

## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13275

### **Явление электрокинетической эксклюзии коионов при нарушении барьера Доннана в ионитах**

**Анатолий Михайлович Долгонос<sup>✉</sup>, Руслан Хажсетович Хамизов,  
Анна Наумовна Крачак, Ирина Григорьевна Рарова**

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия,  
amdolgo@mail.ru<sup>✉</sup>

**Аннотация.** Метод удерживания кислоты (Acid Retardation) является эффективным способом разделения кислоты и ее соли из концентрированных растворов. Метод осуществляется в динамическом режиме при пропускании смеси через анионообменник, находящийся в форме общего аниона кислоты и соли, что исключает процесс ионного обмена. Ранее в качестве возможных механизмов, приводящих к эффекту разделения, рассматривались различные варианты необменной сорбции, процесс, использующий различие в диссоциации кислоты и соли в фазе полимера, сопровождающийся доннановской эксклюзией ионных форм, ситовые эффекты и т.п. В дополнение к интерпретациям такого рода, основанным на учете равновесных факторов, в предлагаемом исследовании авторы развивают подход, учитывающий кинетические эффекты. Новый подход описывает явление эксклюзии коионов при нарушении доннановского барьера в ионите и опирается на временно возникающие различия в составе раствора и электрокинетического потока смеси его компонентов в фазе ионита. Такие неравновесные эффекты особенно сильны в системе «кислота – соль» из-за большой разницы в подвижностях ионов водорода и катионов металлов. В кинетических процессах важен момент старта, который в описываемой системе соответствует моменту преодоления барьера Доннана, запирающего фазу ионита для коионов. Барьер Доннана может быть преодолен при контакте ионита с раствором достаточно высокой концентрации. Таким образом, концентрационный фронт, движущийся по сорбционной колонне, способен синхронизировать процесс электрокинетической эксклюзии коионов. Количественные параметры явления зависят от характеристик ионита и динамического режима контакта фаз. Для возможности производить количественные оценки рассматривается модель ионита, которая используется для построения изотермы распределения электролита между фазами раствора и ионита, отражающей эффект нарушения доннановского барьера. Теоретическая модель также включает в себя кинетические уравнения, требующиеся для описания изучаемых эффектов. Описаны специальные эксперименты, подтверждающие и уточняющие теоретические оценки параметров равновесия и кинетики, сделанные в соответствии с новым взглядом на явление кислотного удерживания. С помощью модельных расчетов делается прогноз поведения системы в условиях динамического процесса.

**Ключевые слова:** электрокинетические эффекты, эксклюзия коионов, доннановский барьер, равновесие, кинетика, динамика.

**Для цитирования:** Долгонос А.М., Хамизов Р.Х., Крачак А.Н., Рарова И.Г. Явление электрокинетической эксклюзии коионов при нарушении барьера доннана в ионитах // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2025. Т. 25, № 4. С. 464-479. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13275>

Original article

### **The Phenomenon of Electrokinetic Exclusion of Co-Ions Upon Disruption of the Donnan Barrier in Ion Exchangers**

**Anatoliy M. Dolgonosov<sup>✉</sup>, Ruslan Kh. Khamizov, Anna N. Krachak, Irina G. Rarova**  
V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry (GEOXHI RAS), Moscow,  
Russian Federation, amdolgo@mail.ru<sup>✉</sup>

© Долгонос А. М., Хамизов Р. Х., Крачак А. Н., Рарова И. Г., 2025

**Abstract.** The acid retardation method is an effective method for separating an acid and its salt from concentrated solutions. The method is carried out dynamically by passing the mixture through an anion exchanger in the form of a common anion of the acid and salt, eliminating ion exchange. Previously, various non-exchangeable sorption approaches, a process utilizing the difference in acid and salt dissociation in the polymer phase, accompanied by Donnan exclusion of ionic forms, sieve effects, and other mechanisms have been considered as possible mechanisms leading to the separation effect. In addition to such interpretations based on equilibrium factors, in the present study, the authors develop an approach that takes kinetic effects into account. This new approach describes the phenomenon of co-ion exclusion upon disruption of the Donnan barrier in the ion exchanger and relies on temporarily occurring differences in the solution composition and the electrokinetic flow of the mixture of its components in the ion exchanger phase. Such nonequilibrium effects are particularly strong in the acid-salt system due to the large difference in the mobility of hydrogen ions and metal cations. In kinetic processes, the starting point is crucial, which in the system described corresponds to the moment the Donnan barrier, which blocks the ion exchanger phase from co-ions, is overcome. The Donnan barrier can be overcome upon contact between the ion exchanger and a solution of a sufficiently high concentration. Thus, a concentration front moving along the sorption column can synchronize the process of electrokinetic exclusion of co-ions. The quantitative parameters of the phenomenon depend on the characteristics of the ion exchanger and the dynamic mode of phase contact. To enable quantitative assessments, an ion exchanger model is considered, which is used to construct an isotherm of electrolyte distribution between the solution and ion exchanger phases, reflecting the effect of breaking the Donnan barrier. The theoretical model also includes the kinetic equations required to describe the effects under study. Special experiments are described that confirm and refine theoretical estimates of equilibrium and kinetic parameters, based on a new approach to acid retention. Model calculations are used to predict the system's behavior under dynamic process conditions.

**Keywords:** electrokinetic effects, co-ion exclusion, Donnan barrier, equilibrium, kinetics, dynamics.

**For citation:** Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Rarova I.G. The Phenomenon of Electrokinetic Exclusion of Co-Ions Upon Disruption of the Donnan Barrier in Ion Exchangers. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(4): 464-479. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13275>

## Введение

Полимерные ионообменники обладают превосходными характеристиками в процессах деминерализации пресных вод, концентрирования, разделения ионов и др., однако их свойства, проявляющиеся в области *необменных* процессов в сильных растворах, как и сами эти процессы, до сих пор остаются не вполне изученными. Между тем, процессы ионитного разделения смесей сильных электролитов, кратко называемые процессами кислотного удерживания (acid retardation, [1]), важны, а в ряде случаев экологичны и экономически целесообразны [2].

Различные попытки объяснения механизма кислотного удерживания базируются на следующих идеях: 1. взаимодействие с полимерной матрицей сильнее у кислоты, чем у соли [3,4]; 2. преодоление потенциала Доннана, запирающего поверхность для коионов, более легкое для менее диссоциированных молекул кислоты, чем для молекул соли [1]; 3. молекулярно-ситовой эффект матрицы полимера, делающий объем полимера более

доступным для меньших по размерам молекул кислоты [5].

В первой гипотезе предполагается разное *притяжение* (сорбция) полимером различных молекул, которое может осуществляться либо за счет неполярных вандерваальсовых сил, либо за счет полярных (но не ионных) взаимодействий, из которых наиболее сильными в водной среде являются водородные связи. Оба варианта в применении к сильным электролитам приводят к слабым эффектам концентрирования вблизи цепей полимера, а следовательно – к незначительной селективности. Во второй гипотезе предполагается разное *отталкивание* от межфазной границы по-разному экранированных коионов. Такой механизм ионной эксклюзии имеет место при разделении смесей слабых кислот или оснований и неэффективен для сильных электролитов. Предположение 3 о *ситовом* эффекте было бы рационально в условиях регулярной микропористой структуры полимера, подобной структуре цеолита, с размером пор менее 1 нм, что для полимерного ионита не выполняется.

