**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации**

федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ**

**ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Инженерная школа ядерных технологий

Направление – Ядерные физика и технологии

Отделение ядерно-топливного цикла

Отчет по лабораторной работе №4

по дисциплине

«Методы разделения стабильных изотопов»

**Компьютерное моделирование нестационарных процессов в колоннах**

Вариант 6

Исполнитель:

Студент, гр. 0А8Д \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Кузьменко А.С.

подпись дата

Проверил:

Профессор ОЯТЦ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Орлов А.А.

подпись дата

Томск – 2021

**СОДЕРЖАНИЕ**

[ЦЕЛЬ РАБОТЫ 3](#_Toc88463171)

[1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 3](#_Toc88463172)

[1.1. Ионнобменные смолы 3](#_Toc88463173)

[1.2 Методика выполнения расчета 7](#_Toc88463174)

[2. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ 10](#_Toc88463175)

[3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 10](#_Toc88463176)

[ВЫВОДЫ 22](#_Toc88463177)

**ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Установить зависимость скорости движения фронта разделения между ионами от плотности тока в аппарате, емкости смолы и отношения подвижности ионов.

**1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

**1.1. Ионнобменные смолы**

Ионнообменные смолы имеют два типа применения в электрохимии: электромиграция в среде, образуемой влажной смолой, и электродиализ между двумя отделениями с электролитом, разделенными стенками, образованными ионообменными мембранами.

Электромиграцией называется движение ионов под действием электрического поля. Ионообменная смола, набухшая в воде, аналогична концентрированному солевому раствору, диссоциированному на ионы. Таким образом, при достаточной ионизации в смоле осуществляется прохождение электрического тока путем миграции ионов.

Влажные смолы, у которых обычно функциональные группы полностью ионизированы, ведут себя как сильные электролиты и являются наиболее электропроводными. Смолы с комплексными функциональными группами ведут себя как слабые электролиты и очень плохо проводят электрический ток.

Подвижность обмениваемого иона в смоле ниже, чем в водном растворе, в силу наличия макромолекулярной решетки, которая тормозит его движение; ион противоположного знака не свободен, как в водном растворе, а закреплен в макромолекулярной решетке.

Число переноса какого-либо иона есть та доля электрического тока, которая переносится путем миграции этого иона. По определению, сумма чисел переноса всех ионов, участвующих в миграции, равна 1. В обычном солевом растворе диссоциация растворенных соединений поставляет минимум два иона; каждый из них обладает числом переноса <1. В случае ионообменной смолы, диссоциация функциональных групп дает еще два иона, но один из них полностью привязан к макромолекулярной решетке и не может мигрировать. Под влиянием электрического поля мигрирует только обменивающийся ион, и его число переноса в таком случае равняется 1.

Перенос ионов в электрическом поле сопровождается переносом окружающих их молекул растворителя. Этот эффект существенен в смолах, где все мигрирующие ионы направляются в одну сторону, увлекая с собой заметное количество растворителя.

Рассмотрим колонну, заполненную ионообменной смолой. Два электрода, помещенные с обоих концов, при достаточной разности потенциалов позволяют создать электрическое поле. Пусть A – тот катион, который с самого начала содержится во всей массе однородной смолы.

Под влиянием приложенной разности потенциалов наблюдаются следующие явления:

1) катионы A мигрируют в смоле от анода к катоду. Они проявляют тенденцию уходить из анодной зоны и накапливаться в катодной;

2) электрохимическая реакция на аноде (реакция окисления) будет производить новые катионы B, которые займут в смоле места уходящих катионов A, в то время как катодная электрохимическая реакция (реакция восстановления) потребляет прибывающие катионы A или доставляет им анионы, необходимые для их выхода из смолы и эвакуации из колонны. Так осуществляется постепенный переход получаемого электрохимически иона B на место первоначального иона смолы A.

На рисунке 1 представлены диаграммы эволюции фронта разделения между двумя обменивающимися ионами. При этом миграция ионов происходит только сквозь зерна смолы.

В колонне происходит электрический ток, сила которого пропорциональна подвижности u катионов в смоле, градиенту потенциала E и концентрации c катионов. Сила тока характеризует поток катионов вдоль колонны, т.е. скорость, с которой происходит обмен.

