



Предисловие

Настоящий выпуск журнала «Сорбционные и хроматографические процессы» посвящен проблемам кинетики и динамики ионного обмена и молекулярной сорбции. Целая группа публикуемых работ посвящена теории и практике многокомпонентной ионообменной сорбции. Материал выпуска, конечно, не претендует на полноту изложения столь обширных проблем, однако опубликованные здесь статьи дают представление об основных направлениях и результатах исследований российских ученых за последние десятилетия.

Не пытаясь детально анализировать все аспекты представленных работ, написанных и известными специалистами и молодыми исследователями, хотел бы привлечь внимание читателей к работам по многокомпонентному ионному обмену, вернее, к тому научному заданию, на которые эти работы опираются. Для этого следует кратко напомнить научные результаты принципиального характера, которые в течение последних 25 лет изменили наши представления о кинетике многокомпонентного ионного обмена.

До середины 80-х годов прошлого столетия господствовала концепция, основанная на модели Гельфериха-Туницкого, которая на определенном этапе сыграла важную положительную роль в понимании и физико-химическом описании известных к тому времени экспериментальных данных в области ионного обмена. Модель эта вытекает из упрощенного (недоведенного до формального конца) решения системы диффузионных уравнений Нернста-Планка для потоков ($\bar{j}_i = -D_i[\text{grad}c_i + (z_i F / RT)c_i \text{grad}\phi]$) в двухкомпонентной системе. В соответствии с ней соотношения, получаемые в начале преобразований, после исключения из системы общей переменной (градиента электрического потенциала), представляются в форме зависимости для первого закона Фика, где плотность потока i -го компонента пропорциональна градиенту концентрации этого же компонента с коэффициентом пропорциональности в виде некоего громоздкого выражения в «большой скобке», вместо чего вводится параметр, называемый коэффициентом взаимодействия. Этот параметр является функциональным, он полезен для интерпретации изменения скорости массообмена по ходу процесса, но он, конечно, не может быть табулирован, также как практически не может быть использован для количественных расчетов. В дальнейшем негласно предполагалось, что и для многокомпонентных систем уравнения кинетики для каждого из компонентов можно выводить из соотношений типа плотности потока по Фику, главное, не забывать, что так называемый эффективный коэффициент диффузии имеет сложный функциональный характер. Ограничение модели Гельфериха-Туницкого состоит в том, что в соответствии с ней ионообменная сорбция любого компонента в системе может быть только кинетически монотонным процессом. С течением времени

в практику ионообменных исследований стали вовлекаться все более сложные системы, и можно полагать, что не только автору этих строк, но и многим специалистам известны случаи, когда тот или иной экспериментатор получал данные с немонотонными кинетическими кривыми, например, кривыми с «максимумом», которые он, скорее всего, признавал ошибочными.

Проблема с упомянутой моделью заключается именно в ограниченности средств для теоретического описания кинетики обмена, так как существующие физические представления никак не противоречат возможности немонотонной кинетики в системе, состоящей из трех или более обменивающихся ионов. Легко допустить, что если сорбируемые ионы сильно различаются по коэффициентам диффузии, то «быстрый» ион может без нарушения эквивалентности (электронейтральности) проникать в избыточном количестве в фазу ионита, а затем обратно вытесняться «медленным» ионом до равновесного уровня. Впервые на это несоответствие, связанное с ограниченностью теоретических представлений, обратил внимание сам Ф. Гельферих. В 1987 г. вышла статья по работе, выполненной им совместно с молодым сотрудником Янг-Лонг Хвангом (*React. Polym.* 1987. V.5, P.237), где впервые были теоретически предсказаны нелинейные особенности кинетики многокомпонентного ионного обмена, выражающиеся в нарушении монотонности установления равновесия для некоторых из компонентов при постоянных внешних условиях. Авторам работы удалось провести строгое численное решение системы диффузионных уравнений Нернста-Планка для скоростей массопереноса ($\partial c_i / \partial t = \text{div } \bar{j}_i$) в предположении отсутствия разделенных зарядов и токов в зерне ионита. В том же году вышла статья двух японских ученых из Университета префектуры Осака (Н. Yoshida and Т. Kataoka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, V.26, P.1179), в которой были приведены экспериментальные кинетические кривые с максимумами: для иона водорода при конкурентной сорбции H^+ и Zn^{2+} на Na-форме и для иона натрия при сорбции Na^+ и Zn^{2+} на H-форме катионита. Авторы показали совпадение экспериментальных данных с расчетными кривыми, полученными также на основе локально-детерминированной модели на основе уравнений Нернста-Планка для трехкомпонентной системы. В 1988 году тем же японским авторам удалось провести более подробный и строгий теоретический и численный анализ нелинейных эффектов в кинетике ионного обмена для трехкомпонентных систем (Н. Yoshida and Т. Kataoka, *Chem. Eng. J.* 1988. V.39. P.55). В то же время, было ясно, что локально-детерминированные модели многокомпонентного ионного обмена при всей их корректности являются весьма сложными для практического использования в макрокинетических расчетах (для сорбционных слоев или мембран) и соответствующего описания или предсказания динамических процессов массообмена.