Таблица 1. Положения модели необменного кислотного удерживания (НОКУ)

Table 1. Positions of the non-exchangeable acid retention model

| № | Формулировка  | Проявление   |
|---|---|--|
| 1 | Адсорбция низка, различия в сольватации малы, их влиянием на описание процесса можно пренебречь. Следовательно, эксклюзия. Варианты:<br>- доннановская эксклюзия,<br>- кинетическая конкуренция зарядов | Коэффициент распределения ниже 1   |
| 2 | Барьер Доннана может быть преодолен при определенной силе внешнего раствора   | Особенность на изотерме  |
| 3 | Диффузионный поток, в отличие от внешнего раствора, обогащен коионами воды, имеющими аномальную подвижность   | В неравновесном процессе проникновения внутрь анионита доминирует кислота, что впоследствии исчезает |
| 4 | Существует аналогия между кинетикой НОКУ и кинетикой МИО*   | Поле контролирует электронейтральность внутри неподвижной фазы                                       |

\*НОКУ – необменное кислотное удерживание; МИО – многокомпонентный ионный обмен

Каждый из этих эффектов может служить причиной изучаемого явления: важна количественная характеристика их участия, зависящая от специальных условий, часто далеких от условий реального процесса кислотного удерживания.

В настоящей работе предложен новый подход для объяснения механизма процессов кислотного удерживания, использующий элементы указанных выше эффектов, однако основанный на новой идее – электрокинетической эксклюзии коионов. Для возможности производить количественные оценки сначала рассматривается модель ионита, по справочным данным проверяется точность оценки его свойств. На базе модели производится расчет и других характеристик, требующихся для описания изучаемых эффектов. Затем теоретические оценки параметров равновесия и кинетики, сделанные в соответствии с новым взглядом на явление кислотного удерживания, проверяются с помощью специальных экспериментов и строится прогноз поведения системы в условиях динамического процесса.

### Теоретическая часть

В краткой форме излагаемая в данной работе модель основывается на следующих положениях (табл.1).

#### Характеристика ионита

**Строение.** Структура полимерного ионита в общем виде представляет собой объемную сетку, в узлах которой расположены молекулы сшивающего агента, а на цепочках равномерно распределены функциональные группы — фиксированные ионы. Участок полимерной цепи между двумя соседними узлами является периодом сетки. Период полимерного ионита АВ-17 со сшивкой 8% соответствует фрагменту, изображенному на рис. 1. Введены условные обозначения: С – стирол, СЧАО – стирол с четвертичным аммониевым основанием и ДВБ – дивинилбензол; пунктиром обозначена другая полимерная цепь, связанная с рассматриваемой через ДВБ; проставлены: расстояние между функциональными группами (*b*) и размер периода полимера (*p*).

Масса фрагмента, изображенного на рис. 1, за вычетом половины массы ДВБ,

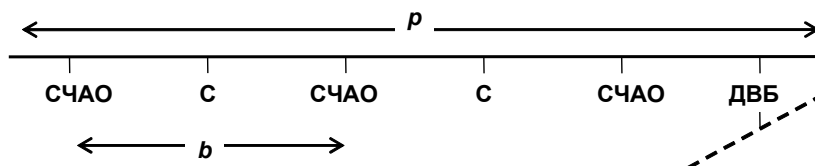


Рис. 1. Модель полимера АВ-17 с содержанием сшивающего агента – дивинилбензола 8%.  
Обозначения см. в тексте.

Fig. 1. A model of polymer AV-17 with a crosslinking agent content of divinylbenzene of 8%.  
For the notation, see the text.

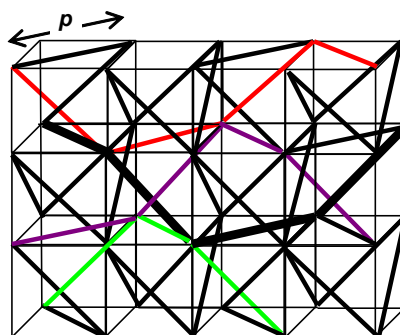


Рис.2. Вариант размещения полимерной сетки в кубической решетке  
Fig.2. The option of placing a polymer mesh in a cubic lattice

130/2 Да (Да=г/моль), относящейся к другому фрагменту, обозначенному пунктиром, равна  $M_p=759$  Да. Отношение этих величин дает правильную величину степени сшивки: 8.6%. Размер участка цепи между двумя функциональными группами  $b \approx 1.0$  нм.

Длина периода  $p$  складывается из трех одинаковых отрезков длиной  $b$ , расположенных под тетраэдрическими углами друг к другу. Возможны всего две конформации [6]. Наиболее длинная конформация – транс-зигзаг, для которой найдем  $p_N = b\sqrt{19/3} \approx 2.52b \approx 2.5$  нм. Длина гош-конформации существенно меньше:  $p_V = b\sqrt{11/3} \approx 1.91b \approx 1.9$  нм. Эмпирическая оценка среднего радиуса поперечного сечения звена составляет:  $t \approx 0.34$  нм.

Трехмерную сетку полимера можно разместить в кубической решетке по диагоналям граней, как показано на рис. 2.

Так как в узлах этой сетки ДВБ соединяет две пересекающиеся цепи полимера, то степень узла равна 4. Сетка на рис. 2 удовлетворяет этому условию: каждая узловая точка является пересечением двух

линейных цепей. Звенья каждой цепи соединяются под углом  $120^\circ$  (фрагменты некоторых цепей показаны жирной и цветными линиями). Отличие валентных углов от тетраэдрических должно приводить к напряжениям в цепи и соответственно – к деформации решетки. Менее значимые в энергетическом отношении торсионные углы между звеньями цепи равны  $70.5^\circ$  вместо  $60^\circ$ . Однако следует иметь в виду, что в модели молекула ДВБ представлена точкой. Учет ее размеров и угловых степеней свободы приводит к возможности создания ненапряженной конформации с правильными плоскими и двугранными углами. В частности, если сшивающие молекулы малы, то наименее напряженной структуре из соображений симметрии соответствует их расположение вдоль пространственных диагоналей решетки. При этом постоянная решетки уменьшится на величину, равную длине сшивающей молекулы, деленной на  $2\sqrt{3}$  (этой поправкой, составляющей  $\sim 0.17$  нм, т.е. менее 10%, здесь пренебрежем).

Диагональ грани равна  $p$ , а шаг решетки –  $p/\sqrt{2}$ . Если оставаться в рамках модели недеформированной решетки, то прямая связь строения полимера с размерами кубической решетки позволяет оценить максимальное изменение объема сшитого полимера. Куб отношения периодов решетки, полученных для случаев транс- и гош-конформаций периода полимера, равен 2.30, что ограничивает возможности по изменению объема (набуханию) полимера.

#### Свойства

**Емкость и свободный объем.** В набухшем полимере одинаково заряженные группы стремятся расположиться друг к другу не ближе, чем соседние группы, связанные цепью: в противном случае в результате синтеза, проводящегося в набухшем полимере, соседние группы располагались бы ближе. Из этого соображения получим для емкости гранулы набухшего анионита:  $a_0 = N_0^{-1}b^{-3}10^3 \approx 1.6$  м-экв/см<sup>3</sup> ( $N_0$  – число Авогадро).

Обычно доля полимера в насыпном слое гранул составляет 0.6. Перемножив эти величины, получим известное значение емкости набухшего АВ-17 в слое: 1.0 м-экв/см<sup>3</sup> [7].

Отметим, что четвертичные аммониевые основания нельзя привить к каждому фенилу из-за их размеров; вариант синтеза, подразумевающий прививку функциональной группы к каждому фенилу, дает вдвое большую оценку емкости, что соответствует сульфокатиониту КУ-2. При этом величины расстояний между группами для катионообменника и анионообменника связаны соотношением  $b_{cx}/b_{ax} \approx 2^{-1/3}$ .

