

PHYSICAL MODELING OF ION TRANSPORT IN SOLID-PHASE SYSTEMS

Koshel N. D., Smirnova E. V., Volkova V. I.

Ukrainian State University of Chemical Technology

Dnipro, Gagarin Ave, 5. 49005. kkknd@ua.fm

We studied the processes of ion transfer on a single-particle model of an ion exchanger. The anion-exchange membrane MA-40 was chosen as a model. One surface of the membrane is in contact with a solution of NaOH, the other is insulated with sealant. Potentials were measured on both sides of the membrane using Ag / AgCl reference electrodes. The dynamics of changes in the potentials of membrane surfaces over time was recorded. The readings at intervals of 1 s were recorded with a digital multimeter UT70B in the EXCEL table. The change in membrane potentials over time reflects the process of establishing ion-exchange equilibrium at the membrane-solution interface. The mechanism of transfer processes across the interphase boundary is discussed.

Keywords: membrane, ion exchanger, interphase potential, interphase transfer

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННОГО ТРАНСПОРТА В ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

Кошель Н.Д., Смирнова Е.В., Волкова В.И.

Украинский государственный химико-технологический университет

Днепр, пр.Гагарина,5. 49005. kkknd@ua.fm

Термодинамическая теория ионообменного равновесия разработана давно и описана в известной монографии Гельфериха [1]. Она на высоком уровне способна достаточно точно прогнозировать состояния равновесия в различных условиях и объясняет особенности механизма ионного обмена на отдельных частицах дисперсных ионообменных материалов в растворах и на поверхности ионообменных мембран с униполярной проводимостью. Экспериментальные данные, на основе которых построены расчеты механизма установления ионообменных равновесий, представляют собой главным образом

данные изучения кинетики диффузионных процессов методами химического анализа, хроматографии, адсорбции и т.д.

В настоящем сообщении рассмотрены процессы установления ионообменных равновесий на модели отдельной частицы ионита, находящейся в растворе. Модель имеет форму фрагмента плоской ионообменной мембраны площадью 1.8 см^2 в растворе NaCl или NaOH . Анализ обменных процессов на межфазных границах был сделан на основе результатов измерений электрохимических потенциалов обеих поверхностей мембраны-модели.

Экспериментальная установка

Модель единичного зерна ионита представлена как анионообменная мембрана МА-40 площадью 1.8 см^2 и толщиной 580 мкм с изолированной полимерным герметиком тыльной стороной (рис. 1). Эксперименты выполняли на трех вариантах модели.

В первом варианте мембрана насыщена ионами OH^- , и открытой поверхностью контактирует с раствором NaCl . Через канал в герметике к тыльной поверхности мембраны подведен капилляр Ag/AgCl электрода сравнения. Капилляр второго электрода сравнения подведен к открытой в раствор стороне мембраны. Объем электролита в камере ячейки – 6 мл .

Второй вариант условий отличается только тем, что мембрана насыщена ионами Cl^- , и открытой поверхностью она контактирует с раствором NaOH .

Для двух первых вариантов концентрации растворов, контактирующих с открытой частью мембраны, находились в интервале $0,1-1,0 \text{ М}$.

В третьем варианте проводились измерения на той же мембране, но работающей в двухстороннем режиме и разделяющей растворы NaCl и NaOH – NaCl ($0.25, 0.5$ и 1 М) и 1 М раствор NaOH .

Условия работы мембраны в двухстороннем режиме похожи на условия модели плоского зерна (как и односторонняя мембрана), но двусторонняя мембрана проницаема с двух сторон. Разница состоит только в содержании понятия скачка потенциала. В односторонней модели – это скачок потенциала между недоступным в реальной частице ее «центром» и внешним раствором,

т.е. это модель частицы в растворе с доступным для измерения потенциалом герметизированной тыльной поверхности. Скачок же потенциала в двухсторонней мембране – это мембранный потенциал, по физическому смыслу представляющий собой диффузионный потенциал или разность пограничных потенциалов, вызванная разностью концентраций ионов на двух межфазных границах.

