

IONCSERE FOLYAMATÁNAK VIZSGÁLATA

ELTE Szerves Kémiai Tanszék

2012.

1 Elméleti bevezetés

A különböző iparágakban egyre elterjedtebben használják az ioncserés eljárásokat (kazántápvíz előkészítése, értékes vagy épp környezetszennyező anyagok kinyerése, de akár mosogatógép stb.)

Az állóágas ioncsere két részművelet ciklikus egymás utáni végrehajtásából tevődik össze. A műveletben részt vevő két fázis közül az egyik áll (gyanta fázis), a másik mozog (folyadék fázis), így a koncentráció a hely és az idő függvényében is változik. A stationer állapotot általában nem várják meg, az ún. telítési periódus után egy regenerálási periódus következik, majd ezek ciklikusan váltakoznak.

Szakaszos ioncsere esetén ezzel szemben mindkét fázis egy helyben van, mozgás csak a keverésből adódik. Ebben az esetben a koncentráció csak az idő függvényében változik, a művelet egy helyben végződik. Természetesen a telítődés után itt is regenerálás szükséges.

A laboratóriumi gyakorlat két párhuzamos részből áll, melyet a hallgatók két csoportra osztva (praktikusan 3+2 fő a folyamatos illetve szakaszos ioncsere részekre) hajtanak végre. Mindkét folyamatban egy kation cserélő (VARION KS típusú) gyanta működését majd regenerálását vizsgáljuk. A VARION KS erősen savas kation cserélő műgyanta, amely a folyadékfázisbeli kationokat megköti és helyette Na^+ vagy H^+ ionokat bocsát a folyadékba.

A fázisok közötti anyagátadás mértékének meghatározásához ismernünk kell az ioncsere egyensúlyi viszonyait, valamint az ioncsere sebességét leíró matematikai összefüggéseket és az ioncserélő gyanta jellemzőit (pl. kapacitás).

1.1 Ioncsere egyensúly

Az ioncserét reverzibilis folyamatnak tekintve, egy vegyértékű Na^+ és H^+ ionok cseréje esetén az alábbi módon írható fel a csereegyenlet:



ahol R az ioncserélő gyanta vázát alkotó vegyületcsoport jele.

Az (1) egyenlet alapján kifejezhetjük az ún. látszólagos egyensúlyi állandókat kétkomponensű rendszerre:

$$K_H^{\text{Na}} = \frac{x_H \cdot y_{\text{Na}}}{y_H \cdot x_{\text{Na}}} = \frac{(1 - x_{\text{Na}}) \cdot y_{\text{Na}}}{(1 - y_{\text{Na}}) \cdot x_{\text{Na}}}, \quad \text{illetve} \quad (2)$$

$$K_{\text{Na}}^{\text{H}} = \frac{x_{\text{Na}} \cdot y_{\text{H}}}{y_{\text{Na}} \cdot x_{\text{H}}} = \frac{(1 - x_{\text{H}}) \cdot y_{\text{H}}}{x_{\text{H}} \cdot (1 - y_{\text{H}})} \quad (3)$$

ahol $y_i = \frac{q_i}{Q}$ dimenziómentes koncentráció a gyantafázisban

$x_i = \frac{c_i}{c_0}$ dimenziómentes koncentráció a folyadékfázisban

q_i az i -dik cserélődő komponens koncentrációja a gyantafázisban (kmol/m^3 nedves gyanta)

Q a kationok összkoncentrációja a gyantában (kapacitás) (kmol/m^3 nedves gyanta)

c_i az i -dik cserélődő komponens koncentrációja a folyadékfázisban (kmol/m^3)

c_0 a kationok összkoncentrációja a folyadékfázisban (kmol/m^3)

Látható, hogy annál könnyebb elválasztanunk ioncsere segítségével a H^+ és Na^+ komponenseket egymástól, minél jobban eltér az egyensúlyi állandójuk 1-től. Ha a H^+ ionokat kívánjuk kivonni az oldatból, akkor a $K_{\text{Na}}^{\text{H}} > 1$ reláció a kedvező.

