

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ИОНООБМЕННОЙ КИНЕТИКИ

© 1996 г. А. М. Долгоносов

Представлено академиком Ю.А. Золотовым 03.10.95

Поступило 06.10.95 г.

В работе [1] рассмотрена модель кинетики многокомпонентного ионного обмена, базирующаяся на уравнениях диффузии, баланса зарядов и масс и на предположении о возникновении сопутствующего кинетическому процессу макроскопического электрического поля. В настоящей работе рассматриваются теоретическое описание этого эффекта, возможность его обнаружения и экспериментальная проверка выводов теории. Впервые экспериментально получен эффект автоколебаний в ионообменной кинетической системе. Обнаруженные эффекты могут представлять интерес для химического анализа.

Рассмотрим условие электронейтральности ионообменника. Сумма зарядов противоположных при термодинамическом равновесии равна сумме зарядов функциональных групп ионообменника:

$$\sum z_i a_i \approx \sum z_i a_{0i} = a_0 = \text{const}, \quad (1)$$

где z_i – заряд i -го иона (в единицах заряда электрона), a_i и a_{0i} – текущая и равновесная концентрации иона в твердой фазе, a_0 – емкость ионообменника. Приближенное равенство в (1) выполняется с большой точностью из-за того, что время установления локального термодинамического равновесия характеризуется намного меньшими масштабами, чем время установления полного равновесия в системе.

Однако именно неполная компенсация зарядов противоположного знака в кинетическом процессе приводит к появлению в зерне ионообменника радиальных дипольных моментов, порождающих центрально-симметричное электрическое поле. Это утверждение является основной отличительной чертой модели, предложенной в [1], от локально-детерминированной модели в работе [2], где возникновение электрического поля рассматривается на микроуровне. Интегрирование приведенного в [2] нелинейного дифференциального

уравнения второго порядка в частных производных представляет собой сложную математическую задачу. Сделанный в [1] вывод о макроскопическом характере поля позволил существенно упростить вычисления. В настоящей работе различия указанных моделей рассматриваются в принципиальном плане: существует ли реально эффект введенного для математического упрощения макроскопического электрического поля?

Напомним полученные в [1] соотношения. Уравнение макроскопической ионообменной кинетики с учетом электрического потенциала ϕ :

$$da_i/dt = 12\alpha/d^2 \cdot D_i \times \{ a_{0i} - a_i [1 - z_i \alpha_1 F(RT)^{-1} (\phi_0 - \phi)] \}, \quad (2)$$

где α , $\alpha_1 = \text{const}$, d – диаметр зерна ионообменника, D_i – коэффициент самодиффузии иона внутри ионообменника. Величина $\alpha_1 \cdot (\phi_0 - \phi)$ вычисляется из условия, выполняемого, как и (1), с большой точностью:

$$\sum z_i da_i/dt = 0; \quad (3)$$

$$\alpha_1 \cdot (\phi_0 - \phi) = -RT/F \cdot \sum D_i z_i \times (a_{0i} - a_i) / \sum D_i z_i^2 a_i. \quad (4)$$

Подставим (4) в (2):

$$da_i/dt = 12\alpha/d^2 \cdot D_i \times \{ a_{0i} - a_i [1 - z_i \sum D_j z_j (a_{0j} - a_j) / \sum D_j z_j^2 a_j] \} \quad (5)$$

В работе [2] впервые было указано на возможность проявления максимума на кинетической кривой одного из ионов в задаче трехкомпонентного ионного обмена. В работе [1] приведено экспериментальное подтверждение этого вывода. Там же с помощью макроскопической модели сделаны следующие выводы об условиях возникновения максимума на кинетических кривых:

а) максимум возникает на кинетической кривой наиболее быстрого сорбируемого компонента;

б) коэффициент диффузии десорбируемого компонента должен быть больше, чем коэффициент диффузии хотя бы одного из сорбируемых компонентов;

в) эффект тем больше, чем больше различие в коэффициентах диффузии сорбируемых компонентов, а также десорбируемого и наиболее медленного из сорбируемых компонентов.