В начале 90-х годов в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН (Москва) и на физическом факультете МГУ (Москва) были начаты фундаментальные исследования в области многокомпонентного ионного обмена (МИО), и в 1995 г. появились первые статьи А.М. Долгоносова и автора этих строк, написанные совместно с коллегами из лаборатории (*Докл. Акад. Наук.* 1995. Т.342, С.53; *React. Funct. Polym.* 1995. V.28. P.13). В них был предложен простой теоретический подход, построенный на использовании разностного кинетического уравнения первого порядка и

предположении существования макроскопического электрического поля в зерне ионита, ответственного за появление эффектов нелинейности. Были предсказаны условия наблюдения немонотонных кинетических кривых в простейших трехкомпонентных солевых системах при обмене на сильнокислотных катионитах, эти предсказания подтвердились с высокой точностью. Оказалось, что макроскопическая модель (ММ), имеющая асимптотический характер, сильно упрощает технику расчетов. Сравнение результатов, полученных с помощью разных моделей, привело к выводу о достаточной теоретической адекватности ММ.

Данный выпуск журнала открывает статья указанных авторов, которая сможет дать заинтересованному читателю детальное представление о макроскопической модели кинетики многокомпонентного обмена.

Дальнейшее развитие работ, проводимых в лаборатории сорбционных методов, в области МИО было связано с изучением, теоретическим описанием и практическим использованием эффектов нелинейной кинетики в ионообменных мембранах. Например, были предсказаны и созданы специальные электрохимические ячейки с мембранной, в которых эффект нелинейности является аналитическим сигналом на наличие третьего компонента в ионообменной системе с двумя макрокомпонентами, определяющими ее состояние. По этой теме исследований было опубликовано большое количество работ. Читатель может ознакомиться с этим направлением, прочтя статью А.М. Долгоносова «Явление макроскопического электрического поля в нестационарном многокомпонентном ионном обмене», которая также публикуется в представляемом выпуске журнала и в которой приведена большая библиография, полезная для молодых исследователей.

В 1995 г. одновременно с перечисленными выше первыми публикациями появились результаты других наших работ, главный вклад в осуществление которых внес Н.А. Тихонов (*Докл. Акад. Наук.* 1995. Т.342, С.464; *React. Funct. Polym.* 1995. V.28. P.21). В них были получены аналитические решения для зависимостей от времени напряженности радиального электрического поля и концентраций компонентов в зерне сорбента. Кроме того, впервые была предложена модель динамики для слоя с учетом нелинейных эффектов в кинетике. На основании этой модели были интерпретированы эффекты появления волн на выходной кривой одного из компонентов в многокомпонентном ионном обмене, а также предсказаны условия для обнаружения неизвестных ранее способов концентрирования и разделения в колоннах. В дальнейших работах Н.А.Тихонова и соавторов были проанализированы различные возможные причины появления нелинейных эффектов в кинетике обмена и показано, что наличие электрического поля не является обязательным условием при рассмотрении гетерофазной модели для гранулы сорбента (см., например, *Ж. Физ. химии*, 2001, Т.75, С.492). С использованием локально-детерминированной модели, основанной на представлении сорбента в виде двух фаз, по одной из которых происходит перенос компонента, а в другой - его накопление, были получены многие важные результаты численных решений, в том числе, для визуализации концентрационных волн в зерне ионообменника.

