

54  
A82



Химический факультет

На правах рукописи

С. С. ЕПИФАНОВА

**ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОТЫ, ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ  
СТУПЕНИ, НА ПЛОТНОМ ДВИЖУЩЕМСЯ СЛОЕ ИОНИТА**

(физическая химия — № 073)

Автореферат диссертации,  
представленной на соискание ученой степени  
кандидата химических наук.

**ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1970**

Работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета МГУ.

Научные руководители: доктор химических наук В. И. Горшков; кандидат химических наук М. С. Сафонов.

Официальные оппоненты: доктор химических наук Р. Н. Рубинштейн, кандидат химических наук И. А. Кузнецов.

Рецензирующая организация — филиал Физико-химического института им. Л. Я. Карпова.

Автореферат разослан « - » 1971 г.

Защита диссертации состоится « » 1971 г. на заседании Ученого совета отделения физической химии химического факультета МГУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Ученый секретарь совета  
кандидат физико-математических наук

(Л. В. Ланшина)

54.  
А 82

Одним из важнейших направлений в области практического приложения ионного обмена является разработка противоточных методов. Особенно перспективно применение этих методов для разделения смесей близких по свойствам веществ. Для подбора условий разделения необходимо знать, как изменяется один из основных параметров работы колонны, характеризующих ее эффективность, ВЭТС, высота, эквивалентная теоретической ступени. ВЭТС зависит от скорости обмена между фазами, продольного перемешивания в растворе и перемешивания твердой фазы.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию зависимости ВЭТС от скоростей движения фаз на неподвижном и плотном движущемся слоях монитов КУ-2 и КУ-1. Кроме того, была проведена экспериментальная оценка составляющей ВЭТС за счет продольного перемешивания в растворе в слое неподвижного и движущегося катионита КУ-2.

Изучение закономерностей изменения ВЭТС позволило затем подобрать оптимальные условия работы укрупненной автоматизированной противоточной колонны при очистке цезия от примесей других щелочных металлов.

Процессы массопереноса в колоннах достаточно точно описываются дифференциальным уравнением второго порядка, в котором неизвестная функция — концентрация вещества — зависит от двух переменных: расстояния вдоль оси колонны  $z$  и времени  $t$ , и содержит только один неизвестный, определяемый экспериментально, параметр.

Параметром одномерной диффузионной модели, в общем случае, является ВЭТС, зависящая от коэффициента переноса масс между фазами  $k$  и эффективного коэффициента продольной диффузии.

Для определения ВЭТС был использован метод стационарного



фронта, который довольно прост и удобен при работе на колоннах достаточной длины. Решение для случая стационарного фронта при малых  $\bar{\epsilon}$  имеет вид /1/:

$$\ln \frac{n-n'}{n-n''} = -\frac{\bar{\epsilon}}{k} \xi + const. \quad (1)$$

где  $n'$  - первоначальная эквивалентная доля сильнее сорбируемого иона в растворе, заполняющем колонку ("впереди" фронта),  $n''$  - эквивалентная доля того же иона в растворе, поступающем в колонку ("сзади" фронта).

$\xi = z - ut$  - координата в системе отсчета, движущейся относительно колонны со скоростью фронта  $u$ ,

где

$$u = k'v - (1-k')w, \quad (2)$$

$v$  и  $w$  - линейные скорости движения раствора и ионита.

$$k' = \frac{y_0(n''-n')}{y_0(n''-n') + H_0(m_0(w''-w'))}, \quad (3)$$

$y$  - доля свободного объема или пористость слоя ионита,

$m_0$  - емкость ионита в расчете на единицу объема фазы ионита,

$c_0$  - суммарная концентрация раствора,  $N'$  и  $N''$  - равновесные с  $n'$  и  $n''$  эквивалентные доли в ионите.

