

ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБРАТНОГО ОСМОСА

Духин С. С., Чураев Н. В., Шилов В. Н., Старов В. М.

После краткого изложения основных кинетических и термодинамических аспектов теории обратного осмоса рассмотрены различные физико-химические механизмы селективности мембран по отношению к растворам электролита: электрохимический, связанный с зарядом поверхности пор; диэлектрическое исключение ионов, вызванное силами изображения; структурный, обусловленный изменением свойств воды в тонких гидрофильных порах. Изложены методы расчетов изменений стандартных химических потенциалов ионов при переходе в фазу мембранны, эффекты доннановского исключения ионов с учетом различного заряда мембранны. Сделан вывод о целесообразности использования заряженных мембран для разделения растворов электролита невысокой концентрации. Сформулирована задача транспорта растворов через тонкие поры мембранны с учетом равновесных коэффициентов распределения ионов, их подвижности, заряда мембранны и явления концентрационной поляризации. Обсуждены пути дальнейшего развития теории применительно к различным типам мембран, разному составу и концентрации растворов.

Библиография — 84 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1010
II. Кинетические и термодинамические аспекты в теории обратного осмоса	1010
III. Неравновесные электроповерхностные явления и обратный осмос	1014
IV. Основы теории новых электрокинетических явлений и обратного осмоса	1014
V. Зарядовый механизм обратного осмоса	1016
VI. Селективность незаряженных мембран и стандартные химические потенциалы ионов	1021
VII. Диэлектрическое исключение ионов из пор мембранны	1021
VIII. Гидрофильность мембран и обратный осмос	1025
IX. Макрокинетическая теория обратного осмоса и физическое моделирование мембран	1026
X. Обобщенная математическая модель обратного осмоса электролитов	1027

I. ВВЕДЕНИЕ

Обессоливание водных растворов методом обратного осмоса находит все более широкое практическое применение в связи со значительно меньшей энергоемкостью мембранных разделений. Поэтому возникает задача развития теории обратноосмотического разделения, которую можно построить, используя различные математические и физические модели мембран и различные физико-химические представления о механизме их селективности. В данном обзоре рассмотрено влияние на селективность мембран заряда поверхности пор, диэлектрического и доннановского исключения ионов из фазы мембранны, структурных изменений воды в тонких порах.

Отличие развиваемого здесь подхода состоит в учете влияния полей дальнодействующих поверхностных сил на равновесие и транспорт растворов в мембранах. Как будет показано ниже, основные предсказания, вытекающие из теоретического рассмотрения обратного осмоса растворов электролитов, находят экспериментальное подтверждение.

II. КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ ОБРАТНОГО ОСМОСА

При обратноосмотическом опреснении растворов жидкость, прошедшая через мембрану, содержит меньше растворенного вещества, чем на входе в нее. Количественно способность мембранны разделять вещества

характеризуют ее селективностью.

$$\varphi = 1 - (c_2/c_0) \quad (1)$$

где c_0 и c_2 концентрация соли в исходном растворе и за мембраной соответственно. В настоящем обзоре для простоты будет рассматриваться только бинарный одно-однозарядный электролит.

Избыток соли перед мембраной непрерывно удаляется тангенциальным потоком жидкости, что обеспечивает стационарное протекание процесса. Так как растворитель проходит через мембрану, а соль в известной степени задерживается, ее концентрация непосредственно у передней поверхности мембраны, т. е. со стороны высокого давления, выше, чем концентрация в набегающем потоке. Возникающий при этом перед мембраной диффузионный пограничный слой обычно называют слоем концентрационной поляризации.

Количество соли, задерживаемой мембраной в единицу времени, определяется разностью $vc_0 - vc_2$, где v — линейная скорость жидкости. Этот избыток соли отводится от поверхности мембраны диффузионным потоком, направленным навстречу конвективному течению и выражаемым через толщину диффузионного слоя δ :

$$vc_0 - vc_2 = - D_e \operatorname{grad} c|_{x=0} \sim D_e \frac{c_0 - c_1}{\delta} \quad (2)$$

где $D_e = (D^+ + D^-)/2$ — эффективный коэффициент диффузии ионов в свободном растворе, c_1 — концентрация соли у передней поверхности мембраны. Описанию внешнедиффузионной кинетики при обратном осмосе посвящено большое число работ (см. [1]); оно сводится к решению уравнения конвективной диффузии с граничным условием (2), которое можно выразить через селективность мембраны, полагаемую обычно заданной. Равным образом концентрационная поляризация обычно считается известной при рассмотрении внутридиффузионной кинетики.

При описании стационарного процесса обратного осмоса будем считать, что приложенная разность давлений и поток жидкости Q заданы, перенос заряда через мембрану отсутствует ($I=0$), величины Q , I , а также поток соли J_s одинаковы во всех сечениях мембраны. Отсюда, если учесть, что в свободном растворе за мембраной транспорт соли чисто конвективный [2—4], следует важное граничное условие:

$$c_2 = c|_{x=h} = J_s/2Q \quad (3)$$

где h — толщина делящего слоя мембраны. Это условие позволяет выразить неизвестную величину c_2 , недоступную непосредственному расчету, через другую, также неизвестную, но доступную расчету величину J_s . Для этого необходимо задаться моделью мембраны.

Обратный осмос — следствие различия кинетических и равновесных свойств раствора в порах мембраны и в объеме. Разные исследователи связывали уменьшение потока соли через мембрану с понижением внутри нее либо скорости, либо концентрации ионов. Такое противопоставление, иногда встречающееся в литературе, неоправдано, так как в зависимости от свойств мембраны основную роль может играть либо один, либо другой фактор.

Ионный транспорт в биологических мембранах [5] и концентрированных дисперсиях (пастах) [6] изучен лучше, чем обратный осмос. Обратноосмотические мембранные занимают промежуточное положение между биологическими мембранами и системами, которые являются традиционным объектом изучения в коллоидной науке. Наиболее тонкопористые обратноосмотические мембранны ближе к биологическим мембранам, а относительно широкопористые — к традиционным коллоидно-химическим системам.

Одна из трудностей моделирования процессов обратного осмоса обусловлена многообразием процессов, влияющих на деминерализацию.

Часто, однако, можно выделить процесс, доминирующий при данном размере пор.

При использовании наиболее тонкопористых обратноосмотических мембран важное значение имеет фактор, проявляющийся и в биологических мембранах, а именно, соизмеримость размеров гидратированного иона и поры (в биологических мембранах — ионного канала). Гидратированный ион не способен проникнуть в пору достаточно малого размера [7], что и предопределяет идеальную полупроницаемость мембраны. Отличие наблюдаемой селективности от максимальной возможной обусловлено, вероятно, наличием в мембране пор разного размера. Если размер гидратированного иона меньше размера поры, но близок к нему, скорость течения жидкости, в поре, содержащей ион, снижается. Так как при умеренной концентрации соли большая часть пор свободна от ионов, средняя скорость упорядоченного движения ионов соли может быть существенно ниже средней скорости течения жидкости.

В реальных мембранах поры имеют переменное сечение. Вследствие этого и размер пор, и молекулярные силы взаимодействия иона со стенками пор изменяются вдоль его траектории. Эти изменения можно описать, рассматривая их как последовательность энергетических барьеров и потенциальных ям. Здесь может оказаться полезным эйриговский метод описания ионного транспорта, широко используемый при рассмотрении биологических мембран [5]. Применительно к мембранам, размеры пор которых соизмеримы с размерами гидратированных ионов, важное значение приобретают также кинетические факторы; здесь могут быть существенные отклонения от равновесия [8, 9].

Уменьшение размера пор способствует увеличению селективности мембран, но при этом падает их производительность. Поэтому целесообразно уменьшать толщину делящего слоя мембранны, одновременно повышая ее пористость. Именно в этом направлении в технологии обратного осмоса за последнее десятилетие достигнут существенный прогресс, связанный с созданием так называемых композитных мембран, обладающих одновременно высокой селективностью и производительностью [10—12]. Однако композитным мембранам присущи и некоторые недостатки. Технология их получения остается сложной и дорогостоящей, а сами мембранны неудобны в эксплуатации, в частности, в связи с их высокой чувствительностью к механическим повреждениям. Вероятно, прогресс в области применения композитных мембран будет обеспечиваться прежде всего успехами в технологии их получения.

Одной из часто применявшихся моделей является гомогенная модель мембранны [13, 14]. Ее характерной чертой является возможность любой траектории иона, в то время как в гетерогенной модели предполагается, что транспорт ионов осуществляется только по порам. В рамках гомогенной модели допускается, что ионы как бы растворены в мембране. При обосновании этой модели исследователи встретились с определенными трудностями [15]. Причиной является то, что реальные мембранны не являются совершенными, бездефектными, а дефекты проявляют себя в транспортных процессах как поры. В связи с этим в работах [16, 17] рассматривались два возможных пути ионного транспорта в мембране: по порам и по гомогенным участкам.

Мембранны целесообразно подразделять на пористые и диффузионные [18]. Последние представляют собой квазигомогенные гели, через которые растворитель и растворенное вещество проникают под действием градиента концентрации. Такие мембранны обладают большим гидродинамическим сопротивлением, поэтому их следует применять в виде ультратонких пленок толщиной 0,02—0,04 мкм, закрепленных на пористых подложках.

Значительно шире распространены представления о мембране как о гетерогенной системе. Только в рамках этого представления действительна капиллярно-фильтрационная модель селективной проницаемости Дытнерского [7]. В известной модели Суриаяна [19] сочетаются пред-

ставления о течении по порам и о преимущественной адсорбции растворенного вещества или растворителя на «стенках» поры.

