

**ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**На правах рукописи**

**БАДЕССА ТОЛЕРА СЕДА**

**ПЕРЕНОС МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ  
МЕМБРАНЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ**

**02.00.05 – Электрохимия**

**Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор В.А. Шапошник**

**Воронеж - 2015**

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ</b> .....	5
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫМ МЕТОДАМ ПЕРЕНОСА МНОГОЗАРАДНЫХ ИОНОВ</b>	
1.1. Сорбция и десорбция многовалентных ионов из растворов ионообменниками.....	12
1.2. Компьютерные методы определения структуры и свойств ионообменников.....	19
1.3. Электродиализ с ионообменными мембранами.....	25
<b>ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, АППАРАТУРА И МЕТОДЫ РАБОТЫ</b>	
2.1. Физико- химические Характеристики ионообменных мембран.....	40
2.2. Контактно-разностный метод измерения электропроводности ионообменных мембран.....	43
2.2.1. Подготовка мембран для измерения электропроводности .....	48
2.3. Электродиализатор и методика нессимметрической поляризации.....	49
2.4. Методы компонентного анализа катионов в растворах.....	52
2.4.1. Пламенно-фотометрическое определение кальция и натрия.....	52
2.4.2. Определение алюминия методом абсорбционной спектроскопии .....	53
2.4.3. Потенциометрическое определение водородных ионов.....	54
2.5. Методы квантово–химического расчета структуры ионообменников.....	54

### **ГЛАВА 3. ПОТОКИ ИОНОВ РАЗНОГО ЗАРАДА ЧЕРЕЗ ИОНОБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ**

3.1.	Нестационарный период при непрерывном электродиализе.....	58
3.2.	Зависимость потоков ионов от плотности тока.....	60
3.3.	Электропроводность ионообменных мембран.....	65
3.3.1.	Импеданс мембраны и его годограф.....	65
3.3.2.	Электрическое сопротивление анионообменной мембраны.....	68
3.3.3.	Сравнение контактный и контактно-разностный методы.....	73
3.3.4.	Удельные электропроводности ионообменных мембран МК-40 и МА-41 как функции частоты переменного тока.....	74
3.3.5.	Молярные электропроводности противоионов в Катионообменной мембране МК-40 и анионообменной мембране МА-41.....	80
3.3.6.	Влияние емкости и индуктивности на электрическое сопротивление мембран.....	87
3.3.7.	Зависимость электропроводность ионообменных мембран от концентрации.....	93

### **ГЛАВА 4. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ИОНОБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ**

4.1.	Неэмпирический расчет структуры ионообменников в форме многозарядных ионов.....	100
4.2.	Стадии транспорта многозарядных ионов через мембрану.....	104
4.3.	Электростатическое взаимодействие противоионов с фиксированными ионами в ионообменнике.....	106
4.4.	Энегии активации электропроводностей ионообменных мембран.....	108

## **ГЛАВА 5. НЕОБРАТИМАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И РАСТВОРОВ**

5.1. Предельные плотности токов на ионообменных мембранах.....	115
5.2. Потоки водородных ионов через катионообменные мембраны при электродиализе.....	118
5.3. Квантово – химический расчет энергий гидратации многозарядных катионов.....	120
5.4. Роль гидратации ионов необратимой диссоциации молекул воды.....	127
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>129</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>131</b>

**ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ  
ПРИНЯТЫХ В РАБОТЕ**

- $C$  – концентрация; ёмкость
- $D$  – оптическая плотность;
- $D_i$  – коэффициент диффузии;
- $d$  – толщина мембраны
- $S$  – энтропия;
- $E$  – энергия
- $e_0$  – заряд электрона;
- $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость
- $F$  – число Фарадея; сила взаимодействия зарядов
- $f$  – частота
- $G$  – энергия Гиббса
- $h$  – путь от входа раствора в секцию до выхода;
- $J$  – потоки ионов
- $j$  – плотность тока
- $k$  – постоянная Больцмана,
- $L_{ik}$  – феноменологический коэффициент проводимости;
- $L$  – индуктивность;
- $Pe$  – число Пекле
- $Q$  – теплота
- $r$  – координата
- $R$  – универсальная газовая постоянная; коэффициент корреляции;
- $R_a$  – активная составляющая импеданса
- $R_c$  – реактивная составляющая импеданса
- $Re$  – число Рейнольдса
- $S$  – поверхность мембраны
- $S_i$  – абсолютное стандартное отклонение;

