



УДК 541.183.123.2

Модель неравновесной термодинамики конкурирующего диффузионного транспорта в ионообменниках

Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 3.03.2014 г.

Аннотация

Методом термодинамики необратимых процессов показано, что в условиях неполной диссоциации, когда ионный транспорт внутри ионообменника, осуществляется, как минимум, по двум параллельно действующим механизмам, включающим “свободную диффузию” ионов и их миграцию по неионизированным функциональным группам (“несвободную диффузию”), феноменологическое описание внутридиффузионных потоков ионов при их эквивалентном бинарном обмене, в первом приближении, сводится к макродиффузионному закону Фика с одним общим коэффициентом взаимодиффузии, зависящим от степени диссоциации и ионного состава в каждом элементарном (наноразмерном) объеме фазы ионита, в соответствии с индивидуальными константами устойчивости ионных пар, образуемых противоионами с фиксированными группами и их подвижностями по каждому из механизмов переноса.

Ключевые слова: неравновесная термодинамика, феноменология, ионообменная сорбция, равновесие, частично диссоциирующий ионообменник, внутридиффузионный транспорт, коэффициент взаимодиффузии, индивидуальные константы устойчивости ионных пар

The process of ion transport inside ion-exchanger is carried out at least two parallel act in force mechanisms, including "free diffusion" of ions and their migration to unionized functional groups ("non-free diffusion") has been analysed. It is shown, that under conditions of noncomplete dissociation, description of internal diffusion ion-fluxes at binary exchange is reduced to a diffusion Fick's law, with one common ratio of reciprocal diffusion, depending on the degree of dissociation and ion composition of each local volume of the resin, accoding to individual stability constants of ion-pairs formed with a fixed groups and ion-mobilities in each of the transfer mechanisms.

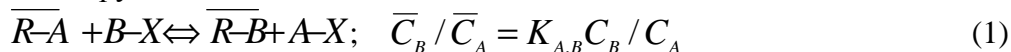
Keywords: phenomenology, binary ion-exchange, noncompletely dissociating ion-exchanger, binary interdiffusion, ratio of reciprocal diffusion, individual stability constants of ion-pairs

Введение

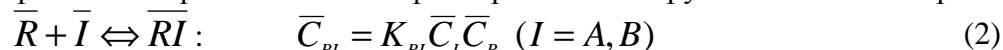
Проявляемое реальными ионообменными материалами свойство неполной диссоциации [1-2], в качестве системообразующего фактора, рассматривается, явно не достаточно – как в условиях равновесия, так и при его отсутствии, когда для описания внутридиффузионного переноса противоионов традиционно используется закон Фика с одним постоянным коэффициентом взаимодиффузии [3], не позволяющим достаточно эффективно и надежно управлять процессом, даже, в простейших случаях [1, 4].

Теоретическая часть

В развитие существующих представлений [1-3] о природе и механизме переноса ионов в ионообменнике в условиях его частичной диссоциации [4], предлагается модель конкурирующего ионного транспорта, осуществляемого по двум параллельно действующим механизмам – “свободной” диффузии ионов и их миграции по функциональным группам (“несвободной” диффузии) – на примере эквивалентного бинарного обмена равнозарядных ионов, при их разделении между фазой раствора из смеси двух сильных электролитов с общим коионом и фазой частично диссоциирующего ионообменника:



в условиях образования противоионами с фиксированными группами ионных пар



различной устойчивости ($K_{RA} \neq K_{RB}$), электронейтральности обеих фаз и постоянства суммарного количества ионов в ионообменнике

$$\sum_{I=A,B} C_I = C_X, \quad \sum_{I=A,B} \overline{C}_I = \overline{C}_R \quad \text{и} \quad \sum_{I=A,B} (\overline{C}_I + \overline{C}_{RI}) = a \equiv const, \quad (3)$$

а также – зависимости степени диссоциации ионообменника

$$\alpha_R = \overline{C}_R / a: \quad \overline{C}_R = \sum_{I=A,B} \overline{C}_{I+RI} / (1 + K_{RI} \overline{C}_R) \quad (4)$$

– от его брутто-ионного состава

$$\overline{C}_{I+RI} = \overline{C}_I + \overline{C}_{RI}; \quad \sum_I \overline{C}_{I+RI} = a \quad (I = A, B) \quad [4] \quad (5)$$

и индивидуальных термодинамических характеристик устойчивости пара-ионного образования $\{K_{RA}; K_{RB}\}$ (2), где

$$\alpha_I = \overline{C}_I / \overline{C}_{I+RI} = \overline{C}_I / \overline{C}_I (1 + K_{RI} \overline{C}_R) = 1 / (1 + K_{RI} \overline{C}_R) \quad (6)$$

– степень диссоциации полиэлектролита $\overline{RI} \Leftrightarrow \overline{R} + \overline{I}$ с противоионом I в элементарном (наноразмерном) объеме ионообменника, как смеси двух полиэлектролитов, выражающая коэффициент активности I -го иона в этом локальном объеме ($I=A, B$) рассматриваемой неравновесной частично диссоциируемой ионообменной среды [4].

