

# Нестационарные электрохимические процессы в ионитах

\*Н. Д. Кошель, Е. В. Смирнова

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, \*e-mail: [kkknd@ua.fm](mailto:kkknd@ua.fm)

Поступила 16.06.2020  
После доработки 21.07.2020  
Принята к публикации 23.07.2020

Исследованы процессы переноса ионов на модели единичной частицы ионита, в качестве которой была выбрана анионообменная мембрана МА-40. Принципиальное отличие мембранной модели ионита от самого ионита заключается в том, что на мембране можно измерить электрический потенциал внутри твердой фазы благодаря специальной конструкции измерительного устройства. В самом ионите такое измерение невозможно. Благодаря указанной особенности мембранной модели стало возможным для анализа графиков динамики потенциалов предложить простую математическую модель процесса. Изменяющиеся во времени потенциалы измеряли с обеих сторон мембраны с помощью электродов сравнения AgCl/Ag. Фиксировали динамику изменения потенциалов поверхностей мембраны во времени, которые отражают процесс установления ионообменного равновесия на границе мембрана-раствор. Рассмотрен механизм процессов переноса через междуфазную границу.

*Ключевые слова:* ионит, анионообменная мембрана, ионный обмен, междуфазный перенос, ионообменное равновесие, электрический потенциал, математическая модель

УДК 542.8+544.03+544.6

DOI: 10.5281/zenodo.4299811

## ВВЕДЕНИЕ

Современная промышленность выпускает многие типы синтетических ионитов. Они обладают специфичными адсорбционными и ионообменными свойствами. Механизм работы ионитов состоит в избирательном поглощении из воды одних ионов и замене их другими, входящими в состав ионита [1–3]. На границе раздела ионит-раствор между фазами идет процесс обмена ионами по простой схеме очистки воды, например анионообменной смолой от ионов  $\text{Cl}^-$ :



где  $R$  – полимерный радикал;  $\text{OH}^-$  – ион, насыщающий частицу в начале процесса.

В процессе обмена через границу раздела твердофазного ионита и воды под действием градиентов концентрации ионов,  $dC^{\text{OH}^-}/dx$  и  $dC^{\text{Cl}^-}/dx$ , движутся встречные потоки обоих ионов одного знака (здесь анионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$  в анионитах). На эти процессы диффузионной природы накладываются явления специфической избирательной адсорбции. Адсорбция усиливает основную функцию ионита – поглощения ионов примеси из воды, но существенно усложняет механизм обменного процесса. При этом одновременно также усложняется и задача определения функциональных характеристик конкретного ионита. Знание этих свойств необходимо для проектирования систем водоподготовки, контроля производства и т.д.

## РЕГЕНЕРАЦИЯ ИОНИТОВ

Особенностью технологии водоподготовки в промышленности является периодическая регенерация ионитов после завершения каждого цикла обессоливания воды. Процесс химической регенерации достаточно медленный и контролируется скоростью диффузии ионов в ионите и растворе. На практике традиционные технологии регенерации ионитов требуют большого расхода регенерационных реагентов (кислот и щелочей). При регенерации образуются значительные объемы отработанных растворов, нуждающихся в утилизации. К тому же традиционная регенерация анионитов идет с малой скоростью и не восстанавливает полностью обменную емкость ионита. В [4] было показано, что ускорить регенерацию ионитов можно путем наложения электрических полей на заполненную ионитом колонну, находящуюся в регенерационном режиме. Экспериментами была подтверждена высокая эффективность этого приема ускорения процесса.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ИОНИТ-РАСТВОР

Рассматриваемый нами объект – ионит в растворе ионогенных примесей. Он по своей природе является электрохимической системой, так как движение заряженных ионов в твердофазной структуре ионита связано с химическими

процессами адсорбции-десорбции этих ионов. А все электрохимические объекты двойственны по своей природе и представляют собой по типу рабочей функции либо источники тока, либо электролизеры. Электрохимические аккумуляторы совмещают в себе обе функции в процессах заряжения и разряжения. Во всех таких объектах в равновесном состоянии (при отключенной рабочей функции) протекают процессы в обоих противоположных направлениях и с одинаковыми скоростями.

Действительно, ионообменные материалы функционируют в процессе работы в двух противоположных направлениях – регенерации («заряжение» анионита ионами  $\text{OH}^-$ ) и поглощения ионов примеси из воды («разряжение» как потеря ионов  $\text{OH}^-$ ). В конце каждого цикла и поглощения, и регенерации при промывке ионит находится в нерабочем состоянии (предшествующая рабочая функция отключена). При этом на поверхности раздела ионит-вода устанавливается состояние, близкое к равновесному. В таком состоянии на границе раздела фаз будут идти процессы ионного обмена в обоих направлениях и в первом приближении с практически равными скоростями.

Описанная выше двойственность электрохимической системы ионит-ионогенный раствор позволяет утверждать, что должно существовать и явление генерирования этой системой электрических (точнее, электрохимических) сигналов. Анализ таких сигналов позволяет судить о механизме и параметрах ионного переноса.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ИОНИТОВ

Обычно задачи определения параметров ионитов традиционно выполняются методами химического анализа, хроматографии, адсорбции и т.д. в течение относительно длительного наблюдения за изменением химического состава некоторого модельного раствора. В [5] было представлено теоретическое обоснование резистометрического метода быстрого определения параметров ионита путем анализа динамики процессов ионного обмена наблюдением за электрическими сигналами системы. Показано, что в процессе ионного обмена в двухкомпонентных модельных растворах  $\text{NaCl}+\text{NaOH}$  по электропроводности можно непрерывно регистрировать меняющееся состояние системы и с высокой точностью определять изменяющиеся во времени концентрации обоих компонентов.

### ЗАДАЧА ИССЛЕДОВАНИЯ

Задача исследования заключалась в том, чтобы использовать изменяющиеся во времени

электрические (точнее, электрохимические) сигналы, генерируемые анионообменной мембраной МА-40 в состоянии, близком к равновесию, с целью установления динамики изменения во времени химического состава обеих фаз и оценки параметров ионного обмена.

