

Modellering af ligevægte i industrielle ionbytningsprocesser

Ionbytningsprocesser bruges i et stadig stigende omfang i den kemiske og biokemiske industri. Udvikling af simple modeller, der beskriver distributionen af ioner mellem en ionbytter og den omgivende væske, kan medvirke til at mindske arbejdet ved design og optimering af processerne

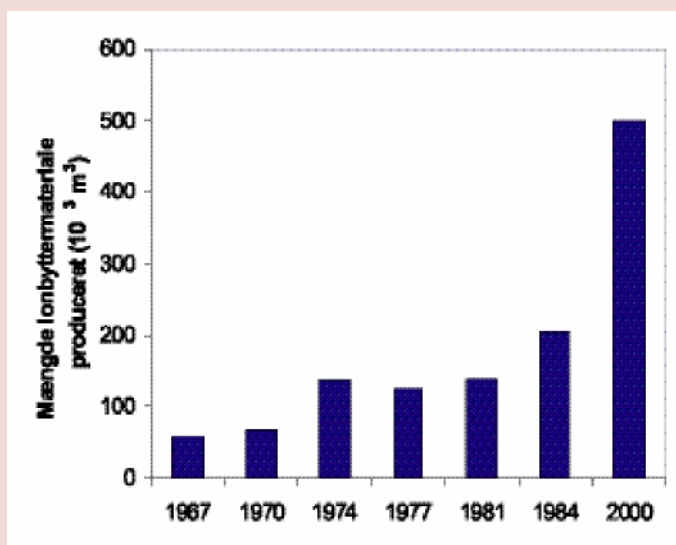
Af Søren Gregers Christensen og Kaj Thomsen, IVC-SEP, Institut for Kemiteknik, DTU

Siden århundredeskiftet er ionbytningsteknologien blevet et vigtigere og vigtigere element i mange industrier. Især introduktionen af skræddersyede syntetiske ionbytningsmaterialer har medført, at mange traditionelle processer med fordel er blevet erstattet af ionbytningsteknologi. Fremskridtene inden for ionbytningsteknologien kan bl.a. ses af forøgelsen i produktion af ionbytningsmaterialer.

model, at modellere distributionen af ioner mellem en vandig opløsning af uorganiske ioner og et ionbytende materiale.

Modellering

I korte træk er ionbytning en proces, hvor ioner, der er bundet til et fast stof (ionbytteren), skifter plads med ioner med tilsvarende ladning i en væske, der er i kontakt med ionbytteren. Et ionbytningssystem består derfor af et ionbytende



Figur 1.

tion af ionbytningsmaterialer. Figur 1 viser, at der er sket en stor forøgelse i produktion, siden de første kommercielle syntetiske ionbyttere blev introduceret i 1950'erne. Denne udvikling synes at fortsætte ind i dette århundrede.

Det mest traditionelle anvendelsesområde inden for ionbytning er behandling af vand, hvor man fjerner Ca^{2+} , Mg^{2+} (blødgøring) eller andre uønskede ioner. Ionbytningsprocesser bruges også inden for genindvinding af metaller, produktion af sukker, produktion og oprensning af medicinske produkter samt i landbrugs- og fødevarerindustrien.

Grundet en meget mangelfuld termodynamisk viden på området er modelleringen af ligevægten traditionelt set sket vha. empiriske udtryk. Andre tilgangsvinkler er ofte blevet meget komplicerede og har ikke umiddelbart været brugbare til mere praktiske anvendelser. Formålet med arbejdet har været, vha. en passende simpel, men stadig termodynamisk korrekt

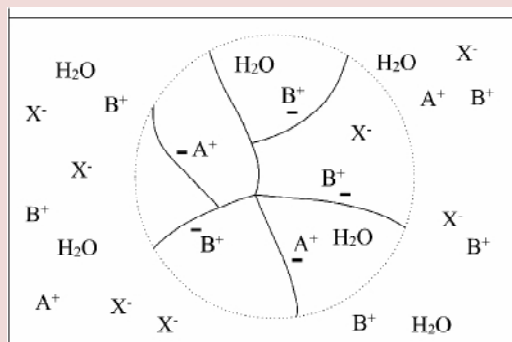
www.buhl-bonsoe.dk

Med os på TechMessen stand G 8730

Væskeanalyse

Buhl & Bonsoe kan tilbyde pH-ROSS elektroder, pH-metre og titratorer fra Thermo Orion samt udstyr til analyse af ISE, absorption, konduktivitet samt opløst ilt til laboratorier og procesindustrien.