- $S_r$  – относительное стандартное отклонение;
- $t$  – число переноса иона  $i$
- $T$  – абсолютная температура
- $u_i$  – электрическая подвижность иона,  $\text{см}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$ ;
- $V$  – потенциальная энергия;
- $V_x$  – безразмерная скорость подачи раствора в секции обессоливания;
- $\bar{v}$  – средняя скорость подачи раствора в секции
- $X_k$  – обобщенная термодинамическая сила;
- $Z$  – полное сопротивление ячейки (импеданс), Ом
- $z_i$  – число зарядов иона;
- $\Gamma$  – гамма функция
- $\sigma$  – удельное производство энтропии;
- $\delta$  – толщина диффузионного пограничного слоя;
- $\Psi$  – волновая функция;
- $\phi$  – электрический потенциал
- $\kappa$  – удельная электрическая проводимость
- $\Lambda$  – молярная электропроводность электролита,
- $\lambda_i$  – ионная молярная электропроводность,
- $l$  – межмембранное расстояние;

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Электродиализ с ионообменными мембранами является наиболее экономически и экологически целесообразным методом очистки природных подземных, в том числе шахтных, вод. Фундаментом любого исследования в области чистой и прикладной химии являются представления о химических связях. К настоящему времени формируются научные основы представлений о природе химических связей в ионообменных мембранах, и их трансформации в процессах ионного обмена. Исследования, проведенные при анализе массопереноса ионов при электродиализе растворов однозарядных катионов и анионов, позволили сделать вывод об определяющей роли водородных связей при электромиграции ионов через ионообменные мембраны. Роль ионных связей остаётся до сих пор мало исследованной. Так как с увеличением заряда ионов увеличивается электростатическое взаимодействие между подвижными и фиксированными ионами, то актуальным является исследование электромиграции многозарядных ионов. Важность исследования определяет то, что именно многозарядные ионы образуют при электродиализе осадки малорастворимых электролитов, блокирующие протекание электрического тока в системе электродиализатора и приводящие к остановке процесса деминерализации.

Высокоинтенсивный электродиализ проводят, как правило, при сверхпредельных плотностях тока. Однако превышение предельной диффузионной плотности тока на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора приводит к генерации водородных и гидроксильных ионов. В связи с этим проблемой является установление особенностей генерации водородных и гидроксильных ионов в растворах многозарядных ионов, связь их потоков с гидратацией ионов. Развитие этих представлений необходимо для уточнения типов химических связей противоионов и фиксированных ионов в ионообменниках, а также для дальнейшего развития

теории необратимой диссоциации молекул воды на межфазных границах ионообменных мембран и растворов.

**Цель работы** - создание научных основ о природе химических связей при электромиграции ионов в ионообменных мембранах и при ионном обмене на основе экспериментального исследования транспорта ионов разного заряда в широком интервале плотностей тока, включающем сверхпредельные, квантово-химических расчетов структуры и электростатического взаимодействия фиксированных ионов и противоионов, а также спектроскопии импеданса.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Измерить потоки ионов разного заряда через ионообменные мембраны при электродиализе и интерпретировать их зависимость от величины заряда.

2. Провести квантово-химические расчет структуры катионообменных и анионообменных мембран в форме ионов разного заряда с целью расчета кулоновского взаимодействия противоионов и фиксированных ионов, а также для оценки энергии водородной связи между ними.

3. Измерить феноменологические коэффициенты проводимости в ионообменных мембранах методом спектроскопии импеданса в широком интервале частот для объяснения различий потоков ионов разного заряда.

4. Исследовать процесс необратимой диссоциации на границе катионообменной мембраны и раствора для интерпретации зависимости потоков водородных ионов от энергии гидратации противоионов и уточнения микроскопической модели процесса генерации водородных ионов при превышении предельной диффузионной плотности тока на ионообменной мембране.

#### **Научная новизна.**

Осуществлен неэмпирический квантово-химический расчет структуры элементарных звеньев полимерной ионообменной мембраны в форме многозарядных противоионов. Результаты квантово-химического расчета



структуры ионообменника в форме многозарядных ионов позволили рассчитать электростатическое взаимодействие между фиксированными и подвижными ионами, оценить вклад ионной связи в энергию активации транспорта ионов в мембране.