Обсуждение результатов

С точки зрения термодинамики необратимых процессов, в качестве движущих сил диффузионного транспорта внутри ионообменника, в рассматриваемых системах, в первом – линейном приближении, могут быть приняты градиенты концентрации противоионов в каждой из диссоциированной и недиссоциированной составляющих его фазы так, что изменение ее состояния может быть описано системой из двух кинетических уравнений состояния для транспортных потоков:

$$- \overline{J}_I = \overline{D}_I \text{grad} \overline{C}_I + \overline{D}_{RI} \text{grad} \overline{C}_{RI} \quad (I = A, B), \quad (7)$$

где $\overline{D}_I, \overline{D}_{RI}$ – индивидуальные коэффициенты переноса иона I ($I = A, B$), соответственно, в диссоциированной и недиссоциированной составляющей фазы ионообменника.

Из совместного рассмотрения локально реализуемых условий пара-ионного образования (2), электронейтральности и эквивалентности обмена (3), уравнения диссоциации функциональных групп ионообменника (2), (4-5) и его ионных форм (6) ($I=A, B$) вытекает, что транспортный поток (7) для каждого из противоионов ($I = A, B$) также может быть представлен, как движущими силами, градиентами макро-концентрационных характеристик рассматриваемой неравновесной – частично диссоциируемой – ионообменной среды:

$$-\bar{J}_I = \bar{D}_{RI} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} + (\bar{D}_I - \bar{D}_{RI}) \text{grad} \bar{C}_I = \bar{D}_{RI} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} + (\bar{D}_I - \bar{D}_{RI}) \text{grad} \alpha_I \bar{C}_{I+RI} = \bar{D}_{I+RI} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} - (\bar{D}_I - \bar{D}_{RI}) K_{RI} \alpha_I^2 \bar{C}_{I+RI} \text{grad} \bar{C}_R.$$

Таким образом, получаем

$$-\bar{J}_I = \bar{D}_{I+RI} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} - (\bar{D}_I - \bar{D}_{RI}) K_{RI} \alpha_I^2 \bar{C}_{I+RI} \text{grad} \bar{C}_R, \quad (8)$$

где

$$\bar{D}_{I+RI} = \alpha_I \bar{D}_I + (1 - \alpha_I) \bar{D}_{RI} \quad (I=A, B) \quad (9)$$

– среднестатистический индивидуальный коэффициент внутридиффузионного транспорта противоиона I ($I=A, B$) в локальном объеме фазы ионита; а α_I определяет локальный вклад механизма «свободной» диффузии в среднестатистический перенос I -го компонента (9) и взаимосвязана с его локальным брутто-ионным содержанием (5) уравнением диссоциации ионообменника (4) и его ионных форм в элементарном объеме (6).

При эквивалентном обмене, дополнительно к локально реализуемым условиям (2-5), (8-9) выполняются условия отсутствия электрического тока:

$$\sum_{I=A,B} \bar{J}_I = 0, \quad (10)$$

и – градиента суммарной концентрации полиэлектролитов в их смеси, как частично диссоциирующей среде в ионообменнике:

$$\sum_{I=A,B} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} = 0 \quad (11)$$

С учетом этих дополнительных условий, из (8-9) находим, что

$$\text{grad} \bar{C}_R = \sum_{I=A,B} \bar{D}_{I+RI} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} / \sum_{I=A,B} (\bar{D}_I - \bar{D}_{RI}) K_{RI} \alpha_I^2 \bar{C}_{I+RI} \quad (12)$$

или

$$\text{grad} \bar{C}_R = (\bar{D}_{I+RI} - \bar{D}_{J+RI}) \text{grad} \bar{C}_{I+RI} / \sum_{I=A,B} (\bar{D}_I - \bar{D}_{RI}) K_{RI} \alpha_I^2 \bar{C}_{I+RI} \quad (I=A, B), \quad (13)$$

что позволяет исключить эту движущую силу диффузионного транспорта из уравнений для потоков каждого из противоионов (8) и записать их в едином виде – макродиффузионного закона Фика

$$-\bar{J}_I = \bar{D}_{A,B} \text{grad} \bar{C}_{I+RI} \quad (I = A, B) \quad (14)$$