Вторая статья в этом выпуске, написана Н.А. Тихоновым и содержит анализ различных причин появления эффектов немонотонности в кинетике трехкомпонентного ионного обмена. Думается, что весьма интересными для специалистов будут полученные автором результаты численного

моделирования процесса для двухфазного сорбента, которые показывают, что для зерна сферической формы имеет место возрастание амплитуды волны концентрации одного из компонентов при движении ее (волны) от периферии к центру зерна.

Следует отметить, что, несмотря на различия в трудоемкости в использовании перечисленных в данном предисловии новых моделей, все эти подходы имеют важное достоинство: они позволяют фиксировать коэффициенты диффузии компонентов как характеристические константы, которые могут быть табулированы.

Одним из наиболее крупных специалистов, внесших большой вклад в развитие теории кинетики многокомпонентного ионного обмена является А.И. Калиничев. В последние годы он активно публикует работы, связанные с немонотонностью кинетики обмена в ионообменниках со сложной структурой, в частности, нанокompозитных материалах (например, *Universal Journal of Physics and Application*. 2013, V1, P.130), в которых он исследует динамику концентрационных волн компонентов в единичном зерне ионита. Статья А.И. Калиничева, представленная в настоящем выпуске журнала, посвящена этой же проблеме, а именно, теоретическому описанию распространяющихся диффузионных концентрационных волн в трехкомпонентных ионообменных системах для массопереноса двух входящих ионов и одного выходящего в ионообменных матрицах произвольных форм, в частности, нелинейному вытеснительному эффекту для диффузионных концентрационных волн.

К сожалению, в данном номере журнала не представлены работы по кинетике ионного обмена авторов: В.Ю. Хохлова, А.В. Казначеева, В.Ф. Селеменова и И.Д. Зарцына. Мы можем только рекомендовать читателям их ранее опубликованные статьи (в особенности, *Ж. Физ. химии*, 2001Б Т.75, №4, С. 727 и №8, С. 1372), так как обзор работ в области многокомпонентного ионного обмена был бы неполным без анализа вклада Воронежской школы. Этими авторами был предложен наиболее общий подход к кинетике МИО, основанный на неравновесной термодинамике. Почему-то исследования не были продолжены, хотя в них были подняты вопросы, которые интересно было бы детально проанализировать, например, строгое обоснование возможности исключения (или необходимости использования) перекрестных коэффициентов, которые возвращают нас к таким функциональным параметрам как коэффициенты взаимодиффузии.

Хотел бы привлечь внимание читателей к статье В.А. Кузьминых и В.Ф. Селеменова, посвященной модели конкурирующего диффузионного транспорта в ионообменниках, которая, хотя и возвращает нас к концепции взаимодиффузии, но освещает новый важный аспект проблемы описания кинетики массопереноса, осуществляемого по разным параллельным «каналам» (механизмам) в ионитах с неполной диссоциацией функциональных групп.

Статья О.О. Крижановской, Л.А. Синяевой, С.И. Карпова и соавторов, представленная в этом выпуске, посвящена кинетике сорбции органических веществ на новом неорганическом мезопористом сорбенте с высокоупорядоченной структурой. Судя по утверждению авторов о возможности применения разнообразных кинетических моделей от диффузионной модели Бойда или формальной кинетики первого или второго порядков до модели химической адсорбции с неравномерным распределением

энергий активаций адсорбционных центров, речь идет о начальных этапах исследования довольно сложной адсорбционной проблемы. Тем интереснее будет наблюдать за развитием этих исследований.