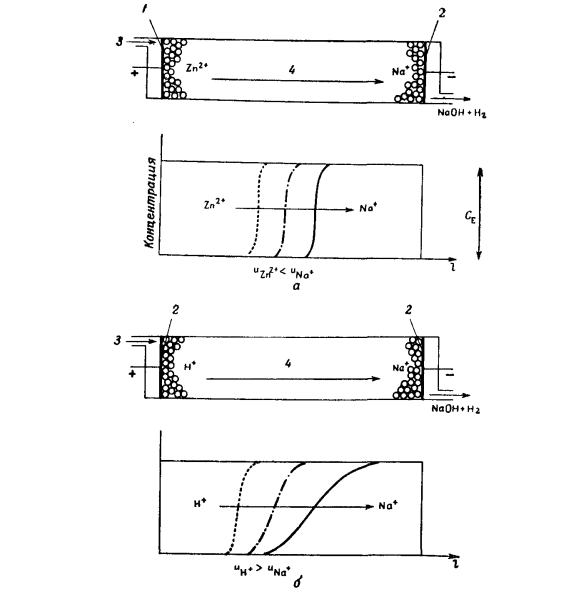


Рисунок 1 – Обмен при помощи электролиза и электромиграции ионов Na+ сульфосмолы, а также ионов (а) Zn2+, получающихся окислением цинкового электрода, и ионов (б) H+, образующихся при окислении воды на платиновом электроде

Диаграмма эволюции фронта разделения между двумя обменивающимися ионами: 1 – перфорированный цинковый электрод; 2 – перфорированный платиновый электрод; 3 – вода; 4 – направление миграции катионов

Напряжение, которое нужно приложить для получения тока силой *i*, разлагается на две части:

а) напряжение электролиза, определяемое по кривым сила тока – напряжение, характерным для электрохимических реакций окисления и восстановления на каждой из поверхностей раздела электрод – ионообменная смола (аналогично кривым, наблюдаемым с водными растворами, но с уменьшенной скоростью диффузии);

б) омическое напряжение *Ri*, вызываемое прохождением тока *i* в колонне с сопротивлением *R*.

Если желательно поддерживать в колонне постоянную силу тока (тем самым и движение катионов в колонне), необходимо в ходе процесса изменять прилагаемое напряжение. Поскольку участвующие в обмене ионы обладают различной проводимостью, сопротивление колонны изменяется. Так, например, в ходе обмена катиона, такого, как Na+, на H+ напряжение нужно снижать, поскольку второй из этих ионов имеет более высокую электропроводность.

При постоянном напряжении изменяется скорость обмена ионов.

Поток ионов, получаемый в колонне при действии электрического поля, аналогичен тому, который вызывается протеканием раствора. Но здесь особенности обмена между смолой и раствором не играют роли.

Промежуточная жидкость не участвует в механизме процесса, кроме как для удаления некоторых продуктов электролиза и иногда некоторых обменных ионов.

В первом случае, представленном на рис. 1 зона обмена перемещается в колонне от анода к катоду равномерно; она обычно мало растянута. Этот случай соответствует обмену вытеснением. Он наблюдается, когда подвижность иона, появляющегося при электролизе, меньше подвижности заменяемого иона смолы.

Во втором случае, наоборот, зона обмена постепенно расширяется в ходе ее перемещения в колонне. Это явление имеет место в том случае, когда подвижность иона, являющегося продуктом электролиза, выше подвижности заменяемого иона смолы.

**1.2 Методика выполнения расчета**

Теория исходит из предположения о том, что колонна представляет собой однородную среду, в которой можно пренебречь влиянием диффузии ионов.

Пусть в некоторой точке колонны с абсциссой *l* и в некоторый момент времени *t* концентрация первоначального иона *A* и производимого электролизом иона *B* будут соответственно *CA* и *CB*; *uA* и *uB* – подвижности этих ионов, предполагаемые неизменяющимися с концентрациями; *E* – градиент приложенной разности потенциалов. Тогда в тот же момент времени в точке с абсциссой *l+dl* концентрации будут

, ,

а градиент потенциала

.

