



УДК 541.183.123

Фактор электроселективности при обмене многозарядных ионов

Кузьминых В.А.¹, Селеменев В.Ф.¹, Козлов А.Т.²¹ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж²Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж

Поступила в редакцию 12.05.2014 г.

Выявлена зависимость коэффициента разделения многозарядных ионов при бинарном обмене между сильнодиссоциирующим ионообменником и раствором сильного электролита от ионного состава, позволяющая определить вклад электроселективности, как одного из факторов влияния, в разделение ионов при любых соотношениях их зарядов и концентраций.

Ключевые слова: феноменология, ионообменная адсорбция, равновесие, сильнодиссоциирующий ионообменник, разнозарядные ионы, изотерма сорбции

Elektric-selectivity factor in exchange of multicharged ions

Kuzminykh V.A.¹, Selemenev V.F.¹, Kozlov A.T.²¹Voronezh State University, Voronezh²Zhukovsky – Gagarin Air Force Academy, Voronezh

The interrelation between ratio of division and equilibrium chemical composition of ionit's phase was derived in binary ion-echange systems with strong dissociating ionits for case of different electrical ion-charges. Established interrelation allows to receive a quantitative estimate of influence of electric-selectivity phenomen, as factor of division – for any ion-charges and concentrations.

Keywords: phenomenology, ion-echange adsorption, equilibrium, strong dissociating ionits, different electrical ion-charges, isotherm of sorption

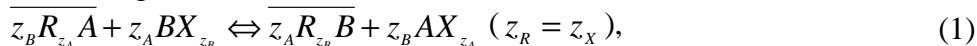
Введение

Одной из актуальных проблем химии ионообменных материалов является управление селективностью, определяющей эффективность ионообменного разделения и, как правило, зависящей от концентрации взаимодействующего раствора электролита, его состава, а также – зарядов обменивающихся ионов и других термодинамических факторов влияния [1–9].

Теоретическая часть

В системах с неструктурированными (гелевыми) сильнодиссоциирующими ионообменниками (ионитами) при ионном обмене в условиях проточного (или

неограниченного объема) раствора бинарной смеси сильных электролитов IX_{z_I} ($I=A, B$) с общим однозарядным коионом (X):



даже не смотря на то, что межфазное разделение ионов осуществляется по наиболее простому механизму ионообменной адсорбции внешней поверхностью ионита:

$$\bar{C}_B^{z_A} / \bar{C}_A^{z_B} = K_{A,B} C_B^{z_A} / C_A^{z_B}, \quad (2)$$

возникает проблема оценки селективности и ее взаимосвязи с факторами влияния по коэффициенту разделения

$$K_{B/A} = (\bar{C}_B / C_B) / (\bar{C}_A / C_A), \quad (3)$$

– как только ион (A) исходной формы ионообменника и сорбируемый из внешнего раствора противоион (B) имеют разные заряды ($z_A \neq z_B$) [4-5], [7]. В то время, как, при обмене (1-2) одно- и равнозарядных ионов ($z_B = z_A$) показатель селективности и эффективности разделения $K_{B/A}$ однозначно и явно выражается через термодинамическую константу ионообменного равновесия

$$K_{B/A} \equiv K_{A,B}^{1/z_A} \quad (z_B = z_A), \quad (4)$$

что позволяет, представить равновесие (1-2) однопараметрической изотермой ионообменной сорбции Никольского лэнгмюровского вида:

$$N_B / (1 - N_B) = K_{B/A} n_B / (1 - n_B): N_B = \bar{C}_B / \bar{C}_R, n_B = C_B / C_X \quad (5)$$

в условиях электронейтральности каждой из фаз:

$$\sum_{I=A,B} C_I = C_X = C = const, \quad \sum_{I=A,B} \bar{C}_I = \bar{C}_R = a = const. \quad (6)$$

При разделении многозарядных ионов (1-2), помимо термодинамического фактора ($K_{A,B}$), возможно проявление различия зарядов противоионов ($z_B \neq z_A$), а также других факторов влияния, взаимосвязь с которыми коэффициента селективности ($K_{B/A}$), как показателя эффективности разделения не очевидна и до конца не выяснена [1-6].