Из сравнения длин водородных связей между атомами кислорода и водорода гидратных оболочек сделан вывод о слабой зависимости энергии водородной связи от заряда ионов. Показано, что ионные связи трёхзарядных катионов дают такой же вклад в общую энергию взаимодействия фиксированных ионов и противоионов, как и водородные связи, в то время как для однозарядных ионов энергии водородных связей являются определяющими при электромиграции ионов через ионообменную мембрану. Сравнение рассчитанных энергий активации ионов разного заряда с экспериментальными величинами, найденными методом спектроскопии импеданса, показали их удовлетворительное согласование.

Методом избирательной поляризации ионообменных мембран установлено, что поток эквивалентов не зависит от величины заряда в области низких и средних величин плотностей тока. Анализом данных спектроскопии импеданса показано, что контактно - разностный метод измерения приводит к меньшим величинам электрического сопротивления, что даёт ему преимущество перед контактным методом.

Предложен метод избирательной поляризации катионообменной мембраны для измерения потоков водородных ионов при плотностях тока выше предельных диффузионных. Развита микроскопическая модель генерации водородных ионов на межфазной границе мембраны и раствора. Проведены квантово – химические расчеты энергий гидратации и показано, что потоки водородных ионов экспоненциально убывают при возрастании энергии гидратации противоиона.

### **Практическая значимость работы.**

Исследование переноса ионов многозарядных катионов, образующих осадки в секциях концентрирования, позволило найти параметры процесса

деминерализации природных вод методом электродиализа, при которых предотвращается осадкообразование. Дано объяснение механизму растворения осадков при реверсивном электродиализе.

Результаты работы могут быть использованы для создания электродиализных установок, в которых при выборе любых типов ионообменных мембран и плотности тока отсутствует осадкообразование, являющееся главным препятствием при деминерализации солоноватых вод.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Наблюдаемое экспериментально увеличение энергии активации процесса ионов через мембрану МК-40 и МА-41 по мере роста заряда иона, более значимое для катионов, прежде всего обусловлено усилением электростатического взаимодействия фиксированных ионов и противоионов. Вклад энергии водородных связей остаётся практически постоянным, что подтверждено данными *ab initio* квантово-химического расчета.

2. Молярные потоки катионов различного заряда, измеренные при фиксированной плотности постоянного тока, падают с ростом зарядового числа из-за нарастающего электростатического взаимодействия между катионом и сульфогруппой мембраны, однако совпадают практически полностью между собой после перехода к нормальной концентрации.

3. Установленное опытным путём нелинейное увеличение как удельной, так и молярной электропроводности ионообменных мембран обоих типов по мере роста частоты переменного тока (в интервале  $0.1 \div 18$  МГц) предположительно обусловлено не релаксационным эффектом, а облегчением процесса растяжения электростатической связи ион – противоион, менее выраженным с ростом зарядового числа.

4. Поток ионов гидроксония, генерируемых на границе мембрана МК-40 / раствор при сверхпредельных плотностях постоянного тока, последовательно снижается с увеличением положительного заряда противоиона, что обусловлено экспоненциальным ростом его энергии гидратации.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 14 научных работ, из которых 7 статей в журналах рекомендованных ВАК РФ, и 7 тезисов научных конференций. Результаты работы доложены на Международной конференции по ионному переносу в органических и неорганических мембранах (Краснодар, 2014, 2015), на XIV конференции по физико-химическим основам ионообменных и хроматографических процессов и Третьем Всероссийском симпозиуме в Воронеже (2014), на Всероссийской конференции по мембранам и мембранной технологии (Владимир, 2013), научных сессиях химического факультета Воронежского государственного университета (2014, 2015).

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 143 страницах машинописного текста, включает 82 рисунок, 6 таблиц, списка литературы из 137 наименований.

## ГЛАВА 1.

### ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫМ МЕТОДАМ ПЕРЕНОСА МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ

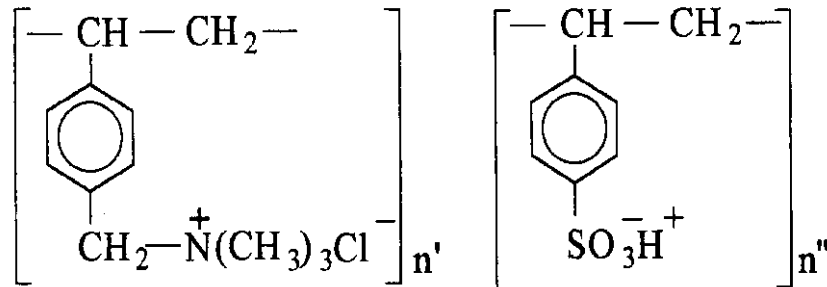
#### 1.1. Сорбция и десорбция многовалентных ионов из растворов ионообменниками