Мембрану предварительно выдерживали 24 часа в растворе  $\text{NaOH}$ , насыщая твердую фазу ионита ионами  $\text{OH}^-$ , и затем помещали в раствор  $\text{NaCl}$ . При этом мембрана выполняла основную функцию анионита – поглощение ионов  $\text{Cl}^-$  из раствора. В процессе выполнения этой функции шел процесс установления равновесия мембрана/раствор, в котором изменялись во времени значения потенциалов  $E$  обеих сторон мембраны. Потенциалы измеряли с помощью  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  электродов сравнения.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

#### МЕМБРАННАЯ МОДЕЛЬ ЧАСТИЦЫ ИОНИТА В РАСТВОРЕ

Эксперименты выполняли на физической модели частицы ионита. Модель имеет форму фрагмента плоской анионообменной мембраны площадью  $1,8 \text{ см}^2$  и толщиной  $480 \text{ мкм}$  в растворе  $\text{NaCl}$ . Объем раствора  $6 \text{ см}^3$ . В каждом опыте мембрану предварительно насыщали ионами  $\text{OH}^-$  путем выдерживания в течение 24 часов в  $1 \text{ М}$  растворе  $\text{NaOH}$ . Тыльная сторона мембраны изолирована герметиком и открытой фронтальной поверхностью контактирует с раствором  $\text{NaCl}$  (рис. 1а). Раствор в сосуде не перемешивается. Через канал в герметике к тыльной поверхности мембраны подведен капилляр хлоридсеребряного электрода сравнения. Процесс обмена ионами по схеме реакции (1) идет на фронтальной поверхности мембраны, где она контактирует с раствором. В этой же модели можно изучать обратный процесс поглощения ионов  $\text{OH}^-$ , если предварительно насыщенную ионами  $\text{Cl}^-$  мембрану поместить в раствор  $\text{NaOH}$ .

В экспериментах измеряли потенциалы обеих поверхностей мембраны с помощью цифрового мультиметра UT70B, записывающего на компьютер показания с интервалом  $1 \text{ с}$  в таблицу EXCEL.

Смысл и задача применения модели состоит в следующем. В реальной частице ионита в растворе можно измерить только потенциал внешней поверхности, контактирующей с раствором. Внутренний же объем частицы недоступен для измерений потенциала. Кроме того, в объеме частицы концентрации обоих ионов распределены неравномерно. Поэтому даже если бы измерение потенциала внутри частицы было

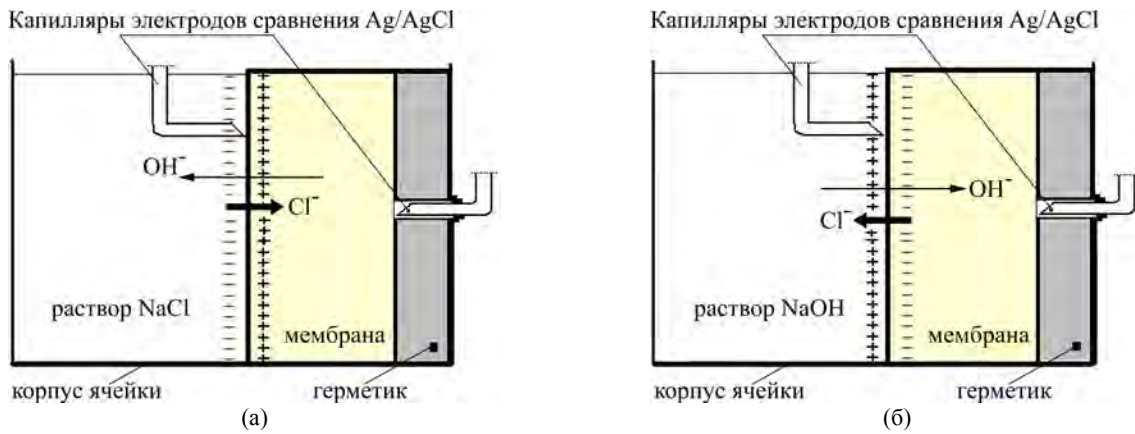


Рис. 1. Схема измерительной ячейки для исследования электрохимических процессов в мембранной модели ионита при работе в режиме поглощения ионов  $\text{Cl}^-$  (а) и в режиме поглощения ионов  $\text{OH}^-$  (б).

возможным, сложно указать какой-либо достаточно простой и логичный способ теоретической оценки потенциала.

В мембранной модели частица ионита заменяется другим объектом, эквивалентным по физико-химическим свойствам, — мембраной, изготовленной из того же материала. Но у мембраны потенциал герметизированной тыльной поверхности доступен для измерения. А потенциал границ мембрана-раствор известным образом зависит от концентраций ионов в обеих фазах. Эта связь и дает возможность делать выводы о процессах массообмена на границе раздела фаз по изменяющимся во времени значениям электрохимических потенциалов. Отметим, что в мембранных электродиализных устройствах также используют электрические параметры, включая потенциалы мембран, для оценки кинетики массообменных процессов, однако обычно там основной интерес представляет удельное сопротивление мембран и растворов как фактор технологии электродиализа [6–8].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Потенциалы сторон мембраны определяются как сложные функции концентраций ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$  в обеих фазах. В твердой фазе концентрации неизвестны и не могут быть непосредственно рассчитаны по уравнениям Нернста, так как электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  обратим относительно ионов  $\text{Cl}^-$  только в растворе в присутствии избытка фонового электролита. Реально же в нашей модели в обеих фазах присутствуют три вида ионов —  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$ , причем потоки анионов в каждом из двух вариантов модели частицы имеют противоположные знаки градиента концентрации,  $dC^{\text{OH}^-}/dx = -dC^{\text{Cl}^-}/dx$ , и движутся в противоположных направлениях. Когда на границе мембрана-раствор  $\text{NaCl}$  сформируется двойной электрический слой (ДЭС), он будет