Если выделить внутри колонны элементарный объем сечением 1 см*2* и длиной *dl*, то разность между количествами вошедшего и вышедшего вещества за промежуток времени *dt*, начиная с момента *t*, вызовет изменение концентраций  и . Балансы сохранения количеств *A* и *B* можно будет записать в виде



или

 (1)

и по аналогии

 (2)

Принимая во внимание формулу полной обменной емкости смолы *CA+CB=CE* (на единицу объема смолы) и вычитая уравнение (2) из уравнения (1), получим

 (3)

В сущности, так как градиент потенциала *E* связан с концентрациями *CA* и *CB* выражением для электрического тока

,

уравнение (3) может выразиться единственно лишь как функция концентрации *CA* (или *CB*). Таким образом, получаем дифференциальное уравнение вида

 (4)

В предположении, что

,

*x* является функцией только одной переменной *CA*. Общее решение уравнения (4) дает эволюцию во времени фронта разделения между ионами *A* и *B*. Это решение типа

.

Отсюда следует, что точка фронта, для которой *CA*, а, следовательно, и *x* имеют определенные значения (*CA*)0 и *x*0, мигрирует, следуя формуле



или

 (5)

где *l*0 – абсцисса этой точки в момент *t=0*. Из формулы следует, что точка мигрирует с постоянной скоростью:

 (6)

Предположим, что ион *A* мигрирует впереди иона *B*, который занимает его место в смоле. Из выражения для скорости  как функции *CA* вытекают следующие выводы:

а) если *uA<uB* (случай ионов Na+, обменивающихся на ионы Zn2+, *uNa+/uZn2+=2*). Любая точка позади фронта (*CA*→0) продвигается вперед любой точки, находящейся впереди (*CA*→*CE*). Следовательно, фронт вполне естественно проявляет тенденцию к сжатию и принимает устойчивую форму, превращаясь в плоскость.

б) если же *uA>uB* (случай ионов Na+, обменивающихся на ионы Н+, *uNa+/uН+=0,12*), наблюдается обратная картина, и фронт проявляет тенденцию расширяться в колонне. Теоретически распределение *CA=f*(*l*) в зоне перехода в любой момент получается комбинированием уравнений (5) и (6) при *t=t0*.

Для того чтобы осуществить разделение электромиграцией в колонне, образец смеси, например, двух ионов *A* и *B*, вносят в смолу одного из электродов. Затем прилагают такую разность потенциалов, чтобы ионы *A* и *B* начали мигрировать к противоположному электроду, и по величине достаточную, чтобы получить подходящую силу тока. Ток воды в этом направлении увлекает и выносит из колонны продукты электролиза.

Главное и общее условие успешной реализации этого процесса разделения состоит в том, чтобы заставить продвигаться под влиянием электрического поля полосу смеси между находящимся впереди ионом, подвижность которого выше подвижностей всех ионов смеси, и находящимся позади полосы ионом с низкой подвижностью.

**2. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ**

Таблица 1 – Исходные данные

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Вариант | *I,* мА/см2 | *CE*, мг·экв/см2 | *uA/uB* |
| 6 | 14–88 | 2–8,7 | 0,435–9,8 |

**3. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ**

1) Установлена зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами при изменении плотности тока в аппарате:

6

5

4

3

2

1

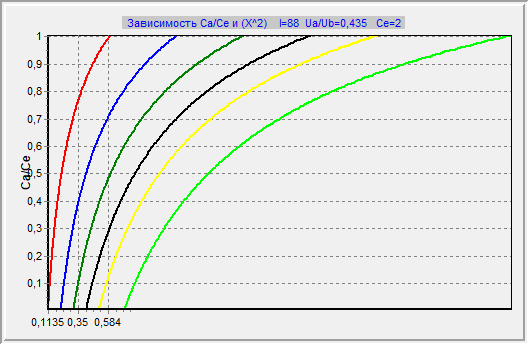


Рисунок 2 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от плотности тока в аппарате;

*C*E=2 мг-экв/см2; *uA/uB*=0,435

1 – *I*=14 мА/см2; 2 – *I*=26,33333333 мА/см2; 3 – *I*=38,66666667 мА/см2;  
4 – *I*=51 мА/см2; 5 – *I*=63,33333333 мА/см2; 6 – *I*=88 мА/см2.