В обзорах [20—24] отмечается возрастание интереса к гетерогенной модели и важность учета в ее рамках поверхностных сил. Именно в этом направлении претерпела изменения и модель Сурираяна. Ранее в рамках этой модели пониженную концентрацию ионов в порах мембранны объясняли на основе уравнения адсорбции Гиббса [19]. Об ограниченности подобного подхода свидетельствует то, что он не позволяет выявить роль такого важнейшего в обратном осмосе параметра как радиус пор. В новой, усовершенствованной модели [24] концентрацию ионов в поре описывают с учетом поверхностных сил, которые убывают по мере удаления от стенки поры, так что рост ее радиуса становится фактором, снижающим селективность мембранны.

Интерес к гетерогенной модели мембранны не является случайным, так как она позволяет объяснить ряд моментов. Во-первых, чем шире поры, тем более обоснованным становится применение в этом случае теории поверхностных сил [25]. Напротив, чем уже поры, тем ниже точность этой теории и тем труднее количественно описать пониженную скорость ионов. Во-вторых, резкое снижение селективности с увеличением размера пор делает наиболее широкие поры ответственными за «утечку ионов» при обратном осмосе. Это означает, что даже при сопоставимости среднего размера пор с размером гидратированного иона большое значение сохраняет селективность, обусловленная наличием некоторой доли более широких пор.

Это дает нам основание в рамках данного обзора уделить основное внимание механизмам селективности, которые действуют при размере пор, существенно превышающем размер гидратированного иона.

Существуют различные уровни теоретического описания обратного осмоса, соответствующие различной степени детализации модели. На наиболее описательном уровне заданными считаются кинетические коэффициенты, характеризующие мембранны как целое. В этом случае параметры обратноосмотического опреснения находят как функции этих коэффициентов [25—28]. Кинетические коэффициенты, характеризующие мембранны как целое, определяются, в свою очередь, геометрической структурой мембранны, локальными значениями концентраций и локальными кинетическими характеристиками раствора (такими как вязкость и коэффициенты диффузии компонентов). Задание этих последних величин в качестве параметров модели и формулирование на этой основе задачи об обратном осмосе переводит теоретическое описание на следующий уровень. Проблема вычисления равновесных локальных концентраций в капиллярах мембранны на молекулярном уровне в настоящее время решается [29] на базе метода, разработанного Юхновским в работе [30]. Что касается еще более сложной задачи вычисления на молекулярном уровне локальных значений кинетических коэффициентов в мембране, то в этом направлении делаются только первые шаги и пока такие коэффициенты приходится задавать как параметры модели.

Синтез двух упомянутых выше подходов применительно к теории обратного осмоса впервые был осуществлен в работах [2, 23]. Однако полученные результаты имеют лишь ограниченное значение, поскольку учитывался только один механизм селективности, влияющий на концентрацию ионов в мембранны, а именно, зарядовый. Недавно советскими учеными был реализован комплексный подход в теории обратного осмоса с учетом многообразия его механизмов. Это явилось результатом систематических исследований поверхностных сил [25] и неравновесных электроповерхностных явлений [31—33] — нового направления в коллоидной науке.

III. НЕРАВНОВЕСНЫЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ОБРАТНЫЙ ОСМОС

Еще в 1947 г. Дерягиным было отмечено [34], что вовлечение в конвективные потоки ионов двойного электрического слоя должно приводить (по аналогии с потенциалом течения) к перепаду концентрации растворенного вещества между концами капилляра. Таким образом, речь шла об эффекте, который был обнаружен значительно позже и получил в дальнейшем название обратного осмоса. Если этот эффект является аналогом потенциала течения, то должен существовать и аналог электроосмоса — явление скольжения в диффузной атмосфере ионов или молекул под влиянием градиента концентрации. В [34] существование этого эффекта, названного капиллярным осмосом, было строго обосновано на основе термодинамических представлений, но выводы относились к случаю неэлектролита, т.е. предполагалось диффузное строение адсорбционного слоя молекул. Теория капиллярного осмоса в электролитах была развита позднее с применением метода термодинамики обратимых процессов [35, 36].

Однако осмос, т.е. течение вещества через идеально селективную мембрану под действием перепада концентраций, может быть полностью уравновешен путем приложения давления, по величине равного осмотическому. В результате этого течение прекращается и система переходит в состояние термодинамического равновесия. В этом состоит качественное отличие осмоса от течения через неидеальную мембрану, т.е. от капиллярного осмоса, что и подчеркивается различием в названиях. Таким образом, осмос является просто предельным случаем капиллярного осмоса, когда селективность мембраны стремится к единице. Стого говоря, для опреснения используют как раз неидеально селективные мембранны, и соответствующий процесс правильнее называть обратным капиллярным осмосом, а не обратным осмосом.

IV. ОСНОВЫ ТЕОРИИ НОВЫХ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ И ОБРАТНОГО ОСМОСА

Рассматривая обратный осмос в мембранах с относительно широкими порами, можно ввести представление о конвективном потоке ионов, т.е. об увлечении ионов потоком жидкости. Кроме того следует принять во внимание диффузию ионов относительно жидкости, вызванную различием концентраций ионов за мембраной и перед ней. Полностью исключить этот эффект, снижающий селективность мембраны, невозможно, но можно существенно снизить его негативное влияние, повысив скорость течения в такой степени, чтобы выполнялось условие

$$Pe = v h / D_e \gg 1 \quad (4)$$

Число Пекле Pe позволяет оценить соотношение интенсивностей конвективного и диффузионного потоков. Когда $Pe \ll 1$, диффузия успевает практически выровнять разницу концентраций на входе и выходе из капилляра. При $Pe \gg 1$, наоборот, диффузия подавляется сильным конвективным потоком, и селективность мембраны приближается к своему предельному значению. Основной закон сохранения числа ионов в стационарном режиме

$$\operatorname{div} j^\pm = 0 \quad (5)$$

применительно к одномерной задаче течения через мембрану в виде

$$\partial j^\pm / \partial x = 0 \quad (6)$$

где j^\pm — плотности потоков катионов и анионов. Основное отличие диффузионно-электрической теории электрокинетических явлений [31, 32] от классической теории Смолуховского как раз и состоит в том, что в ней обоснована необходимость использования не одного общего закона сохранения заряда, а законов сохранения катионов и анионов в отдельности. В диффузионно-электрической теории выражение для плотности потоков ионов записывают с учетом трех механизмов транспорта

та — конвективного, диффузионного и электромиграционного:

$$j^\pm = c^\pm(x) v - D^\pm \frac{dc^\pm}{dx} \mp D^\pm \frac{F}{RT} c^\pm(x) \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (7)$$

где c — концентрации, а D^\pm — коэффициенты диффузии катионов и анионов, ψ — электрический потенциал, F — число Фарадея, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, расстояние x отсчитывают в направлении течения жидкости через мембрану. Заметим, что именно в такой форме записывается и выражение для потоков ионов в макрокинетической теории обратного осмоса [2—4]. Наконец, для возникновения стационарного потенциала течения $\Delta\psi$ необходимо выполнение условия $I=0$.

В макрокинетическом аспекте более поздние работы [3, 4] и ранняя работа [2] почти не отличаются. Однако рассмотрение действия поверхностных сил в работах [3, 4, 32] поднимает теорию обратного осмоса на качественно новый уровень. Авторы работы [2] учитывали единственный механизм снижения концентрации ионов вблизи поверхности — зарядовый, т. е. обусловленный наличием двойного электрического слоя. В работах [3, 4, 37, 38] макрокинетической теории был придан значительно более общий характер благодаря включению в рассмотрение энергии эффективного взаимодействия иона (молекулы) U с поверхностью поры. Эта энергия, очевидно, является функцией расстояния от иона до поверхности, т. е. функцией от r в модели цилиндрического капилляра (r — расстояние до оси капилляра). В частности, зависимость U от r может характеризовать энергию электростатического взаимодействия, и поэтому теоретические соображения, высказанные в пионерской работе [2], можно рассматривать как частный случай общей теории, развитой в [3, 4, 37, 38].

Значительные математические трудности, связанные с теорией неравновесного двойного электрического слоя и, соответственно, неравновесных электроповерхностных явлений, оказалось возможным преодолеть [31, 32] путем использования принципа локального равновесия и рассмотрения условий, при которых можно пренебречь отклонениями от локального равновесия. Подобным образом развивалась теория обратного осмоса и в работах [2, 37—39] применительно к модели цилиндрической поры. Такое же приближение распространено и на случай поверхностных сил любой природы, действующих на ионы в поре [3].

Для каждого поперечного сечения, достаточно удаленного от концов капилляра, можно приближенно принять, что распределения концентрации $C_i(x, r)$ и энергии $U_i(x, r)$ для иона i -го сорта будут такими же, как если бы каждый участок капилляра находился в равновесии с объемом электролита, характеризующимся определенными, различными для разных участков капилляра, параметрами термодинамического равновесия — значениями концентрации его компонентов $c_i(x)$, электростатического потенциала $\psi(x)$ и давления $p(x)$. Эти параметры, естественно, должны иметь промежуточное значение между соответствующими величинами для раствора по обе стороны капилляра.

Выражение (7) для потоков ионов и уравнение (5) для них дополняются уравнением Стокса

$$-\operatorname{grad} p - \sum_i C_i \operatorname{grad} U_i + \eta \Delta v = 0 \quad (8)$$

где p — гидростатическое давление в капилляре; η — вязкость жидкости, Δ — оператор Лапласа.