Ионообменником называют твердое или жидкое вещество, неорганическое или органическое, содержащее ионы, способные к обмену с другими ионами того же знака заряда в растворе, в котором ионообменник нерастворим [1]. В ионообменнике подвижные ионы, способные к обмену с другими ионами того же знака заряда называют противоионами, неспособные к обмену называют фиксированными ионами. Ионообменниками покрыта вся поверхности земли. Это – почвы, горные породы и минералы. На первых стадиях развития ионообменной технологии особенно часто применялись неорганические природные ионообменники.

Ионный обмен был впервые открыт при исследовании поглощения соли аммония почвой, когда выяснилось, что она сорбирует только катионы, но не сорбирует анионы [2,3]. Такие вещества были названы катионообменниками. Было установлено, что плодородие можно существенно увеличить использованием минеральных солей, способных к ионному обмену с почвой.

Первые синтетические органические ионообменники были получены В.А. Адамсом и Е.Л. Холмсом при измерении обменной ёмкости случайно разбитой граммофонной пластики, изготовленной из фенолформальдегидной смолы [4]. Современные марки полимерных ионообменников используют в качестве матрицы трёхмерный полистирол, который был синтезирован лауреатом Нобелевской премии по химии Г. Штаудингером [5]. Сульфированием полистирола д'Алелио получил сульфокатионообменник, который получил широкое распространение и используется в

промышленности как основной вид катионообменника. Мак Бёрни аминированием хлорметилованного полистирола получил синтетические анионообменники [6].



*Р и с. 1. 1. Элементарные структурные звенья анионообменника (слева) и катионообменника (справа).*

Важнейшим свойством ионообменников является селективность. Различают селективность ионообменников по отношению к ионам разного знака заряда. Катионообменники селективны по отношению к катионам, анионообменники селективны по отношению к анионам. Помимо селективности к ионам разного знака заряда существует понятие селективности к ионам разной величины заряда. Её иногда называют заряд - селективностью. Этот раздел будет посвящен анализу причин селективности ионообменников к ионам разной величины заряда. Теория селективности основана на представлениях об определяющей роли электростатического взаимодействия между фиксированными ионами и противоионами. Впервые такой теоретический подход к селективности ионного обмена был развит Полеем в 1954 г. [7]. Он основан на применении к ионному обмену закона Кулона [8], который в современном виде представляется уравнением

$$F = \frac{z_+ z_- e^2}{\epsilon r^2}, \quad (1.1)$$

где  $F$  - сила взаимодействия зарядов,  $z$  - число зарядов иона,  $e$  - заряд электрона,  $\epsilon$  - диэлектрическая постоянная,  $r$  - расстояние между зарядами.

Рассмотрим реакции ионного обмена



Работа перемещения заряда может быть вычислена при интегрировании закона Кулона. Полей [6,7] для расчета энергии Гиббса отрыва противоиона от фиксированного иона интегрировал уравнение Кулона в пределах от суммы их радиусов до бесконечности

$$\Delta G_1^o = \int_{r_A+r_R}^{\infty} \frac{z_A z_R e^2}{\varepsilon r^2} dr = \frac{z_A z_R e^2}{\varepsilon (r_A + r_R)} \quad (1.3)$$

Процесс притяжения другого противоиона из бесконечности на расстояние между их радиусами рассчитан аналогично интегрированием закона Кулона

$$\Delta G_2^o = \int_{\infty}^{r_B+r_R} \frac{z_B z_R e^2}{\varepsilon r^2} dr = -\frac{z_B z_R e^2}{\varepsilon (r_B + r_R)}. \quad (1.4)$$

Для обмена иона А на ион В в целом имеем

$$\Delta G^o = \Delta G_1^o + \Delta G_2^o = \frac{e^2}{\varepsilon} \left( \frac{z_A z_R}{r_A + r_R} - \frac{z_B z_R}{r_B + r_R} \right) \quad (1.5)$$

Для расчета константы термодинамического равновесия было получено [6,7]

$$\ln K_B^A = -\frac{\Delta G^o}{kT} = \frac{e^2}{kT \varepsilon} \left( \frac{z_A z_R}{r_A + r_R} - \frac{z_B z_R}{r_B + r_R} \right) \quad (1.6)$$