Virumgårdvej 12 · 2830 Virum · Tlf.: 46 95 04 10 · info@buhl-bonsoe.dk



Figur 2.

materiale og af en oftest vandig opløsning af organiske eller uorganiske ioner. Selve ionbytteren består af en matrix, hvorpå forskellige funktionelle grupper er bundet. Denne matrix kan bestå af enten organiske materialer som f.eks. kulbrinter eller af uorganiske materialer som f.eks. silikater.

Et eksempel på en ionbytningsligevægt er skitseret i figur 2. På figuren ses ionbytningspartiklen med ladede funktionelle grupper samt den omgivende opløsningsfase. Ionbytningsreaktionen består i, at ioner opløst i væskefasen og ioner bundet til ionbytters funktionelle grupper kan bytte plads pga. en systemændring. Ændringen kan bestå af flere ting, f.eks. en forøgelse af koncentrationen af en af de involverede ioner eller en forandring af temperaturen. Ud over de ioner, der indgår i selve ionbytningsreaktionen, kan der i praksis indtræde en ligevægt, hvor vand samt kationer og anioner fordeler sig mellem de to faser. Denne type ligevægt er meget kompliceret, og beskrivelse af sådanne systemer kræver avancerede termodynamiske værktøjer.

Her er benyttet en række antagelser. Ionbytteren betragtes som en »solid solution«-fase bestående af de enkelte ioner bundet til ionbytteren. De eneste specier, der indgår i ligevægtsbetragtningen, er de ioner, der er bundet til ionbytters funktionelle grupper. Dermed kan ligevægten mellem ionbyttter- og opløsningsfasen beskrives vha. ligningen:

$$|z_B|A^{z_A} + \left| \frac{z_A z_B}{z_X} \right| X^{z_X} + |z_A| B R_{z_B} = |z_B| A R_{z_A} + \left| \frac{z_A z_B}{z_X} \right| X^{z_X} + |z_A| B^{z_B} \quad (1)$$

hvor z_B er ladningen af B-ionen, z_A ladningen af A-ionen, z_X ladningen af X-ionen samt R den ladede funktionelle gruppe på ionbytteren.

Vha. massevirkningsloven fås et simpelt udtryk for den termodynamiske ligevægtskonstant og dermed for distributionen af A- og B-ioner mellem de to faser:

$$K_A^B = \frac{(a_{BX})^{z_A/z_X} \cdot (x_{AR_{z_A}} f_{AR_{z_A}})^{z_B}}{(a_{AX})^{z_B/z_X} \cdot (x_{BR_{z_B}} f_{BR_{z_B}})^{z_A}} \quad (2)$$

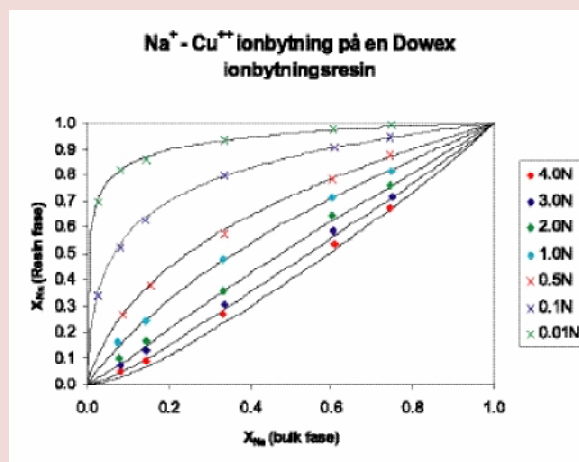
I ligning (2) er a_{BX} aktiviteten af saltet B_X i opløsningsfasen, x_{BR} molbrøken af B i »solid solution«-fasen og f_{BR} aktivitetskoefficienten af B i »solid solution«-fasen.