Внутри капилляра, где действует силовое поле его стенок, потенциал средней силы $f_i(r)$ является переменным. В результате его изменений меняются также концентрации компонентов раствора $C_i(r)$ и давление $P(r)$. Соответствующие распределения можно представить в виде суммы их значений в однородном растворе c_i и p и изменений Δc_i и π , обусловленных влиянием стенок [3]:

$$U_i = \psi + f_i; \quad C_i = c_i + \Delta c_i; \quad P = p + \pi \quad (9)$$

Можно считать, что в сечении, достаточно удаленном от концов капилляра, f_i , Δc_i , π зависят только от r , но не от x . В каждом сечении сохраняется локальное равновесие, т. е. радиальные потоки равны нулю:

$$j_r=0; \quad v_r=0 \quad (10)$$

Интегрируя уравнения (7) и (8) с учетом равенств (9) и (10) и используя граничные условия при $x=0$, что соответствует свободному раствору электролита, где

$$f_i=0; \quad c_i=c_0; \quad \pi=0 \quad (11)$$

получаем:

$$C_i(x, r) = c_i(x) \exp\left(-\frac{f_i}{kT}\right);$$

$$\pi = kT \Sigma \Delta c_i = kT c_i(x) \sum_i \left[\exp\left(-\frac{f_i(x, r)}{kT}\right) - 1 \right] \quad (12)$$

где k — постоянная Больцмана.

После подстановки выражений (12) в уравнения (7) и (8) последние можно представить в виде линейных комбинаций градиентов параметров термодинамического равновесия вдоль направления x :

$$Q = k_{11} \left(-\frac{dp_0}{dx} \right) + k_{12} \left(-kT \frac{d \ln c}{dx} \right) + k_{13} \left(-\frac{d\psi}{dx} \right) \quad (13)$$

$$J_S = k_{21} \left(-\frac{dp_0}{dx} \right) + k_{22} \left(-kT \frac{d \ln c}{dx} \right) + k_{23} \left(-\frac{d\psi}{dx} \right) \quad (14)$$

$$I = k_{31} \left(-\frac{dp_0}{dx} \right) + k_{32} \left(-kT \frac{d \ln c}{dx} \right) + k_{33} \left(-\frac{d\psi}{dx} \right) \quad (15)$$

Коэффициенты k_{ih} представляют собой интегралы, для вычисления которых в соответствии с формулами (12) нужно знать концентрации $C_i(x, r)$ в капилляре при равновесии с объемным раствором концентрации $c(x)$. В соответствии с принципом Онзагера, $k_{21}=k_{12}$, $k_{32}=k_{23}$ и $k_{31}=k_{13}$.

V. ЗАРЯДОВЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАТНОГО ОСМОСА

1. Доннановское исключение ионов

Система уравнений (13)–(15) впервые предложена в работе [39] для частной модели, когда концентрация ионов в капилляре отличается от объемной только вследствие заряженности стенок капилляра, а потенциал средней силы равен произведению заряда иона z_i на электростатический потенциал: $U_i=z_i\psi$. Это соответствует предположению о том, что раствор в капилляре образует диффузную обкладку двойного электрического слоя, описываемого в рамках теории Гуи–Чепмена уравнением

$$\Delta\psi = \kappa^2 \operatorname{sh} \Psi, \quad (16)$$

где $\Psi = e\psi/kT$ и дебаевская длина описывается выражением:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\epsilon kT}{4\pi e^2 c} \right)^{1/2} \quad (17)$$

где e — заряд электрона, ϵ — диэлектрическая проницаемость.

Система уравнений (13)–(15) совместно с граничными условиями (3), (11) в работе [2] решена с использованием ряда упрощений, обсуждаемых в [3]. В частности, распределение $\Psi(r)$ для каждого сечения капилляра радиуса a выбирали так, чтобы, выполнялось граничное условие:

$$\Psi|_{r=a} = \Psi(c_0) \quad (18)$$

Это допущение оправдано в двух предельных случаях, когда

$$\kappa a \gg 1 \quad (19)$$

$$\kappa a \ll 1 \quad (20)$$

В случае (19) раствор электролита с составом, отличающимся от объемного, занимает лишь малую пристенную область капилляра. Поэтому $c(x)$ мало отличается от c_0 , а селективность мембранны соответственно низка. В случае (20) потенциал $\psi(r)$ и, соответственно, f_i незначительно изменяются в поперечном сечении капилляра. Но тогда ψ является почти одинаковым для всех сечений капилляра, и следовательно, упрощение (18) оправдано.

В [3] система уравнений (13)–(15) решена в широком интервале значений χa как с граничным условием (18), так и при задании постоянства плотности заряда на поверхности капилляра:

$$\sigma_0 = -\epsilon \frac{d\psi}{dr} \Big|_{r=a} = \text{const} \quad (21)$$

Оказалось, что выбор условий постоянства заряда или постоянства потенциала слабо влияет на селективность, т. е. что неопределенность, вызываемая обычно недостаточным знанием механизма формирования двойного слоя, не оказывается существенно на предсказательной силе теории. В работе [2] достигнуто хорошее соответствие теоретических и экспериментальных данных по зависимости селективности от различных параметров (дебаевского радиуса, критерия Пекле, потенциала поверхности).

Близкие результаты были получены в [40] для коллоидных мембран. Многочисленные доказательства определяющей роли поверхностного заряда получены при изучении селективности динамических мембран, сформированных из коллоидных частиц [41] и полиэлектролитов [42]. Хотя определяющее действие ацетатцеллюлозных мембран не определяется зарядовым механизмом, однако в области низких концентраций он и в этом случае вносит определенный вклад в селективность [43]. Это обстоятельство нашло отражение в работе [44], где зависимость селективности таких мембран от pH раствора описывалась экстремальной кривой с минимумом, расположенным при pH, обеспечивающим равный нулю заряд мембранны. Поскольку вклад зарядового механизма для симметричных электролитов не зависит от знака заряда мембранны, селективность при равном ццлю заряде должна проходить через минимум. Таким образом, результаты работы [44] довольно убедительно свидетельствуют о реализации зарядового механизма и в случае ацетатцеллюлозных мембран.

На возможность применения широкопористых заряженных мембран в обратном осмосе указывают результаты работы [45], в которой найдено, что даже ультрафильтрационные ацетатцеллюлозные мембранны УАМ–100, несмотря на весьма небольшую плотность поверхностного заряда ацетатцеллюлозы и большой размер пор, сохраняют некоторую селективность вплоть до концентрации электролита 10^{-2} моль/л, достигая максимальной селективности $\phi=0,6-0,65$ при минимальной исследованной концентрации 10^{-4} моль/л.

В случае больших чисел Пекле концентрация электролита остается практически постоянной и равной c_0 почти по всей толщине делящего слоя (быстрый спад концентрации имеет место вблизи границы делящего и широкопористого слоев мембранны), и зарядовый механизм обратного осмоса проявляется весьма наглядно. В наиболее важном практически случае высокой селективности при выполнении условия (20) соответствующее выражение для селективности мембранны принимает простой вид.

Имеется определенное сходство между заряженным делящим слоем асимметричной обратноосмотической мембранны и ионообменной мембранны, применяемой в электродиализе. Непосредственно такая мембранны непригодна для обратного осмоса из-за своей большой толщины и соответственно высокого гидродинамического сопротивления. Но основные электрохимические закономерности в системе ионообменная мем-

брана — электролит сохраняют силу и применительно к заряженному делящему слою асимметричной мембранны [46].

Такими закономерностями являются: а) экранирование электрического поля иона зарядом противоположного знака на расстояниях, превышающих дебаевскую длину; б) локальная электронейтральность гомогенных фаз на расстояниях от границы раздела фаз, превышающих длину экранирования, и интегральная электронейтральность гетерогенной системы в целом; в) постоянство электрохимического потенциала в пределах гетерогенной системы, т. е. равенство электрохимических потенциалов в фазах ионита и электролита. Под локальной электронейтральностью подразумевают равенство алгебраической суммы зарядов ионов нулю в пределах каждого физически бесконечно малого объема [46]. Воспользуемся этим определением при рассмотрении соотношения концентраций подвижных катионов и анионов в ионообменной мембране.

В состав матрицы ионообменных мембран входят ионогенные группы, которые при контакте с растворителем диссоциируют с образованием фиксированного поверхностного заряда [50]. Ионы электролита, знак которых противоположен знаку поверхностного заряда мембраны, принято называть противоионами, а ионы с одноименным зарядом — кононами. В фазе мембраны обязательно должно находиться столько противоионов, чтобы они могли скомпенсировать поверхностный заряд. Эти противоионы называют обменно сорбированными. Кроме того, в соответствии с третьим из перечисленных условий (постоянства электрохимического потенциала), в фазе мембраны должны присутствовать в некотором количестве и кононы. Иначе говоря, поскольку кононы есть в электролите, то они должны присутствовать и в мембране, но в иной концентрации. Так как мембрана и кононы заряжены одновременно, концентрация последних в фазе мембраны понижена. Ясно далее, что в мембране должны присутствовать также противоионы, в свою очередь компенсирующие заряд находящихся там кононов. Эти кононы и противоионы принято называть необменно сорбированным электролитом. Из сказанного следует, что концентрация необменно сорбированного электролита в фазе мембраны меньше концентрации равновесного раствора. Это явление называют доннановским исключением электролита из фазы ионообменной мембраны [46—48].