Для обмена ионов калия на натрий была получена константа 0.80, что достаточно близко к экспериментальной величине 0.72 [7]. Однако для реакции кальция на натрий в той же работе было рассчитано 0.08, в то время как экспериментальные величины, полученные разными авторами, лежат в интервале 0.32-0.52 и существенно отличаются от рассчитанных значений. Константы прямой и обратной реакций ионного обмена связаны соотношением

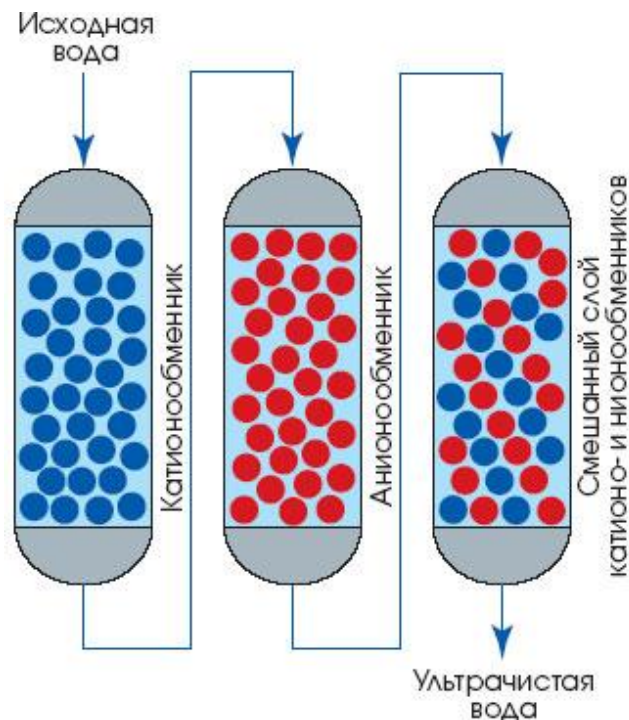
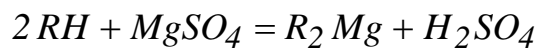
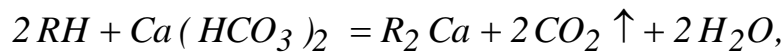
$$K_B^A = (K_A^B)^{-1}. \quad (1.7)$$

Из приводимых результатов следует, что двухзарядный ион кальция предпочтительно поглощается сульфокатионообменником в сравнении с однозарядным ионом натрия. Различия рассчитанных и экспериментальных величин констант ионного обмена были объяснены различием энергий Гиббса гидратации ионов [9], что не было учтено в электростатической теории селективности [7]. Для согласования независимо рассчитанных констант равновесия ионного обмена с экспериментальными нет методов неэмпирического расчета энергий гидратации, поэтому для анализа заряд-селективности ионообменников используют преимущественно экспериментальные исследования.

Для коэффициентов селективности ионов  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$  при обмене их в сульфокатионообменнике на водородные ионы были соответственно получены величины 1.1, 2.5 и 4.8, свидетельствующие о преимущественной сорбции многозарядных катионов в сравнении с однозарядными [10]. Однако, преимущество многозарядных ионов в процессе сорбции обращается в недостаток при их десорбции или регенерации ионообменников, так как ионообменные колонки сорбируют ограниченный объём растворов электролитов и после проскока ионов становится необходимым процесс регенерации.

Ионный обмен используют для извлечения из растворов ионов при деминерализации природных и сточных вод. Особенно важным является применение ионного обмена при получении ультрачистой воды для микроэлектроники и других прецизионных производств [7]. Для сорбции ионных примесей используется последовательно катионный обмен, анионный обмен и сорбция смешанным слоем гранулированных катионообменников и анионообменников [11]. Катионообменная смола должна быть предварительно переведена в водородную (кислую) форму. Реакции катионного обмена приводят к сорбции катионных примесей воды, среди которых наиболее важны двухзарядные катионы кальция и магния,

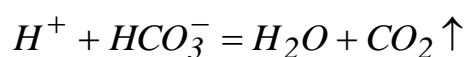
вызывающие жесткость воды. Катионообменные реакции приводят к образованию соответствующих кислот.



*Р и с. 1.2. Схема ионообменной установки для получения ультрачистой воды.*

Диоксид углерода (углекислый газ) удаляется после катионного обмена в декарбонизаторе, представляющем колонку, заполненную керамическими кольцами, в которую снизу подаётся воздух.