Параметр  $\bar{\epsilon}$  определяется из соотношения:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\epsilon(n''-n')}{1-\epsilon n'}, \quad (4)$$

где  $\epsilon = K-1$  и  $K$  - константа в уравнении изотермы ионообменного равновесия:

$$\frac{N}{1-N} = K \frac{n}{1-n}. \quad (5)$$

На основе представлений об аддитивности составляющих ВЭТС зависимость ВЭТС от различных кинетических параметров может быть записана:

$$h = (v-w)(1-k)\beta_c + (v-w)k\beta_m + (v-w)(1-k)\beta_{Dc} + (v-w)k\beta_{Dm}, \quad (6)$$

где  $\beta_c$  и  $\beta_m$  - кинетические коэффициенты, определяющие скорость переноса вещества в фазе раствора и ионита.

Если обозначить

$h_c = (v-w)(1-k)\beta_c$  - внешнедиффузионная составляющая ВЭТС,

$h_m = (v-w)k\beta_m$  - внутридиффузионная составляющая ВЭТС,

$h_{Dc} = \frac{D_c}{(v-w)(1-k)}$  - составляющая за счет продольного перемешивания в растворе,

$h_{Dm} = \frac{D_m}{(v-w)k}$  - составляющая за счет продольного перемешивания ионита,

то уравнение ВЭТС запишется

$$h = h_c + h_m + h_{Dc} + h_{Dm}. \quad (6')$$

Измерение ВЭТС проводилось на катионитах КУ-1 и КУ-2 при обмене ионов  $K^+$  и  $NH_4^+$  из 0,2 M и 1 M растворов хлоридов с различным содержанием в них обмениваемых ионов. Расчет проводился по уравнению выходной кривой, которое легко получить из уравнения (1):

$$\ln \frac{c-c'}{c-c''} = \frac{uc}{h} t + const' \quad (1')$$

Скорость движения стационарного фронта  $u$  определялась экспериментально по перемещению фронта относительно стенок колонны или рассчитывалась из известных скоростей движения фаз по формуле (2).

Надежность достижения стационарного распределения во фронте на неподвижном слое ионита контролировалась с помощью критерия стационарности /1/, а при противоточном движении фаз сравнением концентрационных профилей по мере движения фронта вдоль колонны.

Опыты на неподвижном слое проводились в колоннах со стеклянными или платиновыми фильтрами диаметром 1,55 см с

высотой слоя ионита до 200 см. Опыты на движущемся слое ионита - в колоннах высотой от 2 до 5 м диаметром 25, 30 и 79 мм, в которых ионит двигался сверху вниз под действием силы тяжести навстречу потоку раствора /2/.

Для расчета линейных скоростей движения фаз необходимо знать пористость  $\chi$  слоя набухшего ионита в колонне. В случае набухающих в растворе ионитов прямые методы определения приводят к неточным результатам. Определение  $\chi$  по объему раствора, вытесненного из колонки продуванием воздуха или несмешивающейся жидкостью, в которой ионит не набухает, а также отделение раствора центрифугированием приводит к заниженным значениям  $\chi$  из-за явлений смачивания. С другой стороны, определение  $\chi$  по количеству электролита, находящегося в колонке, приводит к завышенным значениям вследствие сорбции электролита зернами (доннамовское поглощение). В этом случае кажущаяся доля свободного объема  $\chi^*$  будет равна

$$\chi^* = \frac{Q}{V_0 c} = \chi + (1-\chi) \frac{\varphi}{c}, \quad (7)$$

$Q$  - количество электролита в колонке,  $V_0$  - объем колонки с ионитом,  $c$  - концентрация раствора,  $\varphi$  - концентрация электролита в фазе ионита.

