

На правах рукописи

УДК 541.18 + 546.06



**Стромова
Екатерина Сергеевна**

**ХИМИЧЕСКИЕ И РАЗМЕРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИИ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ В МЕМБРАНАХ
ИЗ ПОРИСТОГО СТЕКЛА**

**Специальность: 02.00.01 – неорганическая химия
02 00.04 – физическая химия**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

**Санкт-Петербург
2007**

С. Стромова

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии
ГОСУДАРСТВЕННОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"Российский государственный педагогический университет
имени А.И. Герцена"

Научный
руководитель

доктор химических наук, профессор
ПАК Вячеслав Николаевич

Официальные
оппоненты

доктор химических наук, профессор
Поваров Владимир Глебович

доктор химических наук, доцент
Тимонов Александр Михайлович

Ведущая
организация

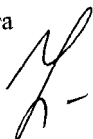
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет)

Защита состоится 24 мая 2007 г. в 16⁴⁵ на заседании диссертационного совета
Д 212 199 22 Российского государственного педагогического университета
имени А.И. Герцена по адресу: 191186, Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, 48,
факультет химии, корп. 3, ауд. 21

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке
Российского государственного педагогического университета имени
А.И. Герцена

Автореферат разослан 16 мая 2007 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212 199 22,
кандидат химических наук, доцент



Ю.Ю. Гавронская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Мембранные технологии отнесены сегодня к разряду наиболее насыщенных, "критических" направлений научно-технического прогресса. Речь идет, прежде всего, о реализации процессов очистки жидкостей и газов, а также разделения входящих в них компонентов. Решение важнейших задач промышленного, экологического, медицинского и других направлений связано с разработкой эффективных мембран, имеющих каналы направленно регулируемого диаметра в нанометровом диапазоне значений. В перечень требований, предъявляемых к мембранам, входят, кроме того, механическая прочность, химическая и радиационная устойчивость, состав стенок каналов, их форма и протяженность. Большинству указанных требований удовлетворяют мембраны из пористого стекла (ПС). В случае ПС возможно уверенное регулирование радиусов пор с обеспечением их узкого распределения. ПС выдерживают температуру обработки до 600°C без существенного изменения пористой структуры, допускают многократную регенерацию, устойчивы к действию большинства кислот, могут быть химически модифицированы различными реагентами благодаря присутствию на их поверхности гидроксильных групп. Вместе с тем, использование ПС, несмотря на приоритет отечественной науки в их открытии и разработке, сегодня ограничено даже на уровне лабораторных исследований из-за отсутствия их промышленного производства. Соответственно, имеющиеся сведения о диффузионном транспорте веществ в ПС-мембранах немногочисленны, фрагментарны и нуждаются в расширении и обобщении.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научных исследований РГПУ им. А.И. Герцена по приоритетному направлению №17 «Химия конденсированных сред и их поверхностей».

Цель работы состояла в экспериментальном определении коэффициентов диффузии представительного ряда неорганических солей в ПС-мембранах, выявлении характера и степени влияния радиуса транспортных каналов мембран, а также химической природы, концентрации и pH водных растворов электролитов на их диффузионную подвижность.

Объекты исследования. В соответствии с целью работы объектами исследования служили серия мембран из пористого стекла с радиусами каналов от 4 до 70 нм и растворы неорганических солей – хлоридов щелочных металлов, хлорида, нитрата и сульфата меди(II), хлорида кобальта(II), дихромата, ванадата и перманганата калия.

Научная новизна. Определены коэффициенты диффузии (D) ряда неорганических солей в ПС-мембранах с радиусом пор $r_n = 4 - 70$ нм при температуре 25°C, во всех случаях обнаружено значительное снижение значений D при уменьшении радиуса каналов мембран. Показано подчинение

массива экспериментальных результатов зависимости $D = D_{\infty} \exp(-K_n/r_n)$, где D_{∞} - коэффициент диффузии соли в свободном растворе, а K_n (нм) - размерный параметр, характеризующий протяженность пристеночного слоя раствора с ограниченной диффузией, численные значения параметра K_n отражают характер и степень взаимодействия растворов с кремнеземной поверхностью. Подтверждена возможность практически полного разрушения граничного слоя растворов в каналах ПС-мембран при достижении температуры $\sim 70^{\circ}\text{C}$. Установлена критическая зависимость скорости мембранного транспорта дихромата и ванадата калия от величины pH растворов, определяющей доминирующую форму переносимых анионов. На примере CoCl_2 установлена возможность значительной активации диффузионной подвижности солей в ПС-мембранах путем введения в раствор сопутствующих (фоновых) 1 l электролитов.

Теоретическая значимость. Установленные в работе закономерности мембранного переноса растворов неорганических солей в пористых стеклах расширяют теоретические представления о характере взаимодействия кремнеземной поверхности с растворами электролитов и влиянии радиуса транспортных каналов на скорость диффузии. Получение зависимостей $D(r_n)$ и их экстраполяция ($r_n \rightarrow \infty$) могут служить в качестве самостоятельного метода определения коэффициентов диффузии солей в свободных растворах.

Практическая значимость. Численные значения и зависимости коэффициентов диффузии от радиуса пор ПС-мембран, температуры опыта, химической природы, концентрации и pH необходимы для планирования и осуществления процессов разделения компонентов водно-солевых растворов. Охарактеризованные в работе проявления структурирования пристеночных слоев растворов в ПС могут быть учтены в исследованиях и практике применения гидрофильных мембран, а также различных форм кремнезема - в процессах сорбции, хроматографии и катализа.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Экспериментальное определение коэффициентов диффузии водных растворов хлорида, нитрата и сульфата меди(II), дихромата, ванадата и перманганата калия (в интервале $pH = 2-8$), хлоридов лития, натрия и цезия (в интервале концентраций растворов 0 1-4 0 моль/л), хлорида кобальта(II) (в присутствии фоновых 1 l электролитов) - в серии мембран из пористого стекла с радиусом пор $r_n = 4 - 70$ нм при температуре 25°C

2 Анализ и моделирование зависимостей коэффициентов диффузии от радиуса каналов мембран и химической природы поровых растворов

3 Разрушение граничных слоев электролитов в кремнеземных каналах мембран при температуре $\sim 70^{\circ}\text{C}$