тормозить движение ионов  $\text{OH}^-$  и ускорять перенос ионов хлорида. В диффузионном слое большой толщины  $\Delta$  в растворе устанавливаются некоторое эффективное значение коэффициента диффузии  $D_{\pm}$  и одинаковые скорости  $g$  движения обоих ионов [2, 3]:

$$D_{\pm} = \frac{2D_{\text{Cl}^-} \times D_{\text{OH}^-}}{D_{\text{Cl}^-} + D_{\text{OH}^-}}, \quad (2)$$

$$g_{\text{OH}^-} = -D_{\pm} \times \frac{dC_{\text{OH}^-}}{\Delta}, \quad (3)$$

$$g_{\text{Cl}^-} = -D_{\pm} \times \frac{dC_{\text{Cl}^-}}{\Delta}. \quad (4)$$

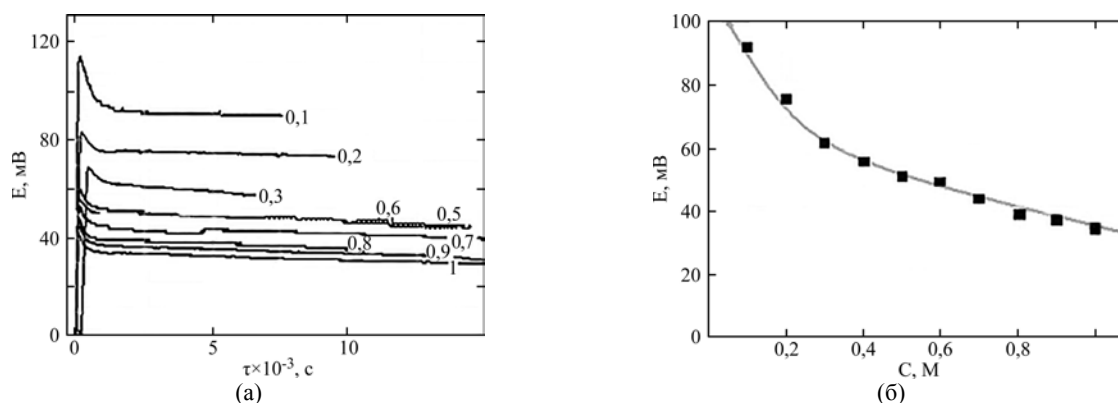
Равенство потоков обоих анионов через границу обеспечивает электрические поля, возникающие в обеих фазах на границе ионит-раствор. Они автоматически поддерживают необходимое для этого распределение концентраций ионов.

Так как потенциалы мембраны измеряются в состоянии дрейфующего во времени равновесия, они фактически представляют собой диффузионные потенциалы.

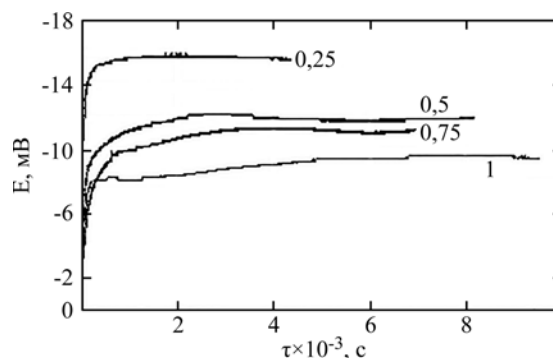
## ЗНАК ПОТЕНЦИАЛА

Насыщенная ионами  $\text{OH}^-$  мембрана граничила с растворами  $\text{NaCl}$  в опытах с концентрациями от 0,1 до 1 М. На границе раздела мембрана-раствор идет диффузия из мембраны ионов  $\text{OH}^-$ , а в мембрану — ионов  $\text{Cl}^-$ . Так как подвижность иона  $\text{OH}^-$  больше, чем иона  $\text{Cl}^-$ , твердая фаза (ионит, мембрана) относительно раствора будет заряжена положительно (рис. 1а). Разность потенциалов между двумя сторонами мембраны будем далее называть потенциалом твердой фазы (мембраны)  $E$ . Этот потенциал имеет знак «+».

В обратном процессе регенерации ионита путем его насыщения ионами  $\text{OH}^-$  потоки анионов изменяются на противоположные, а знак потенциала мембраны становится отрицательным (рис. 1б). В этих опытах использованы



**Рис. 2.** Динамика изменения потенциала мембраны МА-40 в режиме поглощения ионов  $\text{Cl}^-$  (а). Числа на графиках – начальная концентрация раствора NaCl, М (а) и зависимость потенциала мембраны от начальной концентрации раствора NaCl на 30-й минуте опыта (б).



**Рис. 3.** Динамика изменения потенциала мембраны МА-40 в режиме поглощения ионов  $\text{OH}^-$ . Числа на графиках – начальная концентрация раствора NaOH, М.

растворы NaOH с концентрациями 0,25, 0,5, 0,75 и 1 М.

### ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА

Изменение потенциалов мембраны во времени отражает процесс установления ионообменного равновесия на границе мембрана-раствор. На рис. 2 показан характер изменения во времени потенциала мембраны МА-40 в процессе поглощения ионов  $\text{Cl}^-$ . На кривых динамики  $E(\tau)$  имеются две области, отражающие два процесса, идущих в противоположных направлениях. Первая область – начальный скачок потенциала, соответствующий образованию заряда ДЭС. Вторая область отражает процесс релаксации, обусловленный утечкой заряда ДЭС за счет диффузии обоих ионов через границу раздела фаз. Пик потенциала соответствует начальному состоянию мембраны с максимальным зарядом ДЭС на границе раздела фаз. Характерно, что при уменьшении концентрации раствора пиковое значение потенциала резко возрастает. Это связано с увеличением толщины диффузионного слоя  $\Delta$  при разбавлении раствора. В этом случае вследствие увеличения разности чисел переноса ионов ( $t_+ - t_- \rightarrow 1$ ) в соответствии с уравнением Планка-Гендерсона увеличиваются измеряемый диффузионный потенциал (потенциал мембраны)

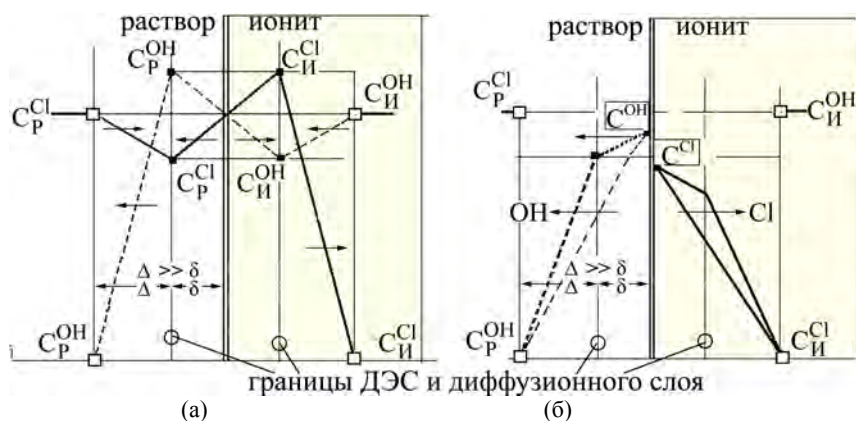
$$E = \frac{z_+ D_+ - z_- D_-}{z_+ D_+ + z_- D_-} \times \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_2}{C_1} \right) = (t_+ - t_-) \times \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{C_2}{C_1} \right) \quad (5)$$

и разность концентраций ионов на границе раздела. В том же направлении увеличения потенциала действует другой параллельный механизм – согласно выражениям (3) и (4) замедляется межфазный перенос, то есть скорость утечки заряда.

В регенерационном процессе поглощения ионов  $\text{OH}^-$  (рис. 3) скорость ионного обмена намного меньше, так как анионитовая мембрана МА-40 обладает повышенной адсорбцией ионов  $\text{Cl}^-$  и соответственно повышенной избирательной способностью по отношению к ним. На сильный эффект замедления указывает ширина пика потенциала, составляющая практически все время опыта 6000–10000 с. При поглощении ионов  $\text{Cl}^-$  ширина пика равняется около 1000 с, в 5–10 раз меньше, чем при поглощении ионов  $\text{OH}^-$ .

Важно отметить, что на протяжении довольно длительного периода времени наблюдается в целом монотонное медленное снижение потенциала мембраны. Это указывает на асимптотически продолжающийся до  $\tau \rightarrow \infty$  процесс выравнивания концентраций в фазах. По углу





**Рис. 4.** Качественная схема распределения концентраций ионов вблизи межфазной границы: (а) – концентрации ионов в момент образования ДЭС; (б) – концентрации после установления дрейфующего мембранного равновесия. Нижние индексы *I* и *P* – ионит и раствор. Уровни концентраций даны как отношения к среднему значению в фазе.

наклона  $dE/dt \approx 0,83$  мВ/час можно оценить среднюю скорость ионного обмена. Видно, что эта скорость в пределах точности измерений приблизительно одинакова при любых концентрациях раствора. Однако такой вывод можно сделать только при длительных наблюдениях. Но на кривых динамики наблюдаются случайные колебания потенциала, которые являются следствием неконтролируемых конвективных потоков в растворе. Колебания сигнала по уровню соизмеримы с величиной наклона  $dE/dt$  и могут даже превышать его, поэтому, по данным наблюдения, на относительно коротких интервалах времени (менее 2000 с) нельзя сделать достоверного заключения о скорости ионного обмена.

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ

Вблизи границы раздела в обеих фазах образуются два слоя. Каждый в свою очередь состоит из двух частей – двойного электрического слоя толщиной  $\delta$  и диффузионного слоя  $\Delta \gg \delta$ . На их границах возникают скачки концентраций ионов (рис. 4). Согласно вышеописанным направлениям переноса ионов через границу концентрация ионов  $\text{Cl}^-$  внутри ионита  $C_{II}^{\text{Cl}}$  будет больше, чем в глубине раствора  $C_P^{\text{Cl}}$ , а внутри раствора – меньше (сплошная линия). Белыми квадратами показаны концентрации в глубине каждой фазы, а черными точками – на границах раздела слоев  $\delta$  и  $\Delta$ . Стрелками указаны направления ионных потоков. Видно, что потоки каждого иона через границы ДЭС и диффузионного слоя в растворе и в ионите направлены противоположно (например для ионов  $\text{OH}^-$  – стрелки на пунктирных линиях на рис. 4а).

В состоянии, которое можно обозначить как дрейфующее равновесие (рис. 4б), вблизи границы устанавливаются соответствующие

направлениям ионных потоков градиенты  $dC^{\text{Cl}}/\Delta$ ,  $dC^{\text{OH}}/\Delta$ ,  $dC^{\text{Cl}}/\delta$ ,  $dC^{\text{OH}}/\delta$  и концентрации  $C^{\text{OH}}$  и  $C^{\text{Cl}}$ , которые определяют состояние, медленно дрейфующее в направлении равновесия и близкое к нему по значениям параметров.

#### ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ

Измерить непосредственно концентрации ионов в области границы в обеих фазах нельзя, однако информация о них содержится в графиках динамики потенциала.

Примем для упрощения, что измеряемый скачок потенциала на границе раздела фаз обусловлен соотношением концентраций  $C_{II}^{\text{Cl}}/C_P^{\text{Cl}}$ , так как хлоридсеребряный электрод обратим относительно ионов  $\text{Cl}^-$ :

$$E_0 = (RT/F) \times \ln(C_{II}^{\text{Cl}}/C_P^{\text{Cl}}). \quad (6)$$

Отсюда находим отношение

$$(C_{II}^{\text{Cl}}/C_P^{\text{Cl}}) = \exp(E_0/(RT/F)), \quad (7)$$

где  $RT/F = 0,025$  В.