Нами предложен метод измерения пористости слоя набухшего ионита экстраполяцией экспериментальных значений  $\chi^*$  в область разбавленных растворов. Действительно, при уменьшении концентрации раствора концентрация поглощенного электролита должна изменяться как малая величина высшего порядка по сравнению с  $c$ . Экспериментальные данные различных авторов показывают, что  $\varphi$  пропорционально  $c^p$ , где  $1,4 \leq p \leq 2$ . Отсюда следует:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \chi^* \rightarrow \chi.$$

4

Для расчета скоростей движения фаз при противотоке были проведены измерения пористости ионитов КУ-1 и КУ-2 при движении раствора через слой ионита снизу вверх. Скорость движения твердой фазы определялась

$$v = \frac{W(t - t_{\text{н.н.о.}})}{S(t - t_{\text{н.н.}})}, \quad (8)$$

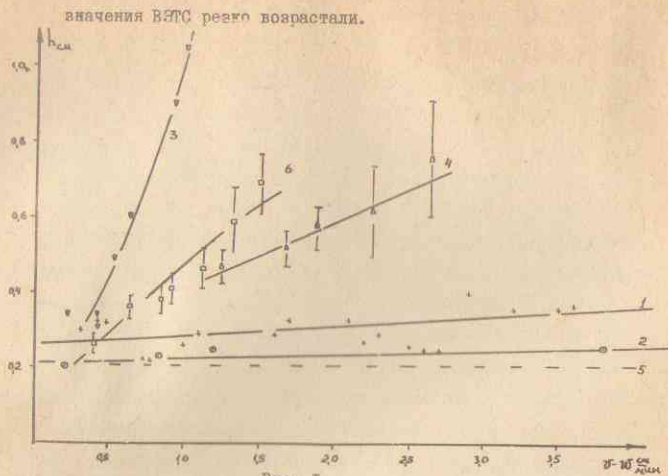
где  $W$  - объемная скорость движения ионита,  $t - t_{\text{н.н.о.}}$  - пористость слоя ионита в сборнике,  $S$  - площадь поперечного сечения колонки,  $t - t_{\text{н.н.}}$  - пористость слоя ионита при данной относительной скорости движения фаз.

Необходимые для расчета  $\bar{\epsilon}$  значения  $\chi$  были получены при изучении равновесия обмена исследуемых ионов из 0,2N и 1N растворов при разных ионных составах.

Результаты опытов по определению ВЭТС на неподвижном и движущемся слоях ионитов КУ-1 (зерна неправильной формы,  $\varnothing$  0,08-0,2 мм) и КУ-2 (зерна в основном сферические  $\varnothing$  0,25-0,5 мм) представлены на рис. 1 и 2. В интервале скоростей от 0,2 до 3 см/мин на неподвижном слое катионита КУ-2 ВЭТС изменяется незначительно. При этом значения ВЭТС, полученные в 1N растворе (кривая 1) больше, чем в 0,2N (кривая 2). На катионите КУ-1 ВЭТС на неподвижном слое при скоростях 0,2-2 см/мин не изменяется со скоростью и для разных концентраций имеет приблизительно одинаковое значение (кривая 1 рис. 2).

При противотоке ионита и раствора опыты проводились в небольшом интервале изменения скоростей (на катионите КУ-1 от 0,2 до 0,8 см/мин, на катионите КУ-2 0,3 - 1 см/мин в 1N и 1,2-2,5 см/мин в 0,2N). Верхний предел изменения ограничивается скоростью, при которой начинается интенсивное перемешивание зерен ионита. При этом из-за сильного перемешивания фаз





Было установлено, что ВЭТС зависит только от относительной скорости движения фаз и при одинаковой относительной скорости не зависит от скорости движения ионита, т. е. определяющим параметром в размывании фронта является  $(v/v_0)$ . Как видно из рисунков, ВЭТС при противотоке фаз увеличивается значительно с ростом относительной скорости. (Кривые 3 и 4 рис. I; кривая 2 рис. 2).

Для всех изученных систем мы наблюдаем качественно одинаковую картину при сравнении ВЭТС на неподвижном и движущемся слоях ионита: незначительное изменение ВЭТС на неподвижном слое и резкое изменение её при противотоке. Так как составляющие ВЭТС, зависящие от скорости массообмена для одной и той же системы для движущегося и неподвижного слоя одинаковы, то

естественно предположить, что при движении раствора через взрыхленный неподвижный слой и при противотоке фаз увеличивается продольное перемешивание. Для проверки этого предположения были измерены коэффициенты продольной диффузии на неподвижном и движущемся слоях ионита КУ-2 в  $NH_4$ -форме. Опыты проводились на тех же самых установках, на которых измерялась ВЭТС. Полученная зависимость  $D_c^*$  от скорости на неподвижном слое описывается эмпирическим уравнением

$$D_c^* = 0,21v, \quad (9)$$

и для противотока

$$D_c^* = 9,1(v/v_0)^{1,2}, \quad (10)$$

где  $[v] = \frac{cm}{сек}$ ,  $[D_c^*] = \frac{cm^2}{сек}$ .