Før at kunne forudsige ionbyttterfasens sammensætning som funktion af opløsningsfasens sammensætning skal der indføres passende udtryk for aktivitetskoefficienterne i hver enkelt af de to faser samt for den termodynamiske ligevægtskonstant. I opløsningsfasen er den i forskningsgruppen IVC-SEP udviklede termodynamiske model, Extended Uniquac, blevet brugt. Denne model er baseret på den oprindelige Uniquac-model udviklet af Abrams og Prausnitz [1]. Modellen består i korte træk af et Debye-Hückel-led, der beskriver de langtrækkende

elektrostatiskke interaktioner samt et Uniquac-led, der beskriver de korttrækkende vekselvirkninger mellem molekyler og ioner. Modellen har tidligere været implementeret på systemer med en lang række forskellige blandinger af elektrolytopløsninger [2-6] og kan med stor nøjagtighed beregne aktivitetskoefficienterne i vandige opløsninger af salte. Fordelene ved denne model frem for andre er bl.a., at den er meget simpel, og at der allerede foreligger parametre for mange af de mest almindelige ioner. I ionbyttterfasen er Margules 1-parameterligning brugt til at modellere aktivitetskoefficienterne [7]. Denne model er tilstrækkelig for at kunne beskrive ikke-idealiteten i ionbyttterfasen, idet de enkelte komponenter har meget ens egenskaber. Den termodynamiske ligevægtskonstant er fundet vha. simpel integration af de eksperimentelle data [8].

Metoden er brugt på ligevægte i en række forskellige systemer med organiske og uorganiske ionbytttere. Et eksempel på et system er vist i figur 3.

Her er distributionen af Na^+ og Cu^{2+} mellem en vandig opløsning og en syntetisk ionbyttter vist ved 25°C. Enheden på



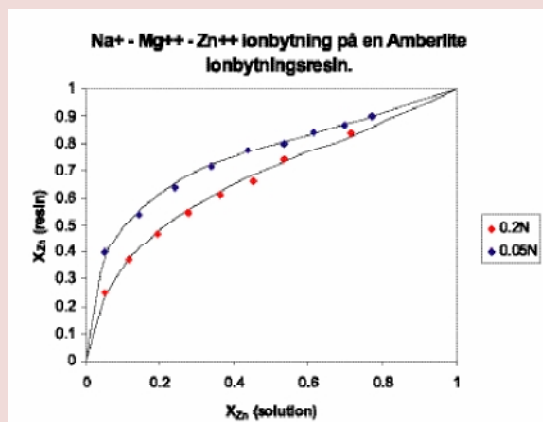
Figur 3.

abscisse og ordinataksen er givet som kationmolbrøken af Na^+ i den enkelte fase. Ligevægtsisotermerne er angivet for forskellige værdier af totalnormaliteten i opløsningsfasen. I dette tilfælde er den binære parameter i Margules' ligning samt den termodynamiske ligevægtskonstant fundet vha. datapunkterne ved 0.5 samt 1.0 N. Herefter er modelresultaterne ekstrapoleret til både højere samt lavere koncentrationer. Af figuren ses en god sammenhæng mellem model og eksperimentelle data ved høje og lave koncentrationer. Sammenhæng mellem model og data er generel for alle de undersøgte systemer.

Modellen er også brugt på systemer med mere end to involverede ioner. I figur 4 er der vist ligevægtsisotermer for systemet Na^+ - Mg^{2+} - Zn^{2+} ved 0.05N samt 0.2N ved konstant koncentration af Mg^{2+} . Modelparametrene er fundet for de binære systemer, og metoden er derefter anvendt på de ternære systemer. Det ses, at metoden giver fornuftige forudsigelser i de ternære systemer.

Konklusion

Ved at benytte en række simple antagelser omkring ligevægten mellem en vandig opløsning af ioner og en ionbyttter kan ionbyttterfasen betragtes som en »solid solution«. Hermed kan et meget simpelt udtryk for distributionen af ioner mellem de to faser opnås vha. massevirkningsloven. Udtrykket har sammen med passende termodynamiske modeller for aktivitetskoefficienterne i de to faser vist sig at kunne bruges til at beskrivelse eksperimentelle data for flere forskellige systemer af organiske og uorganiske ionbytttere. Metoden kan bl.a.



Figur 4.

bruges til at ekstrapolere i et bredt koncentrationsinterval. Desuden kan den bruges til at beskrive multikomponent-systemer ud fra parametre fundet for de tilsvarende binære systemer. Dermed kan laboratoriearbejdet med bestemmelse af isotermer begrænses betydeligt, idet ligevægten i et stort område af koncentrationer og blandinger kan forudsiges vha.