4 Соответствие вида зависимостей коэффициентов мембранной диффузии дихромата и ванадата калия от pH растворов - форме транспортируемых анионов

5 Ускорение диффузионного переноса CoCl_2 под влиянием вводимых в раствор 1 l электролитов

Апробация работы

Результаты исследования докладывались на Международной научной конференции "Инновации в науке и образовании" (Калининград, 2005, 19-21 октября), 52 и 53 Всероссийских научно-практических конференциях (с международным участием) "Актуальные проблемы модернизации химического образования и развития химических наук" (Санкт-Петербург, 2005, 6-8 апреля, 2006, 5-8 апреля), Всероссийской научно-технической конференции "Проблемы экологии на пути к устойчивому развитию регионов" (Вологда, 2005, 13-15 июня), Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ- 2006" (Москва, 2006, 25-27 октября)

Публикации

Основное содержание работы опубликовано в 3 статьях в журналах РАН и 5 тезисах докладов на международных конференциях

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 138 страницах, включает 35 рисунка, 26 таблиц и библиографию из 130 наименований

Основное содержание работы

Во **введении** отражены актуальность темы исследования, его цели, задачи и определяемая ими структура диссертации

В **главе 1 (литературный обзор)** в соответствии с целью и задачами диссертации представлены необходимые сведения о методах получения и структуре используемых в работе пористых стекол (раздел 1.1), а также о строении гидросилированной кремнеземной поверхности (раздел 1.2). Сводка представлений об особенностях состояния воды в узких порах гидрофильных сорбентов дана в разделе 1.3. В разделах 1.4 и 1.5 рассматриваются процессы диффузии в растворах электролитов, а также имеющиеся сведения о диффузионном массопереносе некоторых веществ в ПС-мембранах. В связи с исследованием в работе мембранного транспорта дихромата и ванадата калия в разделах 1.6 и 1.7 приведены необходимые сведения о формах их существования в водных растворах.

В **главе 2 "Экспериментальная часть"** рассмотрена процедура приготовления пористых стекол (ПС) в виде мембран диаметром $d = 25$ мм и толщиной $h = 10-12$ мм, включающая стадии программированной термической обработки исходного натриевоборосиликатного стекла состава (мол %) $7\text{Na}_2\text{O} \cdot 23\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ и последующего выщелачивания при 50°C в 3 M растворе HCl . С целью увеличения размеров пор осуществляли дополнительное щелочное травление пористых стекол 0.5 M раствором NaOH различной длительности при пониженной температуре 2°C . Параметры пористой структуры мембран, установленные адсорбционными методами, приведены в табл. 1.

Табл. 1 Преобладающий радиус пор (r_n), удельная поверхность ($S_{уд}$), объем пор (ε) и пористость (δ) использованных мембран

r_n , нм	45	6	9	13	32	45	70
$S_{уд}$, м ² /г	80	72	70	25	24	22	17
δ , см ³ /см ³	0,265	0,345	0,350	0,580	0,513	0,426	0,569
ε , см ³ /г	0,151	0,467	0,695	0,564	0,361	0,422	0,352

При исследовании диффузии мембраны устанавливали между двумя ячейками, в одной из которых находился раствор изучаемого вещества (питающая ячейка), а в другой (приемной) – вода-бидистиллят. О динамике диффузии судили по увеличению содержания изучаемых веществ в приемной ячейке. В ряде опытов использовали методику дискретного отбора проб. Измерения проводили при $25 \pm 1^\circ\text{C}$ (в отдельных случаях – в интервале $25-70^\circ\text{C}$). С целью определения текущих концентраций катионов Co^{2+} , Cu^{2+} , а также хроматных, ванадатных и перманганатных анионов использовали их характеристическое поглощение в видимой и УФ-области спектра. При исследовании мембранного транспорта хлоридов щелочных металлов использовали потенциометрический метод определения анионов Cl^- с применением селективных электродов.

Во всех случаях наблюдали стационарный характер диффузии, то есть выполнение линейных зависимостей количеств солей, перенесенных через мембраны, от времени $Q(\tau)$. Соответственно, скорость диффузии определяли в виде

$$dQ/d\tau = D \cdot s \cdot \delta \cdot \Delta c/h \quad (1),$$

где D – коэффициент диффузии, $s \cdot \delta$ – свободное сечение мембраны, представляющее собой ее геометрическую площадь с поправкой на величину пористости δ , $\Delta c/h$ – перепад концентрации на входе и выходе из мембраны толщиной h . Поскольку концентрация раствора в приемной ячейке ($c_{\text{вых}}$) во всех экспериментах была несравнимо меньше, чем на входе в мембрану ($c_{\text{вх}}$), градиент принимали равным

$$\Delta c/h = (c_{\text{вх}} - c_{\text{вых}})/h \approx c_{\text{вх}}/h \quad (2)$$

В главе 3 "Результаты экспериментов и их обсуждение" представлены основные материалы и обоснование положений и выводов работы. На рис.1 представлена зависимость коэффициентов диффузии CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и CuSO_4 , рассчитанных на основе экспериментальных данных по уравнению (1), от радиуса пор мембран. При увеличении r_n тенденция к росту D становится все менее выраженной, что отвечает ослаблению действия поверхности, однако, даже в области значительных радиусов $r_n \geq 70$ нм подвижность ионов в пространстве пор остается ограниченной. Уменьшение r_n в нанометровом диапазоне определяет значительное снижение коэффициентов диффузии изучаемых солей.