Полученные данные по коэффициентам продольного перемешивания на неподвижном и движущемся слоях позволяют оценить вклад продольного перемешивания в ВЭТС (кривые 5 и 6 рис. I).

Таким образом, ВЭТС в основном определяется продольным перемешиванием, и резкое увеличение ВЭТС при противотоке фаз обуславливается резко усиливающимся перемешиванием. При теоретической оценке внешнедиффузионной составляющей оказалось, что ее значение на два порядка меньше экспериментально определенных значений ВЭТС. Большие значения ВЭТС в  $I \sqrt{v}$  растворе по сравнению с  $0,2 \sqrt{v}$  объясняются увеличением внутридиффузионной составляющей (пропорциональной  $\sqrt{v}$ ), которая в  $0,2 \sqrt{v}$  растворе пренебрежимо мала (на порядок меньше ВЭТС), а в  $I \sqrt{v}$  растворе имеет тот же порядок, что и ВЭТС. Количественное сравнение составляющих ВЭТС при различных условиях провести довольно трудно, так как из-за значительной зависимости константы равновесия обмена  $K' \cdot NH_4^+$  на катионите КУ-2 от соот-

кошения обменяемых ионов имеется большая неопределенность в выборе величины  $\epsilon$  при расчете ВЭТС.

В исследованных системах ВЭТС в основном определяется продольным перемешиванием в растворе, в то время как перемешивание твердой фазы было незначительным (четвертый член уравнения ВЭТС мал). В изученном интервале скоростей ионит двигался плотным слоем, и перемещение частиц друг относительно друга практически отсутствовало. Это наблюдалось в специальных опытах с движением по колонне ионита с чередованием различающихся по окраске слоев  $K$  и  $Li$  - форм КУ-2.

Об отсутствии значительного перемешивания ионита говорят и большие значения ВЭТС для 1  $\approx$  раствора, чем для 0,2  $\approx$  раствора. Действительно, составляющая  $h_{дв}$  обратно пропорциональна  $K$ , и перемешивание твердой фазы должно было бы приводить к увеличению значения ВЭТС для разбавленных растворов ( $K = 3,2 \cdot 10^{-2}$ ) по сравнению с концентрированными ( $K = 1,3 \cdot 10^{-1}$ ).

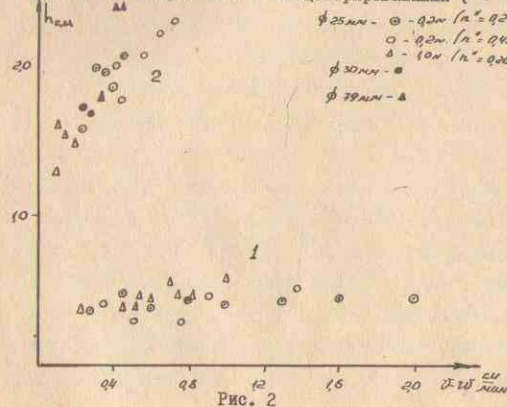


Рис. 2

Еще более отчетливо роль продольного перемешивания в растворе проявляется для обмена на катионите КУ-1 (рис. 2). Совпадение значений ВЭТС для разных концентраций показывает, что ВЭТС в этом случае полностью определяется продольным перемешиванием в растворе. Значение ВЭТС на катионите КУ-1 выше, чем на КУ-2, в том же интервале скоростей, что можно объяснить тем, что продольное перемешивание на частицах неправильной формы значительнее, чем на шарообразных частицах, даже если сами частицы меньше по размеру. Зависимость между коэффициентом продольной диффузии и скоростью, рассчитанная из экспериментальной зависимости ВЭТС, для неподвижного слоя катионита КУ-1 имеет вид:

$$D_c' = 0,3 v \quad (9')$$

и для противоточного движения фаз

$$D_c' = 15 (v \cdot w)^{0,6} \quad (10')$$

Таким образом, эти соотношения с точностью до коэффициентов близки к зависимостям, установленным нами для катионита КУ-2 и известным из литературы для других фильтрующих материалов.