Гидратный размер, обусловленный кулоновским взаимодействием иона со средой, не превышает радиуса Дебая. Формула для радиуса Дебая [8]:

$$R_D = \sqrt{\frac{1000\epsilon_e RT}{8\pi N_0 e^2 I}}, \quad (1)$$

где  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура;  $\epsilon_e$  – диэлектрическая проницаемость среды. В воде при 298 К и единичной ионной силе  $R_D(1) = 0.30$  нм. В приведенной выше модели ионита АВ-17 с ионной силой  $I_f = 1.6$  М получим  $R_{Df} \approx 0.24$  нм.

Оценим *снизу* объем внутри ячейки, свободный от поля, как объем куба в центральной части ячейки со стороной, равной ребру ячейки за вычетом толщины звена и удвоенного дебаевского радиуса:  $\left(\frac{p}{\sqrt{2}} - 2t - 2R_{Df}\right)^3 \approx 0.23$  нм<sup>3</sup>. Полученная величина объема, доступного для внешнего раствора («свободный» объем – элемент гипотезы 1), составляет 8% от объема, не занятого каркасом, или 4% от всего объема полимера ( $w_F = 0.04$ ). Эта величина соответствует числу переноса 96%, характерному для хороших ионитных мембран в разбавленных растворах. Итак, в условиях действия доннановского барьера коэффициент распределения для необменной сорбции составляет, по меньшей мере, 0.04, а с учетом порозности колоночного слоя  $\sim 0.03$  – пренебрежимо малую поправку для ионообменных величин.

Таким образом, модель ионита описывается следующими параметрами (табл.2).

Расчет проницаемости полимера для кислоты должен учитывать неполноту ее диссоциации – элемент гипотезы 2. Активность ионов сверхсильных кислот в водных растворах определяется диссоциацией гидроксония ( $pK_a = -1.74$ ) и составляет около 0.98 концентрации кислоты. Соответственно доля нейтральных молекул составит 0.02. С учетом этой поправки найдем  $w_{Fa} = 0.05$ .

**Набухание.** Кулоновское отталкивание функциональных групп друг от друга приводит к растяжению цепи. Изменение энергии отталкивания вследствие удлинения звена при замене гош- (V) на транс-конформацию (N) равно:

Таблица 2. Параметры модели и их численные оценки

Table 2. Model parameters and their numerical estimates.

| Параметр модели   | Обозначение | Величина         |
|---|-------------|------------------|
| Участок цепи между двумя функциональными группами                           | $b$         | 1.0 нм           |
| Длина периода цепи:<br>- в конформации транс-зигзаг;<br>- в гош-конформации | $p$         | 2.5 нм<br>1.9 нм |
| Радиус поперечного сечения звена  | $t$         | 0.34 нм          |
| Радиус Дебая для фиксированных зарядов                                      | $R_{Df}$    | 0.24 нм          |
| «Свободный» объем (доля от объема полимера)                                 | $w_F$       | 4-5%             |
| «Пустой» объем (доля от объема полимера)                                    | $w_T$       | 43%              |

$$\Delta E \approx \frac{N_0 n^2 e^2}{\varepsilon_p} \left( \frac{1}{p_N} - \frac{1}{p_V} \right) \quad (2)$$

где  $\varepsilon_p$  – диэлектрическая проницаемость полимера (~2);  $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$  (СГСЭ) – элементарный заряд, ему равен заряд функциональной группы в отсутствие экранирования противоионами;  $ne$  – заряд полимера, приходящийся на полупериод. Подстановка в (1) характеристик ионита при  $n \approx 3/2$  дает ~ -20 кДж/моль. Отметим, что  $\Delta E < 0$ .

Барьер вращения, разделяющий и стабилизирующий транс- и гош- конформации, имеет порядок  $W_0 \sim 15$  кДж/моль [6]. Его величина понижается за счет внутренней энергии:  $W = W_0 - TC_V$ , где  $T$  – температура;  $C_V$  – теплоемкость при постоянном объеме, приходящаяся на рассматриваемый участок молекулы. Отсюда следует, что при достаточно высоких температурах (по нашим оценкам более 400 К), когда  $W \leq 0$ , молекула полимера теряет жесткость. Наличие взаимного отталкивания звеньев приводит к преодолению барьера вращения при меньших температурах, так как требуется выполнение более слабого неравенства  $\Delta E + W < 0$  (при 300 К барьер снижается примерно до  $W \approx 4-5$  кДж/моль), и в этом случае реализуется наиболее выгодная транс-конформация.

Оценка  $\Delta E$  сильно зависит от величины эффективного заряда  $ne$ , который можно выразить через дебаевский радиус

– среднее расстояние до экранирующих ионов:

$$n = \frac{3}{2} \left[ 1 - \exp \left( -2\xi \frac{R_{Df}}{b} \sqrt{\frac{a_0}{I}} \right) \right]; \xi \sim 1 \quad (3)$$

где  $I = 0.5 \sum c_i z_i^2$  – ионная сила;  $R_{Df}$  – дебаевский радиус для функциональных групп ионита АВ-17 (см. ниже); коэффициент  $\xi$  отражает геометрию расположения зарядов. Выражение под корнем не может быть больше 1, поэтому величина  $n$  ограничена сверху:  $n \leq 1.5 \left[ 1 - \exp \left( -2\xi \frac{R_{Df}}{b} \right) \right]$ . Для большой ионной силы ( $I \gg a_0 \frac{4R_{Df}^2}{b^2} \approx 0.2a_0$ ) эта величина обратно пропорциональна корню из ионной силы внутреннего раствора, т.е.

$$|\Delta E| \propto n^2 \approx \frac{9\xi^2 R_{Df}^2 a_0}{b^2 I} \quad (4)$$

Выведенная связь объясняет электролитный эффект, приводящий к сжатию полимера при росте ионной силы. По сделанным выше оценкам для проявления эффекта набухания величина  $n^2$  не должна быть ниже 0.5.

Сделанная оценка учитывает только кулоновское взаимодействие между распределенными по цепи функциональными группами – фиксированными зарядами, частично экранированными подвижными противоионами. Однако не менее существенной является вандерваальсова сила притяжения звеньев цепи, которая стремится сжать полимерную сетку до более короткой гош-конформации. Экранируя один вид взаимодействия

и усиливая другой, можно влиять на объем полимера. Например, «хорошим» называется растворитель, молекулы которого, адсорбируясь на полимере, эффективно экранируют взаимное вандерваальсово притяжение цепей. С другой стороны, в отсутствие растворителя с высокой диэлектрической проницаемостью повышенная сила притяжения противоионов и функциональных групп приводит к уменьшению равновесного расстояния между ними, т.е. к малым дипольным моментам и малой величине  $|\Delta E|$ .

Итак, ввиду того, что хороший растворитель для полистирола обычно имеет низкую диэлектрическую проницаемость, наряду с отсутствием силы, сжимающей полимер, отсутствует также и сила, растягивающая цепи. Следовательно, коэффициент набухания полимера в хорошем растворителе характеризуется среднестатистическим значением для конформаций, полученных в результате заторможенных вращений (коэффициент набухания около 1.5). Набухание в хорошем растворителе принципиально отличается от набухания в полярном растворителе с высокой диэлектрической проницаемостью, где под действием растягивающей силы, преодолевающей барьеры вращения звеньев полимера, достигается максимальный объем полимера (как уже отмечалось, в этом случае значение коэффициента набухания увеличивается до 2.3).