с одним общим коэффициентом взаимодиффузии

$$\bar{D}_{A,B} = \sum_{I=A,B} \rho_I \bar{D}_{I+RI} \quad \left(\sum_{I=A,B} \rho_I = 1 \right), \quad (15)$$

текущее локальное значение которого, по отношению к среднестатистическим индивидуальным коэффициентам диффузии противоионов (9), является промежуточным:

$$\min\{\bar{D}_I, \bar{D}_{RI}\}_{I=A,B} \leq \min\{\bar{D}_{I+RI}\}_I \leq \bar{D}_{A,B} \leq \max\{\bar{D}_{I+RI}\}_I \leq \max\{\bar{D}_I, \bar{D}_{RI}\}_{I=A,B},$$

а весовые коэффициенты

$$\rho_I = 1 - \frac{(\bar{D}_I - \bar{D}_{RI})\alpha_I^2 K_{RI} \bar{C}_{I+RI}}{\sum_{J=A,B} (\bar{D}_J - \bar{D}_{RJ})\alpha_J^2 K_{RJ} \bar{C}_{J+RJ}} \quad (I=A, B) \quad (16)$$

определяют индивидуальный вклад каждого из конкурирующих противоионов ($I=A, B$) в их корпоративный транспорт – взаимодиффузию (14-15) – при совместном проявлении факторов влияния во всей их совокупности в рассматриваемой неравновесной ионообменно-транспортной среде.

Из (9), (15-16) видно, что в простейшем частном случае – обмене изотопов, когда различие в термодинамических и диффузионных характеристиках обменивающихся компонентов отсутствует:

$$\bar{D}_I = \bar{D}, \quad \bar{D}_{RI} = \bar{D}_R, \quad K_{RI} = K_R, \quad \alpha_I = \alpha_R \quad (I = A, B)$$

коэффициент взаимодиффузии

$$\bar{D}_{A,B} \equiv const$$

и выражает статистическое усреднение коэффициентов диффузионного транспорта противоионов А и В по двум конкурирующим механизмам:

$$\bar{D}_{A,B} = \bar{D}_{A+RA} = \bar{D}_{B+RB} = \alpha_R \bar{D} + (1 - \alpha_R) \bar{D}_R, \quad (17)$$

где степень диссоциации ионообменника

$$\alpha_R = 1/[1/2 + (1/4 + K_R a)^{1/2}] \quad (18)$$

выражает статистический вклад механизма «свободной» диффузии противоионов во взаимодиффузию в его фазе (14), (17-18) – с предельными значениями коэффициента

$$\bar{D}_{A,B} = \begin{cases} \bar{D} \\ \bar{D}_R \end{cases} \text{ при } \alpha_R = \begin{cases} 1 (K_R a \ll 1), \\ 0 (K_R a \gg 1). \end{cases}$$

Заключение

Найденное выражение для коэффициента взаимодиффузии $\bar{D}_{A,B}$ выявляет его текущую зависимость от локальной степени диссоциации и ионного состава в каждом элементарном (наноразмерном) объеме фазы ионообменника, в соответствии с индивидуальными подвижностями противоионов по каждому из механизмов переноса и термодинамическими константами устойчивости образуемых ионных пар – которые, как управляющие параметры системы, позволяют регулировать эту зависимость от факторов влияния, индивидуально и в их совокупности, в т.ч. включая оценку вклада каждого из противоионов и конкурирующих механизмов переноса в корпоративный внутридиффузионный транспорт, а также – возможностей его интенсификации.

Представленные результаты следует рассматривать как один из шагов в создании физико-химических основ эффективного управления разделением ионов реальными – не полностью диссоциирующими ионообменными материалами.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 951

Список литературы

1. Знаменский Ю.П., Бычков Н.В. Кинетика ионообменных процессов. Обнинск: Изд-во «Принтер». 2000. 204 с.
2. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392с.
3. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232 с.
4. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Особенности внутренней диффузии противоионов в условиях неполной диссоциации ионообменника //Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов(ИОНИТЫ-2011): Сборник материалов XIII Международной конференции (16-22 октября 2011 года)/[под ред. В.Ф. Селеменева]. 2011. С. 67-69.

Кузьминых Виталий Аркадьевич – к.х.н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, химический факультет, Воронеж, тел. (473) 2089-32

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н., профессор, зав. каф. аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, тел. (473) 220-89-32

Kuzminykh Vitaly A. – Ph.D, leading engineer, Department of analytical chemistry, chemical faculty, Voronezh State University, Voronezh; e-mail: vitalyku2011@yandex.ru

Selemenev Vladimir F. – the professor, head of the department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, e-mail: common@chem.vsu.ru