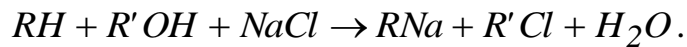
Так как продукты катионного обмена являются кислотами, то в анионообменной колонке протекает их реакция с гидрокарбонатами, являющихся для многих природных вод основными анионными примесями



Основным процессом получения ультрачистой воды является ионный обмен в финишной колонке, заполненной смешанным слоем гранулированных катионообменников и анионообменников. Метод был разработан Ф. Ринтсом и Ф.Калером, а также Р. Куниным и Ф. Мак Джерви



[12,13]. После последовательной сорбции катионных и анионных примесей преимущественно остаётся раствор хлорида натрия, который полностью сорбируется смешанным слоем

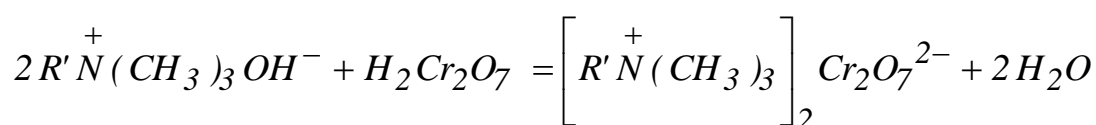


Не было случайностью, что в одной стране и в одно то же время был создан метод получения ультрачистой воды, и получен первый плоскостной транзистор (У. Шокли, 1951, Нобелевская премия 1956 г.).

Развитие ионообменной технологии, позволяющей получить предельно чистую воду. Если удельное электрическое сопротивление идеальной воды, рассчитанной из константы ее диссоциации, имеет величину  $18,25 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , то современная микроэлектроника требует воду с удельным электрическим сопротивлением не менее  $18,20 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  при  $25^\circ \text{C}$ . Вода такого качества может быть получена ионным обменом с наименьшими затратами на сорбцию, технология имеет простое оформление и допускает достижение практически любой производительности. Однако ионообменная технология требует проведение регенерации колонок. В зависимости от качества воды сточные воды ионообменных установок при регенерации содержат массу веществ, превышающую извлекаемую из природных вод в 3 – 15 раз. Причиной этого является большая селективность ионообменников к сорбируемым ионам, чем к десорбируемым при химической регенерации. Попадание регенератов в подземные воды приводит к их экспоненциальной минерализации и, соответственно, к увеличению массы регенерирующих ионообменников кислот и оснований. В результате возникает явление, которое аналогично известному «экологическому бумерангу», когда при эксплуатации ионообменных установок увеличиваются непрерывно массы веществ в сточных водах и начальная концентрация исходной воды во времени увеличивается, что и приводит к экспоненциальному росту массы веществ вблизи работающих установок [14].

Ионный обмен и основанная на нём ионообменная технология нашли широкое применение для очистки сточных вод, для обработки

радиоактивных отходов, извлечении из промышленных растворов физиологически активных веществ, в гидрометаллургии [15,16]. В частности, ионообменная техника используется для извлечения хроматов из сбросных растворов хромовой кислоты в гальванотехнике [17, 18]. Катионообменные колонки используют для извлечения трёхзарядных ионов алюминия и хрома, однако наиболее важной стадией очистки сточных вод гальванических производств является сорбция хроматов анионообменниками. Для растворов, содержащих от 50 до 300 мг/л дихроматов, хроматов или хромовой кислоты используется реакция



На выходе из колонки получали раствор, содержащий менее 0.01 мг/л дихромата. Для регенерации анионообменной колонки в форме дихромата использовали раствор гидроксида натрия с концентрацией 60 г/л. Поскольку анионообменник более селективен к двухзарядному иону дихромата на регенерацию расходуется значительный избыток щелочи, что снижает экологические показатели этого процесса. Ионообменные методы были применены для извлечения кадмия из сточных вод [19]. Для сорбции был использован катионообменник Амберлит 1200 Н, а регенерацию проводили раствором соляной кислоты.