1

6

5

4

3

2

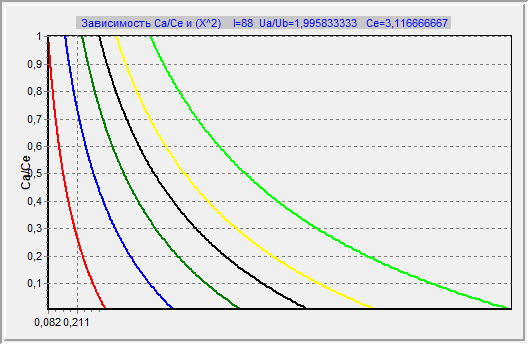


Рисунок 3 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от плотности тока в аппарате;

*C*E=3,116666667 мг-экв/см2; *uA/uB*=1,995833333

1 – *I*=14 мА/см2; 2 – *I*=26,33333333 мА/см2; 3 – *I*=38,66666667 мА/см2;  
4 – *I*=51 мА/см2; 5 – *I*=63,33333333 мА/см2; 6 – *I*=88 мА/см2.

6

5

4

3

2

1

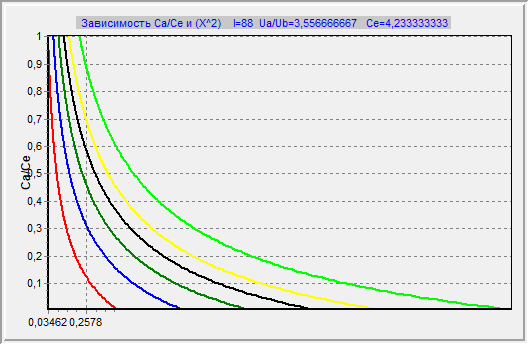


Рисунок 4 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от плотности тока в аппарате;

*C*E=4,233333333 мг-экв/см2; *uA/uB*=3,556666667

1 – *I*=14 мА/см2; 2 – *I*=26,33333333 мА/см2; 3 – *I*=38,66666667 мА/см2;  
4 – *I*=51 мА/см2; 5 – *I*=63,33333333 мА/см2; 6 – *I*=88 мА/см2.

6

5

4

3

2

1

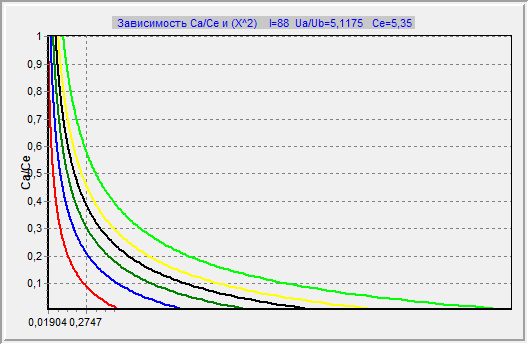


Рисунок 5 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от плотности тока в аппарате;

*C*E=5,35 мг-экв/см2; *uA/uB*=5,1175

1 – *I*=14 мА/см2; 2 – *I*=26,33333333 мА/см2; 3 – *I*=38,66666667 мА/см2;  
4 – *I*=51 мА/см2; 5 – *I*=63,33333333 мА/см2; 6 – *I*=88 мА/см2.

6

5

4

3

2

1

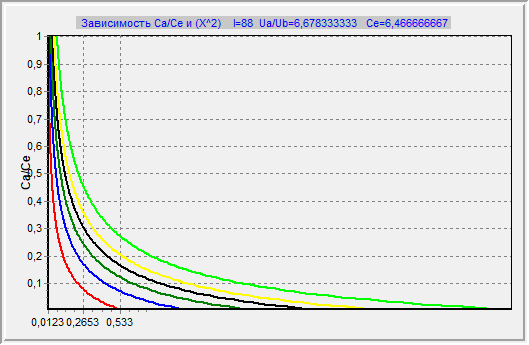


Рисунок 6 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от плотности тока в аппарате;

*C*E=6,466666667 мг-экв/см2; *uA/uB*=6,678333333

1 – *I*=14 мА/см2; 2 – *I*=26,33333333 мА/см2; 3 – *I*=38,66666667 мА/см2;  
4 – *I*=51 мА/см2; 5 – *I*=63,33333333 мА/см2; 6 – *I*=88 мА/см2.