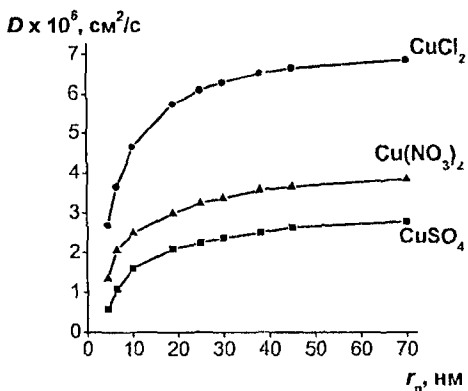


Рис. 1 Зависимости коэффициента диффузии растворов CuCl_2 , $\text{Cu(NO}_3)_2$ и CuSO_4 от радиуса пор ПС мембран

Следует отметить весьма малую роль двойного электрического слоя (ДЭС) в определении зависимостей $D(r_n)$, что подтверждается их сохранением при подкислении растворов соляной кислотой в интервале $pH = 5-1$ и/или снижении концентрации рабочих растворов от 0.5 до 0.05 M

Наиболее вероятным представляется, что характер $D(r_n)$ связан с ограничением диффузии ионов в граничных, измененных по сравнению с объемом, слоях растворов в мембранах. Соответственно, он может быть передан на качественном уровне в рамках формального структурно-геометрического подхода ограниченное участие порового раствора в диффузии моделируется путем исключения из процесса переноса гипотетического пристеночного слоя воды. Такое приближение близко соответствует представлениям о "нерастворяющем объеме" и "отрицательной сорбции". Однако, в самом деле, реальный характер зависимостей $D(r_n)$ должен отвечать непрерывному изменению структуры и свойств поровых растворов по мере удаления от поверхности (ослабления ее эпитаксиального действия). Таким образом, представляется наиболее естественным использование аналитической формы $D(r_n)$, отражающей связь протяженности граничного слоя раствора, ограничивающего диффузию, — с радиусом пор мембран

$$D = D_\infty \exp(-K_n/r_n) \quad (3)$$

где D_∞ — коэффициент диффузии на бесконечном удалении от стенок каналов (т.е. в свободном растворе соответствующего электролита), а K_n (нм) — эффективная толщина (протяженность) слоя порового раствора с пониженной диффузионной подвижностью (параметр "дальнодействия" поверхности). Асимптотика предложенного уравнения отвечает физически оправданным условиям $D \rightarrow D_\infty$ при $r_n \rightarrow \infty$ и $D \rightarrow 0$ при $r_n \rightarrow 0$. Смысл параметра K_n , диктуемый соотношением (3), сводится, кроме того, к выполнению правила $D = 0.368D_0$ при $r_n = K_n$, то есть, в порах стеклянной мембраны с радиусом, численно равным K_n , коэффициент диффузии

соответствующего электролита в ~ 2,7 раза меньше величины, присущей свободному раствору. На рис.2 показано подчинение экспериментальных данных (рис.1) уравнению (3), обработка результатов методом наименьших квадратов позволяет оценить параметры D_∞ и K_n (табл. 2)

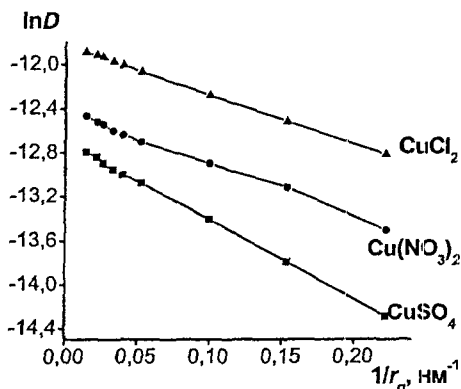


Рис. 2 Линейаризация зависимостей рис. 1 в соответствии с уравнением (3)

Табл. 2. Параметры уравнения (3), описывающие диффузию растворов в ПС-мембранах

	CuCl ₂	Cu(NO ₃) ₂	CuSO ₄
K_n , нм	4 49	3 88	3 57
$D_\infty \cdot 10^6$, см ² /с	7 61	3 68	3 14

Значения K_n отражают степень влияния кремнеземной поверхности каналов мембран на поровые растворы. Так, в ряду $CuCl_2 > Cu(NO_3)_2 > CuSO_4$ отчетливо снижается протяженность граничного слоя растворов (усиливается разрушающее действие электролитов на структуру пристеночной воды). Отметим, что в мезопористой мембране с $r_n = 70$ нм значения D составляют 90-95% от величин D_∞ , полученных экстраполяцией. Таким образом, можно считать, что структурирование растворов кремнеземной поверхностью мембран, убывая по экспоненте, простирается на слои с толщиной, немногим превышающей 70 нм.

Эксперименты по мембранной диффузии дают возможность проверки установленного ранее (Дерягин Б Н, Чураев Н В) положения о том, что при достижении 65-70°C структура воды в тонких кремнеземных порах практически перестает отличаться от объемной. Основываясь на этом, можно ожидать, что в окрестности 70°C коэффициенты диффузии в ПС-мембранах окажутся независимыми от радиуса пор. Результаты, приведенные на рис. 3 для случая диффузии 0,5 М раствора $CuCl_2$ получены в результате обработки 90 кинетических зависимостей (с шагом $\Delta T = 5^\circ C$)

Хорошо видно, что рост коэффициентов D с температурой сопровождается их прогрессирующим сближением с достижением практически совпадающей величины $D = (2,51 \pm 0,05) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при 70°C . Таким образом, активация тепловой подвижности порового раствора нивелирует структурирующее действие стенок каналов мембран, по достижении $\sim 70^\circ\text{C}$ свойства растворов в тонких порах кремнезема перестают отличаться от свойств объемной жидкости.

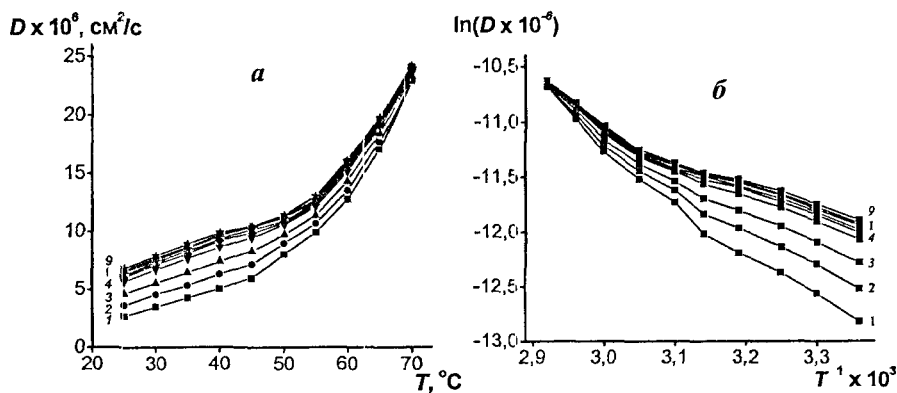


Рис.3. Зависимости коэффициента диффузии D ($\text{см}^2 \text{ с}^{-1}$) CuCl_2 в ПС-мембранах от температуры T ($^\circ\text{C}$) (а) и их обработка в координатах уравнения Аррениуса (б) Радиус каналов мембран r_n (нм) 1 – 4,5, 2 – 6,5, 3 – 10, 4 – 19, 5 – 25, 6 – 30, 7 – 38, 8 – 45, 9 – 70

