

УДК 661.183.123

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ИОНООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В СИСТЕМАХ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ

А.П. Платонов, А.В. Гречаников, С.Г. Ковчур

Цель работы – сравнительное исследование закономерностей ионообменных процессов в системах: ионит – низкомолекулярный электролит, ионит – полиэлектролит, ионит – смешанный раствор полиэлектролита и низкомолекулярного электролита.

Теория и практика ионообменных процессов на ионитах подробно исследована в многочисленных классических работах учёных всемирно известной школы академика В.С. Солдатова. В этих работах ионный обмен на набухающих ионитах рассматривается как процесс, обладающий собственными термодинамическими особенностями, при котором гетерогенная химическая реакция раствора электролита с сетчатым ионитом сопровождается межфазным переносом растворителя [1].

Ионный обмен на твёрдых обменниках в присутствии водорастворимых поликатионитов или полианионитов исследован недостаточно. В литературе мало работ, посвященных изучению ионного обмена на ионитах из смешанных растворов: полиэлектролит – низкомолекулярный электролит. Проведение таких исследований позволит разработать теорию катионного и анионного обмена из смешанных растворов, а также понять природу межмолекулярных взаимодействий и выяснить причины отклонений от идеальности в системах, содержащих полиэлектролиты и низкомолекулярные электролиты.

В качестве водорастворимого полиэлектролита использовался хлорид поливинилбензилтриметиламмония *CIP* со средней молярной массой 120000. Степень аминирования составила 0,95. Очистка полиэлектролита осуществлялась с помощью диализа через целлофановую мембрану. Для окончательной очистки полиэлектролит пропускали через колонку с анионитом в  $Cl^-$  – форме. В качестве характеристики *CIP* выбрана его вязкость при 25 °С: вязкость 0,3н раствора составила  $5,2 \frac{см^2}{с}$ , а

0,6н раствора:  $11,0 \frac{см^2}{с}$ . Концентрирование растворов *CIP* проводилось их упариванием при 50 °С. В качестве ионита использовался сильноосновной анионит *APA×8n*. Обменная ёмкость  $\Gamma$  анионита определялась путем вытеснения из навески ионита  $Cl^-$  – иона 1М раствором  $KNO_3$ . Ионы  $Cl^-$  анализировались меркуриметрически. Величина  $\Gamma$  для *APA×8n* составила  $3,5 \frac{мг - экв}{г}$ , а набухание:

$$0,85 \pm 0,05 \frac{z_{воды}}{z_{смолы}}$$

Изучены обмены ионов  $NO_3^- - Cl^-$ ,  $SO_4^{2-} - Cl^-$ ,  $PO_4^{3-} - Cl^-$  из растворов солей поливинилбензилтриметиламмония, а также из растворов низкомолекулярных электролитов при 25 °С. Обмены изучались при различной постоянной общей концентрации поликатиона и при изменяющемся соотношении обменивающихся анионов.



Учитывая, что полиион полиэлектролита заряжен одноименно с матрицей ионита, можно считать, что полиэлектролит практически не поглощается ионитом. Вся разница в избирательности обмена из растворов полиэлектролитов и электролитов вызвана свойствами фазы раствора, которые определяются коэффициентами активности обменивающихся ионов.

При одинаковых составах ионита, кажущаяся константа гомогенного обмена анионов между полиэлектролитом и низкомолекулярным электролитом  $K_S^P$ :

$$K_S^P = K_S^r / K_P^r = \gamma_{2P}^{1/2} / \gamma_{1P}^{1/2}, \quad (1)$$

где:  $K_S^r$  – кажущаяся константа обмена между ионитом и раствором низкомолекулярного электролита,  $K_P^r$  – кажущаяся константа обмена между ионитом и раствором полиэлектролита,  $\gamma_{ip}$  – коэффициенты активности противоионов в растворе полиэлектролита [2].

На рис. 1–3 представлены зависимости  $K_S^P = f(x_i)$  для обменов  $NO_3^- - Cl^-$ ,  $SO_4^{2-} - Cl^-$ ,  $PO_4^{3-} - Cl^-$ .