4

6

5

3

2

1

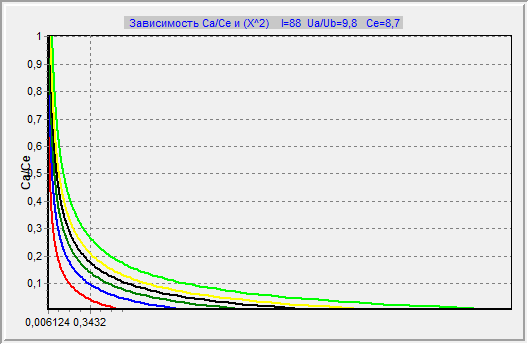


Рисунок 7 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от плотности тока в аппарате;

*C*E=8,7 мг-экв/см2; *uA/uB*=9,8

1 – *I*=14 мА/см2; 2 – *I*=26,33333333 мА/см2; 3 – *I*=38,66666667 мА/см2;  
4 – *I*=51 мА/см2; 5 – *I*=63,33333333 мА/см2; 6 – *I*=88 мА/см2.

При анализе зависимостей скоростей движения фронта разделения между ионами от плотности тока в аппарате наблюдается тенденция фронта к сжатию. При увеличении всех параметров до максимального значения скорость движения фронта прижимается к оси ординат. Следовательно, подвижность ионов .

2) Установлена зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами при изменении емкости смолы:

6

5

4

3

2

1

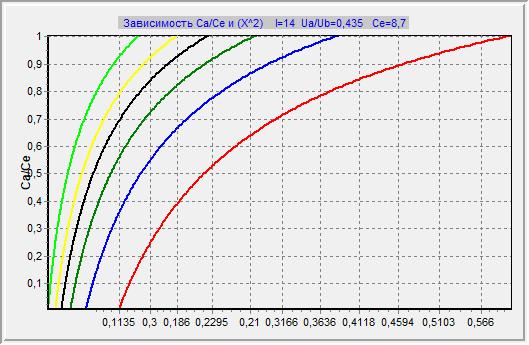


Рисунок 8 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от емкости смолы; *I*=14 мА/см2; *uA/uB*=0,435

1 – *C*E=14 мг-экв/см2; 2 – *C*E=3,116666667 мг-экв/см2;  
3 – *C*E=4,233333333 мг-экв/см2; 4 – *C*E=5,35 мг-экв/см2;  
5 – *C*E=6,466666667 мг-экв/см2; 6 – *C*E=8,7 мг-экв/см2.

6

5

4

3

2

1

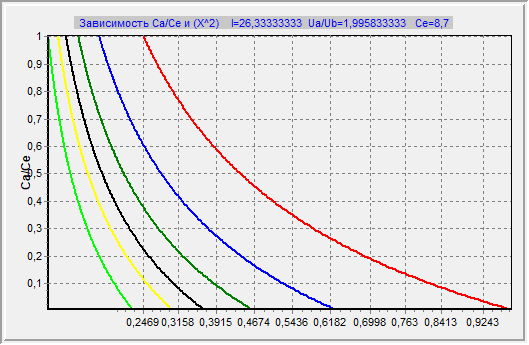


Рисунок 9 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от емкости смолы; *I*=26,33333333 мА/см2; *uA/uB*=1,995833333

1 – *C*E=14 мг-экв/см2; 2 – *C*E=3,116666667 мг-экв/см2;  
3 – *C*E=4,233333333 мг-экв/см2; 4 – *C*E=5,35 мг-экв/см2;  
5 – *C*E=6,466666667 мг-экв/см2; 6 – *C*E=8,7 мг-экв/см2.