В слабых растворах между сильными электролитами с общим анионом нет различия во влиянии на набухаемость анионита. Однако набухание полимерного анионита в *сильных* растворах кислоты и ее соли при равных концентрациях может заметно различаться. Причиной этого является различие во взаимодействии молекул кислоты и соли с углеводородной цепью – здесь используются элементы гипотезы 1. Взаимодействие у молекулы кислоты сильнее на величину водородной связи, поэтому взаимное притяжение участков цепи в этом случае слабее – в

частности, слабее полиэлектролитный эффект. С другой стороны, взаимодействие кислоты (и, тем более, соли) с полимером настолько слабо, что не может привести к заметному концентрированию кислоты в фазе полимера, так что коэффициенты распределения сильных электролитов не могут существенно превышать единицу (при расчете на пустой объем внутри ионита). Поэтому коэффициенты распределения у кислоты и соли остаются практически одинаковыми! В итоге, одинаковые по концентрациям и массам фаз системы с кислотой и с солью различаются только объемом полимерной фазы, что отражается на более сильном выводе кислоты из фазы индивидуального раствора. Здесь надо подчеркнуть, что такое различие характерно только для чистых зон и не приводит к разделению смеси веществ.

Плотность и пустой объем. Из представленной модели сетки можно сделать количественные выводы. В одну ячейку помещается 6 звеньев, каждое из которых принадлежит двум соседним ячейкам, поэтому масса, приходящаяся на ячейку, равна  $M_c = 3M_p = 2277$  Да. Плотность *набухшего* полимера получим, поделив эту массу на объем ячейки:

$$\frac{M_c}{V_c} = \frac{2277}{1.8^3 \cdot 6.02} 10^{-2} = 0.65 \text{ г/см}^3,$$

а с учетом 60%-ного содержания полимера в насыпном слое получим, что объем 1 г набухшего полимера равен 2.6 см<sup>3</sup>. Эта величина примерно вдвое больше объема, полученного из справочной величины насыпного веса *ненабухшего* полимера (0.74 г/см<sup>3</sup>: 1/0.74=1.35 см<sup>3</sup>); найденный отсюда коэффициент объемного набухания, примерно равный 2, соответствует опыту [7] – *Заметим, что наличие дефектов в структуре полимера общим объемом  $x$  см<sup>3</sup>/г одинаково отражается на величинах объемов ненабухшего и набухшего полимера, поэтому уточненное выражение для коэффициента объемного набухания (для которого*

обычно реализуется значение 2.0-2.1) должно содержать отношение исправленных объемов – за вычетом  $x$ . Сравнение теоретических и справочных величин объемов указывает на порядок величины  $x$ : 0.1-0.2 см<sup>3</sup>/г, т.е. 4-8% от объема набухшего ионита.

Пустой объем ячейки оценим как  $(p/\sqrt{2})^3 - 3v_p \approx 3.0$  нм<sup>3</sup> (где  $v_p \approx \pi p t^2 - t^3 \approx 0.87$  нм<sup>3</sup> – объем звена в ячейке), что составляет чуть более половины всего объема ячейки (53%). Заряд, приходящийся на ячейку, равен 9 зарядам функциональных групп. Для их нейтрализации потребуется 9 анионов. Объем нитрат-иона оценим по 100%-ной азотной кислоте плотностью 1.51 г/см<sup>3</sup>, пренебрегая незначительным вкладом протона:  $\frac{63}{1.51 \cdot 6.02} \cdot 10^{-2} \approx 0.069$  нм<sup>3</sup>. Оставшийся объем  $(3.0 - 9 \cdot 0.069 = 2.38$  нм<sup>3</sup>), доступный для нейтральных молекул, составляет 43% от объема набухшего полимера ( $w_T = 0.43$ ).

### Эффект Доннана

Доннановский барьер определяется полем, создаваемым заряженными цепями полимера [9]:

$$\varphi(r) = \varphi_0(r) - \frac{RT}{F} \ln \frac{a}{a_0}, \quad (5)$$

где  $R, F$  – газовая и фарадеева постоянные;  $T$  – температура;  $\varphi_0$  – стандартный потенциал Доннана (при концентрации противоионов внутри полимера  $a = a_0$ ).

Стандартный потенциал можно определить через поле, организуемое фиксированными зарядами и противоионами, компенсирующими заряд внутри полимера. Противоионы (здесь для простоты рассматриваем однозарядные противоионы), также, как и функциональные группы, в среднем расположены на расстоянии  $b$  друг от друга. Пользуясь моделью объемно-центрированной кубической решетки, в узлах которой расположены фиксированные заряды, а в центральных точках — противоионы, можно найти среднюю величину плеча диполей,

создаваемых функциональными группами и противоионами:  $b\sqrt{3}/2$ . Оценим потенциал такого диполя:  $\varphi_0(r) = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{be}{\epsilon_e r^2}$ , где  $\epsilon_e$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$  (СГСЭ) – элементарный заряд.

Обсуждаемое выше условие для момента проскока коионов соответствует отсутствию умножения запирающего потенциала при операции масштабирования (например, при переходе от одной ячейки к целой решетке), т.е. проскок возникает при равенстве нулю потенциала на расстоянии шага решетки от источника поля:  $\varphi(p/\sqrt{2}) = 0$ . Согласно (5) получим:

$$\ln \frac{a_{Dn}}{a_0} = \frac{F}{RT} z_1 \varphi_0(p/\sqrt{2}) = \frac{\sqrt{3} N_0 e^2}{\epsilon_e RT} \frac{b}{p^2} z_1, \quad (6)$$

где  $a_{Dn}$  – критическая концентрация противоионов в зоне притяжения цепи полимера, при которой преодолевается доннановский барьер;  $z_1 e$  – заряд коиона (по модулю:  $z_1 > 0$ ). Первый сомножитель в полученном выражении при температуре 298К и диэлектрической проницаемости воды  $\epsilon_e = 80$  равен 1.21 нм. Величина второго сомножителя зависит от типа ионита. Например, для анионита АВ-17 со сшивкой 8% ( $p = 2.5$  нм,  $b = 1$  нм) получим 0.16 нм<sup>-1</sup>. Произведение в этом случае для однозарядного коиона равно  $\ln \frac{a_{Dn}}{a_0} \approx 0.19$ , откуда  $\frac{a_{Dn}}{a_0} \approx 1.21$ , а так как  $a_0 = 1.6$  М, то  $a_{Dn} = 1.9$  М. В общем случае  $\ln \frac{a_{Dn}}{a_0} \approx 0.19 z_1$  и существенно то, что правая часть (2) положительна, т.е.  $a_{Dn} > a_0$ .

Итак, для суммарной концентрации раствора, участвующего в процессе кислотного удерживания, получим неравенства  $c_0 > c_x \equiv a_{Dn} > a_0$ .

Усреднение по объему гранулы ионита локальной концентрации  $a_{Dn}$  (полученной для полостей в ионите) дает две величины:  $\bar{a}_{Dn1} = w_F a_{Dn}$  и  $\bar{a}_{Dn2} = w_T a_{Dn}$ . Различие между пустым и свободным объемами полимера приводит к



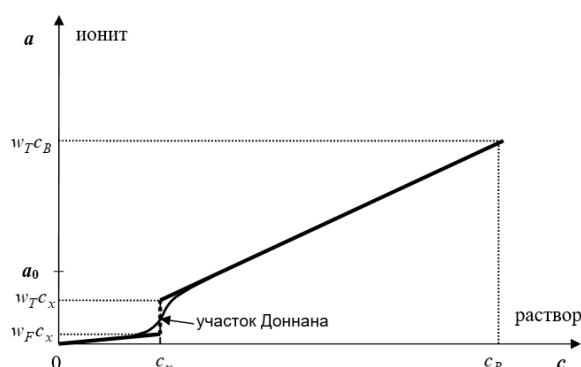


Рис. 3. Теоретическая изотерма распределения сильного электролита между фазами раствора и ионита. Тонкой линией показан участок Доннана – возможное сглаживание скачка

Fig. 3. Theoretical isotherm of the distribution of a strong electrolyte between the phases of the solution and ion-exchange. A thin line shows the Donnan area, which is a possible smoothing of the jump.