Наблюдается значительная селективность поглощения иона  $NO_3^-$  полиэлектролитом (рис.1). Причина заключается в образовании более прочных ионных пар поликатиона с ионом  $NO_3^-$ , чем с анионом  $Cl^-$ . Это вызвано более сильным электростатическим взаимодействием нитрат – иона с несферической бензилтриметиламмониевой группой и меньшей гидратируемостью иона  $NO_3^-$ . Кажущая константа равновесия  $K_S^P$  обмена  $NO_3^- - Cl^-$  сильно отличается от 1 и возрастает с уменьшением концентрации полиэлектролита, что свидетельствует о наличии существенного межцепного взаимодействия в растворах солей поливинилбензилтриметиламмония. Обнаружение значительной селективности гомовалентного обмена анионов на полиэлектролите имеет важное значение, так как свидетельствует о специфичности взаимодействия аниона с группой поликатиона. Эта специфичность отсутствует при простых катионообменных процессах, что подтверждает предположение о том, что связь катионов с полианионом определяется только дальнедействующими кулоновскими силами [1].

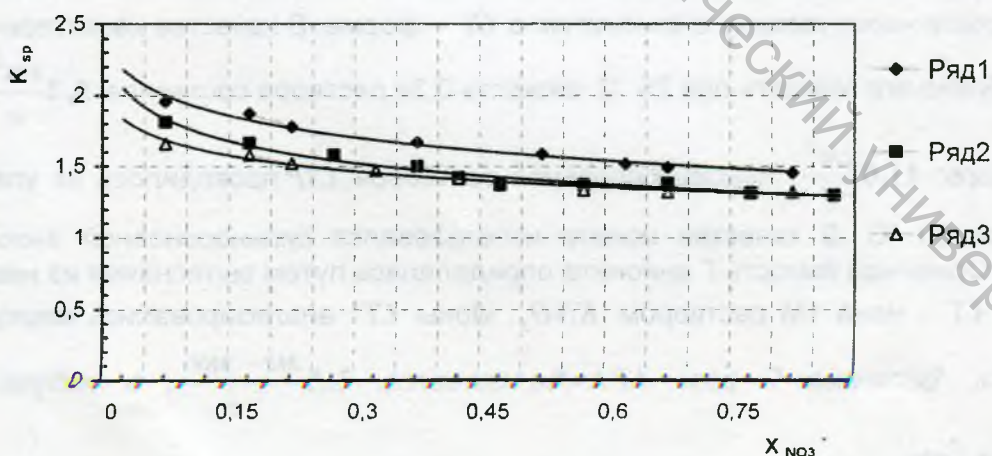


Рисунок 1 - Зависимость  $K_S^P = f(x_{NO_3^-})$  для обмена  $P^+NO_3^- - P^+Cl^-$  при постоянной общей нормальности N: 1-N=0,025; 2-N=0,05; 3-N=0,1.

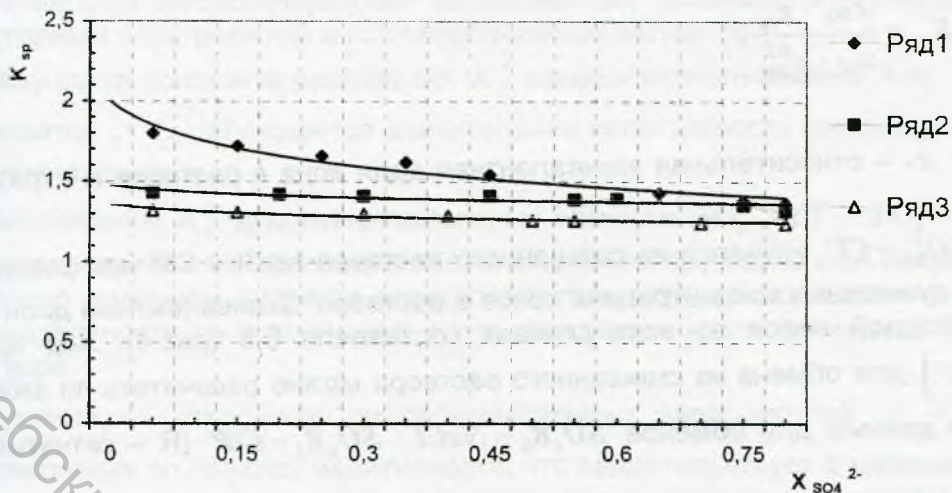


Рисунок 2 - Зависимость  $K_S^P = f(x_{SO_4^{2-}})$  для обмена  $P_2^+(SO_4)^{2-} - P^+Cl^-$ ; 1-N=0,025; 2-N=0,05; 3-N=0,1.

