения,

$\tau$  – время защитного действия,  $\tau_{\text{нас}}$  – время насыщения,

$\tau_{\text{пот}}$  – время потерь на насыщение

Согласно рис. 3, время защитного действия можно представить как сумму следующих величин:

$$\tau = \tau_{\text{нас}} + k (H - H_{\text{нас}}).$$

Преобразовав данное выражение, получаем:

$$\tau = k H - (k H_{\text{нас}} - \tau_{\text{нас}}).$$

В полученном выражении время насыщения ( $\tau_{\text{нас}}$ ) и высота слоя до насыщения ( $H_{\text{нас}}$ ) характерны для начального, малого слоя ионита, работающего в жёстком режиме непрерывного подвода концентрированного раствора.

Таким образом,  $\tau_{\text{пот}}$  – время потерь, связанных с жёстким режимом работы начального слоя ионита в колонне,  $k$  – коэффициент защитного действия равный времени насыщения слоя ионита единичной высоты, определяется с помощью выражения:

$$k = \frac{\Gamma_{0V_{\text{сл}}}}{W C_0}, \quad \left[ \frac{\text{с}}{\text{см}} \right], \quad (3)$$

где  $W$  – линейная скорость течения раствора [см/с];  $C_0$  – концентрация ионов  $\text{Na}^+$  в пропускаемом через колонну растворе [г/л];  $\Gamma_{0V_{\text{сл}}}$  – объёмная ёмкость слоя ионита [мг-экв/см<sup>3</sup>].

Объёмная ёмкость слоя ионита высотой 1 см:

$$\Gamma_{0V_{\text{сл}}} = [\text{ПДОЕ}]_{\text{об}} \cdot m \quad \left[ \frac{\text{мг- экв}}{\text{см}^3} \right],$$

где  $[\text{ПДОЕ}]_{\text{об}}$  – величина полной обменной динамической ёмкости, определяется по выходной кривой (рис. 2);  $m$  – число см<sup>3</sup> в колонне, при-

ходящихся на слой ионита высотой  $h_{\text{сл.}} = 1 \text{ см}$ ;  $m = \frac{F \cdot h_{\text{сл.}}}{V}$ ,  $F$  – площадь поперечного сечения колонны,  $V = 1 \text{ см}^3$  – единичный объём.

Объёмная ёмкость слоя ионита, занимающего  $1 \text{ см}^3$  в колонне:

$$\Gamma_{0V_{\text{сл}}} = [\text{ПДОЕ}]_{\text{об}} \left[ \frac{\text{МГ-ЭКВ}}{\text{см}^3} \right]. \quad (4)$$

Величина обратная величине коэффициента защитного действия представляет собой скорость движения стационарного фронта сорбционной волны:

$$U = \frac{1}{k} = \frac{WC_0}{\Gamma_{0V_{\text{сл}}}}, \quad \left[ \frac{\text{см}}{\text{с}} \right]. \quad (5)$$

При условии  $N_{\text{нас}} = N_{\text{раб}}$  время защитного действия колонны высотой  $H > N_{\text{нас}}$  будет равно:

$$\tau = k \left( H - \frac{N_{\text{раб}}}{2} \right), \quad [\text{с}]. \quad (6)$$

Высота рабочего слоя колонны определяется согласно выражению:

$$N_{\text{раб}} = \frac{\Delta V C_0}{F \Gamma_{0V_{\text{сл}}}}, \quad [\text{см}]. \quad (7)$$

где  $\Delta V$  – объём раствора, прошедшего через колонну.

## 2. ПОРЯДОК РАБОТЫ

1. Подготовить ёмкость с 2 н. раствором хлористого натрия.
2. Установить скорость пропускания раствора 1 мл/мин.