Вид зависимостей $\ln D(T^{-1})$ – рис.3б – дает отчетливое указание на значительное увеличение энергетических затрат по мере прогрессирующего теплового разрушения пристеночных слоев раствора. Это подтверждается оценкой условных энергий активации диффузии E^* , рассчитанных на пологих и крутых участках зависимостей $\ln D(T^{-1})$, полученные результаты (рис.4) наглядно демонстрируют значительный рост значений E^* в области разрушения пристеночных слоев раствора и общее усиление торможения диффузии в порах малого радиуса.

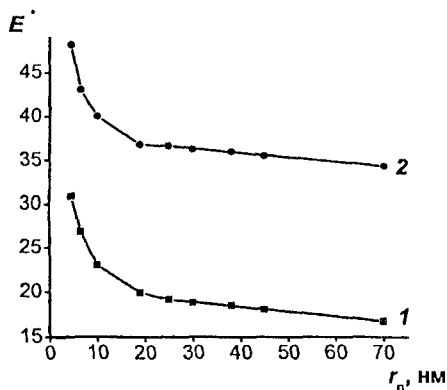


Рис. 4. Зависимости энергии активации диффузии E^* (кДж моль⁻¹) от радиуса каналов мембран r_n (нм) на пологом (1) и крутом (2) участках зависимости $\ln D(T^{-1})$ на рис. 3б

Обработка совокупности зависимостей $D(r_n)$ в координатах уравнения 3 дает значения K_n (рис.5), численно характеризующие протяженность пристеночного слоя раствора при 25°C и его тепловое разрушение

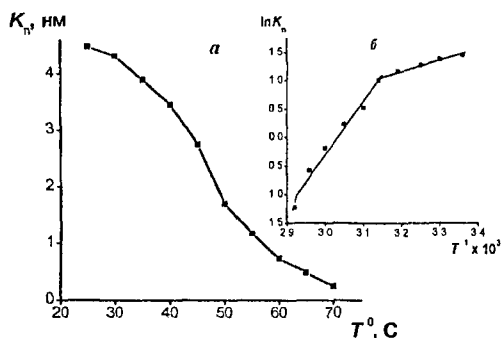


Рис. 5. Зависимость размерного параметра K_n (нм) от температуры T (°C) (а) и линейризация ее двух участков (б)

На кривой $K_n(T)$ выделяются два участка, удовлетворительно спрямляемые в координатах уравнения Аррениуса. Существенное различие энергий активации, рассчитанных на пологом и крутом участках, соответственно, $E_1^* = 19.5$ и $E_2^* = 77.0$ кДж моль⁻¹ служит указанием на легко протекающее тепловое разупорядочение периферийной области порового раствора, тогда как разрушение его части, прилегающей к стенкам каналов мембран, протекает значительно труднее.

Можно рассчитывать, что значения D_∞ , оцениваемые путем экстраполяции $r_n \rightarrow \infty$, близки коэффициентам диффузии в свободных растворах. Результаты измерений скорости мембранного транспорта в серии пористых

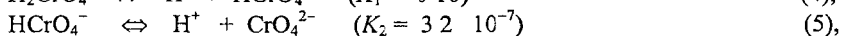
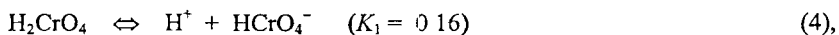
стекло позволяют, таким образом, получить представление не только о величине D CuCl_2 в воде (отсутствующей в доступной литературе), но и ее температурной зависимости (табл. 3)

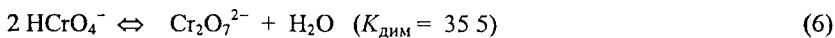
Таблица 3 Параметры уравнения (3), характеризующие диффузию водных растворов CuCl_2 и CuSO_4 в пористых стеклах в температурном интервале $T = 25-70$ °С (внизу приведены энергии активации, рассчитанные по данным таблицы)

Т°С	CuCl ₂		CuSO ₄	
	K_n , нм	D_{∞} 10 ⁶ , см ² /с	K_n , нм	D_{∞} 10 ⁶ , см ² /с
25	4 49	7 61	3 57	3 14
30	3 84	8 38	3 07	3 56
35	3 39	9 37	2 70	4 14
40	3 04	10 62	2 36	4 91
45	2 74	11 61	2 13	5 59
50	1 69	13 37	1 31	6 26
55	1 16	14 87	0 73	7 03
60	0 73	16 63	0 45	8 18
65	0 48	18 65	0 23	9 39
70	0 24	20 34	0 12	11 42
Энергии активации, кДж/моль	$E_1^* = 19 5$	$E^* = 19 2$	$E_1^* = 19 5$	$E^* = 11 6$
	$E_2^* = 77 0$		$E_2^* = 106 4$	

Находит подтверждение (табл. 3) систематическое снижение диффузионной подвижности CuSO_4 относительно CuCl_2 , наблюдаемое во всем температурном интервале. Кроме того, усиление разрушающего действия сульфатного иона (по сравнению с Cl^-) на граничный слой раствора отчетливо проявляется в меньших значениях параметра K_n и повышенной величине энергии активации на основном участке ее снижения при повышении температуры.