Цель данной работы – выявление и анализ этой взаимосвязи в предлагаемых для рассмотрения в условиях (1-2).

Обсуждение результатов

Выведено уравнение, выражающее взаимосвязь между коэффициентом разделения и факторами влияния (1-2), (6) в неявном виде [7]:

$$K_{B/A} = K_{B/A}^{(0)} / [1 + (K_{B/A} - 1)n_B]^{z_B/z_A - 1} = K_{B/A}^{(0)} [1 + (1/K_{B/A} - 1)N_B]^{z_B/z_A - 1}, \quad (7)$$

где термодинамическая константа ионообменного равновесия $K_{A,B}$, различие зарядов противоионов, их эквивалентные ионные доли и общие концентрации в обеих фазах, как факторы влияния, учитываются в их совокупности критерием подобия

$$K_{B/A}^{(0)} = K_{A,B}^{1/z_A} (\bar{C}_R / C_X)^{z_B/z_A - 1}: \quad (8)$$

изотерм ионообменной сорбции Никольского

$$N_B / (1 - N_B)^{z_B/z_A} = K_{B/A}^{(0)} n_B / (1 - n_B)^{z_B/z_A}. \quad (9)$$

Его выражение совпадает со значением коэффициента разделения $K_{B/A}$ в (7) при малом содержании сорбируемого иона В в ионообменной системе ($n_B \approx N_B \approx 0$), а его критериальное значение

$$K_{B/A}^{(0)} = 1 \Leftrightarrow K_{A,B}^{1/z_A} (\bar{C}_R / C_X)^{z_B/z_A - 1} = 1 \quad (10)$$

выражает необходимые и достаточные условия отсутствия селективности при обмене многозарядных ионов:

$$K_{B/A} \equiv 1 \quad (11)$$

и, как следствие, – режим линейной изотермы сорбции ионов (9):

$$N_B \equiv n_B \quad (12)$$

– при любом соотношении зарядов противоположных ионов (z_B / z_A); рис.1, кривая 2.

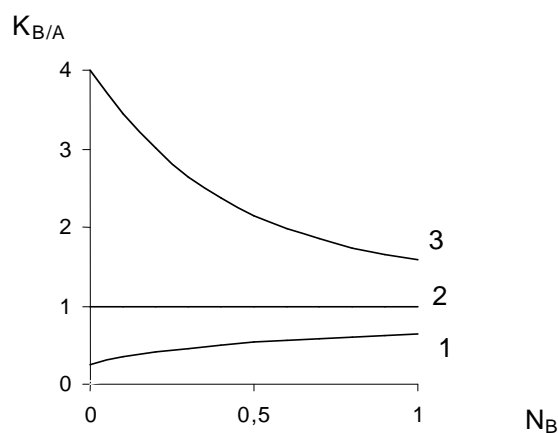


Рис. 1. Коэффициент разделения в зависимости от ионного состава ионообменника при различных относительных концентрационных отношениях

$$C_X / \bar{C}_R = 2 \text{ (1), } 1 \text{ (2), } 0,5 \text{ (3) и } z_B / z_A = 3, K_{A,B} = 1, z_A = 1.$$

При $K_{B/A}^{(0)} > 1$ ($K_{B/A}^{(0)} < 1$) изотерма ионообменной сорбции – выпуклая (вогнутая), с проявлением селективности ионообменника к сорбируемому иону В: $K_{B/A} > 1$ (десорбируемому иону А: $K_{B/A} < 1$) на любой стадии обмена и – невозможностью обращения селективности и инверсии, присущим изотермам сорбции s - и σ -образного вида. При этом, свойство изоселективности:

$$dK_{B/A} / dN_B \equiv 0 \Leftrightarrow K_{B/A} \equiv K_{B/A}^{(0)}$$

реализуется только в условиях отсутствия фактора электроселективности, когда заряды обменивающихся ионов равны ($z_B = z_A$).