скачку на изотерме равновесия фаз раствора и ионита от  $\bar{a}_{Dn1}$  до  $\bar{a}_{Dn2}$ . Это учитывает нижеследующая теоретическая зависимость, предполагающая в отсутствие каких-либо взаимодействий между полимером и раствором сильного электролита простое заполнение внешним раствором доступных объемов внутри полимера:

$$\bar{a} = \begin{cases} w_F c, & 0 \leq c < c_x \\ w_T c, & c \geq c_x \end{cases} \quad (7)$$

Статистический характер взаимодействия компонентов раствора и ионита исключает проявление бесконечных производных (первого или второго порядка), поэтому переход между двумя ветвями графика имеет вид тонкой линии, показанной на рис. 3.

Для аппроксимации сглаженной зависимости можно применить функцию:

$$y(x) = x \cdot \left\{ w_F + (w_T - w_F) \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \arctg A(x - c_x) \right] \right\}, \quad (8)$$

где сглаживание скачка в точке  $c_x$  функции  $\bar{a}(c)$  производится с помощью функции  $\arctg[A(x - c_x)]$ .

Механизм электрокинетической эксклюзии коионов.

Рассмотрим физические законы, управляющие движением и распределением ионов в фазе полимера.

Потоки ионов. На потоки ионов влияют два фактора: диффузия и электрическое поле, возникающее из-за различия подвижностей ионов. Выражение для потока  $i$ -го иона имеет вид:

$$J_i = -D_i \text{grad } a_i^* + v_i a_i^*, \quad (9)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии иона,  $a_i^*$  – молярная концентрация иона в твердой фазе (звездочка обозначает локальную величину),  $v_i$  – скорость перемещения ионов под действием электрического поля, которая согласно закону Нернста-Эйнштейна равна

$$v_i = b_i z_i e E = -\frac{F}{RT} D_i z_i \text{grad } \phi \quad (10)$$

где  $b_i$  – подвижность иона;  $E, \phi$  – напряженность и потенциал электростатического поля. Подставив (10) в (9), получим уравнение Нернста-Планка:

$$J_i = -D_i \left( \text{grad } a_i^* + \frac{F}{RT} z_i a_i^* \text{grad } \phi \right) \quad (11)$$

Материальный баланс в фазе полимера. Закон сохранения вещества данного химического типа выражается условием неразрывности потока:

$$\frac{\partial a_i^*}{\partial t} + \text{div } J_i = 0 \quad (12)$$

Условие электронейтральности. Если электрические токи, возникающие в неравновесном процессе, невелики (то есть малы соответствующие потенциалы и велико электрическое сопротивление

внутри полимера), то имеет место приближенное соотношение:

$$\sum J_i z_i + \sum J_m z_m \approx 0, \quad (13)$$

где  $J_m$  и  $z_m$  – соответственно потоки и заряды противоионов (здесь и далее индексом  $i$  будем обозначать только коионы). Проинтегрируем (13) с подстановкой (12):

$\sum a_i z_i - \sum a_m z_m \approx -a_0 = \text{const}$ , (14)  
(звездочки у символов после интегрирования по объему снимаются). В зоне действия поля функциональных групп в зависимости от того, действует или преодолен доннановский барьер, согласно (14) получим:

$$\sum a_i z_i = \sum a_m z_m - a_0 = \begin{cases} 0; a_t < c_x \\ a_t; a_t \geq c_x \end{cases}, \quad (15)$$

где  $a_t$  – текущая эквивалентная концентрация электролита внутри полимера,  $a_t \leq c_0 \equiv \sum c_i z_i$ ;  $a, c$  – молярные концентрации ионов в полимере (в доступных областях) и в растворе (здесь постоянные), соответственно;  $c_0 = \text{const}$  – эквивалентная концентрация электролита в растворе. Нижнее соотношение в (15) справедливо для изучаемого здесь явления:

$$\sum a_i z_i = a_t \quad (16)$$

Согласно (15) этой же величине  $a_t$  равна сумма эквивалентных концентраций противоионов, за вычетом концентраций, участвующих в ионном обмене.

Уравнение (16) можно привести к виду, аналогичному условию электронейтральности для ионного обмена, с помощью следующего приема. Противоионы, не занимающие ионообменную емкость, можно математически эквивалентно представить как ионы с той же подвижностью, но противоположного заряда, движущиеся в противоположном направлении. Назовем противоионы в таком представлении «сопряженными коионами». Концентрация сопряженных коионов (отмечена тильдой над символом) дополняет концентрацию противоионов до константы:  $\tilde{a}_m = \text{const} - a_m$ . Действительно, так как в уравнениях массопереноса (11,12) концентрации участвуют

только в виде производных, они определены с точностью до константы, а направление движения и знак заряда должны быть выбраны таким образом, чтобы скомпенсировать изменение знака производных при указанном преобразовании. В качестве константы в приведенном преобразовании удобна величина  $a_{0m} + c_m$ :

$$\tilde{a}_m = a_{0m} + c_m - a_m \quad (17)$$

В этом случае описываемый процесс можно представить как эквивалентный монополярный обмен сопряженных коионов, первоначально находящихся в полимере, на коионы, поступающие из раствора. При этом нумерация индексом  $i$  распространяется и на сопряженные коионы с концентрацией  $a_{i(m)} = \tilde{a}_m$ . В таком случае вместо (16) запишем:

$$\sum a_i z_i = c_0 = \text{const} \quad (18)$$

Из того, что  $c_0 \equiv \sum c_i z_i$  выполняется для коионов раствора, для сопряженных коионов следует  $c_{i(m)} = \tilde{c}_m \equiv 0$ . Теперь уравнение, выведенное в работах [8,9] в рамках макроскопической модели кинетики многокомпонентного ионного обмена, можно применить для описания явления необменной природы в системе «ионит – сильный электролит» при замене  $a_0 \rightarrow c_0$ ,  $a_{0i} \rightarrow c_i$ :

$$\frac{da_i}{dt} = \frac{\pi^2}{6r_g^2} D_i \left[ c_i - a_i \left( 1 - z_i \frac{\sum D_j z_j (c_j - a_j)}{\sum D_j z_j^2 a_j} \right) \right], \quad (19)$$

где  $r_g$  – радиус гранулы полимера.

В наиболее простой задаче, рассматривающей поведение двух электролитов, представленных двумя коионами ( $i = 1, 2$ ) и одним противоионом ( $i = 3$ ), предположим однозарядность всех компонентов  $|z_1| = |z_2| = |z_3| = 1$ , а в начале процесса – отсутствие в ионите коионов  $a_1(0) = a_2(0) = 0$  и насыщенность емкости противоионом  $a_m(0) = a_0$ , т.е., согласно (17),  $a_3(0) = c_0$ . В зависимости от качественного и количественного состава смеси задаются также концентрации компонентов в растворе (постоянные величины в условиях избытка фазы раствора):  $c_1, c_2 = c_0 - c_1$  и  $c_m = c_0 = c_1 + c_2$ , т.е.