Сорбцию ионов свинца, меди и кадмия из сточных вод исследовали Д. Сильва и Г. Бруннер, используя катионообменник Amberlite IRC-50 и анионообменник Amberlite IRA-67 [20]. Особенностью этой работы было использование диоксида углерода для регенерации, что приводило к уменьшению минерализации сточных вод. Картика К. и М. Секара сравнили сорбцию никеля сильнокислотным и слабокислотным катионообменниками [21] и нашли, что обменная ёмкость сильнокислотного катионообменника больше, чем у слабокислотного. В работе [22] приведены результаты исследования сорбции катионов кобальта (II) ионообменником Lewatit MonoPlus SP 112, изучены изотермы сорбции, измерены коэффициенты

диффузии и использован метод регенерации 2 М растворами соляной и серной кислот. Ионообменная технология широко применяется для извлечения благородных металлов Pd (II), Pt (II), Au (III) из растворов [23,24]. Разработана ионообменная технология извлечения меди из стоков производства вискозы [25]. Ионообменная технология нашла широко применение в гидрометаллургии для извлечения ионов серебра, рения, иридия, цинка, свинца, олова, алюминия, бериллия, вольфрама, молибдена, тантала, циркония, титана, индия, ниобия [26]. Используя методы ионного обмена, были разработаны не только методы извлечения, но и методы разделения редкоземельных элементов и радиоактивных изотопов в сочетании с фронтальной, вытеснительной, элюентной ионообменной хроматографией [27-29]. Обратим внимание на то, что сначала был создан метод препаративной ионообменной хроматографии, а потом уже на его основе появились методы аналитической ионообменной хроматографии и совершенствованием их современные методы ионной хроматографии, которые позволили ускорить определения смесей ионов в сотни раз при использовании поверхностно модифицированных сорбентов [30,31].

## **1.2. Компьютерные методы определения структуры и свойств ионообменников**

Химия прошлых веков была чисто экспериментальной наукой: чтобы исследовать молекулу, было необходимо её синтезировать или обнаружить в природе. В компьютерной химии не требуются ни синтез, ни выделение, ей даже не нужна химическая лаборатория как таковая [32]. Бурный прогресс вычислительной техники и программного обеспечения привели к научной революции в этой области настолько, что стало возможным изучать неизвестные молекулы, реакции, интермедиаты. Уже достигнутые результаты позволили сделать вывод о том, что им можно доверять и экспериментальная проверка не всегда обязательна [32].

Среди методов компьютерной химии наибольшее распространение получили метод молекулярной механики, полуэмпирические и неэмпирические методы квантовой химии, метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло. Метод молекулярной механики позволяет описывать молекулы в виде ансамбля атомных ядер, распределённых на поверхности потенциальной энергии. Приближение Борна – Оппенгеймера состоит в том, что мы можем независимо рассматривать движение электронов и ядер вследствие большого различия их масс. В молекулярной механике рассмотрение электронов не является необходимым [33]. Молекулярная механика (ММ) рассматривает молекулу как набор атомов, который управляется потенциальными функциями, взятыми из классической механики. Зависимость энергии от межатомного расстояния описывается кривой Морзе довольно сложно и используется один из простейших типов потенциальной функции, а именно закон Гука

$$V = k(r - r_0)^2 / 2, \quad (1.8)$$

где  $V$  - потенциальная энергия,  $k$  – константа,  $r_0$  - длина связи,  $r$  - координата. Молекулярная механика позволяет получить хорошие результаты для ковалентных связей, но даёт правильных результатов для слабых связей, в том числе водородной, ионной в растворах. Выражаясь языком создателя супрамолекулярной химии лауреата Нобелевской премии по химии Ж.М. Лена [34] молекулярная механика позволяет рассчитать структуру в «жесткой» химии (hard chemistry). Но не позволяет рассчитать структуру соединений в «мягкой» химии (soft chemistry). В частности, при расчете димера воды все связи О - Н будут иметь одинаковое межатомное расстояние 0.96 Å, что принципиально неправильно, так как образующаяся между молекулами воды водородная связь имеет длину 1.77 Å.