В соответствии с условием электронейтральности, обменно сорбированные противоионы не могут покинуть фазу мембраны, так как они компенсируют поверхностный заряд. Из мембраны может вытекать лишь необменно сорбированный электролит; следовательно, фильтрат оказывается опресненным по сравнению с разделяемым раствором.

Концентрация кононов в мембране тем ниже, чем больше скачок электрического потенциала Доннана Ψ [46, 48]. Этот скачок равновесного потенциала создается вследствие выхода части противоионов из приповерхностного слоя мембраны в электролит, в результате чего в приповерхностном слое электролита возникает объемный заряд за счет избытка противоионов; одновременно в приповерхностном слое мембраны возникает объемный заряд противоположного знака. Противоионы частично покидают мембрану, так как их концентрация в сильно заряженной мембране больше, чем в окружающем электролите. Пониженная концентрация кононов в мембране описывается через потенциал Доннана с помощью известной формулы Больцмана.

Потенциал Доннана тем больше, чем выше емкость обмена или соответствующая концентрация поверхностных зарядов в объеме мембраны C_f и чем ниже концентрация электролита. Эти качественные сообра-

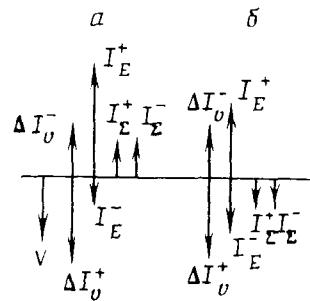


Рис. 1. Влияние чисел переноса ионов на селективность мембраны

жения подтверждаются количественным анализом, который приводит (на основе количественного рассмотрения второго и третьего условий, с. 1021) к выражению, описывающему потенциал Доннана и, соответственно, согласно формуле Больцмана, концентрацию коионов в мембране [46—48]:

$$c^{co} = \frac{1}{2} [(c_f^2 + 4c_0^2)^{1/2} - c_f] \quad (22)$$

В наиболее интересном случае низких концентраций электролита, когда

$$c_0 \ll c_f \quad (23)$$

эта формула упрощается:

$$c^{co} \simeq c_0^2/c_f \quad (24)$$

Отсюда вытекает выражение для селективности

$$\varphi = \left(1 - \frac{c^{co}}{c_0}\right) = \left(1 - \frac{c_0}{c_f}\right) \quad (25)$$

из которого следует, что селективность может приближаться к 1 с понижением концентрации электролита, когда начинает выполняться условие (23).

Формула (25) может давать сильно завышенное значение селективности, так как в ней не учитывается, что поляризационное поле одновременно с торможением противоионов усиливает транспорт коионов через мембрану. Пусть мембрана заряжена отрицательно и поэтому конвективный поток противоионов I_v^+ больше, а отрицательных ионов I_v^- меньше, чем если бы жидкость протекала через капилляр, сохраняя исходную концентрацию, когда $I_{v0}^+ = I_{v0}^-$. На рис. 1 соответствующие стрелки показывают величину и направление избыточных конвективных потоков $\Delta I_v^\pm = I_v^\pm - I_{v0}^\pm$. Расстояние между концами стрелок ΔI_v^+ и ΔI_v^- дает величину электрического тока, обусловленного конвективным потоком ионов (так называемого тока течения). Стрелки I_E^\pm характеризуют потоки ионов, создаваемые под влиянием поляризационного электрического поля. Условие равенства цулю электрического тока через мембрану удовлетворяется, если расстояние между концами стрелок ΔI_v^+ и ΔI_v^- равно расстоянию между концами стрелок I_E^+ и I_E^- . При этом результирующие избыточные потоки катионов I_Σ^+ и анионов I_Σ^- одинаковы, и их величина равна избыточному потоку соли.

Опреснение происходит, когда избыточный поток соли направлен противоположно потоку жидкости. Из рис. 1, а видно, что такая ситуация создается, если

$$I_E^+ / I_E^- = a_E^+ / a_E^- > \Delta I_v^+ / \Delta I_v^- \quad (26)$$

где a_E^\pm — так называемые числа переноса, определяющие долю полного тока, переносимого соответственно катионами и анионами при наложении на мембрану разности потенциалов в отсутствие других термодинамических сил. Если выполняется обратное неравенство (рис. 1, б), фильтрация через мембрану приводит к концентрированию соли. Пропадание противоионов вблизи фиксированных зарядов мембранны может замедляться электростатическими силами притяжения, так что $a_E^- > a_E^+$. Если фиксированные заряды гидратированы, расстояние наибольшего сближения возрастает, а электростатическое притяжение ослабляется, так что гидрофильность мембранны способствует выполнению условия (26).

В обстоятельном обзоре [44] имеется информация о других работах, посвященных рассмотрению зарядового механизма. Содержащиеся в них данные согласуются в той или иной степени с изложенными выше выводами.

2. Асимметричные заряженные мембранны — основа создания технологии обессоливания слабоминерализованных вод с применением низконапорного обратного осмоса

Широкое внедрение обратного осмоса сдерживается, во-первых, сложностью аппаратурного оформления и, во-вторых, низкой интенсивностью массообменных процессов [1, 7]. Первая трудность в значительной степени обусловлена необходимостью применения высоких давлений, которое неизбежно при орошении соленых вод, поскольку в этом случае нужно преодолевать высокую разность осмотических давлений.

Однако при орошении солоноватых вод и в особенности в технологии обессоливания перепад осмотического давления значительно меньше. Для нужд энергетики, электронной промышленности и для орошения солоноватых вод в принципе можно создать технологию обратного осмоса с применением умеренных давлений. Аппаратурное оформление установки обратного осмоса при давлениях ~ 10 атм очень сильно упрощается. Но при использовании применяемых в настоящее время мембран серии МГА существенное снижение давления привело бы к непримлемому значительному снижению производительности. Эти и подобные мембранны, сохраняющие необходимую селективность и в области высоких концентраций соли (благодаря очень малому размеру пор), целесообразно использовать в технологии орошения соленых вод. Однако применение их для обработки слабоминерализованных вод не является оптимальным технологическим решением. До сих пор синтез мембран шел по пути обеспечения оптимальных геометрических характеристик (размер пор, пористость, толщина активного слоя), и коллоидно-электрохимическому направлению интенсификации селективного мембранных транспорта не уделялось должного внимания. Игнорирование роли заряда мембранны, вероятно, оправдано, если иметь в виду технологию орошения соленых вод. Но с понижением солесодержания условия для деминерализации обратным осмосом радикально изменяются.

В основу технологии низконапорного обратного осмоса слабоминерализованных вод должны быть положены асимметричные относительно широкопористые оптимально заряженные мембранны.

Применяемые в настоящее время обратноосмотические мембранны, как известно, заряжены очень слабо [49—53]. Идея о том, что введение в состав матрицы мембранны фиксированного поверхностного заряда могло бы позволить сделать активный слой более рыхлым (за счет электростатического отталкивания зарядов на поверхности пор), а мембранны, соответственно, более производительной при сохранении высокой селективности благодаря дальнодействию в ней электростатических сил, была впервые высказана в работе [54]. С тех пор появилось около десятка публикаций, в которых сообщалось о попытках синтеза и исследования свойств заряженных обратноосмотических мембранны. Наиболее интересны из них работы [55, 56]. В первой описан метод получения мембран путем сульфирования или аминирования полистирен-субутадиеновой смолы. Такие мембранны обладали довольно высокой селективностью (95—98%) в области низких концентраций, однако производительность их была невелика ($0,1$ — 5 л/м²·сут·атм), что обусловлено большой толщиной мембранны (500 мкм) и симметричной структурой. Не исключено, что подобным методом могут быть синтезированы значительно более тонкие мембранны, обладающие высокой производительностью.

Другой метод получения высокопроизводительных мембранны [56] состоит в осаждении на поверхности ультрафильтрационной мембранны тонкого слоя полиэлектролита с его последующей сшивкой. Таким образом были получены тонкослойные композитные мембранны с очень высокой производительностью (30—150 л/м²·сут·атм). Однако селективность их была невысока (60% по однозарядным анионам). Следует отметить, что авторы работ [55, 56] (а также и других аналогичных исследований,

см. например, [57, 58]), по-видимому, не пришли к выводу о том, что наиболее подходящей областью применения заряженных мембран являются достаточно разбавленные растворы. Непонимание того, что средняя по сечению пор концентрация коионов может быть в заряженных мембранах в достаточной мере снижена не позволило полностью оценить преимущества заряженных обратноосмотических мембран, в связи с чем работы, посвященные их разработке и исследованию, пока что носят довольно фрагментарный характер. Поэтому необходимы систематические исследования в области синтеза, исследования и применения для обессоливания асимметричных заряженных мембран.

VI. СЕЛЕКТИВНОСТЬ НЕЗАРЯЖЕННЫХ МЕМБРАН И СТАНДАРТНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ ИОНОВ

Пониженная концентрация соли в незаряженных мембранах вызвана повышенным значением стандартного химического потенциала (СХП) иона в порах мембраны, которое обусловлено взаимодействием иона с полимерной диэлектрической матрицей мембраны или же изменением структуры воды в ней [59]. Количественной характеристикой этого эффекта является коэффициент распределения — отношение средних концентраций ионов в фазе мембраны \bar{c}_m и в объеме электролита:

$$\gamma = \bar{c}_m / c_0 \quad (27)$$

Эту важнейшую для обратного осмоса характеристику легко выразить через СХП, принимая во внимание условие электрохимического равновесия в системе мембрана — электролит как для катионов, так и для анионов $\mu_e^\pm = \mu_m^\pm$, где μ_e^\pm и μ_m^\pm — электрохимические потенциалы ионов в фазах электролита и мембраны соответственно.