На катионите КУ-1 было проведено исследование влияния диаметра колонны на величину ВЭТС. При измерении ВЭТС на колоннах диаметром 30 и 79 мм было установлено, что увеличение диаметра до 79 мм не вызывает увеличения ВЭТС (рис. 2).

Опыты по очистке хлористого цезия проводились на автоматизированных противоточных установках с диаметром колонн 30 мм и 79 мм на катионите КУ-1 (однократный коэффициент разделения 1,3-1,6). Процесс осуществляется в двух колоннах.

Сверху в I колонну подается катионит в H-форме, а в



нижнюю часть - раствор разделяемой смеси. Катионы рубидия и других щелочных металлов удерживаются катионитом слабее, чем катионы цезия, поэтому они накапливаются в верхней части колонны I. Выходящий из колонны обменник, уже несколько обогащенный цезием, подается в колонну II, где навстречу ему поступает раствор вытеснителя (в большинстве опытов  $BaCl_2$ ). Цезий удерживается сильнее примесей, поэтому он накапливается в нижней части колонны 2. Размер фронта между очищенным накопленным хлористым цезием и разделяемой смесью, подаваемой в колонну II, определяет возможность разделения той или иной смеси на колонне данной длины с получением хлористого цезия требуемой чистоты.

Длину этого фронта  $h$  определим из уравнения (I) как расстояние между точками фронта с концентрациями  $I-\alpha$  и  $\alpha'_{\Delta}$ , где  $\Delta$  достаточно мало. Если принять величину  $\Delta$  такой, чтобы содержание примеси в продукте было в 100 раз меньше, чем в исходной смеси, т.е.  $\Delta = 0,01 (1 - \alpha')$ , тогда

$$h = \frac{4h}{\bar{\epsilon}} \quad (II)$$

Величину  $h$  можно было оценить, используя значения ВЭТС, полученные для системы  $K^+NH_4^+$  на катионите КУ-I. Такая оценка возможна, так как ВЭТС на катионите КУ-I определяется продольным перемешиванием. Кроме того, коэффициенты молекулярной диффузии  $G^+$  и  $R_8^+$  близки к коэффициентам диффузии  $K^+$  и  $NH_4^+$ .

На рис. 3 приведены результаты такого расчета для различных значений  $\bar{\epsilon}$ , которые зависят не только от состава разделяемой смеси  $\alpha'$ , но через  $\epsilon$  зависят также от суммарной концентрации раствора  $C$ .

Пунктирными линиями на этом рисунке отмечены высоты противоточных колонн. Получение хлористого цезия заданной чистоты

осуществимо лишь при таких условиях, когда высота колонны не превышает рассчитанную длину фронта. При расчете допускается некоторая "перестраховка", так как плотность ионита в  $G_8$ -форме заметно выше, чем в  $K$  или  $NH_4$ -формах. Поэтому разрыхление слоя ионита и резкое увеличение продольного перемешивания (а, следовательно, и ВЭТС) будет наблюдаться при более высоких скоростях движения фаз, чем в случае  $K$  и  $NH_4$ -форм.