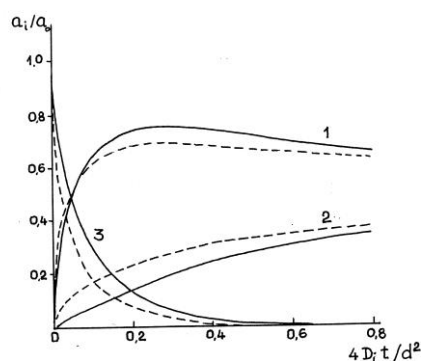


Рис. 4. Кинетические кривые наиболее подвижного сорбируемого иона (1), сорбируемого иона (2) и десорбируемого иона (3), рассчитанные для трехкомпонентной ионообменной системы, согласно описанным моделям (локально-детерминированная модель - пунктирные линии; макроскопическая модель - сплошные линии; условия:  $a_3(t=0) = a_0$ ;  $D_1:D_2:D_3 = 5:0.2:1$ ;  $z_1=z_2=z_3$ ;  $a_{01}/a_0=0.6$ ;  $a_{02}/a_0=0.4$ )

Fig. 4. Kinetic curves of the most mobile sorbed ion (1), sorbed ion (2) and desorbed ion (3) calculated for a three-component ion exchange system according to the described models (locally deterministic model - dotted lines; macroscopic model - solid lines; conditions:  $a_3(t=0) = a_0$ ;  $D_1:D_2:D_3 = 5:0.2:1$ ;  $z_1=z_2=z_3$ ;  $a_{01}/a_0=0.6$ ;  $a_{02}/a_0=0.4$ )

$c_3 = \tilde{c}_m = 0$ , – и коэффициенты диффузии:  $D_1, D_2, D_3$ .

Подобную задачу впервые рассмотрели Хванг и Гельферих в работе [10] в рамках локально-детерминированной модели кинетики многокомпонентного ионного обмена. Для наиболее подвижного компонента сначала наблюдалась сорбция, превышающая равновесное значение, а затем медленное вытеснение его избытков в раствор (рис. 4).

В наших работах [8,9] решение этих задач рассмотрено в рамках предложенного там теоретического подхода – макроскопической модели ионообменной кинетики. Использование этого простого теоретического инструмента позволило детально изучить условия возникновения эффектов немонотонности кинетической кривой. Рассматриваемая здесь математическая задача имеет тот же вид и те же особенности решения, поэтому остановимся только на качественных выводах, следующих из численных расчетов.

Эффект немонотонности заполнения фазы полимера кратковременный: он длится порядка времени диффузии наиболее быстрых коионов до центра гранулы:

$$\theta_1 = \zeta \frac{r_g^2}{D_h}, \quad (20)$$

где  $D_h$  – коэффициент диффузии в растворе наиболее быстрого коиона ( $h$ );  $\zeta = \frac{c_0}{c_h + \sum c_i D_i / D_h} \sim 1$  – поправочный коэффициент, учитывающий присутствие других коионов ( $i$ ) (для простоты записи здесь и ниже опущены символы зарядов, вследствие чего концентрации измеряются в нормальностях).

Процесс выравнивания химических потенциалов на границе фаз в отсутствие специфических взаимодействий и при равенстве молекулярных объемов соответствует выравниванию концентраций компонентов в разных фазах. Так как, вообще говоря,  $a \neq c$ , то происходит обмен коионами и после установления электростатического баланса. Время этого процесса имеет порядок:

$$\theta_2 = \frac{r_g^2}{\sum c_i D_i} (c_0 - c_h) \quad (21)$$

Легко создать условия, когда  $\theta_2 \gg \theta_1$  и имеет место эффект преимущественного насыщения ионита наиболее подвижными коионами – аналогично гипотезе 3; однако здесь вместо эффекта насыщения внутреннего пространства

малыми молекулами имеет место насыщение наиболее быстрыми частицами, что, впрочем, часто совпадает: проникновение коионов происходит в пропорции, отвечающей взвешенному отношению их подвижностей. Благодаря этому закону зона удерживаемого компонента при движении по колонне в проявительном процессе самоочищается. Закон особенно выражен при присутствии в смеси коионов воды, обладающих аномальной подвижностью. Так, при разделении на анионите смеси кислоты и соли с общим анионом должна происходить эксклюзия солевых коионов.

Расчеты динамических систем, базирующихся на нелинейных эффектах кинетики многокомпонентного ионного обмена, были осуществлены в работах Н.А. Тихонова, Р.Х. Хамизова и др. [11,12]. Были найдены условия разделения смесей, осуществляющегося не в связи с различной селективностью ионита к разделяемым компонентам, а благодаря их различной подвижности. Некоторые выводы, которые можно сделать на качественном уровне, приводятся ниже.

Из рассмотрения эффекта Доннана и порождаемой им изотермы следует, что в процессе выравнивания концентраций *противоионов* вне и внутри ионита и роста последней до величины, превышающей емкость ионита, в грануле ионита возникает радиальное поле и растет до величины, позволяющей коионам также войти во внутренний объем полимера. Возникает поток коионов внутрь гранулы, равный сумме произведений их концентраций на подвижность (которая пропорциональна  $\lambda$  – эквивалентной электропроводности) и на заряд. В целом, суммарный поток заряда внутрь ионита стремится к нулю:

$$\sum \lambda a - \lambda_m \sum zc \rightarrow 0, \quad (22)$$

где  $a, c$  – молярные концентрации коионов в полимере и в растворе, соответственно;  $\lambda_m$  – электропроводность *противоиона*. Останавливается процесс при достижении равенства зарядов

коионов и избыточных *противоионов* в полимере:

$$\sum za = \sum zc \quad (23)$$

Ввиду различия условий (22) и (23) кинетический процесс имеет нелинейный характер. Аналогичный эффект нелинейной кинетики в области многокомпонентного ионного обмена был описан нами в работах [10,11].

Учитывая кинетический характер процесса, найдем максимальное число теоретических тарелок как отношение

$$N_m = \theta_2 / \theta_1 \quad (24)$$

Величину ВЭТТ можно оценить по формуле

$$H = 2\theta_2 v, \quad (25)$$

а эффективную длину колонны – по формуле

$$L_f = HN_m \quad (26)$$

Подставив значения для двухкомпонентной системы, получим выражение для эффективного мертвого времени:

$$t_{0f} = \frac{L_f}{v} = \frac{2\theta_2^2}{\theta_1} \approx \frac{2D_h R_g^2}{\zeta D_i^2} \approx \frac{2c_{h0}}{c_0} \frac{D_h R_g^2}{D_i^2} \quad (27)$$

Например, рассматривая систему с коионами натрия и водорода в равных концентрациях  $R_g \approx 0.02$  см,  $D_h \approx 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_i \approx 2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, получим:  $t_{0f} \approx 100$  с (для фракции с диаметром зерен 0.5-0.8 мм эта величина в 2-2.5 раз больше). Отсюда, задавая производительность системы в виде расхода подвижной фазы, можно найти объем колонны.

## Обсуждение результатов

Статический эксперимент по выявлению доннановского эффекта. Эксперимент по изучению необменной сорбции в статических условиях был поставлен для ряда значений исходной концентрации азотной кислоты при постоянном отношении объемов фаз анионита АВ-17 и раствора. Результаты эксперимента показаны точками на рис. 5.