Kom og deltag i Nobelprisuddelingen

Sådan lyder opfordringen fra Ungdommens Naturvidenskabelige Forening (UNF) i anledning af dette års Nobelkonkurrence udskrevet i samarbejde med Nobelkomitéen, Stockholm International Youth Science Seminar (SIYSS) og Förbundet Unga Forskare (FUF) i Sverige. Førstepremien i konkurrencen er deltagelse i SIYSS 2003, et arrangement der afholdes hvert år for unge internationale forskerspirer i Stockholm i ugen op til Nobelprisuddelingen den 10. december.

Ud over deltagelse i selve den højtidelige Nobelmiddag og prisoverrækkelsen med deltagelse af den svenske kongefamilie, vil vinderen deltage i foredrag og receptioner med Nobelpristagerne, og i et intensivt kulturelt og socialt program. I løbet af ugen vil der bl.a. være audiens hos et medlem af den svenske kongefamilie og udflugter til de førende forskningsinstitutioner i Stockholm og omegn, mens takt-og-tone kursus og foxtrot dansekonkurrencer forbereder deltagerne på selve prisuddelingen og ballet.

I oplysningskampagnen vil UNF opfordre unge mellem 18-25 år til at indsende et essay på 5-7 sider om et naturvidenskabeligt emne. Det kan f.eks. være baseret på en 3.g-opgave eller andre skoleprojekter. Ved vurdering af opgaverne vil der blive taget hensyn til deltagerens uddannelsesmæssige baggrund.

- Vi opfordrer både gymnasieelever og yngre universitetsstuderende til at deltage, udtaler Johnny Hartvig Olsen, der sidder i Nobelkonkurrencens dommerpanel.

- Vi lægger selvfølgelig vægt på forståelsen af selve emnet, men vinderen skal også kunne præsentere indholdet af essayet på engelsk over for os, idet opholdet i Stockholm indeholder et seminar, hvor deltagerne skal fremlægge sine projekter.

Yderligere oplysninger om Nobelkonkurrencen, SIYSS og UNF generelt kan fås på www.nobel.unf.dk, www.fuf.org/siyss og www.unf.dk eller ved henvendelse til UNF, Nobelgruppen, Johnny Hartvig Olsen, jho@unf.dk

den præsenterede metode. Desuden kan dette udtryk grundet dets simplicitet meget nemt indføres i simulationsværktøjer og dermed i sidste ende bruges som hjælp til design af industrielle processer.

E-mail-adresser:

Søren Gregers Christensen: sgc@kt.dtu.dk

Kaj Thomsen: kth@kt.dtu.dk

Referencer

1. Abrams D.S. and Prausnitz J.M., »Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems«, *AIChE Journal*, 21(1975), p. 116-128
2. Thomsen K., Rasmussen P. and Gani R., »Correlation and Prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems« *Chemical Engineering Science*, 51(1996), p. 3675-3683.
3. Thomsen K., »Aqueous Electrolytes: Model Parameters and Process Simulation«, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Technical University of Denmark, 1997.
4. Thomsen K. and Rasmussen P., »Modeling of vapor-liquid-solid equilibrium in gas-aqueous electrolyte systems«, *Chemical Engineering Science*, 54 (1999), p.1787-1802.
5. Iliuta M.C., Thomsen K. and Rasmussen P., »Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes. Part A. Methanol-water-salt systems«, *Chemical Engineering Science*, 55(2000), p. 2673-2686.
6. Iliuta M.C., Thomsen K. and Rasmussen P., »Modeling of Heavy Metal Salt Solubility Using the Extended UNIQUAC Model«, *AIChE Journal*, 48(2002), p. 2664-2689.
7. Prausnitz J.M., Lichtenthaler R.N. and Azevedo E.G. »Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria«, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.
8. Gaines L.G. and Thomas C.H., »Adsorption Studies on Clay Minerals II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption«, *Journal of Chemical Physics*, 21(1953), p. 714-718.



Specialister i

- Automatiseret Fastfaseoprensning Gilson ASPEC XL, ASPEC XLi, ASPEC XL4.
- Automatisering af væskehåndtering.
- HPLC, LC, SFC kromatografi.
- ERWEKA Dissolution systemer.
- Avancerede systemer til tabletkontrol.
- Salg og kalibrering af Gilson pipetter.



Biolab A/S · Sindalsvej 29 · DK-8240 Risskov
Telefon 8621 2866 · Telefax 8621 2301
E-mail: biolab@biolab.dk