При изучении мембранного транспорта электролитов возникают случаи, когда форма существования растворенного вещества зависит от pH среды. Результаты изучения диффузии в мембранах могут дать определенные основания для суждения о возможности осуществления структурных переходов в транспортируемых системах. В связи с этим, ниже рассмотрены особенности диффузии водных растворов дихромата калия в ПС-мембранах. Для целей работы было необходимо предварительное уточнение соотношения форм существования хрома(VI) в водных растворах. Указанный вопрос до сих пор остается дискуссионным в связи с различием интервалов pH , концентрации растворов и экспериментальных методов, используемых для регистрации анионов в различных работах. Нами использованы равновесия, надежно охарактеризованные в известной литературе





При общей концентрации частиц, участвующих в равновесиях (4) и (5),

$$c = [\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] \quad (7),$$

их мольные доли (α) могут быть рассчитаны в виде

$$\alpha(\text{H}_2\text{CrO}_4) = [\text{H}^+]^2 / \{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2\} \quad (8),$$

$$\alpha(\text{HCrO}_4^-) = K_1 [\text{H}^+] / \{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2\} \quad (9),$$

$$\alpha(\text{CrO}_4^{2-}) = K_1 K_2 / \{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2\} \quad (10)$$

С учетом равновесия (6) концентрация дихроматных ионов в растворе определяется как

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.5 [\text{HCrO}_4^-] \alpha_{\text{дим}}, \quad (11),$$

где $\alpha_{\text{дим}}$ - мольная доля анионов HCrO_4^- , перешедших в димерную форму.

Тогда равновесная концентрация HCrO_4^- составит величину

$$(1 - \alpha_{\text{дим}}) [\text{HCrO}_4^-], \text{ а константа равновесия (6) запишется в виде} \\ K_{\text{дим}} = \alpha_{\text{дим}} / 2 [\text{HCrO}_4^-] (1 - \alpha_{\text{дим}})^2 \quad (12)$$

Преобразовав (12), получаем квадратное уравнение

$$\alpha_{\text{дим}}^2 - [2 + 0.5(K_{\text{дим}} [\text{HCrO}_4^-]^{-1})] \alpha_{\text{дим}} + 1 = 0 \quad (13)$$

В итоге значения $\alpha_{\text{дим}}$ могут быть найдены подстановкой в (13) величин $[\text{HCrO}_4^-]$, получаемых, в свою очередь, с использованием мольной доли $\alpha(\text{HCrO}_4^-)$, рассчитанной в интервале $pH = 2 - 8$ в соответствии с (9)

Результаты проведенного расчета, представлены на **рис. 6** Мольная доля аниона HCrO_4^- оказывается довольно низкой ($\alpha(\text{HCrO}_4^-) \sim 0.1$) и лишь слабо изменяется в кислой области. Хромовая кислота образуется в заметных количествах лишь при высокой концентрации протонов ($pH < 2$). Основная же часть бихроматных ионов HCrO_4^- переходит в димерную форму $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, которая оказывается доминирующей в широком интервале $pH = 2 - 6$. Вместе с тем, приближение к нейтральной области сопровождается резким усилением конкуренции реакций (4-6) в пользу образования хроматных анионов CrO_4^{2-} . Таким образом, полученные результаты позволяют прогнозировать значительный рост доли подвижных мономерных частиц в растворе при $pH \geq 6$

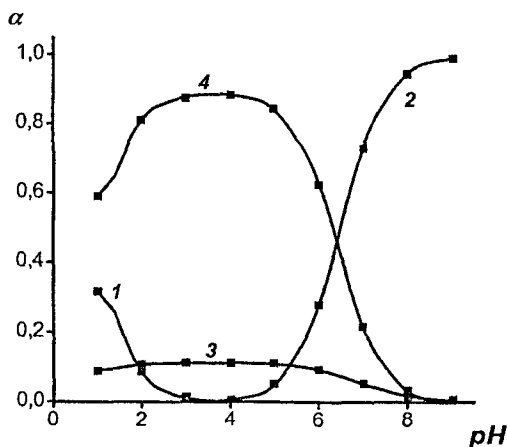


Рис. 6 Зависимости равновесных мольных долей (α) H_2CrO_4 (1), CrO_4^{2-} (2) и HCrO_4^- (3,4) в мономерной (3) и димеризованной (4) формах от pH водного раствора

Характер экспериментально полученной зависимости $D(pH)$ хорошо отражает установленные особенности долевого распределения компонентов раствора (рис.7)

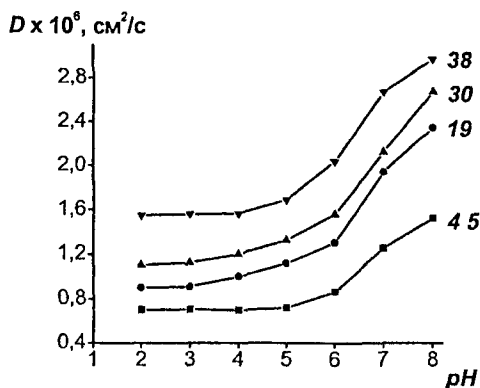


Рис. 7 Влияние pH водного 0.1M раствора дихромата калия на величину коэффициента диффузии D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) в стеклянных мембранах с преобладающими радиусами пор (нм), указанными у кривых

В интервале $pH = 2 - 6$ диффузионная подвижность электролита сохраняется практически постоянной, либо плавно возрастает (в мембранах с радиусом пор 45 и 70 нм), что соответствует присутствию в растворе доминирующей анионной формы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Дальнейшее снижение кислотности раствора сопровождается ярко выраженным ускорением мембранного транспорта. Значение $pH = 6$, таким образом, вполне определенно характеризует начало

быстрого смещения равновесий (23-25) в сторону образования хроматного иона CrO_4^{2-} , интенсивное накопление которого в растворе вызывает значительное (в 2-3 раза) ускорение диффузионного потока через мембраны

Очередная задача состояла в выяснении возможности проявления многообразия анионных оксованадиевых форм, реализующихся в кислой области pH , в экспериментах по мембранному транспорту водных растворов ванадата калия KVO_3 . Измерения (при 7 значениях pH) были проведены на 8 ПС-мембранах с радиусами транспортных каналов от 4 до 45 нм. Характер изменения D , однотипный для всех мембран (рис.8), четко отражает разнообразие анионных форм в диффундирующих растворах (с концентрацией по ванадию 0.1M) по мере роста pH