При использовании известного выражения для электрохимического потенциала иона в разбавленном электролите эти уравнения приобретают вид:

$$\mu_{m0}^\pm \pm e\psi_m + kT \ln c_m^\pm = \mu_{e0}^\pm \pm e\psi_e + kT \ln c_0^\pm \quad (28)$$

где μ_{m0}^\pm и μ_{e0}^\pm — стандартные химические потенциалы ионов в фазах мембраны и электролита соответственно. Исключая из этих уравнений межфазный скачок потенциала и используя условия локальной электронейтральности в фазах мембраны и электролита, получаем:

$$c_m = c_0 \exp \left[\frac{\mu_{e0}^+ - \mu_{m0}^+ + \mu_{e0}^- - \mu_{m0}^-}{2kT} \right] \quad (29)$$

Так как в незаряженной мемbrane концентрации катионов и анионов равны, потенциал течения и, соответственно, электромиграционные потоки ионов не возникают. При больших числах Пекле малосущественны и диффузионные потоки. Но это значит, что концентрация соли в фильтрате c_2 совпадает с концентрацией соли в мембране c_m . Это позволяет конкретизировать формулу для селективности:

$$\varphi = 1 - \gamma = 1 - \exp \left[\frac{\mu_{e0}^+ - \mu_{m0}^+ + \mu_{e0}^- - \mu_{m0}^-}{2kT} \right] \quad (30)$$

где γ определяется уравнением (27).

VII. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ИСКЛЮЧЕНИЕ ИОНОВ ИЗ ПОР МЕМБРАНЫ

1. Силы изображения

Определяющую роль в механизме диэлектрического исключения ионов из пор мембраны играет взаимодействие иона с поляризационными зарядами [60—64], которые возникают на границе раздела сред, характеризующихся различными диэлектрическими проницаемостями (ДП). Поскольку в случае одной плоской границы раздела взаимодействие иона с такой границей можно формально описать как взаимодействие с фиктивным зарядом-изображением, рассматриваемое явление

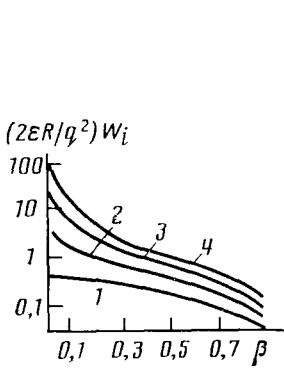


Рис. 2

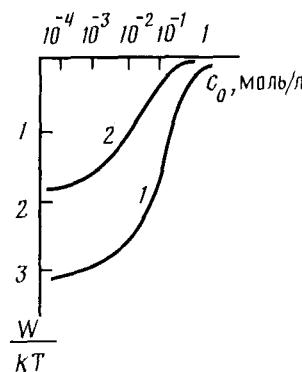


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость интенсивности диэлектрического исключения от геометрии порового пространства [64]: 1 — ион вблизи плоскости, 2 — плоская щель, 3 — цилиндр, 4 — сфера

Рис. 3. Концентрационные зависимости СХП ионов для модели мембран с полушириной пор 0,3 (1) и 0,5 (2) нм [68]

принято называть возникновением «сил изображения». Эти силы играют заметную роль во многих электрохимических системах [65].

Рассмотрим вначале предельный случай изолированного иона, т. е. предположим, что длина экранирования настолько превышает характерный размер поры, что экранирование можно не учитывать. Поскольку ДП матрицы мембранны ϵ_m меньше ДП растворителя ϵ , знак поляризационных зарядов на поверхности поры совпадает со знаком заряда иона. Вследствие отталкивания от одноименных зарядов происходит увеличение СХП иона, которое в соответствии с условием постоянства электрохимических потенциалов приводит к понижению концентрации электролита в порах.

Если в случае заряженной мембранны понижена лишь концентрация кationов, в то время как концентрация противоионов повышенна, в порах незаряженной диэлектрической мембранны понижены концентрации как кationов, так и анионов (понятие ко- и противоионов, здесь, очевидно, теряет смысл), причем в случае бинарного симметричного электролита их избыточные СХП в определенном приближении равны.

Из того очевидного факта, что скорость течения жидкости и концентрация электролита максимальны в центральной части поры, следует, что основной вклад в поток соли приходится именно на эту область. Результаты расчетов для случая плоского капилляра [66] подтверждают этот качественный вывод и показывают, что поток соли можно оценивать с относительной погрешностью не более 20—30%, зная только концентрацию в средней части поры.

Большой интерес представляет вопрос о зависимости интенсивности диэлектрического исключения от геометрии порового пространства. В отсутствие экранирования в системе имеется лишь одна характерная длина, а именно размер поры. Переходя в уравнениях к безразмерным координатам, можно показать, что во всех случаях избыточный СХП, обусловленный силами изображения W , обратно пропорционален размеру поры. Кроме того, он всегда прямо пропорционален квадрату заряда иона $q = e\zeta$ и обратно пропорционален ДП растворителя. Таким образом, вне зависимости от формы поры, в выражении для избыточного СХП иона можно выделить сомножитель $2W\epsilon R/q^2$, причем оставшийся сомножитель зависит от отношения ДП матрицы и растворителя $\beta = \epsilon_m/\epsilon$.

На рис. 2 приведены зависимости $2W\epsilon R/q^2$ от параметра β для четырех случаев, когда ион находится 1) на расстоянии R от плоской границы раздела, 2) посередине плоской щели шириной $2R$, 3) на оси цилиндрического капилляра радиуса R , 4) в центре сферической полости радиуса R [64]. Обращает на себя внимание очень сильная зависимость

интенсивности диэлектрического исключения от геометрии системы, особенно в области малых β .

Физический смысл этой зависимости состоит в том, что, как известно, плотность энергии электрического поля обратно пропорциональна ДП среды. Именно поэтому вблизи тел с пониженной ДП стандартный химический потенциал иона увеличивается. При диэлектрической неоднородности среды силовые линии электрического поля деформируются. В связи с этим очень важно, поскольку замкнутой является геометрия порового пространства: этим определяется возможность того, что силовые линии поля «минуют» области с пониженной ДП. Например, в случае одной плоской границы раздела имеется целое полупространство с повышенной ДП. При этом энергия «сил изображения» оказывается небольшой. В то же время в случае сферической, предельно замкнутой геометрии все силовые линии проникают в среду с низкой ДП, так что величина W здесь максимальна.

Сферическая пора представляет интерес лишь как пример предельно замкнутой геометрии, поскольку в ней невозможно течение жидкости. Заметим, впрочем, что кривые, которые соответствуют геометрии сферы и цилиндра, располагаются не очень далеко друг от друга (рис. 2) и интенсивность диэлектрического исключения в последнем случае также достаточно велика. Так, например, селективность цилиндрического капилляра диаметром 3 нм ($\epsilon_m=3$, $\epsilon=80$) составляет $\sim 0,9$. Уменьшение размера пор, очевидно, приведет к резкому повышению селективности. Таким образом, по механизму диэлектрического исключения наилучшим образом должны «работать» мембранны с цилиндрическими порами.

Приближенно диэлектрическое исключение ионов в реальных мембранны можно свести к решению электростатической задачи о ионе в прямом цилиндрическом капилляре. Обеспечиваемая этим механизмом селективность мембранны высока, даже если размер пор значительно превосходит размер иона.

Взаимодействие выделенного иона с поляризационными зарядами осложняется присутствием в поре других ионов. В поре каждый ион окружен атмосферой противоионов, как и в свободном растворе. Если дебаевский радиус меньше радиуса поры, то электрическое поле иона, находящегося в центре поры, практически не достигает поверхности поры и не поляризует ее, так что силы изображения оказываются ослабленными. Количественная теория этого эффекта экранирования сил изображения развита в рамках модели плоского капилляра. В этом случае удается получить очень простую приближенную формулу для избыточного СХП иона, находящегося на оси капилляра [67, 68]:

$$W = \frac{-q^2}{2\epsilon R} \ln [1 - \alpha \exp(-2\kappa_i R)] \quad (31)$$

где $\alpha = (\epsilon - \epsilon_m)/(\epsilon + \epsilon_m)$; κ_i^{-1} — длина экранирования внутри пор.

Поскольку, как уже говорилось, в случае диэлектрического исключения концентрация ионов обоих знаков в порах понижена, «внутренняя» длина экранирования оказывается больше «внешней» (т. е. длины экранирования в объеме равновесного раствора). Следовательно, повышение селективности мембранны в данном случае приводит к ослаблению эффекта экранирования, в то время как увеличение плотности фиксированного заряда ионообменных мембран, сопровождающееся ростом их селективности, вызывает обратный эффект.

Еще одна интересная особенность соотношения (31) состоит в том, что при $\alpha < 1$ уменьшение величины W начинается не при $\kappa_i R \approx 1$, а уже при $\kappa_i R \approx 0,2$. Это связано с тем, что в отсутствие экранирования большой вклад в избыточный СХП иона вносят так называемые «многократные изображения». Иначе говоря, это явление можно назвать взаимной поляризацией поверхностей; за счет него поляризационный заряд как бы растягивается вдоль поверхности на расстояния, значительно превышающие ширину капилляра. В связи с этим экранирование взаимодействий с ним, естественно, начинается при $\kappa_i R < 1$.