6

5

4

3

2

1

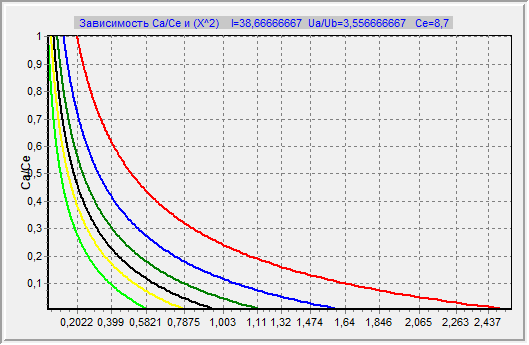


Рисунок 10 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от емкости смолы; *I*=38,66666667 мА/см2; *uA/uB*=3,556666667

1 – *C*E=14 мг-экв/см2; 2 – *C*E=3,116666667 мг-экв/см2;  
3 – *C*E=4,233333333 мг-экв/см2; 4 – *C*E=5,35 мг-экв/см2;  
5 – *C*E=6,466666667 мг-экв/см2; 6 – *C*E=8,7 мг-экв/см2.

6

5

4

3

2

1

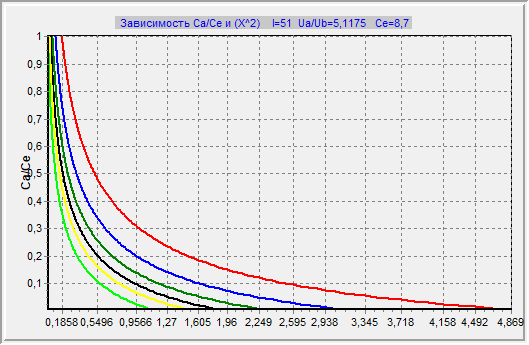


Рисунок 11 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от емкости смолы; *I*=51 мА/см2; *uA/uB*=5,1175

1 – *C*E=14 мг-экв/см2; 2 – *C*E=3,116666667 мг-экв/см2;  
3 – *C*E=4,233333333 мг-экв/см2; 4 – *C*E=5,35 мг-экв/см2;  
5 – *C*E=6,466666667 мг-экв/см2; 6 – *C*E=8,7 мг-экв/см2.

6

5

4

3

2

1

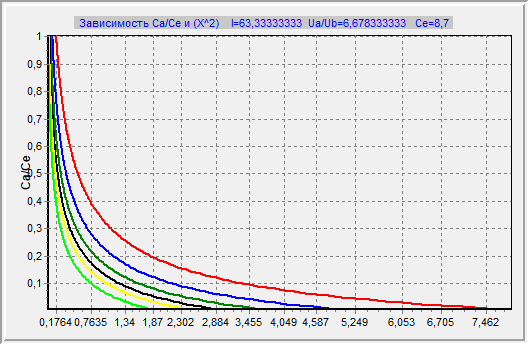


Рисунок 12 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от емкости смолы; *I*=63,33333333 мА/см2; *uA/uB*=6,678333333

1 – *C*E=14 мг-экв/см2; 2 – *C*E=3,116666667 мг-экв/см2;  
3 – *C*E=4,233333333 мг-экв/см2; 4 – *C*E=5,35 мг-экв/см2;  
5 – *C*E=6,466666667 мг-экв/см2; 6 – *C*E=8,7 мг-экв/см2.

6

5

4

3

2

1

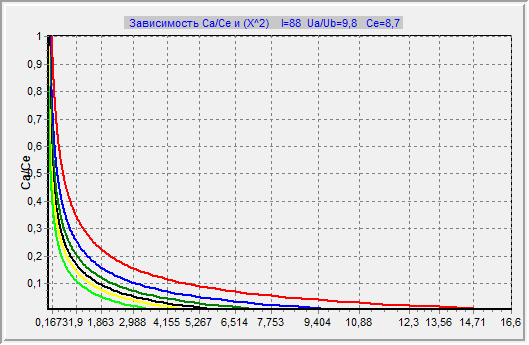


Рисунок 13 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от емкости смолы; *I*=88 мА/см2; *uA/uB*=9,8

1 – *C*E=14 мг-экв/см2; 2 – *C*E=3,116666667 мг-экв/см2;  
3 – *C*E=4,233333333 мг-экв/см2; 4 – *C*E=5,35 мг-экв/см2;  
5 – *C*E=6,466666667 мг-экв/см2; 6 – *C*E=8,7 мг-экв/см2.