Irreverzibilis ioncsere akkor áll elő, ha a folyadékfázisban kémiai reakció fogyasztja a gyantából a folyadékba vándorló komponenset. Ha ez a reakció nagyon gyors, akkor a folyadékfázisbeli koncentráció mindkét komponensre nézve gyakorlatilag zérus. Ekkor az egyensúlyi állandó pozitív végtelen értéket vesz fel.

1.2 Az ioncsere kinetikája

Az ioncsere összetett folyamat és az alábbi lépéseken keresztül valósul meg:

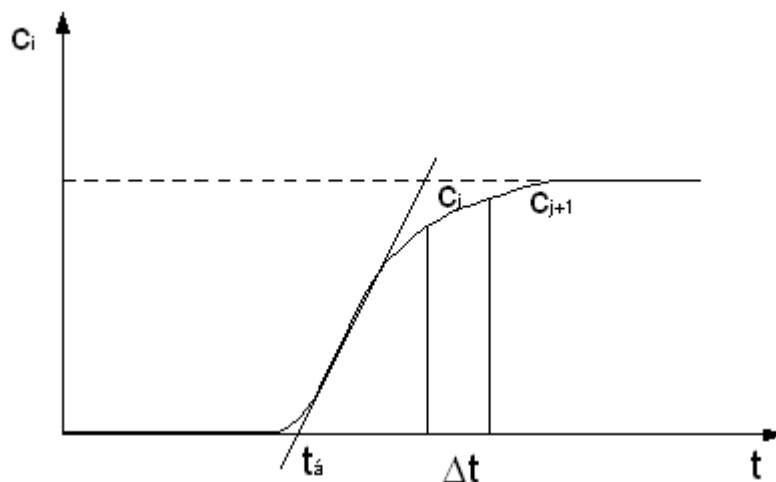
1. A cserélendő ion a határretegen keresztül a gyanta felületéhez diffundál (külső diffúzió).
2. Diffúzióval a gyanta belsejébe hatol (belső diffúzió).
3. Lejátszódik az ioncsere reakció.
4. A lecserélt ion a gyanta felületéhez diffundál.
5. Diffúzióval az oldat belsejébe jut a folyadékfilmen keresztül (külső diffúzió).

Az ioncsere kinetikáját döntően a diffúziós folyamatok szabják meg. Esetünkben az ioncsere reakciósebessége jóval nagyobb a diffúziós részfolyamatok sebességénél, tehát a külső diffúzió, illetve a belső diffúzió, vagy mindkettő együtt határozza meg az ioncsere kinetikáját. Híg oldatok esetén általában a külső diffúzió a meghatározó, míg töményebb oldatok esetén az ionok gyantaszemcsén belüli diffúziója. A hidrodinamikai viszonyok megváltozása is befolyásolhatja a sebesség meghatározó folyamatok határait. Ez esetben ugyanis megváltozik a határreteg vastagsága. Így magyarázható az a jelenség, hogy azonos c_0 koncentrációérték és D diffúziós állandó esetén a külső diffúziós gátlást a belső diffúziós gátlás váltja fel a hidrodinamikai viszonyok megváltozása miatt.

Az állóágyas ioncserélő berendezésekben, ha a betáplált folyadék és az ioncserélő gyanta között anyagátadás indul meg, akkor a folyadék áramlásának irányában koncentráció gradiens keletkezik: ezt **ioncserélő zónának** nevezzük. Az anyagátadás addig tart, amíg a betáplált oldat és a gyanta között be nem áll az egyensúly.

Egy bizonyos időpillanatban az oszlop egy része már egyensúlyban van, tehát ioncsere szempontjából inertté vált. Az ioncserélő zóna a folyadék áramlásának irányában fokozatosan halad előre. Ha az ioncserélő oszlopból kilépő folyadék cserélendő komponensének (c_i) koncentrációját meghatározzuk az időben, akkor az **áttörési görbét** kapjuk meg.