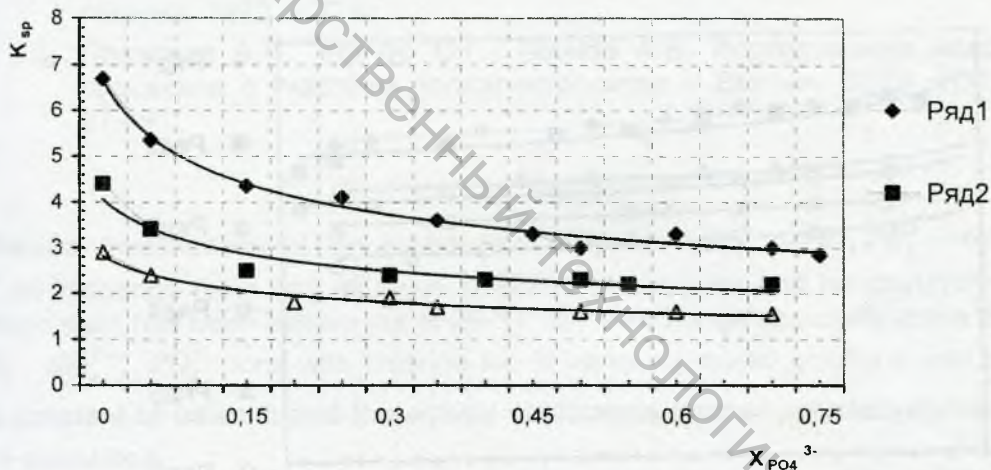


Рисунок 3 - Зависимость  $K_S^P = f(x_{PO_4^{3-}})$  для обмена  $P_3^+(PO_4)^{3-} - P^+Cl^-$ ; 1-N=0,025; 2-N=0,05; 3-N=0,1.

Зависимость  $K_S^P$  для гетеровалентных обменов от степени замещения и концентрации полиэлектролита выражена ещё сильнее (рис.2,3). Это объясняется эффектом электроселективности, приводящем к резкому росту избирательности поливалентного иона при уменьшении суммарной концентрации раствора. Это явление для анионного обмена менее резко выражено, чем для катионного, так как с ростом заряда аниона возрастает его гидратация, затрудняющая взаимодействие с функциональными группами поликатиона. Сильная зависимость величины  $K_S^P$  от концентрации полииона подтверждает справедливость рассмотрения полиэлектролитов как осмотических буферов.

Проведено сравнение рассчитанных и экспериментальных величин коэффициентов избирательности для обмена  $SO_4^{2-} - Cl^-$  из смешанных растворов. Коэффициент избирательности рассчитывался по уравнению:



$$K_x = \frac{\bar{x}_{SO_4}^{-1/2} \cdot x_{Cl}}{x_{Cl} \cdot \bar{x}_{SO_4}^{1/2}}, \quad (2)$$

где:  $\bar{x}_i$  и  $x_i$  – относительная эквивалентная доля иона в растворе и в фазе ионита.

Обмен  $SO_4^{2-} - Cl^-$  изучался из смешанного раствора NaCl – ClP при различных постоянных суммарных концентрациях ионов в растворе. Эквивалентные доли NaCl и ClP в исходной смеси во всех случаях составляли 0,5 (рис.4). Ход кривой  $K_x = f(\bar{x}_{SO_4^{2-}})$  для обмена из смешанного раствора можно рассчитать по экспериментальным данным для обменов  $SO_4 R_2 - NaCl$ ,  $SO_4 R_2 - ClP$  (R – сетчатый ионит):

$$\bar{x}_{SO_4^{2-}}(NaCl - ClP, N) = 0,5 \bar{x}_{SO_4^{2-}} \left( NaCl, \frac{1}{2} N \right) + 0,5 \bar{x}_{SO_4^{2-}} \left( ClP, \frac{1}{2} N \right), \quad (3)$$

Теоретический ход зависимости  $K_x = f(\bar{x}_{SO_4^{2-}})$  показан на рис. 4 пунктиром.