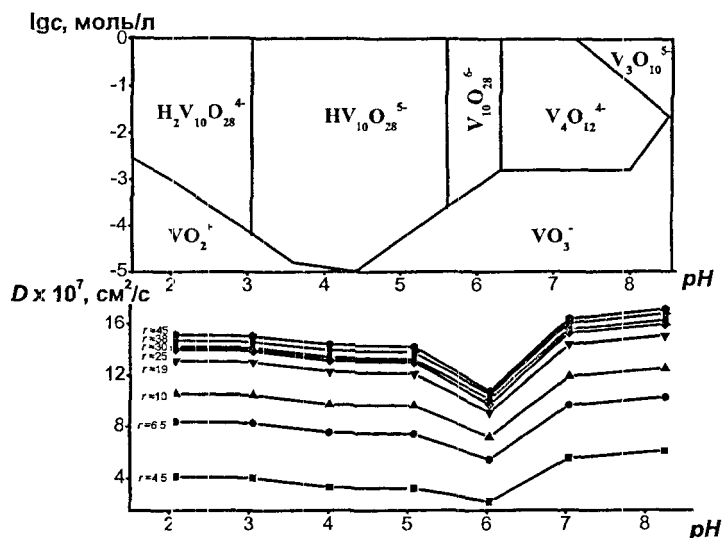


Рис. 8. Изменение коэффициента диффузии водных растворов KVO_3 в серии ПС-мембран в интервале $pH = 2-8$ – в сопоставлении с литературными данными о доминирующих формах оксоанионов ванадия(V)

Снижение диффузионной подвижности электролита в интервале $pH = 2-6$ с достижением минимума при $pH = 6$ определяется ростом заряда анионов при сохранении их "размерности" $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$, при этом следует иметь в виду, что при увеличении заряда анионов от -4 до -6, соответственно, возрастает число катионов K^+ , участвующих в диффузионном массопереносе. Достижение $pH = 7$ вызывает деполимеризацию анионов $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-} \rightarrow [\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$, снижение размера и заряда транспортируемых анионов, как и

числа компенсирующих их заряд катионов, приводит резкому увеличению D . Наконец, переход в область возможного существования триванадатного аниона $V_3O_{10}^{5-}$ при $pH = 8.45$ также находит отражение в небольшом, но уверенно регистрируемом увеличении коэффициента диффузии. Таким образом, pH раствора является определяющим фактором влияния на скорость диффузионного транспорта оксоанионных форм ванадия(V).

Ожидаемое проявление зависимости коэффициентов диффузии от радиуса транспортных каналов мембран оказывается значительным во всем интервале pH фильтруемых растворов – рис. 9

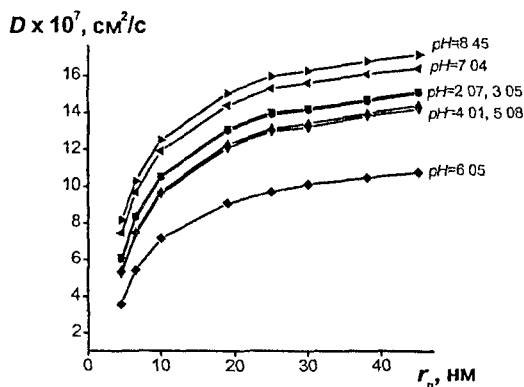


Рис. 9. Зависимости коэффициента диффузии KVO_3 от радиуса пор ПС – мембран для растворов с различным значением pH

Основное снижение подвижности, наблюдаемое при значениях $r_n < 30$ нм, отражает усиление торможения диффузии в пристеночных слоях электролита. Обработка полученных зависимостей в координатах $\ln D(1/r_n)$ уравнения (3) приводит к значениям K_n и D_∞ (табл. 4). Увеличение параметра K_n в интервале $pH 2 \rightarrow 6$ с наибольшей вероятностью отражает трудность "вхождения" крупных декаванадатных анионов в граничный слой воды, прогрессирующую по мере роста их заряда, иными словами, при этом снижается доля порового пространства, задействованного в активном массопереносе. При $pH = 7$ в результате уменьшения размера и заряда аниона до $V_4O_{12}^{4-}$ значительно возрастает эффективное сечение транспортных каналов (снижается протяженность слоя с ограниченной диффузией). И, наконец, сравнение значений K_n при $pH = 7$ и 8.5 указывает на то, что в определении перфорирующего действия на граничный слой воды размер аниона незначительно преобладает над его зарядом.

В свою очередь, значения D_∞ , полученные экстраполяцией $r_n \rightarrow \infty$ (табл. 4), могут быть использованы в качестве прогноза реальной зависимости коэффициента диффузии KVO_3 в объемных растворах от величины pH .

Табл. 4 Значения эффективной толщины слоя с ограниченной подвижностью (K_n) и предельных коэффициентов диффузии (D_∞) в случае транспорта растворов KVO_3 в ПС-мембранах по мере увеличения pH

pH	Анионная форма	K_n , нм	D_∞ 10^7 , cm^2/c
2 07	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	4 48	15 36
3 05	$H_2V_{10}O_{28}^{4-}$	4 61	15 35
4 01	$HV_{10}O_{28}^{5-}$	4 85	14 31
5 08	$HV_{10}O_{28}^{5-}$	4 91	14 30
6 05	$V_{10}O_{28}^{6-}$	5 42	11 10
7 04	$V_4O_{12}^{4-}$	3 95	16 54
8 45	$V_3O_{10}^{5-}$	3 73	17 62

Скорость транспорта ванадатов при всех значениях pH во всех мембранах значительно ниже, чем у перманганата и хроматов калия, коэффициенты диффузии которых, в свою очередь, отличаются вполне ощутимо. Так, в среде, близкой к нейтральной, в случае транспорта в мембране с радиусом каналов 70 нм значения D в указанном ряду возрастают в последовательности $1.7 \cdot 10^{-6} \ll 7.36 \cdot 10^{-6} \ll 13.15 \cdot 10^{-6}$ cm^2/c , что служит указанием на возможность разделения оксоанионных форм на мембранах из пористого стекла.