*Необходимо следить за тем, чтобы слой ионита в колонке не осушался, т. е. скорость подачи раствора в колонку и скорость на выходе из колонки должны совпадать.*

3. Отобрать пробы фильтрата и определить концентрацию вещества в них. Отбор проб проводить последовательно по 30, 20, 10, 10 и 10 мл, из каждой пробы 2 мл пустить на титрование. Полученные данные свести в табл. 1.

4. Построить выходную кривую  $Q_{\text{Na}} = f(V_p)$ , записать основные реакции, протекающие при обмене на катионите и при титровании.



Таблица 1

## Сводные данные по результатам титрования

Объём отбираемой пробы фильтрата, мл	30	20	10	10	10
Объём прошедшего через колонку раствора $V_p$ , мл	30	50	60	70	80
Объём фильтрата, пошедшего на титрование, $V_\phi$ , мл	2	2	2	2	2
Объём израсходованного титранта, $V_{\text{NaOH}}$ , мл					
Количество поглощённых ионов $\text{Na}^+$ , $Q_{\text{Na}}$ , мг-экв/мл					

5. На выходной кривой определить площадь фигуры САБВГДО.

$$\text{Площадь трапеции: } S_T = \frac{1}{2}(a + b)h_T,$$

где  $a, b$  – основания трапеции,  $h_T$  – высота.

6. Определить объём набухшего ионита в колонне:

$$V_u = \pi r_k^2 h$$

где  $r_k$  – радиус колонки,  $h$  – высота слоя ионита.

7. Определить величину  $[\text{ПДОЕ}]_{\text{об}} = \text{САБВГДО} / V_u$ , мг-экв/см<sup>3</sup>.

8. Определить величину  $[\text{ПДОЕ}]_{\text{всс}}$ , мг-экв/г.

9. Сравнить полученные данные с табличными, оценить относительную ошибку измерений.

$$\delta = ([\text{ПДОЕ}]_{\text{твсс}} - [\text{ПДОЕ}]_{\text{всс}}) / [\text{ПДОЕ}]_{\text{твсс}} \times 100 \%$$

Табличное значение для КУ-2  $[\text{ПДОЕ}]_{\text{твсс}} = 4,5$  мг-экв/г.

10. Определить относительную скорость обмена:

- 80 % и выше – хорошая скорость обмена;
- 60...80 % – удовлетворительная;
- ниже 60% – плохая.

11. Определить значение линейной скорости протекания раствора:

$$W = \frac{\mathcal{G}_p}{F}, \quad \left[ \frac{\text{см}}{\text{с}} \right], \quad (10)$$

где  $\mathcal{G}_p = V_\phi / t_{\text{оп}}$  – объёмная скорость раствора, [см<sup>3</sup>/с];  $V_\phi$  – объём фильтрата, вышедшего из колонны,  $t_{\text{оп}}$  – время опыта;  $F$  – площадь поперечного сечения колонны, [см<sup>2</sup>].

12. Определить коэффициент защитного действия колонны (формула (3)).

13. Определить скорость движения стационарного фронта сорбционной волны (формула (5)).

14. Определить время защитного действия (формула 6). Построить график зависимости  $\tau = f(H)$  с учётом того, что значение высоты слоя ионита  $H$  изменяется в интервале 1...30 см. С помощью графика зависимости времени защитного действия от высоты слоя ионита в колонне –  $\tau = f(H)$  определить расчётное значение времени защитного действия  $\tau_p$  (в зависимости от высоты загрузки ионита в колонне).

15. Определить опытное значение времени защитного действия:

$$\tau_{\text{оп}} = \frac{V_n}{g_p}, \quad [c] \quad (11)$$

16. Сравнить полученные опытное ( $\tau_{\text{оп}}$ ) и расчётное ( $\tau_p$ ) значения времени защитного действия (рис. 3). Если точка «проскока» ионов выбирается ориентировочно, то могут возникнуть расхождения между опытным и расчётным значением величины

17. Рассчитать объём речной воды (солесодержание 0,4 г/л) которую можно обессолить 1 объёмом катионита на ионообменной колонке. Для расчётов брать соль кальция  $\text{CaCO}_3$ . Определить кратность обессоливания  $\eta = V_v/V_{\text{и}}$ .