Для аппроксимации применена зависимость (8) при  $w_F=0.13$ ,  $w_T=0.43$  и  $c_x=1.9$ М. Параметры  $w_T, c_x$ , полученные из эксперимента, точно соответствуют

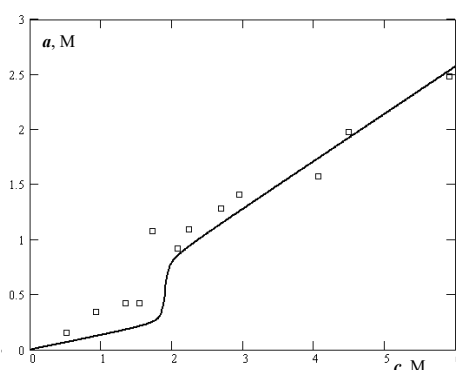


Рис. 5. Изотерма необменной сорбции азотной кислоты на АВ-17, полученная по результатам статических экспериментов: точки – эксперимент, линия – аппроксимация (8) при  $w_F=0.13$ ,  $w_T=0.43$  и  $c_x=1.9$  М.

Fig. 5. Isotherm of non-exchangeable sorption of nitric acid on AB-17, obtained from the results of static experiments: points – experiment, line - approximation (8) at  $w_F=0.13$ ,  $w_T=0.43$  and  $c_x=1.9$  M.

теоретическим величинам (соответственно 0.43 и 1.9 М), однако экспериментальное значение параметра  $w_{Fa}$  (0.21) существенно превышает теоретическую оценку  $0.05 + 0.08 = 0.13$  с поправкой на неидеальность используемых материалов (согласно справочным данным, [7], она оценивается в 0.08, см. сноску 4). Это происходит, вероятно, из-за экспериментальной погрешности, особенно заметной при малых наклонах изотермы.

Кинетический эксперимент по определению механизма процесса. Согласно изложенным выше теоретическим представлениям о процессе, кинетическая зависимость для наиболее подвижного компонента смеси немонотонна, т.е. должна проходить через максимум. Если подвижности коионов различны, то соответственно различны и их молярные электропроводности, поэтому в опыте по кинетике сорбции из ограниченного объема электропроводность раствора будет снижаться со временем и выходить на плато, *обязательно* проходя через минимум. В противном случае – в отсутствие минимума – наши представления о процессе надо будет признать неверными. В этой связи исключительно большое значение имеет эксперимент, описанный ниже.

По сделанным выше оценкам характерные кинетические времена для фракции 0.5-0.8 мм составляют 200-250 секунд. Ориентируясь на времена, меньшие на порядок, проектируем установку и соответствующие режимы проведения эксперимента. Установка представляет собой стеклянный реактор, объемом 150-200 см<sup>3</sup>, с магнитной мешалкой и двумя электродами, соединенными с измерительным устройством для построения зависимости электропроводности раствора от времени. В начальный момент эксперимента производится смешение набухшего ионита с раствором, представляющим собой смесь разных коионов с одним противоионом, в форме которого находится ионит. На рис. 6 приведена кинетическая кривая, полученная как экспериментальная зависимость электропроводности от времени для 50 см<sup>3</sup> раствора 3.1 М NaNO<sub>3</sub> + 3.1 М HNO<sub>3</sub>, приведенного в контакт с 50 см<sup>3</sup> набухшего в воде АВ-17 в NO<sub>3</sub>-форме. На кривой, в интервале 60-250 с электропроводность ниже равновесной, отчетливо виден минимум электропроводности (для точки 140 с), что соответствует сделанным оценкам.

Свойства выходной кривой в динамическом процессе. Суммарная концентрация коионов вблизи полимерной цепи равна  $a - a_0$  и складывается из концентраций водного иона ( $h$ ) и солевого ( $i$ ) в

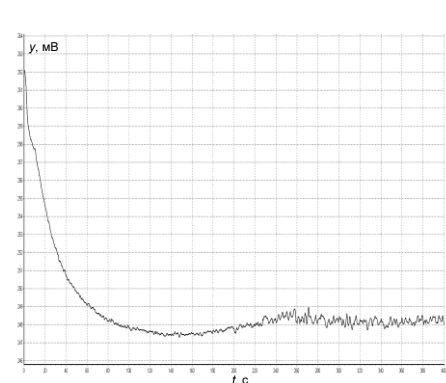


Рис. 6. Экспериментальная кинетическая кривая в виде зависимости электропроводности от времени для 50 см<sup>3</sup> раствора 3.1 М NaNO<sub>3</sub> + 3.1 М HNO<sub>3</sub>, приведенного в контакт с 50 см<sup>3</sup> набухшего в воде AB-17 в NO<sub>3</sub>-форме

Fig. 6. Experimental kinetic curve as a time dependence of electrical conductivity for 50 ml of 3.1 M NaNO<sub>3</sub> + 3.1 M HNO<sub>3</sub> solution brought into contact with 50 ml of AB-17 swollen in water in NO<sub>3</sub> form

пропорции  $\lambda_h c_h / \lambda_i c_i$  (рассматриваем концентрации в нормальностях), т.е.

$$a_h = \frac{(a-a_0)\lambda_h c_h}{\lambda_h c_h + \lambda_i c_i}, a_i = \frac{(a-a_0)\lambda_i c_i}{\lambda_h c_h + \lambda_i c_i}, \quad (28)$$

где  $\lambda$  — эквивалентная электропроводность веществ смеси. Очевидно, что после уравнивания электростатических сил величина  $a \approx c_0$ , тогда для коэффициента емкости  $k_{h,i} = \Gamma_{h,i} / \kappa$  найдем:

$$k_h = \frac{(c_0 - a_0)\lambda_h}{\lambda_h c_h + \lambda_i c_i}, k_i = \frac{(c_0 - a_0)\lambda_i}{\lambda_h c_h + \lambda_i c_i}. \quad (29)$$

В частности, для исходных значений коэффициентов емкости найдем:

$$k_{h0} = \frac{\lambda_h(c_{h0} + c_{i0} - a_0)}{\lambda_h c_{h0} + \lambda_i c_{i0}}, k_{i0} = \frac{\lambda_i(c_{h0} + c_{i0} - a_0)}{\lambda_h c_{h0} + \lambda_i c_{i0}}. \quad (30)$$

Интересно, что в чистых зонах (соответственно при  $c_i = 0$  и  $c_h = 0$ ) фронты имеют равные скорости:

$$V = v / (1 + k), \text{ где } k_h = k_i = 1 - \frac{a_0}{c_0}, \quad (31)$$

поэтому после образования чистых зон возникает стационарный режим и дальнейшее разделение невозможно. Согласно сделанным выше оценкам, величина коэффициента емкости находится в интервале 0.5-0.7, а соответствующее отношение скорости подвижной фазы ( $v$ ) к скорости фронта ( $V$ ) равно 1.5-1.7.

На самом деле, фазовые отношения в чистых зонах несколько различаются из-за разной набухаемости, что корректирует сделанный вывод. Подчеркнем, что благодаря полиэлектролитному эффекту

набухаемость ионита зависит от вошедших внутрь коионов и различна, в частности, для ионов воды и солевых ионов.

Коэффициенты распределения, усредненные по грануле полимера, получим с учетом фазового отношения  $\kappa$ :

$$\Gamma_h = \frac{\kappa \lambda_h (c_0 - a_0)}{\lambda_h c_h + \lambda_i c_i} = \kappa (c_0 - a_0) \gamma_h, \Gamma_i = \frac{\kappa \lambda_i (c_0 - a_0)}{\lambda_h c_h + \lambda_i c_i} = \kappa (c_0 - a_0) \gamma_i, \quad (32)$$

где  $\kappa = \kappa_h c_h \gamma_h + \kappa_i c_i \gamma_i$ ,  $\gamma_h = \frac{\lambda_h}{\lambda_h c_h + \lambda_i c_i}$ ,  $\gamma_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_h c_h + \lambda_i c_i}$  и  $c_h \gamma_h + c_i \gamma_i \equiv 1$ .