Входящие сюда концентрации представляют собой некоторые эффективные значения в приграничной области. Для раствора это область, размер которой соизмерим с диаметром капилляра электрода сравнения. В мембране это толщина самой мембраны.

#### РАСЧЕТЫ

В табл. 1 далее приведены значения концентраций обоих ионов в обеих фазах в области границы раздела фаз ( $C_P$  – на стороне раствора;  $C_{II}$  – в ионите-мембране), по данным опытов.

Оценим сначала вклад, который вносит в величину концентрации ионов раствора переход ионов между фазами за время эксперимента.

**Таблица 1.** Потенциалы и концентрации ионов в мембранной модели частицы анионита, задаваемые в расчетах по уравнениям (6) и (7), и сравнение с измеренными в опытах

Серия 1							
$E, В$ измерен	NaCl $C_0$ задан	NaCl $C_P$ задан	NaOH $C_P$ задан	NaOH $C_{II}$ задан	$C_{II}/C_P$ по (7) рассчитан	$C_{II}(Cl)$ ПОИСК	$E_{расч}$ по (6) рассчитан
0,062	0,25	0,3	0	1	11,94	2,99	0,0620
0,060	0,5	0,5	0	1	11,02	2,75	0,0599
0,040	1	1	0	1	5,16	1,27	0,0400
Серия 2							
$E, В$ измерен	NaCl $C_0$ задан	NaCl $C_P$ задан	NaOH $C_P$ задан	NaOH $C_{II}$ задан	$C_{II}/C_P$ по (7) рассчитан	$C_{II}(Cl)$ ПОИСК	$E_{расч}$ по (6) рассчитан
0,092	0,1	0,1	0	1	39,65	9,9	0,0920
0,075	0,2	0,2	0	1	20,09	5,03	0,0750
0,062	0,3	0,3	0	1	11,94	3,01	0,0620
0,052	0,5	0,5	0	1	8,00	1,99	0,0520
0,050	0,6	0,6	0	1	7,39	1,85	0,0500
0,044	0,7	0,7	0	1	5,81	1,45	0,0440
0,039	0,8	0,8	0	1	4,76	1,21	0,0390
0,037	0,9	0,9	0	1	4,39	1,1	0,0370
0,034	1	1	0	1	3,90	0,99	0,0340

Вначале раствор содержит только заданное количество ионов  $Cl^-$ . При достижении состояния равновесия в раствор переходит некоторое количество ионов  $OH^-$  и столько же уйдет ионов  $Cl^-$ . Сумма их концентраций постоянна и равна начальному заданному значению  $C_P^{Cl}$ . В пределе при идеально полном переходе в ионит ионов  $Cl^-$  из мембраны объемом  $1,8 \text{ см}^2 \times 480 \text{ мкм}$  в раствор объемом  $6 \text{ см}^3$  концентрация изменится на величину  $1,9 \times 10^{-5} \text{ М}$ . Этим изменением можно пренебречь, поэтому концентрацию ионов  $OH^-$  в растворе можно считать нулевой в течение всего эксперимента.

В табл. 1 приведен конечный результат оценок – измеренные и рассчитанные потенциалы и концентрации ионов. Неопределенной в этой системе является неизмеряемая концентрация ионов  $Cl^-$  в ионите (колонка ПОИСК). Ее и рассчитывали как нелинейную функцию трех остальных известных концентраций по уравнениям (6), (7) методом итераций и наименьших квадратов таким образом, чтобы рассчитанное значение потенциала (последняя колонка) было таким же, как и наблюдаемое в опытах (первая колонка). Точность оценки определяется точностью измерения потенциалов мембраны.

Значения концентраций, обозначенных как заданные в твердой фазе, не совсем точные, так как при 24-часовой выдержке мембраны в растворе «заданной» концентрации полное насыщение, по-видимому, не достигалось. Однако эти условия обеспечивали более важный результат – воспроизводимость.

На рис. 5 показана зависимость концентрации ионов хлорида в смоле от концентрации в растворе. Результаты двух отдельных серий опытов практически совпадают. График иллюстрирует известную закономерность ионного обмена – из разбавленных растворов поглощение ионов более полное и эффективное. Эти два результата подтверждают корректность использованного метода определения состава анионита по данным анализа электрохимических сигналов.

Четыре установленные на мембранной модели концентрации ионов в области межфазной границы можно было бы рассматривать как параметры ионообменного равновесия, которые связаны с изотермой ионного обмена и коэффициентом разделения:

$$K_{OH}^{Cl} = \frac{C_{II}^{Cl}}{C_{II}^{OH}} \times \frac{C_P^{OH}}{C_P^{Cl}} \quad (8)$$

Иногда процесс ионного обмена (1) формально рассматривают как химическую реакцию:



для которой существует константа равновесия  $K_{OH}^{Cl}$ . Она имеет такую же форму, как и коэффициент разделения (8). Коэффициент разделения характеризует селективные свойства ионита, его способность преимущественно поглощать определенные ионы из раствора. Это свойство иллюстрируют изотермы ионного обмена на рис. 6.

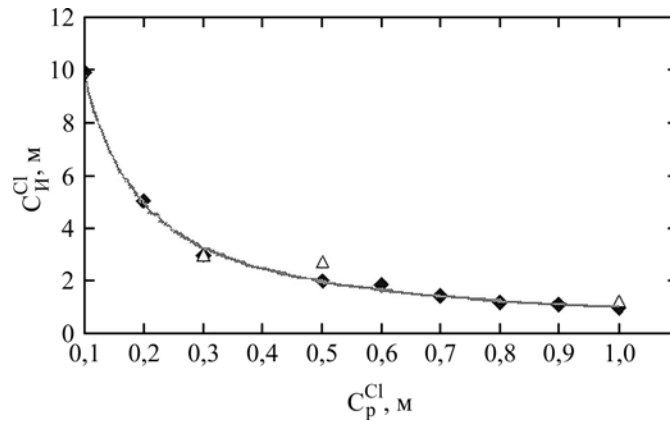


Рис. 5. Аппроксимация зависимости между рассчитанными концентрациями ионов  $\text{Cl}^-$  в мембранной модели анионита и в растворе, по данным двух независимых серий опытов (табл. 1).