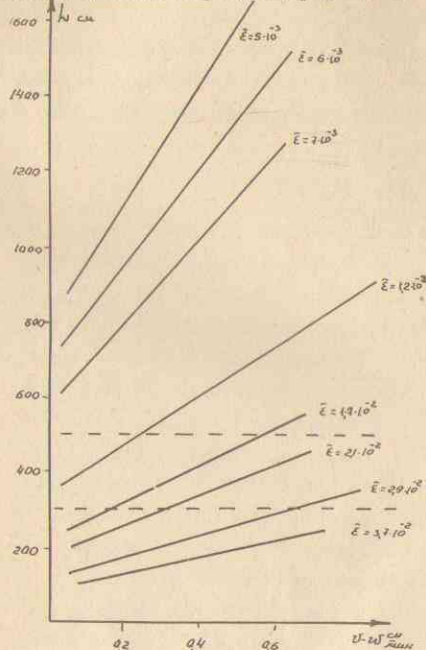


Рис. 3

II

Было проведено пять опытов по получению чистого хлористого цезия из смесей различного состава (2;6;10% примесей) и различных концентраций (0,15; 0,25; 0,35  $\mu$ ). В четырех опытах ( $\bar{\epsilon} = 2,0 - 4 \cdot 10^{-2}$ ) высота колонны была порядка рассчитанной длины стационарного фронта, и получены продукты, содержание примеси в которых составляло  $n = 0,01 (1 - n')$ , что соответствовало получению в различных опытах 99,97-99,999% хлористого цезия.

В пятом опыте ( $\bar{\epsilon} = 5 \cdot 10^{-3}$ ) высота колонны была недостаточной для получения  $CsCl$  расчетной чистоты. На основе полученных результатов была отработана технология получения особо чистого хлорида цезия.

#### В В О Д Ы

1. Методом стационарного фронта получена зависимость ВЭТС при обмене  $K^+NH_4^+$  на неподвижном и плотном движущемся слоях ионитов КУ-1 и КУ-2 от скорости движения фаз. Для движущегося слоя ионита при скоростях до начала псевдооживления ВЭТС зависит только от разности скоростей движения раствора и ионита. На неподвижном слое ионита ВЭТС изменяется незначительно с увеличением скорости раствора. При противотоке происходит резкое возрастание ВЭТС с ростом относительной скорости.

2. Предложен метод определения пористости слоя набухшего ионита в колонке путем экстраполяции отношения количества электролита в слое к концентрации заполняющего колонку раствора в область малых концентраций.

3. Разработана методика расчета линейных скоростей фаз в противоточной колонне.

4. Измерены коэффициенты продольной диффузии в растворе на неподвижном и движущемся слоях катионита КУ-2. Установлены следующие зависимости: для неподвижного слоя  $D^* = 0,21 \nu$  и для противотока  $D^* = 9,1 (\nu - \nu^0)^{0,7}$ , где  $[\nu] = \frac{cm^2}{сек}$ . Резкое увеличение ВЭТС при противотоке фаз объясняется значительным продольным перемешиванием в растворе.

5. Установлено, что ВЭТС в противоточной колонне не зависит от диаметра колонны вплоть до диаметров 79 мм.

6. Показана возможность оценки высоты противоточной колонны, необходимой для получения чистого хлористого цезия из смеси с солями других щелочных металлов. На основе значений ВЭТС для обмена  $K^+NH_4^+$  подобраны условия получения особо чистого цезия на автоматизированной укрупненной установке. Получены препараты  $CsCl$  с содержанием примесей менее 0,001%.

#### ЛИТЕРАТУРА, ЦИТИРОВАННАЯ В АВТОРЕФЕРАТЕ:

1. М.С.Сафонов, В.А.Потешнов. ТОХТ, 3, 42 /1969/.
2. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов, Л.В.Кустова, МХ, 8, 2790 (1963).

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. С.С.Епифанова. Тезисы докладов на конференции молодых ученых Химического факультета. Изд. МГУ, 1968.
2. С.С.Епифанова, М.С.Сафонов, В.И.Горшков. Вест. МГУ, сер. химия, 2, 297, (1970).



3. В.И.Горшков, С.С.Елифанова, М.С.Сафонов. Деп. ВИНТИ -  
2272-70 от 23.II.1970.

4. "Усовершенствованные технологии получения особо чистых  
соединений цезия противоточным ионообменным методом".  
Удостоверение о регистрации № 49050 Комитета по делам  
изобретений и открытий СССР. 1964.