Выборочные концентрационные зависимости диффузии растворов хлоридов щелочных металлов, приведенные на **рис.10**, демонстрируют характерное изменение соотношения коэффициентов диффузии солей в порах малого радиуса. В мембране с $r_n = 4$ нм подвижность $CsCl$ оказывается ниже, чем в случае хлоридов натрия и калия, что соответствует увеличению D в ряду $LiCl < CsCl < NaCl \sim KCl$. При переходе к мембране с $r_n = 6$ нм на фоне общего увеличения подвижности наиболее заметный ее рост наблюдается у $CsCl$, так что $LiCl < CsCl \sim NaCl \sim KCl$. Указанная тенденция прогрессирует в мембране с $r_n = 9$ нм, приводя к последовательности $LiCl \ll NaCl < KCl \ll CsCl$, которая сохраняется при дальнейшем увеличении r_n и в целом отвечает соотношению коэффициентов диффузии солей в объемных растворах. Таким образом, с возрастанием радиуса каналов ПС-мембран, по мере снижения влияния поверхности, происходит приближение свойств поровых растворов к объемным, в случае которых диффузионная подвижность закономерно возрастает с уменьшением эффективного размера гидратированных катионов от Li^+ к Cs^+ .

$D \times 10^6, \text{см}^2/\text{с}$

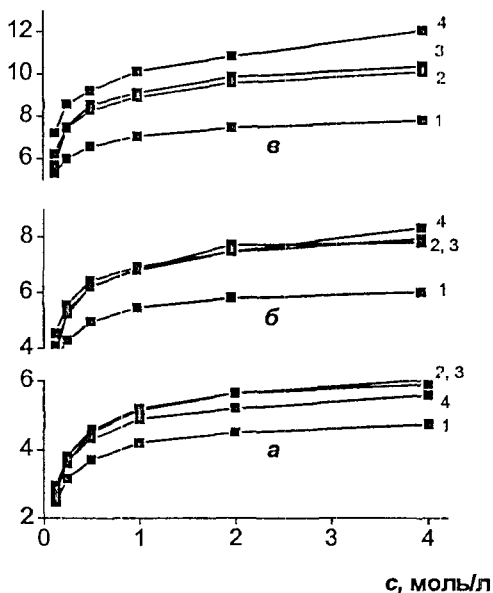


Рис. 10.
Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии LiCl (1), NaCl (2), KCl (3) и CsCl (4) в ПС-мембранах с преобладающим радиусом пор 4,5 (а), 6 (б) и 9 (в) нм

Сравнение величин размерных параметров K_n (табл.5) дает основания считать, что ограничение диффузии CsCl в каналах с радиусом 4,5 и 6,0 нм вызвано значительным перекрытием граничных слоев порового раствора. Однако, при переходе к мембранам с $r_n \geq 9$ нм начинает преобладать основной фактор, определяющий высокую подвижность Cs^+ , а именно, слабо выраженная способность катиона к формированию гидратного окружения. Таким образом, несмотря на высокую протяженность слоев с ограниченной диффузией, увеличение радиуса каналов ПС приводит в конечном итоге к максимальным значениям D именно в случае CsCl (рис. 10).

Характерно, что зависимости $D(c)$ выражены слабее всего в случае LiCl (рис. 10). Это означает, что катионы Li^+ уже при низкой концентрации раствора активно разрушают структуру граничного слоя воды, вовлекая его в диффузионный перенос. Кроме того, можно заметить, что во всех случаях основной рост коэффициентов диффузии происходит на участке $c \leq 1$ моль/л, на этом же участке наблюдается основное снижение размерного параметра K_n (табл.5). Выявленная особенность согласуется с известным фактом снижения вязкости водного раствора KCl в кварцевых капиллярах, завершаемого при $c \leq 1$ моль/л. Результаты наших измерений, соответствуя данным указанных работ в части разрушающего действия 1:1 электролитов на граничный слой воды, не подтверждают, однако, возможность его полного устранения.

Табл. 5 Параметры K_n (нм) и D_∞ ($\text{см}^2/\text{с}$), характеризующие диффузию хлоридов щелочных металлов в ПС-мембранах (в скобках приведены коэффициенты диффузии в объемных растворах по литературным данным)

с, моль/л	LiCl		NaCl		KCl		CsCl	
	K_n	$D_\infty \times 10^6$	K_n	$D_\infty \times 10^6$	K_n	$D_\infty \times 10^6$	K_n	$D_\infty \times 10^6$
0 125	6 54	10 72	7 09	12 60	7 66	14 95	8 19	17 99
0 25	5 69	11 15	5 91	14 15	6 54	15 42	7 37	19 00
0 5	5 10	11 51	5 27	14 87	5 59	15 75	6 82	19 76
	(12 70)		(14 75)		(18 50)		(18 60)	
1 0	4 70	11 90	4 85	15 25	5 19	16 24	6 58	20 92
	(13 00)		(14 84)		(18 92)		(19 02)	
2 0	4 51	12 25	4 60	15 95	5 01	17 18	6 38	21 55
	(13 60)		(15 16)		(19 99)		(20 29)	
4 0	4 47	12 72	4 55	16 44	4 90	17 88	6 34	23 51
			(15 94)		(21 90)		(22 91)	

Экспериментальной проверке было подвергнуто предположение о том, что мембранный транспорт водно-солевых растворов может быть существенно ускорен путем введения в них сопутствующих электролитов, обладающих высокой диффузионной подвижностью. С этой целью исследовано влияние природы и концентрации 1 л электролитов (LiCl, KCl и CsCl) на скорость диффузионного массопереноса хлорида кобальта(II) в ПС-мембране со средним радиусом каналов 45 нм. Во всех экспериментах надежно регистрируется ускорение переноса соли по мере повышения концентрации фоновых электролитов, при этом степень их активирующего действия значительно возрастает в ряду $\text{LiCl} < \text{KCl} < \text{CsCl}$, обеспечивая в последнем случае повышение скорости транспорта CoCl_2 более чем в 4 раза.

Характер и степень влияния хлоридов щелочных металлов на подвижность CoCl_2 в мембране наглядно отражаются зависимостями, приведенными на рис. 11. Увеличение $D(\text{CoCl}_2)$, вызываемое присутствием фоновых электролитов, более чем значительно и в целом соответствует возрастанию их собственной подвижности в указанной выше последовательности, определяемой уменьшением эффективного размера гидратированных катионов. Очевидно, таким образом, что хлорид кобальта вовлекается в интенсивный диффузионный поток сопутствующих солей, причем тем активнее, чем выше их концентрация.