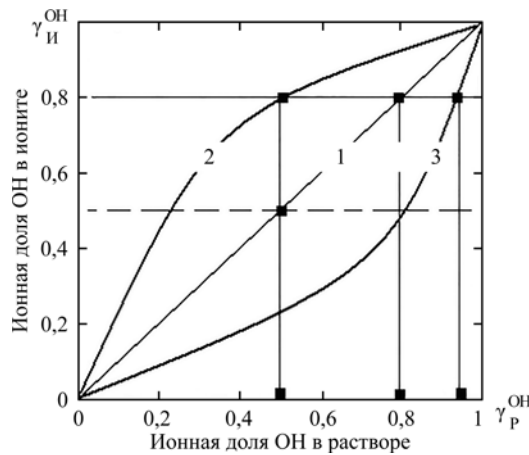


Рис. 6. Изотермы ионного обмена в смеси  $\text{OH}^- + \text{Cl}^-$  (качественная иллюстрация).

На рис. 6 показаны изотермы мембран (ионитов) трех типов, обозначенные числами 1–3.

1 – неселективный ионит, в котором доли ионов и в растворе, и в ионите в состоянии равновесия одинаковы (здесь  $\gamma_P^{\text{OH}} = \gamma_{II}^{\text{OH}} = \gamma_{II}^{\text{Cl}} = \gamma_P^{\text{Cl}} = 0,5$ , средняя линия).  
 2 – ионит поглощает преимущественно ионы  $\text{OH}^-$  (на рис. 6 доля ионов  $\text{OH}^-$  в ионите –  $\gamma_{II}^{\text{OH}} = 0,8$ ), в растворе  $\gamma_P^{\text{OH}} = 0,5$ .  
 3 – ионит поглощает преимущественно ионы  $\text{Cl}^-$  (доля  $\text{Cl}^-$  в ионите  $\gamma_{II}^{\text{Cl}} = 1 - \gamma_{II}^{\text{OH}} = 1 - 0,8 = 0,2$  в 4 раза больше доли хлорида в растворе –  $\gamma_P^{\text{Cl}} = 1 - \gamma_P^{\text{OH}} = 1 - 0,95 = 0,05$ ).

Рассмотрим некоторые оценки на примере изотермы 3 на рис. 6 для условий, соответствующих горизонтальной линии  $\gamma_{II}^{\text{OH}} = 0,8$ . Коэффициент разделения ионов для ионитов в растворе  $\text{Cl}^- + \text{OH}^-$  определяется формально следующим образом. Мольная доля хлорида в растворе равна 0,05 (кривая 3), а мольная доля ионов  $\text{OH}^-$  –  $1 - 0,05 = 0,95$ . В ионите ионная доля хлорида равна 0,2, а иона  $\text{OH}^-$  – 0,8. Тогда константу разделения можно вычислить как отношение произведений ионных долей в ионите и в растворе [1]:

$$K_{\text{OH}}^{\text{Cl}} = \left( \frac{\gamma_{II}^{\text{Cl}}}{\gamma_{II}^{\text{OH}}} \right) / \left( \frac{\gamma_P^{\text{Cl}}}{\gamma_P^{\text{OH}}} \right) = \left( \frac{\gamma_{II}^{\text{Cl}}}{\gamma_{II}^{\text{OH}}} \times \frac{\gamma_P^{\text{OH}}}{\gamma_P^{\text{Cl}}} \right) = \frac{0,2 \times 0,95}{0,8 \times 0,05} = 4,75. \quad (10)$$

Это число показывает, что сорбционная способность материала, характеризуемого изотермой № 3, по отношению к ионам  $\text{Cl}^-$  в 4,75 раз выше, чем по ионам  $\text{OH}^-$ .

Однако это число относится только к раствору, соответствующему координате на горизонтали, – для раствора с ионной долей ионов  $\text{OH}^-$  –  $\gamma_{II}^{\text{OH}} = 0,95$  (95%). Для других составов коэффициенты разделения будут иные – их нужно рассчитывать таким же образом по графику № 3 на рис. 6.

Задачей определения характеристик ионитов является установление массового баланса компонентов, из которого легко рассчитать все основные функциональные параметры – обменную емкость, степень поглощения, степень регенерации, коэффициент разделения в определенных условиях работы и т.д. Коэффициент разделения для реальных материалов и условий можно было бы легко определить из массового баланса, выполнив измерения химического состава фаз после установления

состояния ионообменного равновесия. Однако это требует большого объема химико-аналитических операций. Анализ дрейфа электрохимического потенциала позволяет решить эту задачу быстрее и проще.

Описанный выше метод определения концентраций ионов в двойном электрическом слое основан на представлении о диффузионно-миграционном характере образования ДЭС без учета специфической адсорбции. Поэтому молярные доли обоих обмениваемых ионов в обеих фазах одинаковы и равны:  $\gamma_{H}^{OH} = \gamma_{H}^{Cl} = \gamma_{P}^{OH} = \gamma_{P}^{Cl} = 0,5$ . Это соответствует на рис. 6 изотерме № 1 для неселективных материалов, где на границе фаз устанавливается только диффузионно-миграционное равновесие. Если в системе имеет место повышенная специфическая абсорбция одного из ионов, это приводит к искажению показанной на рис. 3 картины распределения концентраций, но каких-либо качественных изменений в характер распределения не вносит. Поэтому в дальнейших рассуждениях тот факт, что анионит МА-40 обладает селективностью по отношению к ионам  $Cl^-$ , роли не играет.