На рис. 3 изображены теоретически рассчитанные концентрационные зависимости избыточного СХП ионов, находящихся в плоских капиллярах различной ширины [68]. Видно, что чем меньше ширина пор мембранны, тем больше концентрация, при которой начинается спад селективности. Это полностью соответствует сказанному выше. Отметим, однако, что даже в случае высокоселективных мембран спад селективности происходит при не очень высоких концентрациях. Этот вывод не вполне согласуется с экспериментом. На помощь здесь может прийти концепция нелокального диэлектрического экранирования в полярных средах [69—71], которая учитывает, что дипольное экранирование, точно так же, как и ионное, полностью развивается только на расстояниях, превышающих длину корреляции (для ионного экранирования это дебаевская длина). Для воды такие расстояния по оценке [69] составляют 0,5—0,7 нм, т. е. они соизмеримы с размерами тонких пор.

Следует заметить, что на взаимодействие иона с поляризационными зарядами, строго говоря, влияет не только ионное, но и диэлектрическое экранирование. В рамках локального подхода, которого мы до сих пор придерживались, это обстоятельство учитывается делением величины W на статическую ДП растворителя. Если учитывать нелокальность диэлектрического отклика, то можно сделать вывод, что ДП вблизи иона как бы понижается (поскольку на малых расстояниях не может в полной мере сформироваться связанный заряд); поэтому взаимодействие с поляризационными зарядами, выделяющимися на поверхности, усиливается. Это приводит, во-первых, к значительной интенсификации диэлектрического исключения, во-вторых, к тому, что соотношение относительных вкладов однократных и многократных изображений в избыточный СХП ионов изменяется в пользу первых. Объясняется это тем, что длина корреляции не может заметно превышать размер поры; поэтому только взаимодействие с первыми изображениями слабо диэлектрически экранировано, а взаимодействие с остальными изображениями происходит практически как в среде со статической ДП. В такой ситуации ионное экранирование вплоть до $\kappa_i R \sim 1$ должно приводить лишь к уменьшению и так незначительного вклада многократных изображений, а заметный спад интенсивности диэлектрического исключения начнется при $\kappa_i R \geq 1$.

2. Совместное действие диэлектрического и зарядового механизмов

В умеренно широких заряженных порах концентрация ионов при одновременном действии зарядового и диэлектрического механизмов понижается. Если допустить, что действие этих эффектов аддитивно, то коэффициент распределения ионов выразится формулой:

$$\gamma = \frac{c^+}{c_0} = \exp \left[\frac{-e\psi + W}{kT} \right] \quad (32)$$

При этом в уравнение, применяемое для нахождения потенциала Доннана, входит теперь СХП, зависящий от сил изображения:

$$\text{sh} \frac{e\psi}{kT} = \frac{c_f}{2c_0} \exp(W/kT) \quad (33)$$

Упрощая эту формулу применительно к наиболее интересному случаю высоких значений потенциала Доннана и подставляя полученный результат в (32), находим

$$\gamma = \frac{c_0}{c_f} \cdot \exp(-2W/kT) \quad (34)$$

и убеждаемся, что здесь происходит даже не простое умножение доннановского и диэлектрического факторов, а квадратичное повышение интенсивности диэлектрического исключения.

Однако с ростом фиксированного заряда растет и концентрация противоионов, вследствие чего влияние экранирования усиливается. В результате эффекты диэлектрического исключения в случае сильно заря-

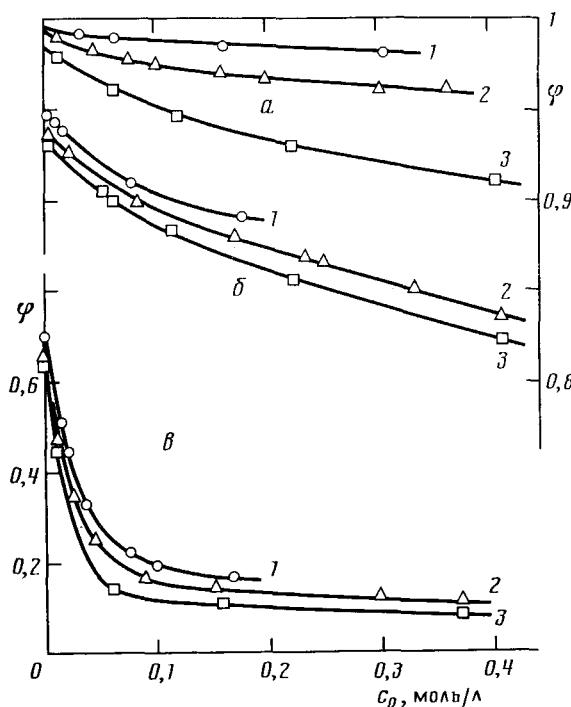


Рис. 4. Зависимость коэффициента селективности φ от концентрации раствора электролитов CsCl (1), KCl и NaCl (2) и LiCl (3) для мембран различной степени гидрофильности [78]

женных ионообменных мембран, по-видимому, не очень существенны. Более перспективны с точки зрения сочетания действия двух указанных механизмов мембранны, обладающие умеренным зарядом. Отсюда следует практический вывод, что не только при обессоливании, но и при опреснении так называемых солоноватых вод, имеющих более высокую концентрацию, целесообразно придавать мембранам поверхностный заряд.

VIII. ГИДРОФИЛЬНОСТЬ МЕМБРАН И ОБРАТНЫЙ ОСМОС

Помимо рассмотренных выше электрохимических механизмов (доннановское и диэлектрическое исключение ионов) причиной снижения концентрации растворенного вещества в достаточно тонких порах мембран является изменение структуры воды [72, 73]. Подтверждением этого является то, что гидрофильные обратноосмотические мембранны хорошо задерживают не только электролит, но и нейтральные молекулы таких веществ, как сахароза, спирты и ацетон.

Изменение растворяющей способности поровой воды гидрофильных мембран по отношению к ионам обусловлено рядом причин [59, 74]. Одно из проявлений изменения структуры воды — понижение ее диэлектрической проницаемости. Тогда собственная энергия иона в порах мембранны, вычисленная, например по Борну, получается выше, чем в свободном растворе [75], что приводит к снижению концентрации ионов в порах мембранны. Борновское приближение может однако оказаться недостаточным, так как в действительности механизм рассматриваемого явления может быть значительно сложнее [76, 77].

Так как теоретическое обоснование влияния гидрофильности мембран на их селективность отсутствует, особый интерес представляют экспериментальные данные, полученные в последнее время. Эксперименты проведены на трех отличающихся по гидрофильности мембранных [78]. Наиболее гидрофильной была композитная полiamидная мембрана (A), полученная методом межфазной поликонденсации [79]. Две другие обратноосмотические мембранны были приготовлены из гомополимеров на основе полиоксидиазола (B) и еще более гидрофобного поликарбоната (B). Для этой серии мембран проведены измерения коэффициента селективности для растворов хлоридов щелочных металлов

различной концентрации c_0 . Самой высокой селективностью обладала наиболее гидрофильная мембрана A (рис. 4).

Сохранение высокой селективности в широкой области концентраций растворов электролита (до 0,5—1 моль/л) является отличительной особенностью гидрофильных мембран. Но все же их селективность падает при росте концентрации растворов. Причиной этого является разрушение особой структуры воды в тонких порах и постепенное приближение структуры раствора к объемной. Разрушение происходит в связи с нарастающим при повышении концентрации раствора влиянием ионов на структуру воды, которое подавляет, а затем и превосходит влияние гидрофильной поверхности пор.

Естественно ожидать, что ионы, сильнее влияющие на структуру воды, должны вызывать и более резкий концентрационный спад селективности. Действительно, ионы Li^+ , имеющие наименьший радиус и наибольшие числа гидратации, во всех случаях (рис. 4) вызывают более резкое падение коэффициента селективности. Напротив, ионы Cs^+ , обладающие наибольшим радиусом и малыми числами гидратации, меньше влияют на структуру воды в порах, что способствует сохранению высокой селективности мембраны и меньшей ее зависимости от концентрации раствора.

IX. МАКРОКИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОБРАТНОГО ОСМОСА И ФИЗИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕМБРАН

Как видно из изложенного выше, расчеты на молекулярном уровне в настоящее время позволяют определить только равновесные распределения компонентов в порах мембраны. Но и в этом случае чисто теоретический подход применительно к конкретным мембранам невозможен, так как, во-первых, неизвестно распределение пор по размерам, во-вторых, нельзя учесть такой недоступный пока количественным расчетам фактор как изменение структуры воды.

Это диктует необходимость проведения комплекса экспериментальных измерений и сопоставления полученных данных с результатами расчета кинетических коэффициентов с помощью системы уравнений макрокинетической теории. На основе подобной системы уравнений [80] разработан комплекс необходимых измерений. Общая постановка задачи, изложенная в гл. IV, в работе [80] упрощена путем введения граничного условия (20). Это позволило вычислить кинетические коэффициенты и получить формулы для селективности φ и потенциала течения $\Delta\psi$:

$$\varphi = 1 - \frac{\exp(\text{Pe}/k_1)}{1 - k_2 + k_2 \cdot \exp(\text{Pe}/k_1)} \quad (35)$$

$$\Delta\psi = FR_m \bar{c}_0 Q - \frac{RT}{F} (a_E^+ - a_E^-) \frac{c_2}{2c_0} \quad (36)$$

где

$$\frac{\text{Pe}}{k_1} = \frac{1}{4} \frac{F^2}{RT} \cdot \frac{[\bar{c}_s - (a_E^+ - a_E^-) \bar{c}_0] QR_m}{a_E^+ a_E^-}; \quad k_2 = \left[\frac{\bar{c}_s}{2c_0} - (a_E^+ - a_E^-) \frac{\bar{c}_0}{2c_0} \right]$$

$\bar{c}_s = \bar{c}^+ + \bar{c}^-$, $\bar{c}_0 = \bar{c}^+ - \bar{c}^-$ — средние концентрации катионов и анионов в гидродинамически подвижной части порового пространства (с статистическим весом, соответствующим распределению скоростей в вязком потоке); R_m — электрическое сопротивление на единицу площади поверхности мембраны.