Ameddig az ioncserélő zóna nem éri el az oszlop tetejét (**áttörési idő, t_a**), a mért c_i koncentráció jó közelítéssel 0. Ebben a szakaszban a leghatékonyabb az oszlop, vagyis ekkor cseréli ki időegység alatt a legtöbb iont, illetve az összes betáplált cserélendő ion megkötődik. Éppen ezért ezt a kezdeti szakaszt használják leginkább a gyakorlatban. Az áttörési időig kicserélt ion mennyiségét hívják **gyakorlati kapacitásnak**. Az áttörési időt legpontosabban az áttörési görbe inflexiós pontjába húzott érintő abszcissza metszete adja meg, de jó közelítéssel az első alapvonaltól eltérő c_i érték ideje alapján is meg lehet adni.



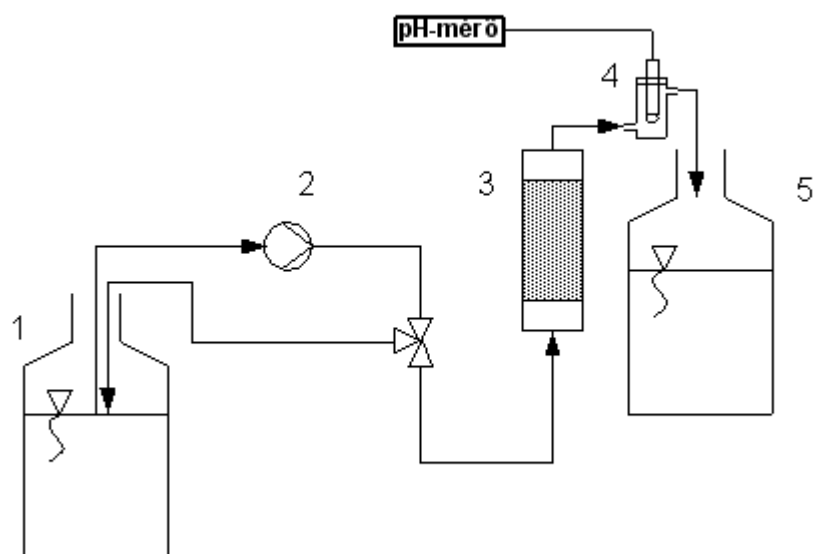
1. ábra Áttörési görbe

Az áttörési görbe következő szakasza az áttörési időtől a telítődésig tart, vagyis amíg a kiáramló oldat c_i cserélendőion-koncentrációja eléri az oszlopra engedett kezdeti oldat c_0 koncentrációjának értékét. A telítődésig megkötött ionmennyiség adja meg az oszlop **teljes kapacitását**. Ezt az áttörési görbe és a c_0 koncentrációhoz tartozó vízszintes (ábrán szaggatott vonal) közötti terület adja meg.

2 Gyakorlati munka

2.1 A kísérleti berendezések leírása

A „folyamatos” kísérleti berendezés a következőkből áll: tartály (1), szivattyú (2), ioncserélő oszlop (3), átfolyósos pH-mérő (4), gyűjtőedény (5). Az ioncserélő oszlop desztillált víz alatt áll, hogy a gyanta ki ne száradjon.



2. ábra Állófázisú, folyamatos ioncsere berendezés sematikus ábrája

A szakaszos ioncserehez használt berendezés jóval egyszerűbb. Az ioncserelő gyantát egy 250 cm³-es göblombikba töltjük az előírt oldatokkal, és ezt folyamatosan, óvatosan kevertetjük.

2.2 Analízis

A mérésnél és regenerálásnál Na-H kation cserét valósítunk meg. Az áttörési görbe felvételénél a H⁺ ionok koncentrációváltozását mérjük. Ezt kétféleképpen tehetjük meg: pH-méréssel, illetve sav-bázis titrálással. A pH logaritmikus összefüggésben van az oldat H⁺ ion aktivitásával, ezért kis hiba a pH érték leolvasásában viszonylag jelentős koncentráció eltérést jelent. Ezek az adatok ezért tájékoztató jellegűek. A pontos koncentrációmérést titrálással végezzük, és ez alapján rajzoljuk fel az áttörési görbét. A c_0 kezdeti koncentrációt is mérjük meg!