При нарушении этих условий ($z_B \neq z_A$), действие фактора электроселективности приводит к явлению неизоселективности (рис.) либо с монотонным уменьшением коэффициента разделения:

$$dK_{B/A} / dN_B < 0 \Leftrightarrow (K_{B/A}^{(0)} - 1)(z_A / z_B - 1) < 0,$$

по мере превращения ионообменника в конечную В-форму, от его начального значения (8) при ($n_B \approx N_B \approx 0$) до конечного:

$$K_{B/A} = K_{B/A}^{(1)} = [K_{B/A}^{(0)}]^{z_A/z_B},$$

реализуемого при $n_B \approx N_B \approx 1$ (рис., кривая 3) либо с – увеличением:

$$dK_{B/A} / dN_B > 0 \Leftrightarrow (K_{B/A}^{(0)} - 1)(z_A / z_B - 1) > 0 \text{ (рис. 1, кривая 1).}$$

Откуда следует, что падение коэффициента разделения $K_{B/A}$ под действием фактора электроселективности, оказывается возможным тогда и только тогда, когда ионообменник селективен к противоиону с большим зарядом:

$$K_{B/A}^{(0)} > K_{B/A} > K_{B/A}^{(1)} > 1 > z_A/z_B \text{ или } K_{B/A}^{(1)} < K_{B/A} < K_{B/A}^{(0)} < 1 < z_A/z_B \text{ (рис. 1, кривая 3; табл., } z_B/z_A = 2).$$

И, наоборот, проявление фактора электроселективности в возрастании $K_{B/A}$ имеет место только при ионообменнике селективном к противоиону с меньшим зарядом:

$$K_{B/A}^{(1)} > K_{B/A} > K_{B/A}^{(0)} > 1 > z_B/z_A \text{ или } K_{B/A}^{(0)} < K_{B/A} < K_{B/A}^{(1)} < 1 < z_B/z_A \text{ (кривая 1; табл. 1, } z_B/z_A = 1/2).$$

Таблица 1. Экстремальные значения коэффициента разделения разно-зарядных ионов $K_{B/A}$ в зависимости от концентрации раствора и направления обмена ($K_{A,B} = 1$)

| z_B/z_A | 2 | | 1/2 | |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | $K_{B/A}^{(0)}$ | $K_{B/A}^{(1)}$ | $K_{B/A}^{(0)}$ | $K_{B/A}^{(1)}$ |
| C_X/\bar{C}_R | | | | |
| 0.01 | 100 | 10 | 0.1 | 0.01 |
| 0.1 | 10 | 3.3 | 0.33 | 0.1 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 10 | 0.1 | 0.33 | 3.3 | 10 |
| 100 | 0.01 | 0.1 | 10 | 100 |

Из табл. 1. видно, что 1) концентрационно-валентный эффект увеличения селективности достигается за счет разбавления внешнего раствора электролита при большем заряде сорбируемого иона, а за счет повышения его концентрации – при большем заряде десорбируемого иона; 2) эффект электроселективности также зависит от состава и он наибольший (наименьший), когда ион с большим (соответственно, меньшим) зарядом является микрокомпонентом; 3) переход от проявления селективности ионообменника к одному иону к – селективности к другому (при $K_{B/A} \equiv 1$) сопровождается сменой тенденции $K_{B/A}$ к убыванию (или возрастанию) в ходе обмена – на противоположную.