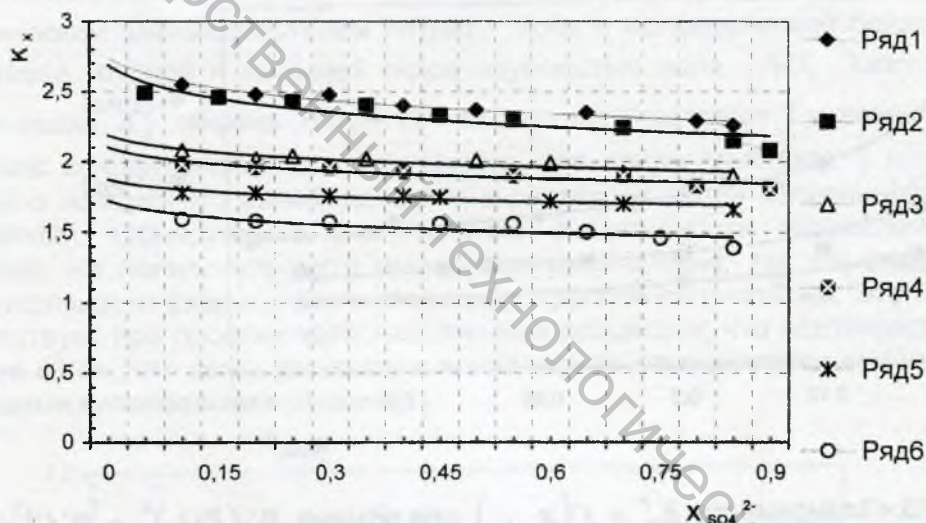


Рисунок 4 - Зависимость  $K_x = f(\bar{x}_{SO_4^{2-}})$  для обмена  $SO_4^{2-} - Cl^-$  из смешанного раствора NaCl – ClP; (1-3) – опыт; (4-6) – расчет по уравнению (3); 1,4-N = 0,025; 2,5-N = 0,05; 3,6-N = 0,1.

Из рис. 4 следует, что существуют отклонения экспериментальных данных зависимостей  $K_x = f(\bar{x}_{SO_4^{2-}})$  от рассчитанных по правилу аддитивности. Это свидетельствует о наличии взаимодействия между молекулами низкомолекулярного электролита и полиэлектролита. С разбавлением раствора отклонение от правила аддитивности уменьшается. Эффект электроселективности для гетеровалентного анионного обмена из смешанных растворов проявляется в меньшей степени по сравнению с растворами низкомолекулярных электролитов. Этот эффект можно объяснить образованием комплексов между молекулами полиэлектролита и низкомолекулярного электролита.

Основными закономерностями ионообменных процессов в системах с низкомолекулярным электролитом и полиэлектролитом являются:

Кажущаяся константа равновесия  $K_S^P$  гомовалентного обмена  $NO_3^- - Cl^-$  сильно отличается от 1. Наблюдается значительная селективность поглощения иона  $NO_3^-$  полиэлектролитом.

Зависимость  $K_S^P$  для гетеровалентных обменов  $SO_4^{2-} - Cl^-$ ,  $PO_4^{3-} - Cl^-$  от степени замещения и концентрации полиэлектролита выражена ещё сильнее. Это обусловлено наличием эффекта электроселективности, приводящем к резкому росту избирательности поливалентного иона при уменьшении суммарной концентрации раствора.

Существуют отклонения экспериментальных зависимостей  $K_x = f(\bar{x}_{SO_4^{2-}})$  от рассчитанных по правилу аддитивности, что свидетельствует о наличии взаимодействия между молекулами низкомолекулярного электролита и полиэлектролита.

Работа выполнена при содействии Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

#### Список использованных источников

1. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. – Минск: Наука и техника, 1972. – 224с.
2. Платонов А.П., Ковчур С.Г., Леонов А.В. Исследование ионообменных процессов с участием полиэлектролитов // Вестник ВГТУ, 2002, № 4. С. 87–91.

#### SUMMARY

Parallel investigation of ion exchanges  $NO_3^- - Cl^-$ ,  $SO_4^{2-} - Cl^-$ ,  $PO_4^{3-} - Cl^-$  between the ion exchange resin and aqueous solutions of chlorides and polybenzyltrimethylammonium salts has been carried out at 25 °C. Ion – exchange selectivity in the exchange of  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  ions with chlorine ion in variously mixed solutions was determined.

The constant of balance and the activity coefficients ratio of polyelectrolytes  $\gamma_{2P}^{1/Z_2} / \gamma_{1P}^{1/Z_1}$  were calculated.