2.2.1 Sav-bázis titrálás

A kísérlet kezdetén vett minta koncentrációja H⁺ ionra nézve alacsony, mivel a gyanta szinte az összes H⁺ iont lecserélte. Ekkor a minta H⁺ ion meghatározását a hígabb, azaz a 0,01 M-os NaOH oldattal végezzük. Később a minta koncentrációja miatt (a gyanta már kezd telítődni és kevesebb H⁺ iont tud lecserélni) a töményebb (0,1 M-os vagy 1 M-os) NaOH oldattal titrálunk, és határozzuk meg a H⁺ ion koncentrációt. A titráláshoz metilvörös indikátort alkalmazunk.

2.3 Mérési feladatok

A. Folyamatos ioncsere (3 fő)

- Ellenőrizzük, hogy a háromállású csap milyen állásban van, majd beállítjuk úgy, hogy recirkulációt hozunk létre. Erre azért van szükség, hogy a csövet légtelenítsük, és az ioncserelő oszlopra buborékmentes betáplálást valósítsunk meg.
- Ellenőrizzük a mérésvezető által meghatározott értéket a szivattyún. (Max. 3,00 lehet.)

- Bekapcsoljuk a szivattyút, majd légtelenítjük a csöveket.
- A csap elfordításával a folyadékáramot (itt még desztillált víz) az oszlopra vezetjük.
- Az oszlopon átáramló folyadék **térfogatáramát köbözéssel** megmérjük. (Adott térfogat mennyi idő alatt áramlott át az oszlopon.) Mérjük 50 cm^3 folyadék kifolyási idejét. Ezt háromszor ismétljük, majd átlagolunk.
- Átállítjuk a csapot recirkulációs állásba.
- Összeállítjuk a **mérésvezető által megadott koncentrációjú és mennyiségű HCl** oldatot, és kicseréljük a desztillált vizes tartályra.
- A szivattyú újraindítása után a csapot addig recirkulációs állásban hagyjuk, amíg a cső ismét légmentes lesz. Légtelenítés után a csapot úgy állítjuk be, hogy a folyadékáram ismét az oszlopra menjen. Ekkortól számítjuk a **mérési időt**.
- A kísérlet során folyamatosan mérjük az oszlopról távozó folyadék pH-ját. Mivel az ioncserélő oszlopot a kiszáradás ellen úgy védjük, hogy desztillált víz alatt tároljuk, ezért a kísérlet elején a gyantán átáramlott folyadék első **része** desztillált víz.

(Honnan tudjuk, hogy mennyi desztillált víz volt az ioncserélő oszlopon?)

1. A hézagtérfogati tényező ismeretében kiszámoljuk.
 2. Mérjük az oszlopról távozó oldat vezetőképességét. A desztillált víz vezetőképessége kb. $5 \mu\text{S/cm}$. Amint a vezetőképesség ennél nagyobb lesz, tudjuk, hogy a betáplált oldatban jelenlévő Cl^- ion átért a gyantán, és megkezdődött a kation csere.)
- 5 percenként leolvassuk az oszlopról távozó oldat pH-értékét.
 - 5 percenként kb. 15 cm^3 mintát gyűjtünk, majd ezekből 10 cm^3 -t NaOH-dal titrálunk.
 - Mikor az oszlopról távozó oldat és a kiindulási oldat H^+ ion koncentrációja megegyezik, átállítjuk a csapot recirkulációs állásba, majd leállítjuk a szivattyút. (Ha a mérés során a kiindulással azonos pH-értéket mérünk, akkor az ioncserélő oszlop telítődött és vége a mérésnek.) Ez az időpillanat lesz a **mérési idő vége**.
 - Ezután kicseréljük a tartályt a desztillált vizes tartályra, és desztvízzel mossuk át az oszlopot. (Ne felejtsük el a légmentesítést!)
 - Végül a **mérésvezető által megadott koncentrációjú NaOH oldatot** készítünk és betöltjük a tartályba.
 - Megbizonyosodunk a csövek levegőtleniségéről.
 - Kinyitjuk a csapot és megindítjuk a folyadékáramot az oszlopra. Mérjük az oszlopról távozó folyadék pH-ját.
 - Mikor az oszlopról távozó folyadék és a kiindulási folyadék pH-ja megegyezik, elzárjuk a csapot (recirkulációs állásba tekerjük) és leállítjuk a szivattyút.
 - Ezután ismét kicseréljük a tartályt a desztillált vizes tartályra, és desztvízzel mossuk át az oszlopot semleges pH-ig.