После возникновения контакта мембраны с раствором быстро формируется двойной электрический слой, и далее устанавливается неравновесное состояние с медленным дрейфом концентраций и потенциала, как показано на рис. 2а.

### РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Достижение равновесного состояния для диффузионных процессов в ограниченном объеме описывается решениями уравнения нестационарной диффузии и подчиняется экспоненциальному закону при  $\tau \rightarrow \infty$ . Для функции потенциала  $E(\tau)$  эта закономерность должна была бы иметь вид  $E = \psi \exp(-\tau/\tau^*)$ . Однако в действительности ситуация более сложная, так как диффузионные процессы протекают в обеих фазах и имеют разные временные масштабы. Поэтому аппроксимировать дрейф потенциала  $E(\tau)$  в сторону состояния идеального равновесия следует некоторой эмпирической функцией, содержащей две экспоненты с разными масштабами времени,  $\tau^*$  и  $\tau^{**}$ . В качестве модели процесса  $E(\tau)$  была принята простая функция:

$$E = \psi \times \exp(-\tau/\tau^*) + \xi \times \psi \times \exp(-\tau/\tau^{**}) \quad (11)$$

с подлежащими определению четырьмя коэффициентами  $\psi$ ,  $\xi$ ,  $\tau^*$ ,  $\tau^{**}$ . Их находили решением уравнения методами итераций и наименьших

квадратов таким образом, чтобы рассчитанный по (11) график  $E(\tau)$  наилучшим образом аппроксимировал экспериментальные данные.

На рис. 7 показана найденная по этому выражению зависимость для режима поглощения ионов хлорида из раствора 0,3 М NaCl, по данным, представленным на рис. 2а.

Хотя эти числа, полученные из эмпирического выражения (11), не имеют строгого физического смысла, некоторые заключения можно сделать, основываясь на их зависимости от концентраций ионов в фазах и на положениях теории подобия и размерностей.

1. Параметр  $\psi$  по физическому смыслу уравнения (11) должен иметь размерность потенциала. Тогда из табл. 2 следует, что при разбавлении раствора NaCl потенциал мембраны возрастает. Этот факт качественно согласуется с аналогичной закономерностью, установленной в опытах (табл. 1). Некоторое отличие состоит только в том, что здесь зависимость ближе к линейной.

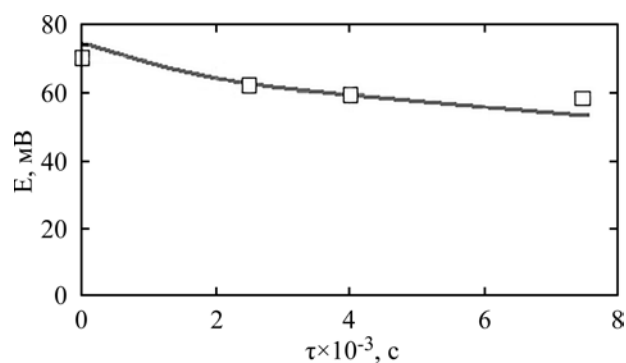
Для процесса поглощения ионов  $OH^-$  соблюдается эта же закономерность (уменьшается отрицательное значение потенциала).

2. В процессе поглощения ионов  $Cl^-$  временной масштаб  $\tau^{**} = (2,4-12) \times 1000$  в 10–50 раз меньше масштаба  $\tau^* = 95000$  с. Отсюда можно сделать заключение о том, что параметр  $\tau^*$  отражает медленный процесс обмена в ионите, а  $\tau^{**}$  – более быстрый в растворе. Очевидно, что чувствительность измеряемого потенциала  $E$  к процессам ионного обмена обусловлена высокой избирательностью анионита МА-40 по отношению к ионам  $Cl^-$ , а коэффициенты  $\tau^*$  и  $\tau^{**}$  эмпирического уравнения (11) эту чувствительность отражают.

3. В регенерационном процессе поглощения ионов  $OH^-$  оба масштабных параметра,  $\tau^* = (2,4-12) \times 1000$  с и  $\tau^{**} = (0,1-7) \times 1000$  с, очень близки между собой. По-видимому, как коэффициенты эмпирического уравнения (11) они содержат информацию о настолько незначительной связи потенциала  $E$  с процессом ионного обмена, что она находится за пределами точности и чувствительности измерений. Очевидно, что отсутствие чувствительности потенциала к процессам ионного обмена здесь имеет аналогичный предыдущему случаю механизм – низкую избирательность анионита МА-40 по отношению к иону  $OH^-$ .

4. Временной масштаб регенерационного процесса поглощения ионов  $OH^-$   $\tau^* = (2-4) \times 1000$  с намного меньше, чем для процесса поглощения ионов  $Cl^-$ ,  $\tau^* = 95000$  с. Согласно выражению (11), уменьшение масштаба переходного





**Рис. 7.** Аппроксимация дрейфа потенциала мембраны МА-40 в растворе 0,3 М NaCl выражением (11). Точки – эксперимент.  $\xi = 0,35$ ,  $\psi = 55$ ,  $\tau^* = 95$ ,  $\tau^{**} = 3,5$ .

**Таблица 2.** Параметры уравнения (11) в опытах с разными концентрациями NaCl и NaOH. Значение  $\xi = 0,35$  постоянно

С NaCl, М	$\tau^*, \text{с}$ $\times 10^3$	$\psi,$ мВ	$\tau^{**}, \text{с}$ $\times 10^3$
0,1	95	165	12
0,3	95	55	3,5
0,8	95	36	2,4
С NaOH, М			
0,25	2	-5,5	0,1
0,5	3	-8	4
0,75	4	-9	7

времени  $\tau^*$  означает ускорение дрейфа потенциала к равновесию и, следовательно, ускорение обмена. Это противоречит факту более медленного поглощения ионов ОН<sup>-</sup>. По-видимому, для регенерационного процесса поглощения ионов ОН<sup>-</sup> модель дрейфа потенциала в виде уравнения (11) неприменима.

