

Мажаров Д. А., Баршутин С. Н.

**МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН
С ИОНАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Работа выполнена под руководством к.т.н., доц. Баршутина С. Н.

ТГТУ, кафедра «Материалы и Технологии»

Мембранные технологии последнее время находят все большее применение в различных отраслях промышленности. Особенно это заметно в электрических методах измерения концентрации различных веществ. Измерение в таких методах основано на селективной способности мембран реагировать на измеряемые вещества. На данный момент времени существует большое количество селективных мембран, у которых механизмы селекции базируются на различных физико-химических моделях.

Обзор моделей позволил выделить одним из принципов селекции можно рассмотреть как микрогетерогенные системы, в которых перенос происходит по следующим законам:

$$J_i = L_i^* d\tilde{\mu}_i / dx \quad (1)$$

при этом (L_i^*) является некоторым эффективным параметром, в первом приближении не зависящим от приложенных сил, а градиент электрохимического потенциала $(d\tilde{\mu}_i / dx)$ берется по одной из фаз, составляющих систему.

Такие модели подразделяются на гетерофазные, субмикроструктурные и модель Глюкауфа. Гетерофазная модель подразделяется на двухфазную с одной проводящей фазой, с двумя проводящими фазами и микрогетерогенную модель.

Рассмотрим двухфазные модели с одной проводящей фазой. В этих моделях структура не искажает равномерного пространственного распределения фиксированных групп, а ионы не испытывают дополнительного взаимодействия ни с полимерным каркасом, ни с фиксированными группами. Считая, что ионообменник представляет собой квазигомогенную структуру с регулярной кубической решеткой, а размеры ионов, молекул воды и ячеек полимерной матрицы соизмеримы, получается формула:

$$D_i^* = D_i \zeta (V_m), \quad (2)$$

где

$$\zeta(V_m) = (1 - V_m)^2 / (1 + V_m)^2 \quad (3)$$

коэффициент извилистости, учитывающий уменьшение коэффициента диффузии иона в ионите D_i^* по сравнению с коэффициентом диффузии в свободном растворе D_i , V_m - доля объема, занимаемая полимерной матрицей, непроницаемой для диффузии.

Представление ионнообменника как двухфазной системы, одна из фаз которой является непроводящей, позволило лишь объяснить факт уменьшения его проводящих свойств по сравнению с равновесным раствором, однако не дало возможности описать зависимость этих свойств от концентрации равновесного раствора. Решение второй задачи оказалось возможным лишь в рамках моделей с двумя проводящими фазами.

В моделях с двумя проводящими фазами один из подходов к описанию проводимости ионита как гетерогенной системы заключается в отыскании такого универсального способа расположения составляющих фаз заданной геометрической формы, чтобы, варьируя затем лишь ограниченное число геометрических параметров, добиваться совпадения с экспериментом, определяя при этом объемные доли фаз независимым способом.

Двухпроводная модель позволила количественно описать зависимость удельной электропроводности ионита от концентрации равновесного раствора (в области разбавленных растворов) и объяснить эту зависимость качественно. Электропроводность гелевой фазы слабо меняется с концентрацией раствора и может считаться постоянной, тогда как проводимость межгелевых промежутков пропорциональна концентрации раствора в точке изоэлектропроводности.

В микрогетерогенной модели предположение о форме элементов фаз является излишним. А ионообменник считается двухфазной системой, состоящей из гелевой фазы (с "растворенными" в ней включениями полимерных цепей матрицы) и межгелевой фазы, заполненной равновесным раствором. В каждой из фаз, точнее в каждом из элементов этих фаз с размером 10-100 нм, действует уравнение Нернста-Планка, записанное для одномерной электродиффузии в виде

$$j_i = -L_i \delta \tilde{\mu}_i / \delta x, \bar{j}_i = -\bar{L}_i \delta \tilde{\mu}_i / \delta x, \quad (4)$$

где L_i и \bar{L}_i - кинетические коэффициенты в растворе и в гелевой

фазе; j_i, \bar{j}_i - плотности потоков в соответствующих фазах;

$\delta \tilde{\mu}_i / \delta x$ и $\delta \tilde{\mu}_i / \delta x$ - градиенты электрохимических потенциалов

$$(\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \varphi, \quad \tilde{\bar{\mu}}_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln \bar{a}_i + z_i F \bar{\varphi}) \quad \text{в}$$

элементах соответствующих фаз (μ_i^0 и $\bar{\mu}_i^0$ - стандартные значения химических потенциалов, a_i и \bar{a}_i - активности, φ и $\bar{\varphi}$ - электрические потенциалы соответственно в фазах раствора и геля); символ δ используется для обозначения приращения соответствующей величины в масштабах одного элемента фазы.

Обобщением гетерофазных моделей является модель Глюкауфа, в которой описание диффузии электролита выделяется две части ионита. Одна из частей занята непроницаемой для ионов полимерной матрицей с объемной долей V_m . Ее влияние на коэффициент диффузионной проницаемости мембраны P^* оценивается в соответствии с формулами (2) и (3):

$$P^* = \tilde{P}[(1 - V_m)/(1 + V_m)]^2, \quad (5)$$

где P - есть эффективный коэффициент проницаемости остальной "жидкой" части мембраны, содержащей воду, подвижные ионы и фиксированные ионы, распределенные в соответствии с законом, выраженным формулой

$$d\varphi / dM = k_0 M^{-z} \quad (6)$$

где φ - функция распределения фиксированных ионов, а M - их локальная концентрация.

Рассмотрели гетерогенные модели позволяющие описать транспортные свойства мембран неоднородностей размером 5-500 нм. Но также оказывают влияние на свойства мембран микронеоднородности размером 1-5 нм. В настоящее время имеется несколько субмикроструктурных моделей, позволяющих осветить некоторые стороны этого вопроса. В основном эти модели касаются перфторуглеродистых мембран типа Нафлон, в которых влияние микроструктуры особенно заметно в силу особенностей их строения.

Представленные структурно-кинетические модели позволяют посмотреть на связь структура мембраны-свойства с различных и довольно многочисленных точек зрения. Практически в основе каждой модели заложено то или иное представление о механизме влияния структуры на транспорт ионов; в локальном масштабе перенос ионов описывается одними и теми же уравнениями (главным образом, уравнением Нернста-Планка), различие заключается в способе усреднения коэффициентов переноса в масштабе, характеризующем мембрану. Каждая модель позволяет понять роль одного или двух факторов, определяющих

массоперенос в мембране. Так, перколяционная модель хорошо описывает влияние влагосодержания на проводимость мембраны; микрогетерогенная модель объясняет роль концентрации раствора и учитывает вклад в перенос как крупных (межгелевые промежутки), так и мелких гор (гелевые участки); капиллярные и ячеечные модели позволяют понять роль электростатического и некоторых других видов взаимодействия в переносе ионов. Поэтому представленные модели дополняют друг друга, помогая воссоздать сложную картину транспорта ионов путем выявления важных деталей этой картины.

Список литературы

1. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. - М.: Наука, 1996. - 392 с.
2. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. 320 с.
3. Вольфович Ю.М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства. Электрохимия. 1984. Т. 20, №5. С. 665-672.