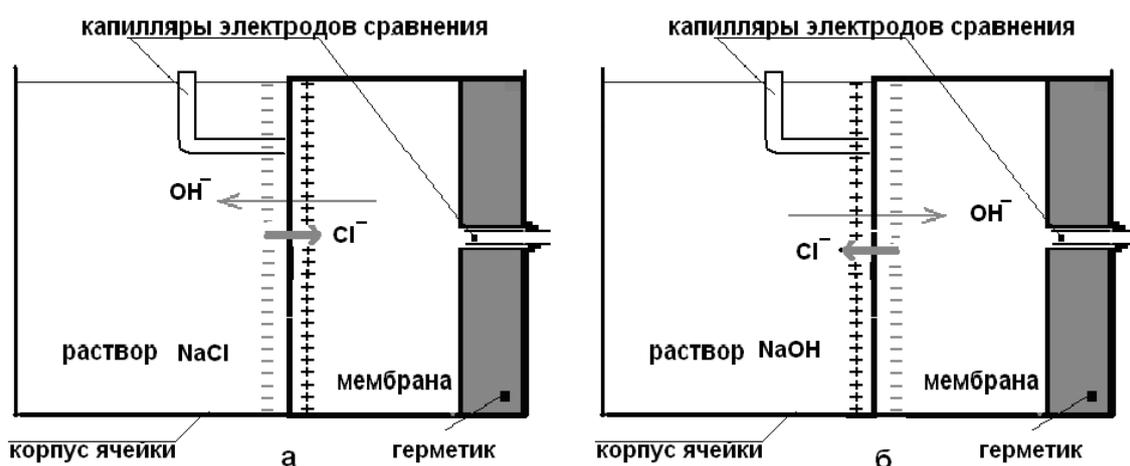


Рис.1. Схема конструкции ячейки в двух вариантах опыта на мембранной модели ионита

В экспериментах фиксировали динамику изменения потенциалов поверхностей мембраны с помощью цифрового мультиметра UT70В, записывающего ежесекундные показания в таблицу EXCEL.

В каждом опыте находили значение разности потенциалов ΔE между двумя $AgCl/Ag$ электродами сравнения для построения динамической характеристики $\Delta E(\tau)$

Результаты эксперимента и обсуждение

Изменение потенциалов мембраны (модели зерна анионита) во времени отражает процесс установления ионообменного равновесия на границе мембрана-раствор

Отметим, что потенциалы обеих сторон мембраны определяются как сложные функции концентраций ионов Cl^- и OH^- в обеих фазах, к тому же неизвестные в твердой фазе. Поэтому они не могут быть непосредственно рассчитаны по уравнениям Нернста. Электрод $AgCl/Ag$ обратим относительно

ионов Cl^- только в растворе в присутствии избытка фонового электролита. Реально же в нашей модели в обеих фазах присутствуют три вида ионов – Na^+, Cl^- и OH^- , причем потоки анионов в каждом из двух вариантов модели частицы имеют противоположные знаки градиента концентрации, $dC^{OH}/dx = -dC^{Cl}/dx$ и движутся в противоположных направлениях. Когда ДЭС на границе мембрана-раствор практически мгновенно сформируется (т.к. толщина ДЭС порядка размера иона), далее он будет тормозить движение ионов OH^- и ускорять перенос ионов хлорида в диффузионном слое большой толщины Δ . В силу действия закона электронейтральности устанавливается некоторое эффективное значение коэффициента диффузии D_{\pm} и одинаковые скорости движения обоих ионов g [2,3]:

$$D_{\pm} = \frac{2D_{Cl} \cdot D_{OH}}{D_{Cl} + D_{OH}} \quad (1), \quad g_{OH} = -D_{\pm} \cdot \frac{dC_{OH}}{\Delta} \quad (2), \quad g_{Cl} = -D_{\pm} \cdot \frac{-dC_{Cl}}{\Delta} \quad (3)$$

Равенство потоков обоих анионов через границу обеспечивает электрическое поле, возникающее в обеих фазах на границе ионит-раствор и автоматически поддерживаемое распределением четырех концентраций ионов.

Более точно потенциалы можно было бы оценить по уравнениям Планка-Гендерсона, но эти уравнения тоже имеют приемлемую форму только при упрощениях, которые не согласуются с условиями нашей модели частицы ионита. В этих условиях оценивать механизм образования измеренных потенциалов можно, используя упрощенные модельные представления.