Adatok:

I. oszlop névleges térfogata: 90 cm^3 .

II. oszlop névleges térfogata: 414 cm^3 .

Jegyzőkönyv

1. **Áttörési görbe és paramétereinek meghatározása.** A mért H^+ koncentráció értékek alapján rajzoljuk fel az áttörési görbét. (Ne feledkezzünk meg a tengelyfeliratokról!)
2. **Az ioncserélő oszlop teljes kapacitásának (M_T) meghatározása az áttörési görbe segítségével.** Az ioncserélő oszlop teljes kapacitásán azt az ionmennyiséget értjük, amelyet az ioncserélő berendezés elméletileg ki tudna cserélni. A kísérleti úton nyert áttörési görbe segítségével az alábbi módon határozható meg az ioncserélő oszlop teljes kapacitása.

$$M_T = \sum_{j=1}^n \left(c_0 - \frac{c_j + c_{j+1}}{2} \right) \cdot B \cdot \Delta t_j - V \cdot \varepsilon \cdot c_0 .$$

Tipp: Mi köze van ennek az integráláshoz?

3. **Gyakorlati kapacitás (M_{gy}) meghatározása.** A gyakorlatban hatékonysági okokból, amikor az eltávolítandó ion megjelenik az eltávozó folyadékban (t_A =áttörési időpillanatban), akkor az ioncsere leáll, és következik a regenerálási szakasz. Az áttörési időig összesen kicserélt ionmennyiséget nevezzük az ioncserélő gyakorlati kapacitásának.

$$M_{gy} = B \cdot t_A \cdot c_0 - V \cdot \varepsilon \cdot c_0$$

4. **Az ioncserélő oszlop kihasználási fokának (η) meghatározása.** Az ioncserélő oszlop kihasználási foka a gyakorlati és a teljes kapacitás hányadosa százalékban kifejezve.

$$\eta = \frac{M_{gy}}{M_T} \cdot 100(\%)$$

ahol B : betáplált térfogatáram (m^3/s)

V : az oszlop térfogata (m^3)

$\varepsilon=0,35$: hézagterefogati tényező (-)

(Adott térfogatú szemcsés anyag esetén a szemcsék között hézag marad, ezért a szemcsés anyag térfogata valójában kisebb, mint az adott névleges térfogat. Ekkor definiálhatjuk az ún. hézagterefogati tényezőt:

$$\varepsilon = \frac{V_n - m / \rho}{V_n}$$

ahol V_n a névleges térfogat (m^3)

m : a névleges térfogatú szemcsés anyag tömege (kg)

$\rho=1,432$ g/cm³: a szemcsés ioncserélő gyanta sűrűsége

5. **Az egy gramm gyantára eső gyakorlati kapacitás kiszámolása.** Értelemszerűen ki kell számolni az oszlopban lévő gyanta tömegével osztott gyakorlati kapacitást. Ne feledkezzünk meg arról, hogy az oszlop térfogata nem egyenlő a beletöltött gyanta térfogatával.

$$\frac{M_{gy}}{m} = \frac{M_T}{(1-\varepsilon) \cdot V_n \cdot \rho}$$

B. Szakaszos ioncsere (2 fő)

- Mérjük ki körülbelül de pontosan 5 g nedves gyantát egy 250 cm³-es gömblombikba.