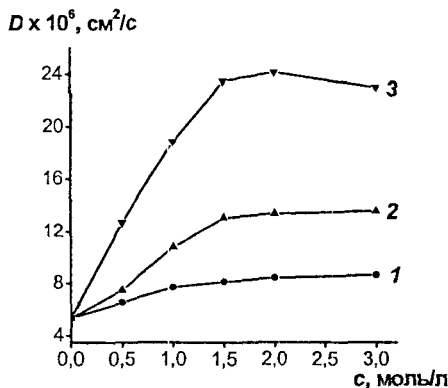


Рис. 11 Зависимость коэффициента мембранной диффузии D ($\text{см}^2/\text{с}$) хлорида кобальта от концентрации c (моль/л) растворов LiCl (1), KCl (2) и CsCl (3)

Полагаем, что основным фактором, определяющим характер и степень ускорения диффузии, служит специфика взаимодействий солей щелочных металлов с водой порового пространства мембраны. Известно, что вязкость свободных растворов CsCl при любых концентрациях меньше вязкости воды, катион K^+ вызывает лишь слабо выраженное разрушение ее структуры, тогда как Li^+ является положительно гидратированным катионом. Соответственно, вид и соотношение зависимостей коэффициента мембранной диффузии CoCl_2 от концентрации фоновых электролитов (рис.11) могут определяться снижением вязкостного сопротивления поровых растворов и увеличением диффузионной подвижности в ряду LiCl – KCl – CsCl.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлено экспериментальное определение коэффициентов диффузии (D) представительного ряда неорганических солей в мембранах из пористого стекла с радиусом транспортных каналов $r_n = 4 - 70$ нм
2. Во всех случаях наблюдается ограничение диффузионной подвижности солей – наиболее значительное в порах малого радиуса
3. Массив экспериментальных результатов подчиняется зависимости $D = D_\infty \exp(-K_n/r_n)$, где D_∞ - коэффициент диффузии соли в свободном растворе, а K_n (нм) – размерный параметр, характеризующий протяженность пристеночного слоя раствора с ограниченной диффузией
4. Значения параметра K_n изменяются в пределах 3–8 нм и отражают характер и степень взаимодействия поровых растворов с кремнеземной поверхностью мембран
5. При достижении температуры $\sim 70^\circ\text{C}$ активация тепловой подвижности приводит к полному разрушению пристеночных слоев растворов, устраняя размерные ограничения диффузии в каналах мембран
6. На основе известных величин констант равновесий получена диаграмма распределения оксоанионов хрома(VI) в водных растворах с $pH = 1-9$
7. Зависимости коэффициентов мембранной диффузии растворов дихромата и ванадата калия от pH надежно отражают изменения форм переносимых анионов
8. На фоне общих размерных особенностей переноса хлоридов щелочных металлов их последовательность в рядах диффузионной подвижности зависит от радиуса каналов ПС-мембран
9. Введение в раствор хлоридов щелочных металлов сопровождается значительным ускорением транспорта CoCl_2 , активирующее диффузию влияние фоновых электролитов возрастает в ряду $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{CsCl}$

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

1. Пак В.Н., Стримова Е.С., Лобов Б.И., Левкин А.Н. *Особенности диффузии водных растворов дихромата калия в мембранах из пористого стекла* // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 3, С. 363-366 (объем работы 0.88 п.л., авторский вклад 0.26 п.л.).
2. Стримова Е.С., Пак В.Н. *Ускорение диффузии водных растворов CoCl_2 в мембранах из пористого стекла в присутствии хлоридов щелочных металлов* // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 10. С. 1728-1730 (объем работы 0.5 п.л., авторский вклад 0.2 п.л.).
3. Пак В.Н., Стримова Е.С. *Температурная зависимость коэффициента диффузии хлорида меди(II) в мембранах из пористого стекла* // Журнал

прикладной химии. 2007. Т 80 № 2. С 221-225 (объем работы 0.94 п.л., авторский вклад 0.28 п л.)

4. Стримова Е С *Влияние фонового электролита на диффузионную подвижность хлорида кобальта(II) в пористом стекле* // Материалы II Международного конгресса молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ- 2006" Москва 2006 (25-27 октября) С 109-110 (объем работы 0 125 п л , авторский вклад 0 125 п л)

5 Стримова Е С , Левкин А Н *Диффузия перманганата калия в пористых кремнеземных мембранах* // Труды Международной научной конференции "Инновации в науке и образовании", Калининград, Калининградский государственный технический университет 2005 (19-21 октября) Часть II, С 164-165 (объем работы 0 09 п л , авторский вклад 0 05 п л)

6 Стримова Е С , Тихомирова И Ю , Левкин А Н *Диффузия водного раствора $K_2Cr_2O_7$ в мембранах из пористого стекла* // Материалы 52 Всероссийской научно- практической конференции с международным участием "Актуальные проблемы модернизации химического образования и развития химических наук" Санкт-Петербург, РГПУ им А И Герцена 2005 (6-9 апреля) С 257-259 (объем работы 0 09 п л , авторский вклад 0 03 п л)

7 Стримова Е С , Левкин А Н *Особенности состояния оксоанионов хрома(VI) в водных растворах и их диффузионный перенос в стеклянных мембранах* // Материалы Всероссийской научно-технической конференции "Проблемы экологии на пути к устойчивому развитию регионов" Вологда, Вологодский государственный технический университет 2005 (13-15 июня) С 135-138 (объем работы 0 28 п л , авторский вклад 0 14 п л)

8 Стримова Е С , Вережинская Р Л *Влияние фонового электролита (KCl) на диффузионный транспорт $CoCl_2$ в пористом стекле* // Материалы 53 Всероссийской научно-практической конференции "Актуальные проблемы модернизации химического образования и развития химических наук" Санкт-Петербург 2006 (5-8 апреля) С 284-285 (объем работы 0 09 п л , авторский вклад 0 05п л)

Отпечатано с готового оригинал-макета в ЦНИТ «АСТЕРИОН»
Заказ № 122 Подписано в печать 11 04 2007 г Бумага офсетная
Формат 60x84¹/₁₆ Объем 1,5 п л Тираж 100 экз Санкт-Петербург, 191015, а/я 83,
тел /факс (812) 275-73-00, 970-35-70
asterion@asterion.ru