Насыщенная ионами OH^- мембрана граничит с растворами $NaCl$ в опытах с концентрациями 0.25, 0.5 и 1 М. На границе раздела мембрана-раствор идет диффузия из мембраны – ионов OH^- , а , в мембрану – ионов Cl^- . Так как подвижность иона OH^- больше, чем Cl^- , твердая фаза (мембрана) относительно раствора зарядится положительно. Разность потенциалов между двумя сторонами мембраны будем в этом случае называть потенциалом твердой фазы (мембраны) со знаком «+». Очевидно, что в опыте с поглощением ионов OH^- потенциал мембраны будет иметь знак «-». На рис.2 показана динамика

изменения потенциала мембраны МА-40 при поглощении ионов хлорида. На кривых динамики потенциала имеются две области. Первая – начальный скачок потенциала, соответствующий образованию двойного электрического слоя (ДЭС). Вторая область отражает процесс релаксации, связанный с диффузией обоих ионов через границу фаз (утечка заряда ДЭС). Понятно, что пиковое значение потенциала соответствует начальному состоянию ДЭС. Характерно, что при уменьшении концентрации раствора пиковое значение потенциала резко возрастает (рис. 2-б). Это связано с увеличением толщины ДЭС, вследствие чего согласно закону стационарной диффузии замедляется межфазный перенос. Графики $E(\tau)$ отражают два процесса, идущие в противоположных направлениях. Первый – зарядение поверхности раздела фаз при образовании ДЭС (проявляется как возрастание потенциала) и второй – утечка заряда за счет диффузии ионов через границу раздела фаз (релаксационное снижение потенциала). При разбавлении раствора релаксация (утечка заряда) замедляется, вследствие чего значительно увеличивается пиковый потенциал.

Обращает внимание, что потенциалы мембраны при поглощении ионов Cl^- почти в 4 раза больше, чем при поглощении ионов OH^- .

В двухстороннем режиме при увеличении концентрации $NaCl$ уже до $C^{Cl} = 0,75$ М потенциал мембраны меняет знак на противоположный (рис.3), что подтверждает высказанные выше соображения о механизме образования потенциала твердой фазы.

Для расчета работы ионитов используют коэффициент разделения K_{Cl}^{OH} , который количественно показывает способность ионита к разделению ионов:

$$K_{Cl}^{OH} = \left(\frac{C_{Cl}^{OH}}{C_{OH}^{Cl}} \right)_{PP} / \left(\frac{C_{Cl}^{OH}}{C_{Cl}^{OH}} \right)_{ТВФ} , \quad (4)$$

где индекс PP обозначает раствор, $ТВФ$ - твердую фазу.