- Töltsük fel 100 cm^3 , a **gyakorlatvezető által meghatározott koncentrációjú HCl** oldattal.
- Helyezzük a lombikot a keverő alá, majd a **gyakorlatvezető által meghatározott ideig** kevertessük óvatosan az oldatot.
- Dekantálással öntsük le a folyadékfázist, majd 10-szer mossuk át a gyantát 20 cm^3 desztillált vízzel. A mosás célja, hogy a gyantára tapadt sósavat eltávolítsuk. Ennek sikerességéről pH papírral győződhetünk meg.
- A regeneráláshoz töltsünk 100 cm^3 1 M-os NaCl oldatot a gyantára, majd kevertessük ugyanannyi ideig, mint a sósavas esetben.
- Öntsük le a regeneráló oldatot egy Erlemeyer lombikba.
- 20 cm^3 desztillált vízzel mossuk át a gyantát, majd ezt a 20 cm^3 -t öntsük a regeneráló folyadékhoz.
- Az összegyűjtött folyadékból háromszor 10 cm^3 -t titráljunk meg 0,1 M-os NaOH oldattal. Az így meghatározott HCl tartalom adja meg a gyanta ioncserélő kapacitását.
- **Ismételjük meg a mérést** egy másik kiindulási koncentrációjú oldattal vagy más keverési idővel (kérdézzük meg a gyakorlatvezetőt).

Jegyzőkönyv

1. **Gyakorlati kapacitás (M_{gy}) meghatározása.** A titrálás alapján számoljuk ki, hogy hány mól kationt kötött meg a bemért gyanta mindkét esetben.
2. Számoljuk ki az egy gramm ioncserélő gyantára eső gyakorlati kapacitást.
3. Hasonlítsuk össze a folyamatos és szakaszos ioncserélők kapacitását.

Rövid ellenőrző kérdések

1. Mit jelent az ioncsere a jelen gyakorlatban?
2. Írja fel egy H^+ kation cserélő gyanta ioncsere egyenletét egy egyértékű kationra!
3. Írja le az ioncsere kinetikáját! (5 részfolyamat sorrendben!)
4. Mi az ioncserélő zóna?
5. Hogyan határozzuk meg az áttörési időt?
6. Mi befolyásolja az áttörési görbe alakját?
7. Mit jelent az ioncserélő oszlop teljes kapacitása?
8. Mit jelent az ioncserélő oszlop gyakorlati kapacitása?
9. Hogyan határozza meg az ioncserélő oszlop kihasználási fokát?
10. Hogyan méri meg az ioncsere művelete alatt a távozó oldatok koncentrációját?
11. $Na^+ - H^+$ ioncsere esetén írja le a mérés menetét!
12. Írja le a regenerálás menetét!
13. Mi a pH?
14. Milyen pH mérésre alkalmas eszközöket ismer?
15. Savak vizes oldatának pH számítása (koncentrációs számítás, pH számítás)
16. Írja fel a titrálási reakciót (Minta H^+ tartamát határozzuk meg 0,1 mólos NaOH oldattal)!
17. Mi az inflexiós pont?
18. Mi az összefüggés a térfogatáram a keresztmetszet és a folyadék lineáris sebessége között?
19. Mit teszünk akkor, ha kénsav cseppen a bőrünkre?
20. Húzza alá, azokat az elemeket, melyeknek létezik egyértékű ionja! Na, Cu, K, Br, Cl, Al, F, H, Mg, Li, Ca, Fe, Ni, Zn, Co, Mn
21. Milyen indikátort ismer, amely alkalmas a pH változás jelzésére? Legalább kettőt soroljon fel!
22. Az analitikai mérleggel milyen pontossággal mérhetünk?
23. A táramérleggel milyen pontossággal mérhetünk?
24. **számítások: pH-számítás, hígítás és koncentrációs számítás**