5. Величины масштабных параметров  $\tau^*$  и  $\tau^{**}$ , отличающиеся в 10–50 раз, согласуются с последними данными о свойствах фаз [9] и отражают факт наличия двух контактирующих сред с отличающимися на четыре порядка значениями коэффициентов диффузии.

6. Представленные здесь экспериментальные данные и следующие из них заключения получены на гетерогенных мембранах МА-40, в состав которых входят соответствующие частицы макропористого анионита. Ионообменные материалы постоянно модифицируются применительно к условиям конкретных технологий [10]. Поэтому приведенные оценки и положения для других типов ионообменных материалов могут оказаться качественно иными. Они могут рассматриваться как метод обработки данных потенциометрических экспериментов.

Таким образом, описание дрейфа мембранного потенциала  $E(\tau)$  в состояниях меняющегося равновесия простой эмпирической моделью (11) дает возможность сделать

некоторые заключения, позволяющие использовать связь между процессами ионного обмена и электрическим сигналом процесса для оценки механизма обменного процесса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В производстве и эксплуатации ионитов, в проектировании и организации систем водоподготовки существует постоянная задача определения функциональных характеристик конкретных ионитов в заданных условиях работы – обменной емкости, степени поглощения, степени регенерации, коэффициента разделения и т.д. Эта задача решается путем установления массового баланса компонентов химико-аналитическими методами в опытах с ионитами. Результаты этого анализа позволяют легко рассчитывать все необходимые параметры ионита. Однако химико-аналитические методы длительны и сопряжены с большим объемом трудоемких операций.

В настоящей работе для решения той же задачи процессы изучали на физической модели ионита – анионообменной мембране МА-40. Принципиальное отличие мембранной модели от самого ионита состоит в том, что на мембране стало доступным измерение электрического потенциала внутри твердой фазы (это обеспечилось специальной конструкцией измери-

тельной ячейки), тогда как в самом ионите это невозможно.

Благодаря указанной особенности мембранной модели стало возможным для анализа графиков динамики потенциалов предложить простую математическую модель процесса  $E(\tau)$  в виде уравнения (11) с четырьмя эмпирическими параметрами  $\psi$ ,  $\xi$ ,  $\tau^*$ ,  $\tau^{**}$ . Их зависимость от условий опытов качественно отражает протекающие в мембране процессы ионного обмена. Величина потенциала  $\psi$  оказалась качественно близкой к потенциалам пиков на графиках  $E(\tau)$ , и его значение также возрастает по мере разбавления раствора, как и в экспериментах.

Таким образом, представление сложного и не поддающегося точной теоретической интерпретации механизма дрейфа мембранного потенциала  $E(\tau)$  в состояниях меняющегося равновесия простой эмпирической моделью (11) позволяет сделать некоторые логичные и непротиворечивые заключения об этом механизме.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Helfferich, F., *Ion Exchange*, New York: Dover, 1995. 624 p.
2. Полянский, Н.Г., Горбунов, Г.В., Полянская, А.Г., *Методы исследования ионитов*, М.: Химия, 1976. 198 с.
3. Кокотов, Ю.А., Пасечик, В.А., *Равновесие и кинетика ионного обмена*, Л.: Химия, 1970. 255 с.
4. Кошель, Н.Д., Магдыч, Е.А., Акимов, А.М. *Регенерация ионита в электрическом поле в ионообменной колонке*, Вопросы химии и химической технологии, 2010, т. 5, с. 137.
5. Koshel', N.D., Kostyrua, M.V., Conductance-measuring method for quantitative analysis of two-component electrolyte solutions, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 1, p. 103.
6. Mulder, J., *Basic principles of membrane technology*, Dordrecht, Boston, London: Kluwer Academic Publishers, 1996. 556 p.
7. Zabolotsky, V.I., Nikonenko, V.V., Pismenskaja, N.D., Istomin, A.G., Comparison-of-transport-properties-of-monovalent-anions-through-anion-exchange, *Desalination*, 1996, vol. 108, p. 179.
8. Spoor, P.B., Koene, L., Janssen, L.J.J., Potential and concentration gradients in a hybrid ion-exchange/electrodialysis cell, *J. Appl. Electrochem.*, 2002, vol. 32, no. 4, p. 369.
9. Фирсов, А.В., Артамонов, А.В. и др., Сорбция редкоземельных металлов из неупаренной дигидратной экстракционной фосфорной кислоты на сильнокислотном макропористом катионите, *Известия вузов. Химия и химическая технология*, 2016, vol. 59, no. 4, p. 49.
10. Dzyazko, Yu.S., Ponomaryova, L.N., Volkovich, Yu.M. et al., Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electrodialytic separation, *Micropor. Mesop. Mat.*, 2014, vol. 198, p. 55.

#### Summary

The processes of ion transport on the model of a single ion exchanger particle were studied. The anion-exchange membrane MA-40 was chosen as a model. The fundamental difference between the membrane model of the ion exchanger and the ion exchanger itself is that the electric potential inside the solid phase can be measured on the membrane due to the special design of the measuring device. In an ion exchanger, such a measurement is impossible. Due to the indicated features of the chosen membrane model, it became possible to propose a simple mathematical model of the process for analyzing potential dynamics graphs. The time-varying potentials were measured on both sides of the membrane using AgCl/Ag reference electrodes. The dynamics of changes in the potentials of the membrane surfaces over time was recorded. The change in the membrane potentials over time reflects the process of establishing the ion-exchange equilibrium at the membrane – solution interface. The mechanism of transfer processes across the interphase boundary is discussed.

**Keywords:** ion exchanger, anion exchange membrane, ion exchange, interphase transfer, ion exchange equilibrium, electric potential, mathematical model