При увеличении параметров:  любая точка позади фронта  продвигается вперед любой точки, находящейся впереди . Следовательно, подвижность ионов А меньше подвижности ионов В.

3) Установлена зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами при изменении отношения подвижности ионов:

6

5

4

3

2

1

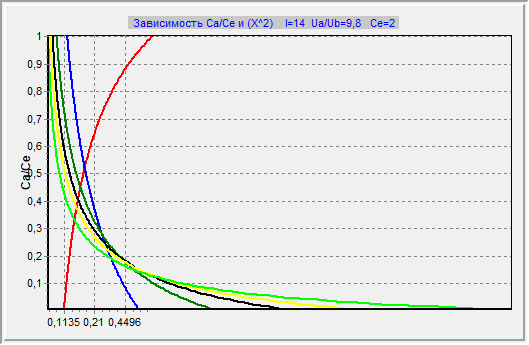


Рисунок 14 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от отношения подвижности ионов;

*I*=14 мА/см2; *C*E=2 мг-экв/см2

1 – *uA/uB*=0,435; 2 – *uA/uB*=1,995833333; 3 – *uA/uB*=3,556666667;   
4 – *uA/uB*=5,1175; 5 – *uA/uB*=6,678333333; 6 – *uA/uB*=9,8.

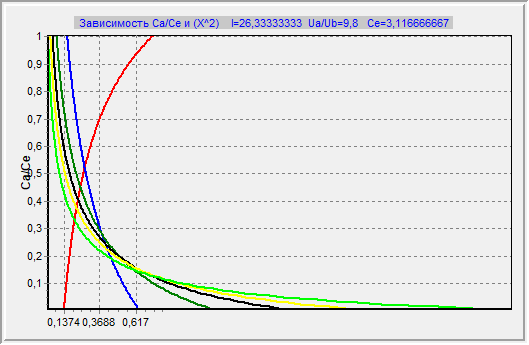


Рисунок 15 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от отношения подвижности ионов;

*I*=26,33333333 мА/см2; *C*E=3,116666667 мг-экв/см2

1 – *uA/uB*=0,435; 2 – *uA/uB*=1,995833333; 3 – *uA/uB*=3,556666667;   
4 – *uA/uB*=5,1175; 5 – *uA/uB*=6,678333333; 6 – *uA/uB*=9,8.

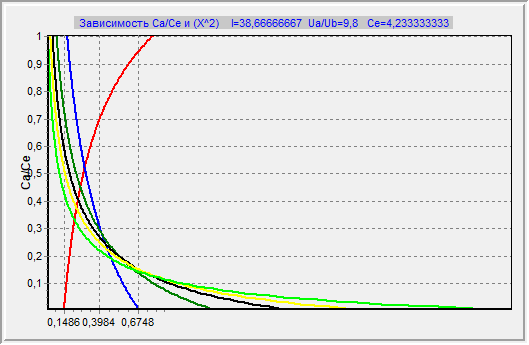


Рисунок 16 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от отношения подвижности ионов;

*I*=38,66666667 мА/см2; *C*E=4,233333333 мг-экв/см2

1 – *uA/uB*=0,435; 2 – *uA/uB*=1,995833333; 3 – *uA/uB*=3,556666667;   
4 – *uA/uB*=5,1175; 5 – *uA/uB*=6,678333333; 6 – *uA/uB*=9,8.

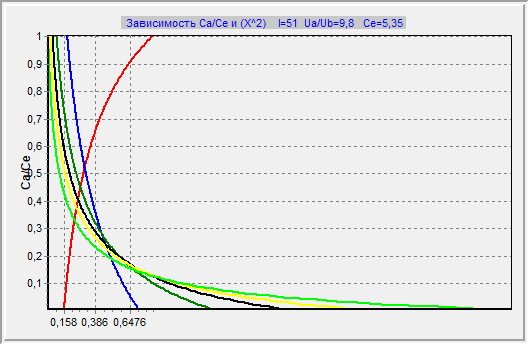


Рисунок 17 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от отношения подвижности ионов;

*I*=51 мА/см2; *C*E=5,35 мг-экв/см2

1 – *uA/uB*=0,435; 2 – *uA/uB*=1,995833333; 3 – *uA/uB*=3,556666667;   
4 – *uA/uB*=5,1175; 5 – *uA/uB*=6,678333333; 6 – *uA/uB*=9,8.