Для определения c_0 и c_s достаточно провести по известным методикам измерения следующих параметров: 1) коэффициента селективности φ , 2) мембранный разности потенциалов $\Delta\psi$, 3) сопротивления мембран R_m , 4) чисел переноса a_E^\pm . Этот комплекс измерений может дать информацию о двух важнейших характеристиках механизмов обратного осмоса — доннановском потенциале (см. гл. IV, раздел 1) и разностях стандартных химических потенциалов ионов (гл. V). Внедрение этого комплекса измерений в практику лабораторий, занимающихся теорией и технологией обратного осмоса, позволит проверить различные

варианты теории обратного осмоса. В каждом конкретном случае должна быть построена физическая модель мембраны, что будет способствовать оптимизации режима обратного осмоса и укажет пути улучшения качества мембран.

Х. ОБОБЩЕННАЯ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБРАТНОГО ОСМОСА ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В последнее время развита наиболее общая математическая модель процессов обратного осмоса [4, 81], которую можно рассматривать как дальнейшее обобщение выводов, содержащихся в работах [3] и [37]. Обобщение достигнуто благодаря учету одновременно мембранных транспорта и внешнедиффузионной кинетики, зарядового и незарядовых механизмов исключения ионов из пор мембраны, а также распространению теории на несимметричные электролиты и смеси электролитов. Это позволило получить ряд практических важных результатов.

При совместном описании конвективной диффузии внутри мембраны и в слое концентрационной поляризации возникают два безразмерных критерия Пекле — внутренний (4) и внешний Re_0 . При

$$Re_0 = mv\delta/D \ll 1 \quad (37)$$

(где m — пористость мембраны и D — коэффициент диффузии в объемном растворе) концентрационная поляризация не снижает селективности мембраны. При малых скоростях течения v это условие выполняется, но не выполняется условие (4). С ростом же скорости начинает выполняться условие (4), но перестает выполняться условие (37). Поэтому теория [4, 81] предсказывает наличие максимума на кривой зависимости селективности мембраны от скорости течения, который соответствует оптимальным условиям разделения (рис. 5, кривая 1). Расчеты выполнены для следующих условий: $\gamma_- = 10^{-2}$, $\gamma_+ = 0,1$ (что соответствует преимущественному вхождению в поры катионов) и $2h/m\delta = 1,5$. Величина последнего параметра выбрана применительно к таким условиям перемешивания разделяемого раствора, когда для мембраны с пористостью $m = 0,2$ толщина неперемешиваемого слоя δ примерно в семь раз превышает толщину делящего слоя мембраны h .

Из полученных общих решений [37, 38] следует, что максимальное значение селективности $\varphi_{\max} = 1 - \gamma$ достигается при $Re/Re_0 \geq 5$. Для бинарного раствора электролита

$$\gamma = \gamma_+^{z_-/z} \cdot \gamma_-^{z_+/z} \quad (38)$$

где $z = z_+ + z_-$; z_- и z_+ — валентности анионов и катионов [81].

Поверхностный заряд мембраны $\sigma = c_f/c_0$ повышает ее селективность (кривые 2—5). Для ацетатцеллюзных мембран величина безразмерного заряда при $c_0 = 10^{-2}$ моль/л составляет $\sigma = 0,1$ (кривая 3), повышаясь до 1 при $c_0 = 10^{-3}$ моль/л (кривая 4). Таким образом, влияние поверхности заряда тем существеннее, чем ниже концентрация разделяемого раствора электролита. Так, при $c_0 \geq 0,1$ моль/л влияние заряда ($\sigma \leq 0,01$) исчезающе мало (кривая 2).

В случае несимметричного электролита решение удается получить без учета влияния концентрационной поляризации, т. е. считая $Re_0 \ll 1$. На рис. 6 показаны зависимости селективности мембраны от безразмерного поверхностного заряда $\Delta = \sigma/z_+ z_-$ (для 1—1 электролита $\Delta = \sigma$). При $\Delta = 0$ селективность мембраны принята равной $\varphi_{\max} = 0,9$. Для несимметричных электролитов $BaCl_2$ (кривые 1 и 2) и $LaCl_3$ (кривые 3 и 4) селективность зависит от знака заряда поверхности пор мембраны Δ . Кривые 1 и 3 отвечают здесь $\Delta > 0$, а кривые 2 и 4 $\Delta < 0$. Эффективность задержки раствора много выше в том случае, когда знак заряда много зарядного иона совпадает со знаком заряда мембраны. Это связано с тем, что поверхностный заряд влияет тем сильнее, чем выше заряд иона. Поэтому для $BaCl_2$ и $LaCl_3$ более высокая селективность достигается при положительном заряде мембраны. Напротив, для эффективного раз-

Рис. 5. Зависимость коэффициента селективности φ от внешнего критерия Пекле при различном поверхностном заряде мембраны σ : 0 (1); 0,01 (2); 0,1 (3); 1 (4) и 5 (5) [80]

Рис. 6. Зависимость селективности обратноосмотической мембраны от безразмерного поверхностного заряда Δ и от концентрации c_0 разделяемых растворов BaCl_2 (1 и 2), LaCl_3 (3 и 4), KCl (5)

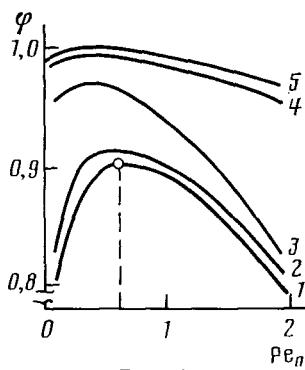


Рис. 5

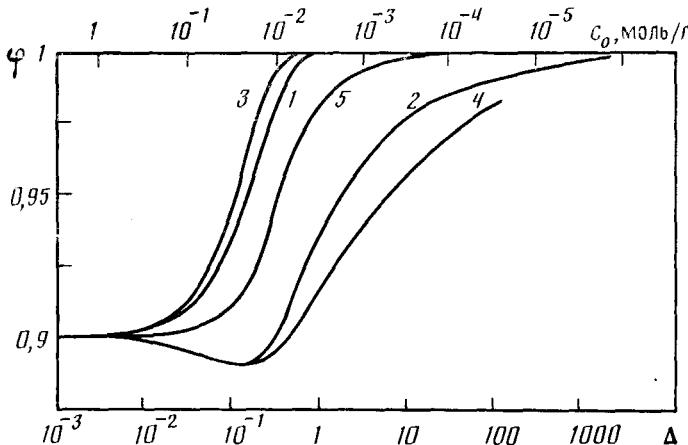


Рис. 6

деления, например, растворов Na_2SO_4 целесообразно использовать отрицательно заряженные мембранны, что согласуется с экспериментом.

Так как значения Δ зависят от c_0 , графики на рис. 6 отражают также и влияние концентрации электролита при фиксированном заряде мембранны ($c_i = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Соответствующие значения $c_0 = c_i / z_+ z_- \Delta$ приведены на верхней шкале абсцисс. Как видно из рис. 6, понижение концентрации электролита ведет к росту селективности мембранны, обусловленному ее поверхностным зарядом. Такая же ситуация имеет место и для симметричного бинарного электролита KCl (кривая 5), однако в силу одинакового по величине заряда ионов знак поверхностного заряда не влияет в этом случае на селективность.

Макрокинетическая теория, рассмотренная выше применительно к бинарным растворам [81], обобщена в работах [82—84] на случай многокомпонентных растворов электролитов. В отличие от бинарных растворов, в этом случае при разделении изменяется не только концентрация раствора, но и его состав. При этом обнаружено взаимное влияние компонентов смеси, механизм которого обусловлен зависимостью мембранныного потенциала $\Delta\varphi$ от состава раствора электролита и коэффициента распределения γ_i для каждого из ионов.

Краткий обзор современного состояния теории обратноосмотического разделения растворов электролита показывает, сколь разнообразны физико-химические причины селективного действия мембранны. Применительно к каждому из механизмов задержки могут быть развиты соответствующие методы расчета селективности. Однако в реальных мембранных влияние поверхностного заряда, диэлектрического исключения ионов и измененных свойств воды в тонких порах могут проявляться одновременно. Долю их участия определить априори затруднительно, имея к тому же в виду неполноту наших сведений о строении порового пространства мембранны, способах локализации на поверхности пор и в объеме мембранны зарядов и активных центров, влияющих как на свойства

воды, так и на распределение ионов в поровом растворе. Информация о вкладе того или иного механизма селективности может быть в дальнейшем получена при проведении комплексных исследований мембран по разработанной методике [80].

Основные качественные выводы, вытекающие из проведенного рассмотрения, состоят в том, что для разделения растворов электролита низкой концентрации следует использовать мембранны с высоким поверхностным зарядом, а для разделения растворов более высокой концентрации — мембранны с высокой гидрофильностью поверхности пор. За счет придачи мембранным этих новых свойств можно, сохраняя достаточно высокие значения селективности, несколько увеличить размеры пор, что повысит производительность или снизит затраты на перекачку раствора через мембрану, используя меньшие перепады давления.