Численные расчеты по уравнениям (4) и (5) дают для временной зависимости производной потенциала по времени пик типа гауссовой кривой с максимумом, находящимся (по времени, τ_{max}) вблизи максимума на кинетической кривой, и полушириной $\Delta\tau$ намного меньшей τ_{max} . Отсюда, а также из уравнения (2) следует, что вблизи максимума на кинетической кривой компонента x при $da_x/dt \approx 0$ имеем

$$\alpha_1 \cdot (\varphi_0 - \varphi) \approx -RT/F \cdot (a_{0x} - a_x) / (z_x a_x) \equiv RT / (F z_x) \cdot \Delta_x \quad (6)$$

Таким образом, *относительное превышение (Δ_x) максимума пика над равновесным содержанием иона (x) является основной причиной отклонения электрического потенциала (φ) от равновесного значения (φ_0).*

Второй вывод, который можно сделать из теории, заключается в том, что при проникновении в ионообменник коионов (например, анионов при катионном обмене) напряженность электрического поля резко снижается. Это происходит в связи со свободным распределением коионов в организованном противоионами электрическом поле. Правда, попаданию внутрь ионообменника коионам препятствует эффект Доннана – пограничный электростатический барьер той же полярности, что и коионы. На игре рассмотренных двух эффектов – возникновении макроскопического электрического поля в кинетическом ионообменном процессе и эффекте Доннана – можно организовать автоколебательный процесс. Реализации этой идеи была посвящена серия экспериментов.

Эксперименты проводили на установке, схема которой дана на рис. 1. Ее главным элементом является ионообменная мембрана 1, разделяющая три гидравлически не связанные проточные камеры: рабочую 2, вспомогательную 3 и чистую 4. С мембраны снимают потенциалы два электрода: сетка 5 и кольцевой 6. Эти электроды через последовательно соединенный конденсатор 7 (15 мкФ) подключены к высокоомному входу двухкоординатного вольтметра 8 (ENDIM 622.02, Германия). Мембрана катионообменная (МК-40, Россия) имела форму круглой пластинки диаметром 20 мм, толщиной 1 мм (в набухшем состоянии). Электроды были изготовлены из нержавеющей стали. В чистую камеру подавали бидистиллированную воду, во вспомогательную камеру – разбавленный раствор (0.75 мМ) серной кислоты, в рабо-

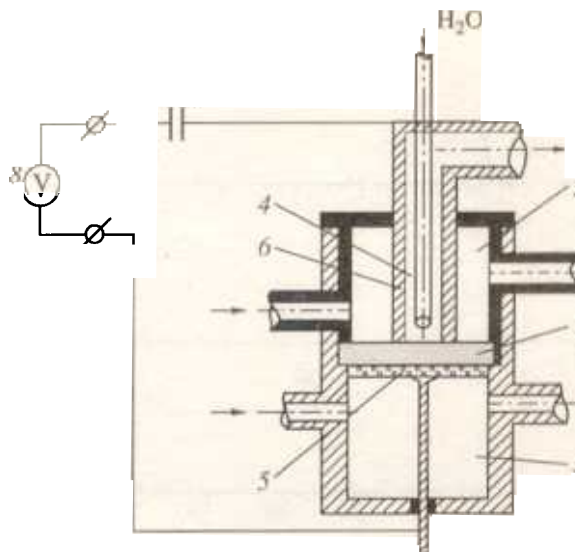


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – ионообменная мембрана; 2 – рабочая камера; 3 – вспомогательная камера; 4 – чистая камера; 5 – электрод-сетка; 6 – кольцевой электрод; 7 – конденсатор; 8 – вольтметр двухкоординатный самопишущий.

чую камеру – раствор сульфата натрия (25 мМ). Растворы пропускали через камеры со скоростью 0.5 - 1.0 мл/мин. Перед опытами система длительное время (не менее 1 ч) выдерживалась в указанном (основном) режиме. В начале каждого опыта, отключив только поток раствора сульфата натрия, промыв водой рабочую камеру, в нее дозировали раствор сульфата калия (объемом 3 мл), концентрацию которого варьировали от 15 мкМ до 1 мМ. Выдержав в контакте с мембраной 2 мин, раствор соли калия вытесняли указанным выше раствором соли натрия, после чего последний пропускали, как в основном режиме. Запись показаний вольтметра (шкала 10 мВ/см) велась непрерывно (со скоростью 50 с/см), причем начало опыта совмещали с началом отсчета времени.

Все реактивы, использованные для приготовления растворов, имели квалификацию “хч” или “осч”, вода – бидистиллят.