Из (32) следует, что  $\Gamma_h > \Gamma_i$ , поскольку  $\lambda_h > \lambda_i$ .

Зависимость от фазового отношения делает коэффициент распределения вторичным параметром по отношению к коэффициенту емкости.

Выходная кривая для общего солевого содержания начинается с низких значений, так как в начале процесса происходит сорбция как коионов, так и противоионов. Начальные значения приблизительно соответствуют емкости ионита и растут до исходного солевого содержания за время выхода солевого компонента. Далее сорбция прекращается и идет перераспределение коионов. Концентрирование солевых компонентов может происходить благодаря электронейтральности раствора, в связи с отделением солевых

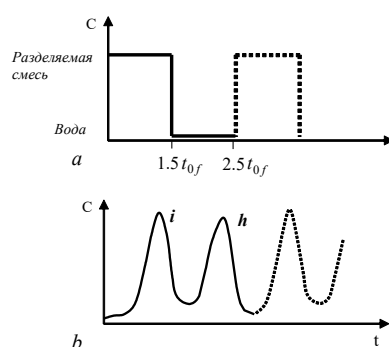


Рис. 7. Зависимости концентрации от времени: для раствора на входе колонны (a) и для компонентов смеси *i* и *h* на выходе из колонны (b).

Fig. 7. Time dependence of concentration: for the solution at the inlet of the column (a) and for the components of the mixture *i* and *h* at the outlet of the column (b).

компонентов от кислотных, в присутствии высокой концентрации противоионов даже в начале опыта.

**Выбор режима разделения.** Для разделения больших количеств смесей электролитов менее всего пригоден, по понятным причинам, режим проявительной хроматографии. При фронтальной хроматографии чистая зона возникает только у первого выходящего компонента, поэтому этот режим также не всегда удобен. Наиболее удобен режим вытеснительной хроматографии, в котором в качестве агента-вытеснителя используется вода.

Вода является эффективным элюентом благодаря способности «включать» электростатические силы заряженного полимера, выталкивающие коионы. Выше мы показали, что выталкивание коионов начинается и растет при снижении концентрации раствора в интервале от  $1.5 a_0$  до  $a_0$ . При промывке водой реализуется эффект ускоряющегося элюирования, приводящего к сужению зон и концентрированию в них компонентов, с помощью отрицательного градиента концентраций — редкого эффекта, не встречающегося в практике ВЭЖХ.

Возможен следующий идеальный режим вытеснительной хроматографии (рис. 7).

1. Сорбция смеси электролитов в течение времени  $(1.5 \div 1.7)t_{0f}$ ; 2. Пропускание воды в течение времени  $t_{0f}$ ; и дальнейшее чередование п.п.1 и 2.

Предложенный режим не учитывает разбавление раствора. С учетом разбавления времена каждой операции возрастают, а разделение ухудшается.

### Заключение

Таким образом, механизм кислотного удерживания может быть основан на двух эффектах: эффекте Доннана, определяющем равновесие в системе, и электромиграции ионов, определяющей кинетику. Согласно развитым здесь представлениям, на качественном уровне объяснение состоит в том, что прохождение от меньших к большим концентрациям через точку скачка, существующего на изотерме благодаря эффекту Доннана, сопровождается быстрым снятием доннановского барьера и последующим проскоком наиболее подвижных коионов в область влияния заряда полимерной цепи с восстановлением баланса зарядов и связанного с ним доннановского барьера для более медленных коионов, которые в результате проходят к полимеру, но по более медленному механизму, аналогичному ионному обмену. Возникает эффект эксклюзии более медленных солевых ионов. Следствием развиваемой теории

является примерно одинаковый (с точностью до различий в набухании полимеров и в кинетике) вид выходных кривых для индивидуальных растворов различных веществ, при том, что в смеси они разделяются: вначале выходит чистая зона солевого компонента, а затем сумма, идентичная исходному раствору. Кажущееся нарушение баланса по кислоте объясняется ее поглощением в неподвижной фазе. Извлечь ее можно, воспользовавшись резким изменением состояния си-

стемы при снижении общей концентрации внешнего электролита ниже емкости ионита. Например, промывка колонны водой приводит к исчезновению всех факторов, обуславливающих явление кислотного удерживания.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы/References

1. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. *I&EC Process Design and Development*. 1963; 2(4): 253-263.
2. Brown C.J. Fluid treatment method and apparatus, US Patent No 4673507, June 16, 1987.
3. Krachak A.N., Xamizov R.X., Poznuxova V.A., Durnajkin V.A. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protsessy*. 2011; 11(1): 77-88. (In Russ.)
4. Ferapontov N.B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. *React. Funct. Polym.* 2000; 45: 145-153.
5. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. *J. Chromatogr. A*. 2005; 1100(1): 32-39.
6. Dashevskij V.G. *Konformacionny'j analiz organicheskix molekul*. M., Khimiya. 1982. 272 p. (In Russ.)
7. Lur'e A.A. *Sorbenty' i xromatograficheskie nositeli (spravochnik)*. M., Khimiya, 1972. 320 p. (In Russ.)

8. Balesku R. *Ravnovesnaya i neravnovesnaya statisticheskaya mexanika*. Mir, M. 1978. V.1. 405 p. (In Russ.)
9. Grosberg A.Yu., Khokhlov A.R. *Statisticheskaya fizika makromolekul*. M., Nauka. 1989. 344 p. (In Russ.)
10. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Prudkovskij A.G. *DAN*. 1995; 342(1): 53-57. (In Russ.)
11. Dolgonosov A.M., Khamizov R.Kh., Krachak A.N., Prudkovskiy A.G. *React. Funct. Polym.* 1995; 28: 13-20
12. Tikhonov N.A., Poezd A.D., Khamizov R.Kh. *DAN*. 1995; 342(4): 464-467. (In Russ.)
13. Tikhonov N.A., Khamizov R.Kh., Sokolsky D.A. *Progress in Ion Exchange, Advances and Applications*. Proceed. of the Intern. Conf. Ion-Ex' 95 /ed. A.Dyer, M.J. Hudson and P.A. Williams. Cambridge: RSC, Thomas Graham House Publ., 1997: 463-469.

### Информация об авторах / Information about the authors

**А.М. Долгоносков** – д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

**Р.Х. Хамизов** – д.х.н., чл. корр. РАН, директор ГЕОХИ РАН, зав. лабораторией сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**А.Н. Крачак** – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**И.Г. Рарова** – к.х.н., научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов, ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

**A.M. Dolgonosov** – Dr. sci. (chem), Leading scientific fellow, Laboratory of Sorption Methods, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russian Federation, email: amdolgo@mail.ru

**R.Kh. Khamizov** – Dr.Sci.(Chem), Correspondent member of RAS, Director of GEOKHI RAS, Head of the Laboratory of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia

**A.N. Krachak** – Ph.D. (Chem.), Senior researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia,

**I.G. Rarova** – Ph.D. (Chem.), researcher, Lab of Sorption Methods, GEOKHI RAS, Moscow, Russia

Статья поступила в редакцию 29.09.2025; одобрена после рецензирования 01.10.2025; принята к публикации 15.10.2025.

The article was submitted 29.09.2025; approved after reviewing 01.10.2025; accepted for publication 15.10.2025.