Это приводит также к выводу, что для разделения растворов различного состава и концентрации следует изготавливать мембранны различных типов, отличающиеся не только размерами пор, как это имеет место в настоящее время, но по своим электроповерхностным и гидрофильным свойствам.

Главной задачей, решение которой потребует привлечения методов статистической физики молекулярных систем, методов численного и физико-химического эксперимента, является уточнение расчетов изменений собственной энергии ионов в тонких порах и особенностей структурного состояния воды. Это позволит уточнить и количественно предсказать величины равновесных коэффициентов распределения, входящих пока что в уравнения теории обратного осмоса в качестве параметра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский Ю. И.//Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. Гл. 1.
2. Jasacio G. et al.//J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 4015.
3. Шилов В. Н., Мишук Н. А.//Физика молекул. Киев: Наук. думка, 1980. С. 78.
4. Дорохов В. М. и др.//Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 108.
5. Маркин В. С. и др. Индуцированный ионный транспорт. М.: Наука, 1974. 251 с.
6. Духин С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975. 284 с.
7. Дытнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия, 1978. 351 с.
8. Тимашев С. Ф.//Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 734.
9. Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А.//Кинетика лиффузионно-контролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. Гл. 5.
10. Raby R. L., Case P. A., Lloyd A. L.//Desalination. 1981. V. 36. № 3. P. 207.
11. Kamiyama Y., Yoshioka N., Matsui K., Nakagome K.//Ibid. 1984. V. 51. P. 79.
12. Kurihara M., Yamura T., Nakagama Y., Tonomura T.//Ibid. 1985. V. 54. P. 75.
13. Reid C. E., Breton E. J.//J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. P. 133.
14. Lonsdale H. K., Merten V., Riley R. L.//Ibid. 1965. V. 9. P. 1341.
15. Lonsdale H. K., Gross B. P., Grabar F. M., Milstead C. E.//J. Macromol. Sci. Phys. 1971. V. B5. P. 167.
16. Banksand W., Sharples A.//J. Appl. Chem. 1966. V. 16. P. 153.
17. Дытнерский Ю. И.//Баромембранные процессы. М.: Химия, 1986. С. 12.
18. Sourirajan S.//Ind. Eng. Chem. Fundam. 1963. V. 2. P. 51.
19. Soltaniev M., Gill W. N.//Chem. Eng. Commun. 1981. V. 12. P. 279.
20. Woerman D.//J. Membr. Sci. 1980. V. 7. P. 127.
21. Jonson G.//Desalination. 1980. V. 35. P. 21.
22. Mazid M. A.//Separ. Sci. Technol. 1984. V. 19. P. 357.
23. Matsuura T., Sourirajan S.//Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1981. V. 20. P. 273.
24. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 398 с.
25. Kedem O., Katchalski A.//Biochim. biophys. acta. 1958. V. 27. P. 22.
26. Spiegler K. S., Kedem O.//Desalination. 1966. V. 1. P. 311.
27. del Castillo L. F.//Ibid. 1976. V. 12. P. 21.
28. Юхновский Н. Р., Головко М. Ф.//Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наук. думка, 1980. Гл. 5.
29. Kugulovskiy N. P.//Укр. физ. журн. 1976. Т. 21. С. 1772.
30. Духин С. С. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1965.
31. Духин С. С.//Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 98.
32. Духин С. С.//Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973. С. 98.
33. Derjaguin B. V., Dukhin S. S., Shilov V. N.//Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 13. 1947. Т. 9. С. 335.
34. Дерягин Б. В., Сидоренко В. П., Зубащенко Е. А., Киселева Е. В.//Коллоид. журн. 1967. С. 304.
35. Дерягин Б. В., Духин С. С.//Исследования в области поверхностных сил. М.: Наука, 1967. С. 304.
36. Духин С. С., Дерягин Б. В.//Электрофорез. М.: Наука, 1976. Гл. 9.

37. Мартынов Г. А., Старов В. М., Чураев Н. В.//Коллоид. журн. 1980. Т. 42. С. 489, 657.
38. Derjaguin B. V., Churaev N. V., Martynov G. A.//Colloid Interface Sci. 1980. V. 75. P. 419.
39. Gross R. J., Osterle J. F.//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 228.
40. Фридрихсберг Д. А., Сидорова М. П., Ермакова Л. Э., Лаштанов Л. З.//Химия и технология воды. 1983. Т. 5. С. 414.
41. Духин С. С., Князькова Т. В.//Коллоид. журн. 1980. Т. 42. С. 31.
42. Пилипенко А. Т., Дедечек В. Л., Пацюк Е. А., Кучерук В. Д.//Докл. АН СССР. 1985. С. 62.
43. Сидорова М. П., Арсентьев О. К., Каталевский Е. Е. и др.//Химия и технология воды. 1983. Т. 5. С. 496.
44. Сидорова М. П., Ермакова Л. Э., Фридрихсберг Д. А.//Там же. 1980. Т. 2. С. 195.
45. Мигалатый Е. В., Купчинская Е. В., Тарасов А. Н., Кандалов А. В.—Деп. в ОНИИТЭХим (г. Черкассы) 12.03.86, № 336-хим.
46. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 490 с.
47. Schmid G., Schwarz H. Z.//Z. Elektrochem. 1952. В. 56. С. 351.
48. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. 368 с.
49. Chaudry M., Meares P.//Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 1961. V. 1. P. 101.
50. Demich H., Pusch W.//J. Colloid Interface Sci. 1980. V. 76. P. 464.
51. Demisch H., Pusch W.//Ibid. 1980. V. 76. P. 445.
52. Khedr M. G. A., Abdel Haleem S. M., Baraka A.//J. Electroanal. Chem. 1985. V. 184. P. 161.
53. Demisch H. U., Pusch W.//J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. P. 370.
54. Yasuda H., Schindler A.//Reverse Osmosis Membranes Research/Eds Lonsdale H. K., Podall H. E. N. Y.: Plenum Press, 1972. P. 299.
55. Noordgrolaf D. A., Smolders C. A. de Boer R., Romi D. S.//Desalination. 1982. V. 41. P. 249.
56. Gregor H. P., Grythe C. C.//J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1976. V. 14. P. 1839.
57. Nomura H., Seno M., Iarubachi H., Yamale T.//Desalination. 1971. В. 29. Р. 239.
58. Bittencourt E., Stannet V., Williams J. L., Hopfenberg H. B.//J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. P. 879.
59. Духин С. С., Чураев Н. В., Яроцук А. Э.//Химия и технология воды. 1984. Т. 6. С. 291.
60. Parsegian A.//Nature. 1969. V. 221. P. 884.
61. Bean C. P.//Membrane Ser. Adv./Ed. Eisenman G. N. Y.: Marcel Dekker, 1971. P. 1.
62. Dresner L.//Desalination. 1974. V. 15. P. 39.
63. Gluekauf E.//Ibid. 1976. V. 18. P. 155.
64. Духин С. С., Гаевский Л. Ю., Яроцук А. Э.//Химия и технология воды. 1983. Т. 5. С. 13.
65. Rubinstein A. I.//Phys. stat. solidi. 1983. V. 120B. P. 65.
66. Яроцук А. Э.//Коллоид. журн. 1985. Т. 47. С. 1006.
67. Яроцук А. Э., Дзюб В. И.//Химия и технология воды. 1986. Т. 8. С. 28.
68. Яроцук А. Э.//Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 2889.
69. Kornyshev A. A.//The Chemical Physics of Solvation/Eds Dogonadze R. R. et al. Amsterdam: Elsivier, 1985. V. 1. P. 7.
70. Kornyshev A. A.//Electrochim. acta. 1981. V. 26. P. 1.
71. Гаевский Л. Ю.//Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 157.
72. Derjaguin B. V., Churaev N. V.//Fluid Interface Phenomena. N. Y.: Wiley, 1986. Р. 663.
73. Антонченко В. Я. Микроскопическая теория воды в порах мембранны. Киев: Наук. думка, 1983. 160 с.
74. Чураев Н. В., Дерягин Б. В.//Химия и технология воды. 1986. Т. 8. № 2. С. 23.
75. Духин С. С., Яроцук А. Э.//Коллоид. журн. 1982. Т. 44. С. 884.
76. Корнишев А. А., Волков А. Г.//Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 814.
77. Яроцук А. Э.//Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 103.
78. Богданов А. П., Дерягин Б. В., Пальмина И. В., Чураев Н. В.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 1148.
79. Эман М. И., Богданов А. П., Григорьянц И. К.//Коллоид. журн. 1986. Т. 48. С. 1046.
80. Шилов В. Н.//Химия и технология воды. 1984. Т. 6. № 3. С. 204.
81. Дорохов В. М., Мартынов Г. А., Старов В. М., Чураев Н. В.//Коллоид. журн. 1984. Т. 46. С. 238, 651.
82. Духин С. С., Кошаров Р. Г., Гуттигерес Л. Е. Р.//Химия и технология воды. 1987. Т. 7. № 4. С. 00.
83. Vonk M. W., Smit J. A. M.//J. Colloid and Interface Sci. 1983. V. 96. P. 121.
84. Старов В. М., Чураев Н. В.//Коллоид. журн. В печати.

Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР, Киев;
 Институт физической химии АН СССР, Москва;
 Московский технологический
 институт пищевой промышленности