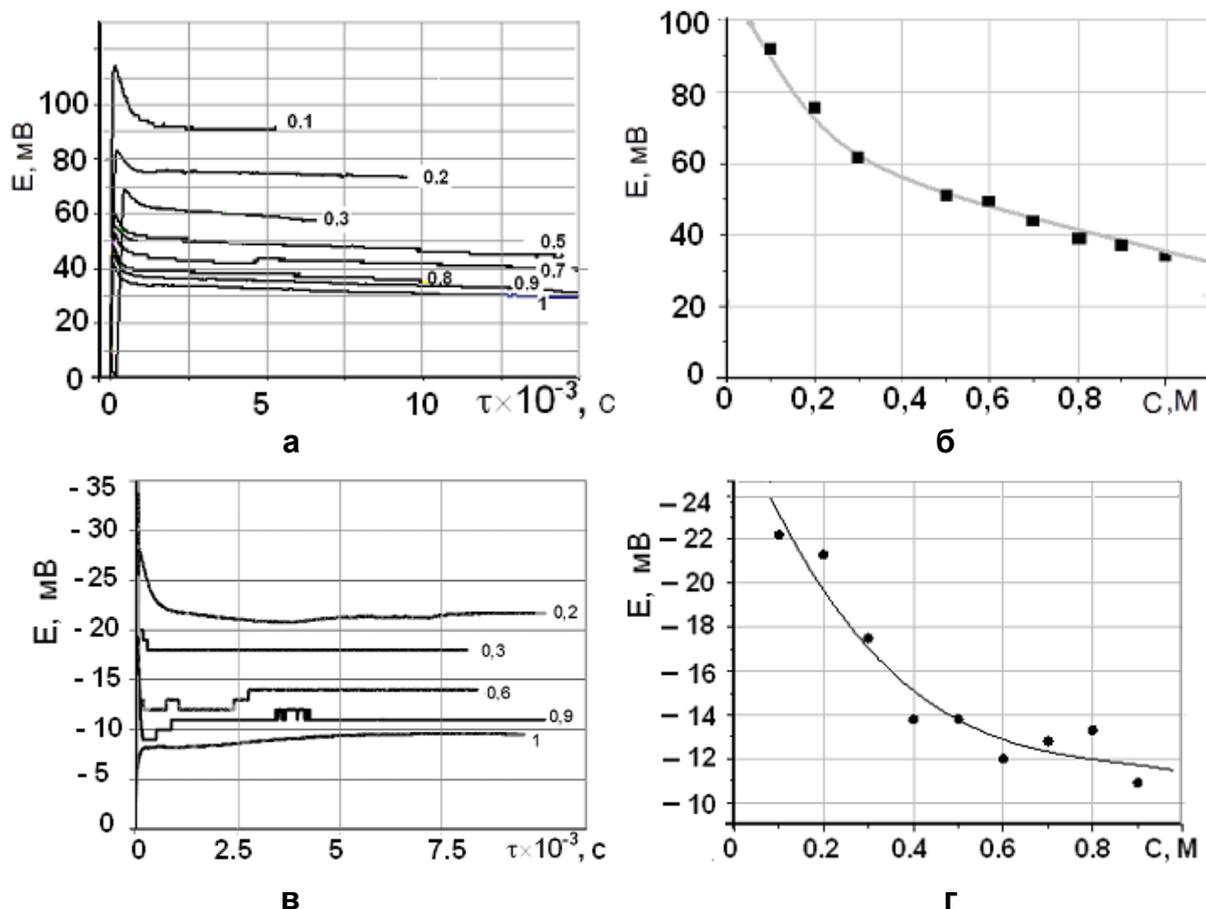


Рис. 2. Динамика изменения потенциала мембраны МА-40 в режиме поглощения ионов Cl^- (а,б) и ионов OH^- (в,г). Числа на графиках – начальная концентрация раствора NaCl , М (а) и зависимость потенциала мембраны на 30-й минуте от начальной концентрации раствора NaOH (г).

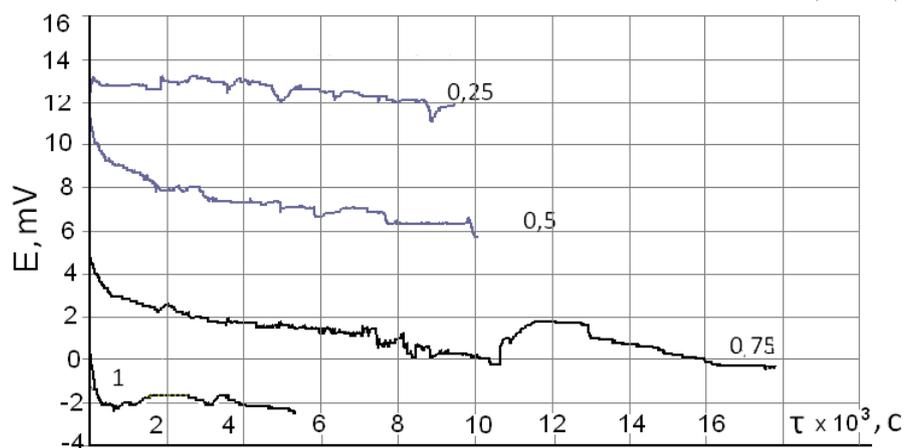


Рис.3. Динамика изменения разности потенциалов границ мембраны МА-40, работающей в двухстороннем режиме.

По уравнению Нернста равновесный потенциал - функция концентраций в форме константы равновесия, эквивалентной коэффициенту разделения (4)

$$E = 0.025 \cdot \ln(f_{\pm} \cdot K_{OH}^{Cl}) \quad (5)$$

где f_{\pm} – средний ионный коэффициент активности.