Хотел бы также привлечь внимание к статье Н.Б. Ферাপонтова, М.Г. Токмачева, А.Н. Гагарина и др. «Влияние свойств полимеров на условия их набухания в воде и в водных растворах», в которой исследована кинетика изменения объема полимерных материалов с гелевой структурой - катионитов и сшитого поливинилового спирта, происходящего при переносе их из воды в водные растворы. В течение многих лет Н.Б. Ферапонтов и его коллеги развивают весьма интересное направление, связанное не только с изучением физико-химических механизмов взаимодействия полимеров с водой, но и с различными практическими возможностями использования наблюдающихся при этом эффектов. Рекомендую читателям ознакомиться не только с приведенной здесь статьей, но и с другими интересными публикациями авторов по теме набухания полимерных гелей (например, *Ж. Физ. химии*, 2013, Т.87, С. 243).

В данном номере журнала представлен ряд статей по макрокинетике (и динамике) молекулярной сорбции и ионного обмена. Статья известного специалиста в области сложных сопряженных процессов массообмена Л.Н. Полянского «Макрокинетика и динамика редокс-сорбции кислорода нанокompозитами металл-ионообменник при электрохимической поляризации» посвящена математическому описанию редокс-сорбции кислорода нанокompозитами и численному анализу динамических выходных кривых электрохимического обескислороживания воды на таком материале. Статья сотрудников лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН А.Г. Прудковского, И.В. Комаровой и Н.К. Галкиной посвящена описанию разработанной ими новой программы «Createscheme» для конструирования, расчета и визуализации ионообменных технологических схем и процессов как с постоянными, так и с переменными входными данными. Статья воронежских авторов О.В. Куренковой и Г.В. Славинской посвящена экспериментальному исследованию адсорбция некаля в динамических условиях в зависимости от варьируемых параметров. С использованием упрощенных моделей авторами определены некоторые динамические характеристики процесса. К.Р. Горцунова, В.Н. Рычков, А.Л. Смирнов и соавторы из Екатеринбурга представили две статьи, посвященные актуальным проблемам ионообменной технологии извлечения урана. Первая статья описывает результаты экспериментального исследования в лаборатории и на производственной площадке кинетики и динамики процесса сорбции урана на сильноосновном анионите в зависимости от состава исходного раствора и других параметров с целью оптимизации производственного процесса. Вторая работа посвящена опытно-промышленным испытаниям процесса получения уранового концентрата из элюатов десорбции насыщенного анионита и влиянию стадии отмывки на качество получаемого уранового концентрата.

В выпуске представлены две интересные работы по исследованию процессов массопереноса на ионообменных мембранах. М.В. Шарафан, В.И. Заболоцкий и С.С. Мельников в статье «Вольтамперометрия и электрохимическая импедансная спектроскопия многослойных ионообменных мембран» описывают результаты экспериментов на разработанном ими измерительном комплексе на основе вращающегося мембранного диска. Работа будет интересна многим специалистам, как и

описываемая установка, которая позволяет не только регистрировать вольтамперные характеристики и эффективные числа переноса ионов, но и измерять частотный спектр электрохимического импеданса многослойных ионообменных мембран в условиях стабилизированного и контролируемого по толщине диффузионного слоя. Статья Е.В. Княгиничевой, Е.Д. Белашовой и

Н.Д. Письменской «Электрохимические характеристики мембраны АМХ, модифицированной сильными бифункциональными полиэлектролитами» демонстрирует возможности модифицирования серийно выпускаемых анионообменных мембран бифункциональными полиэлектролитами, что приводит к увеличению предельного и сверхпредельного переноса ионов солей.

Статья А.Я. Яшина «Влияние структуры молекул полифенолов - антиоксидантов на чувствительность амперометрического детектирования в ВЭЖХ и инъекционно-проточных системах», несмотря на химико-аналитическую направленность этой работы, безусловно, вызовет интерес в связи с большой актуальностью описываемой проблемы.

Завершает выпуск статья Милютина В.В., Везенцева А.И., Соколовского П.В., Некрасовой Н.А. «Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных и модифицированных глинах», которая посвящена изучению сорбции радионуклидов цезия на природных и модифицированных монтмориллонитовых глинах.

Выражаю надежду, что представленный выпуск журнала «Сорбционные и хроматографические процессы» будет интересен для широкого круга читателей, в том числе, для молодых специалистов, и стимулирует их к участию в дальнейших тематических выпусках.

Р.Х. Хамизов