Заключение

Проблема практической оценки селективности и ее управления по коэффициенту разделения ионов ($K_{B/A}$), как основному показателю эффективности реализуемого ионообменного процесса, возникает из-за неясности его взаимосвязи с факторами влияния – как только противоионы имеют разные заряды. Представленные результаты выявляют природу этой взаимосвязи, выразив ее в виде неявной зависимости от константы ионообменного равновесия, отношения зарядов противоионов, их концентрации и относительного содержания в обеих фазах. При этом, совместное проявление факторов влияния, учитывается термодинамическим критерием подобия (8) в изотерме ионообменной сорбции Никольского (9).

Анализ установленной неявной взаимосвязи $K_{B/A}$ с факторами влияния (7) показал, что 1) при полной диссоциации ионообменника обращение его

селективности с инверсией, присущей изотермам сорбции s - и σ -образного вида, принципиально невозможно; 2) свойство изоселективности, характеризующееся независимостью коэффициента разделения $K_{B/A}$ от ионного состава взаимодействующих фаз, реализуется только в условиях отсутствия фактора электроселективности: при равенстве зарядов обменивающихся ионов; 3) при их неравенстве ($z_B \neq z_A$) действие фактора электроселективности, приводит к явлению неизоселективности с падением коэффициента разделения ($K_{B/A}$) по мере превращения ионита в конечную форму, либо – с его увеличением; 4) падение коэффициента разделения под действием фактора электроселективности, оказывается возможным только тогда, когда ионообменник селективен к противоиону с большим зарядом и, наоборот, его возрастание имеет место только для ионообменника селективного к противоиону с меньшим зарядом.

При этом концентрационно-валентный эффект увеличения селективности, достигается либо за счет разбавления внешнего раствора электролита при большем заряде сорбируемого иона, либо – за счет концентрирования, в противоположном случае (большем заряде десорбируемого иона). Достижимый, за счет фактора электроселективности концентрационно-валентный эффект также зависит от ионного состава и он максимален (минимален), когда ион с большим (соответственно, меньшим) зарядом является микрокомпонентом.

При изменении концентрации переход от проявления ионообменником селективности к одному из противоионов к проявлению селективности к другому сопровождается сменой тенденции убывания (возрастания) коэффициента разделения по мере превращения ионита – на противоположную.

Установленная взаимосвязь коэффициента разделения с факторами влияния (7-8) открывает возможности ее применения: для

- приближения, с достаточной для практики точностью, изотермы равновесия обмена многозарядных ионов по Никольскому (9) изотермой лэнгмюровского вида (5) с переменным, зависящим от состава и других факторов влияния, коэффициентом разделения (3), (7);

- последующей постановки и решения наиболее общих и реальных задач феноменологического описания смешаннодиффузионной кинетики (асимптотической динамики) в явном аналитическом виде [6];

- использования полученных наиболее общих кинетических уравнений как инструмент оперативной идентификации термодинамических и диффузионных характеристик [10] из решения соответствующих обратных задач методами регрессионного анализа в среде Excel [11].

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

Список литературы

- | | |
|---|---|
| 1. Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. Л.: Химия, 1982. 416 с. | 3. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. Минск: Наука и техника, 1972. 218 с. |
| 2. Ионный обмен / Под ред. Я. Маринского. М.: Мир, 1968. 565 с. | 4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена Л.: Химия, 1970. 336 с. |

5. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: Сложные системы. Л.: Химия, 1986. 280 с.

6. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Феноменология селективной ионообменной сорбции // Материалы V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)», 3–8 окт. 2010 г.. Воронеж: ИПЦ «Научная книга», 2010. С. 746-749.

7. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Взаимосвязь коэффициента разделения многозарядных ионов с факторами влияния // Материалы V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)», 3–8 окт. 2010 г.. Воронеж: ИПЦ «Научная книга», 2010. С. 749-752.

8. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Изменение и обращение селективности неполностью диссоциирующего ионита при

ионном обмене // Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. Вып.26. С.195-212.