Необходимое количество речной воды для полного насыщения слоя ионита:  $V_v = Q_{\text{Ca}}/q_{\text{Ca}}$ ,  
где  $q_{\text{Ca}}$  – содержание ионов кальция в одном литре речной воды;  
 $Q_{\text{Ca}} = [\text{ПДОЕ}]_{\text{об}} \cdot V_{\text{и}} \cdot \mathcal{E}_{\text{Ca}}$  – количество ионов кальция, поглощённое слоем ионита;  $\mathcal{E} = M/Z$  – эквивалентная масса кальция ( $M$  – молярная масса,  $Z$  – фактор эквивалента).

Эквивалентная масса соли равна молярной массе соли, делённой на произведение степени окисления металла и числа атомов в молекуле соли ( $\mathcal{E}_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{142}{1 \cdot 2} = 71 \text{ г.}$ ). В случае одноосновных кислот и оснований, а также солей, содержащих один атом металла, степень окисления которого +1,  $Z = 1$  и эквивалентная масса этих соединений равна их молярной массе.

18. Сделать выводы.

### 3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дать определение полной обменной ёмкости ионитов (ПОЕ).
2. Назвать виды обменной ёмкости и единицы измерения для каждой.
3. Что называется «проскоком» ионов.
4. Охарактеризовать методы определения ёмкости ионитов.
5. Записать реакцию ионного обмена.
6. Методы определения концентрации растворов. Записать реакцию титрования.
7. Что показывает выходная кривая ионообменной сорбции, пояснить характер её изменения. Что определяет площадь под выходной кривой.
8. Отличие полной динамической обменной ёмкости ПДОЕ и динамической ДОЕ, весовой и объёмной.
9. Дать определение времени защитного действия ионообменной колонны.
10. Что определяет коэффициент защитного действия, записать формулу, единицы измерения данной величины.
11. Охарактеризовать величину времени потерь на насыщение.
12. Дать определение объёмной ёмкости слоя ионита.
13. Как определяется скорость движения стационарного фронта сорбционной волны в колонне.
14. От каких величин зависит высота рабочего слоя в колонне. Записать формулу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гребенюк В.Д. Электродиализ. – Киев: Техніка, 1976. – 160 с.
2. Долгоносов А.М., Сенявин М.М., Волощик И.Н. Ионный обмен и ионная хроматография. – М.: Наука, 1993. – 222 с.
3. Захаров Е.И., Рябчиков Б.Е., Дьяконов В. С. Ионообменное оборудование атомной промышленности. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 248 с.
4. Кокотов Ю.А., Золоторёв П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. – Л.: Химия, 1986. – 282 с.
5. Кульский Л.А.. Основы химии и технологии воды. – Киев: Наукова Думка, 1991. – 568 с.
6. Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М. Технология водоочистки на атомных энергетических установках. – Киев: Наукова Думка, 1986. – 272 с.
7. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
1. Проведение измерений .....	4
2. Порядок работы.....	8
3. Контрольные вопросы .....	11
Список литературы .....	12

Учебное издание

ДОРОФЕЕВА Людмила Ивановна

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИОНООБМЕННОГО СЛОЯ

Методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу  
«Ионообменные технологии» для магистрантов, обучающихся  
по магистерской программе 010706 «Физика кинетических явлений»  
направления 010700 «Физика»

Научный редактор  
доктор физико-математических наук,  
профессор *В.Ф. Мышкин*


Верстка *В.П. Аршинова*  
Дизайн обложки *О.Ю. Аршинова*  
*О.А. Дмитриев*

Подписано к печати 17.11.2008. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».  
Печать XEROX. Усл.печ.л. 0,81. Уч.-изд.л. 0,74.  
Заказ 883. Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет  
Система менеджмента качества  
Томского политехнического университета сертифицирована  
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2000



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.