Для построения графиков $E(C_{PP})$ по уравнению 5 учтем, что равновесные концентрации в растворах соответствуют абсциссе на рис 4. Равновесные концентрации ионов в мембране (ТВФ), насыщенной ионами OH^- при поглощении Cl^- (максимальное значение 1М) можно определить как

$$C_{ТВФ}^{OH} = \frac{C_{ТВФ}^{Cl} \cdot C_{PP}^{OH}}{C_{PP}^{Cl}} \cdot \frac{1}{K_{Cl}^{OH}} \quad C_{ТВФ}^{Cl} = \frac{C_{ТВФ}^{OH} \cdot C_{PP}^{Cl}}{C_{PP}^{OH}} \cdot \frac{1}{K_{OH}^{Cl}} = 1 - C_{ТВФ}^{OH} \quad (6)$$

Здесь два параметра, f_{\pm} , и K_{OH}^{Cl} , нужно подбирать так, чтобы обе линии аппроксимации по уравнению (5) наилучшим образом совпадали с соответствующими кривыми $E(C^C)_{PP}$. Значение K_{OH}^{Cl} не является константой – оно изменяется в зависимости от концентраций в растворе. Поэтому подбирали выражение для зависимости $K_{OH}^{Cl}(C_{PP})$ и значение f_{\pm} .

Результаты расчетов представлены на рисунке 4.

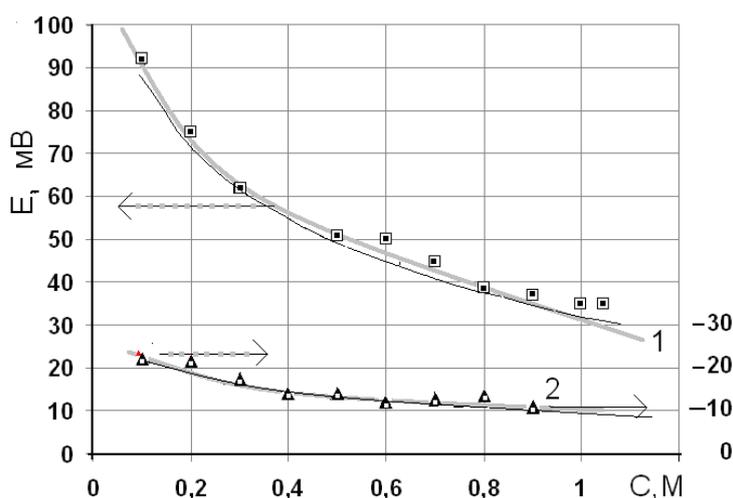


Рис. 4. Зависимость потенциала мембраны МА-40 от концентрации ионов Cl^- (1) и ионов OH^- (2) в режимах поглощения из соответствующих растворов.

Потенциалы измерены в условиях дрейфующего равновесия, в конце опытов ($4 \cdot 10^3 - 8 \cdot 10^3$ с).

Точки- эксперимент, тонкие линии – аппроксимация по уравнению (5).

Для режимов поглощения ионов Cl^- и OH^- были подобраны выражения соответственно $K_{Cl}^{OH} = 1.25 + (C_{Cl}^{PP} \cdot 31)^2$, $K_{OH}^{Cl} = 9.67 - 5.68 \cdot Ln(C_{OH}^{PP})$.

Известно, что в очень разбавленных растворах 1-1 электролитов $Lg(f_{\pm}) \approx 0.51\sqrt{C}$ [3], откуда легко найти $f_{\pm} \approx 0.3$. В модели частицы ионита для обоих режимов работы найденный коэффициент активности f_{\pm} оказался более чем на порядок меньше, $f_{\pm} \approx 0.025$. Это указывает на значительно меньшую подвижность ионов в твердой фазе, и корректность использованного способа анализа механизма ионного транспорта на межфазной границе.

Полученные результаты обработки данных экспериментов в виде двух графиков, построенных по уравнению (5) и показанные на рис.4, практически совпадают с зависимостями $E(C)$, наблюдаемыми в экспериментах.

Из графиков на рис.4 можно заметить также, что величина потенциала границы мембрана-раствор для мембраны, насыщенной ионами OH^- , значительно больше, чем у насыщенной ионами Cl^- . Это характерное свойство модели отражает более высокую селективность анионообменной мембраны МА-40 по отношению к хлорид-иону.

Литература

- [1] Helfferich F. Ion Exchange. - New York, Dover. - 1995. – 624 p
- [2] Н.Д. Кошель, Е. В. Смирнова, С.А.Кошель, В.И.Волкова. Некоторые особенности сопряженной ионной диффузии в ионитах. International Scientific and Technical Conference “Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2019” МЕТЕ-2019, 13-17 мая 2019 г, Минск
- [3] Дж. Ньюмен. Электрохимические системы. Мир. М. 1977, 464 с. (Electrochemical system. –New Jersey,USA: Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs. – 1973. – 356 p.)