9. Кузьминых В.А., Селеменев В.Ф. Разделение ионов при неполной диссоциации взаимодействующих фаз в ионообменной системе // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2007. Т. 7. Вып.5. С. 764-773.

10. Коротких О.И., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю., Селеменев В.Ф. Прогнозирование вида выходных кривых сорбции аминокислот низкоосновным анионообменником АН-251 // Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2009. Т. 9. Вып.5. С. 603-609.

11. Гельман В.Я. Решение математических задач средствами Excel: Практикум. СПб.: Питер, 2003. 240 с.

References

1.

Nikol'skogy B.P. Ionity v himicheskoj tehnologii [Ion exchangers in chemical technology]. L., Himiya, 1982, 416 p.

2. Mariinskiy Ya.M. Ionnyj obmen [Ion exchange], Mir, 1968, 565 p.

3. Soldatov V.S. Prostye ionoobmennye ravnovesija [Simple ion exchange equilibrium], Minsk: Nauka i tehnika, 1972, 218 p.

4. Kokotov Ju.A., Pasechnik V.A. Ravnovesie i kinetika ionnogo obmena [Equilibrium and kinetics of ion exchange], L., Himija, 1970, 336 p.

5. Kokotov Ju.A., Zolotarev P.P., El'kin G.Je. Teoreticheskie osnovy ionnogo obmena: Slozhnye sistemy [Theoretical Foundations of ion exchange: Complex Systems], L., Himiya, 1986, 280 p.

6. Kuz'minyh V.A., Selemenev V.F. Fenomenologija selektivnoj ionoobmennoj sorbcii [Phenomenology of selective ion-exchange sorption], Materialy V Vserossijskoj konferencii «Fiziko-himicheskie processy v kondensirovannyh sredah i na mezhfaznyh granicah (FAGRAN-2010)», 3–8 okt. 2010 g.. Voronezh: IPC «Nauchnaja kniga», 2010, pp. 746-749.

7. Kuz'minyh V.A., Selemenev V.F. Vzaimosvjaz' koeficienta razdelenija

mnogozarjadnyh ionov s faktorami vlijaniya [Relationship partition coefficient of multiply charged ions with the factors of influence], Materialy V Vserossijskoj konferencii «Fiziko-himicheskie processy v kondensirovannyh sredah i na mezhfaznyh granicah (FAGRAN-2010)», 3-8 okt. 2010 g.. Voronezh: IPC «Nauchnaja kniga», 2010, pp. 749-752.

8. Kuz'minyh V.A., Selemenev V.F. Izmenenie i obrashhenie selektivnosti nepolnost'ju dissociirujushhego ionita pri ionnom obmene [Change and handling selective partial dissociation of the ion exchanger in ion-exchange], Teorija i praktika sorbcionnyh processov. Voronezh: Izd-vo VGU, 2000, No. 26, pp. 195-212.

9. Kuz'minyh V.A., Selemenev V.F. Razdelenie ionov pri nepolnoj dissociacii vzaimodejstvujushhih faz v ionoobmennoj sisteme [Separation of ions with incomplete dissociation of the interacting phases in the ion exchange system], Sorbcionnyye i khromatograficheskie processy, 2007, No. 5, pp. 764-773.

10. Kоротких O.I., Khohlova O.N., Khohlov V.Ju., Selemenev V.F. Prognozirovanie vida vyhodnyh krivyh sorbcii aminokislot nizkoosnovnym anionoobmennikom AN-251,

Sorbcionnyye i khromatograficheskie processy, 2009, No. 5, pp. 603-609.

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

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

Козлов Александр Тимофеевич - д.б.н., проф., зав. кафедрой экологии, ²Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина», Воронеж

11. Gel'man V.Ja. Reshenie matematicheskikh zadach sredstvami Excel: Praktikum, SPb.: Piter, 2003. 240 p.

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

Kozlov Alexander T. - prof., Head. Department of Ecology, Zhukovsky – Gagarin Air Force Academy, Voronezh