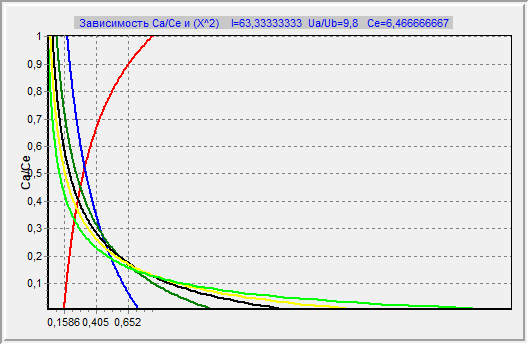


Рисунок 18 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от отношения подвижности ионов;

*I*=63,33333333 мА/см2; *C*E=6,466666667 мг-экв/см2

1 – *uA/uB*=0,435; 2 – *uA/uB*=1,995833333; 3 – *uA/uB*=3,556666667;   
4 – *uA/uB*=5,1175; 5 – *uA/uB*=6,678333333; 6 – *uA/uB*=9,8.

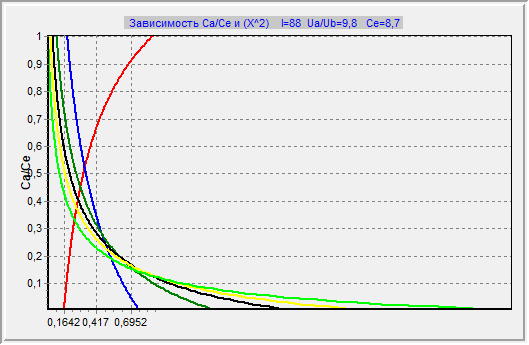


Рисунок 19 – Зависимость изменения скорости движения фронта разделения между ионами от отношения подвижности ионов;

*I*=88 мА/см2; *C*E=8,7 мг-экв/см2

1 – *uA/uB*=0,435; 2 – *uA/uB*=1,995833333; 3 – *uA/uB*=3,556666667;   
4 – *uA/uB*=5,1175; 5 – *uA/uB*=6,678333333; 6 – *uA/uB*=9,8.

 (7)

При изменении плотности тока в аппарате *I* и емкости смолы *C*E изменяется отношение . При изменении  наблюдается тенденция к увеличению диапазона скорости движения фронта разделения между ионами. При  наблюдается тенденция к уменьшению диапазона скорости движения фронта разделения между ионами. В случае же , зависимость не меняется.

4) Найдены условия, при которых скорость движения фронта разделения между ионами не изменяется:

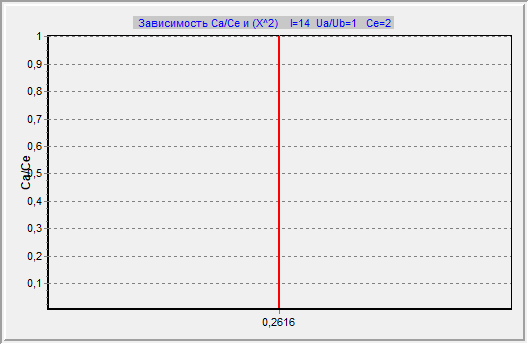


Рисунок 20 – Скорость движения фронта разделения между ионами;

Из выражения для скорости  как функции *CA*:

 (7)

При 

 (8)

Следовательно, скорость *x*2 при *u*A/*u*B=1 постоянна.

**ВЫВОДЫ**

Установлена зависимость скорости движения фронта разделения между ионами от плотности тока в аппарате, емкости смолы и отношения подвижности ионов.

При зависимости от плотности тока и емкости смолы наблюдается тенденция сжатия, то есть происходит продвижение ионов.

При зависимости от отношения подвижности ионов наблюдается обратная картина, фронт проявляет тенденцию расширяться в колонне.