На рис. 2 представлены экспериментальные кривые зависимости от времени производной потенциала мембраны по времени (назовем их для краткости “осциллограммами”, так как подобные кривые могут быть получены на осциллографе при соответствующей скорости развертки). Перед началом опыта осциллограмма представляла собой горизонтальную линию $\varphi = const$. После начала опыта осциллограмма имела протяженный горизонтальный участок, после которого шел узкий пик амплитудой 60 - 100 мВ, затем “впадина” противоположной полярности, примерно равная по площади пику. Время выхода пика (с момента

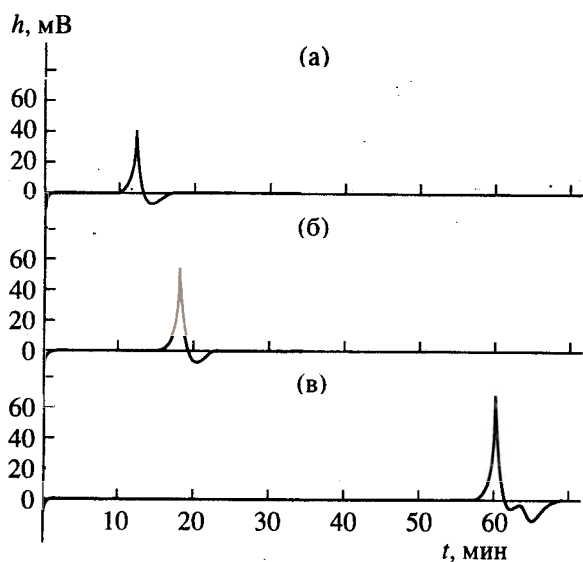


Рис. 2. Осциллограммы, полученные для трехкомпонентной ионообменной системы (катионы водорода, натрия и калия) с катионообменной мембраной МК-40. Условия приведены в экспериментальной части. Концентрации калия: а – 10 млн^{-1} , б – 5 млн^{-1} , в – 1 млн^{-1} .

начала опыта) коррелировало с количеством введенного калия: большему количеству калия соответствовало меньшее время выхода пика. Так, концентрации $10 \text{ млн}^{-1} \text{ K}^+$ соответствовал пик, выходящий через 12 мин, $5 \text{ млн}^{-1} \text{ K}^+$ – 15 - 18 мин, а $1 \text{ млн}^{-1} \text{ K}^+$ – 61 - 64 мин. При превышении некоторого предела по введенному количеству калия (около 0.5 мМ) на осциллограмме наблюдались несколько пиков, расположенных через равные (около 10 мин) промежутки времени от очередной “впадины” (рис. 3).

Имея в виду рассмотренный выше теоретический подход, поведению экспериментальной системы можно дать следующее объяснение. В основном состоянии имеет место стационарное разделение зон катионов натрия и водорода внутри мембраны (рис. 4) с потенциалом ϕ_0 (речь идет о кинетической составляющей полного потенциала, входящей в выражения (2) - (6); другой составляющей полного потенциала на поверхности мембраны является потенциальный барьер Дон-

нана). Потенциал ϕ_0 кольцевого электрода положительнее, так как способствует уравниванию скоростей сильноподвижных ионов водорода и малоподвижных ионов натрия. Условия подобраны таким образом, что потенциал ϕ_0 не полностью компенсирует доннановский потенциал и анионы в мембрану не попадают. В первое время после контакта мембраны с калием его фронт расположен вдали от границы раздела зон макрокомпонентов, эта граница не смещается и поэтому потенциал системы сохраняется. При достижении фронтом калия (еще менее подвижного в ионообменнике, чем катионы натрия) границы раздела зон торможение протонов усиливается, что соответствует увеличению (положительного) потенциала кольцевого электрода. Условия эксперимента подобраны так, что возросший потенциал уже полностью компенсирует доннановский потенциал, и внутрь мембраны из рабочей камеры проскакивают сульфат-ионы, резко изменяя картину ионных токов, а значит, быстро уменьшая до очень малых значений потенциал мембраны. Этой фазе процесса соответствует пик на осциллограмме. Но доннановский потенциал со стороны рабочей камеры в тот же момент восстанавливается. Поток анионов внутрь мембраны прекращается, а их выход в сопровождении протонов осуществляется в чистую камеру. Эта фаза процесса – восстановление основного потенциала мембраны – изображается на осциллограмме “впадиной”, расположенной после пика.

Очевидно, количество введенного в начале опыта калия влияет на параметры его фронта в мембране. Максимальный градиент концентрации микрокомпонента (калия) в его фронте внутри ионообменника определяется формулой [3]

$$(\text{grad } a_x)_{\text{max}} = c_0 \sqrt{\Gamma_x} / \lambda \leq \sqrt{a_0 c_0 K_{x0}} / \lambda, \quad (7)$$

где a_0 – емкость ионообменника, c_0 – концентрация макрокомпонента (здесь – натрия), Γ_x – коэффициент распределения микрокомпонента, K_{x0} – его константа обмена на макрокомпонент, λ – расстояние от поверхности мембраны со стороны рабочей камеры до границы раздела зон макрокомпонентов. Итак, при уменьшении концентрации микрокомпонента до определенного предела,

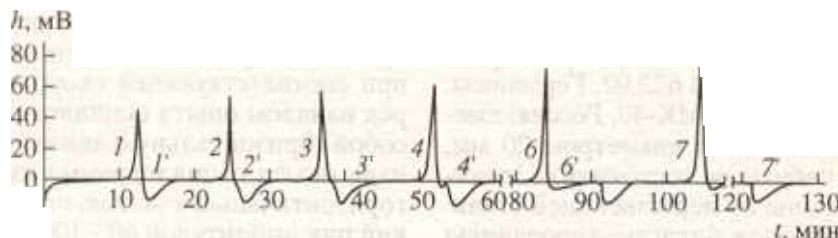


Рис. 3. Осциллограмма для описанной в экспериментальной части системы с калием в концентрации около 1 мМ .

при котором коэффициент распределения принимает максимальное значение, $a_0 K_{x0}/c_0$, скорость фронта снижается до минимальной, а его крутизна растет до максимальной величины. Выше этого предела имеет место правило: меньшим концентрациям микрокомпонента соответствуют большие времена выхода пика и (что отнюдь не очевидно!) более сильная компенсация эффекта Доннана, т.е. больший проскок анионов, а следовательно, более высокий пик и большее расстояние между пиком и “впадиной”.

Теперь об автоколебательном процессе, который демонстрирует рис. 4. В рассматриваемой системе трехкомпонентной ионообменной кинетики с плоской и неподвижной границей раздела зон макрокомпонентов становится возможным образование параллельно этой поверхности периодической, двухволновой, структуры зоны микрокомпонента (количества которого достаточно для образования таких зон). Действительно, при достижении фронтом иона калия границы раздела зон ионов натрия и водорода происходит быстрое вытеснение иона натрия из зоны соприкосновения в сторону рабочей камеры (свойство “а” ионообменного кинетического процесса; см. выше). По мере удаления от границы раздела зон скорость вытеснения иона натрия падает, так как условия для проявления этого кинетического эффекта исчезают. Как уже отмечалось, исчезновению эффекта способствует и проскок в мембрану коионов. Фронт вытесненного натрия останавливается внутри зоны калия и таким образом делит ее на две части. После восстановления основного потенциала восстанавливается под его влиянием и более высокая скорость перемещения щелочных катионов. Снова фронт калия достигает границы раздела зон и картина повторяется. Колебательный процесс прекращается, когда количества калия в его очередной зоне оказывается недостаточно для создания потенциала, компенсирующего доннановский барьер.

Справедливость приведенного объяснения подтверждает, в частности, тот факт, что расстояние между предыдущей “впадиной” и следую-

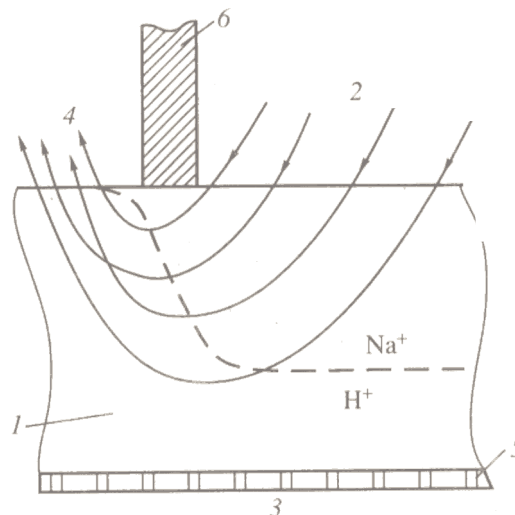


Рис. 4. Фрагмент распределения ионных потоков в мембране. Цифровые обозначения см. в подписи к рис. 1; штриховая линия – граница раздела зон макрокомпонентов, стрелками обозначены пути движения анионов во время их проникновения в мембрану.

щим пиком остается постоянным, несмотря на то что общее расстояние между пиками возрастает (что закономерно в связи с уменьшением количества калия в каждом новом фронте).

Тот факт, что количество и свойства микрокомпонента влияют на характеристики описанного эффекта, может представлять интерес для целей химического анализа.

Автор признателен В.В. Ягову за участие в начальной стадии экспериментальной работы и за полезное обсуждение ее результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоносов А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Прудковский А.Г. // ДАН. 1995. Т. 342. № 1. С. 53 - 57.
2. Hwang Y.-L., Helfferich F.G. // React. Polym. 1987. V. 5. P. 237.
3. Glueckauf E. // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 34.