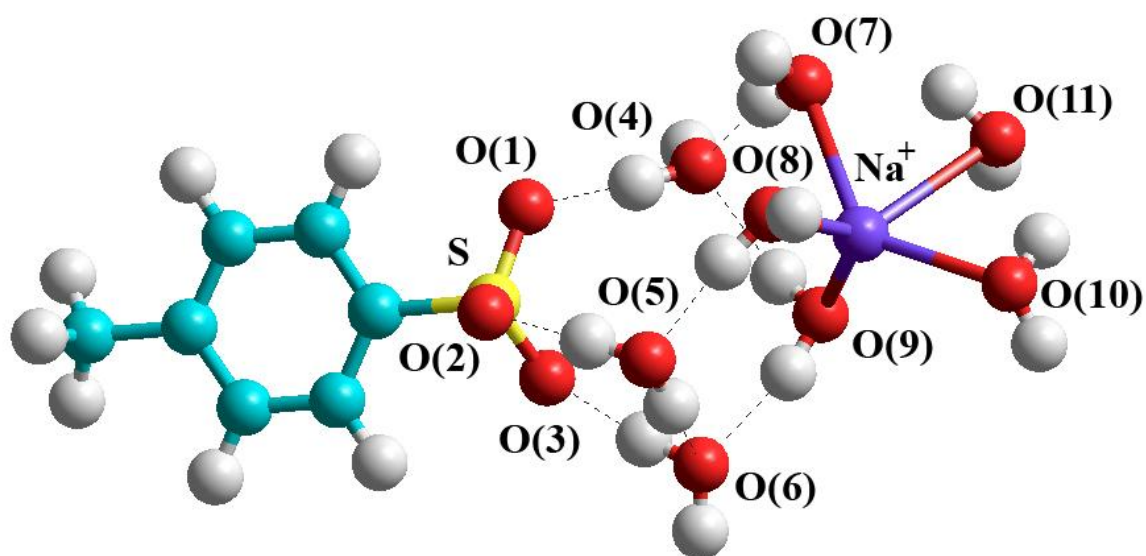
Для расчета структур органических соединений с ковалентными связями нашел применение полуэмпирические методы квантовой химии, начиная от метода CNDO (complete neglecting of differential overlap – полное пренебрежение дифференциальным перекрыванием) до методов AM-1,

Zindo, TNDO, которые в различной степени учитывают перекрытие атомных орбиталей [35]. Все расчеты многоатомных молекул основаны на приближенных решениях уравнения Шредингера. В полуэмпирических методах большая часть интегралов, заменяется параметрами взятыми из эксперимента и использовании различных приближенных выражений, включающих эти параметры, для оценки интегралов [35]. Для расчета структуры ионообменников полуэмпирические методы мало корректны, так как помимо ковалентных связей в них присутствуют ионные, водородные связи, ион – дипольные взаимодействия, которые возникают между ионами и молекулами растворителя.

Для расчета структуры ионообменников наиболее корректными являются неэмпирические методы квантовой химии (*ab initio*). Неэмпирические методы квантовой химии используют решения уравнения Шредингера и приближение ЛКАО МО Хартри – Фока – Рутаана, в соответствие с которыми молекулярные орбитали рассчитываются как линейные комбинации атомных орбиталей. Неэмпирические расчеты не включают никаких экспериментальных параметров, кроме фундаментальных физических постоянных. Большинство задач теоретической химии носит качественный характер и можно довольствоваться наборами минимальных базисных функций, как, например, STO-3G, в котором слэтеровская функция, требующая для расчета много времени, заменяется тремя функциями Гаусса. Однако для реакций, в которых изменяется тип связи, а также для расчета колебательных спектров и спектра ядерного магнитного резонанса требуются более высокие наборы базисных функций 6-31 G (d,p) и в базисах, включающих диффузные функции 6-31++ G (d,p), 6-311 ++ G (d,p). Расчеты могут быть проведены методами Хартри – Фока (HF), Меллера - Плессета (MP2) и функционала плотности Беке – Ли- Янга – Парра (B3LYP). За разработку неэмпирических методов расчета строения молекул Нобелевской премии по химии в 1998 г. были удостоены Д. Попл, создавший программу

Gaussian, и В. Кон, разработавший теорию функционала плотности (DFT – density functional theory).

Широко применяются пакеты программ Gaussian, Hyperchem и Gamess (General Atomic and Molecular Electronic Structure System). Особенностью Gamess является открытость программ не только для пользователей, но и возможного их участия в совместном их совершенствовании. Другие программы являются коммерческими. Неэмпирические методы квантовой химии для расчета структуры и свойств ионообменников были впервые применены в 2001 г. на кафедре аналитической химии Воронежского государственного университета [36-40] и в Институте физико-органической химии НАН Белорусии [41 - 44]. Есть латинская поговорка: «Si duo faciunt idem, non est idem (Если двое делают одно и то же это не одно и то же)». Мы не будем останавливаться на различиях в подходах, но обратим внимание, что исследования в ВГУ были направлены на анализ природы химических связей в ионообменниках.



*Р и с. 1.3. Оптимизированная структура элементарного фрагмента сульфокатионообменника. Цифрами обозначены атомы кислорода.*

В результате этих исследований была выявлена определяющая роль водородной связи при ионном обмене катионов щелочных металлов из

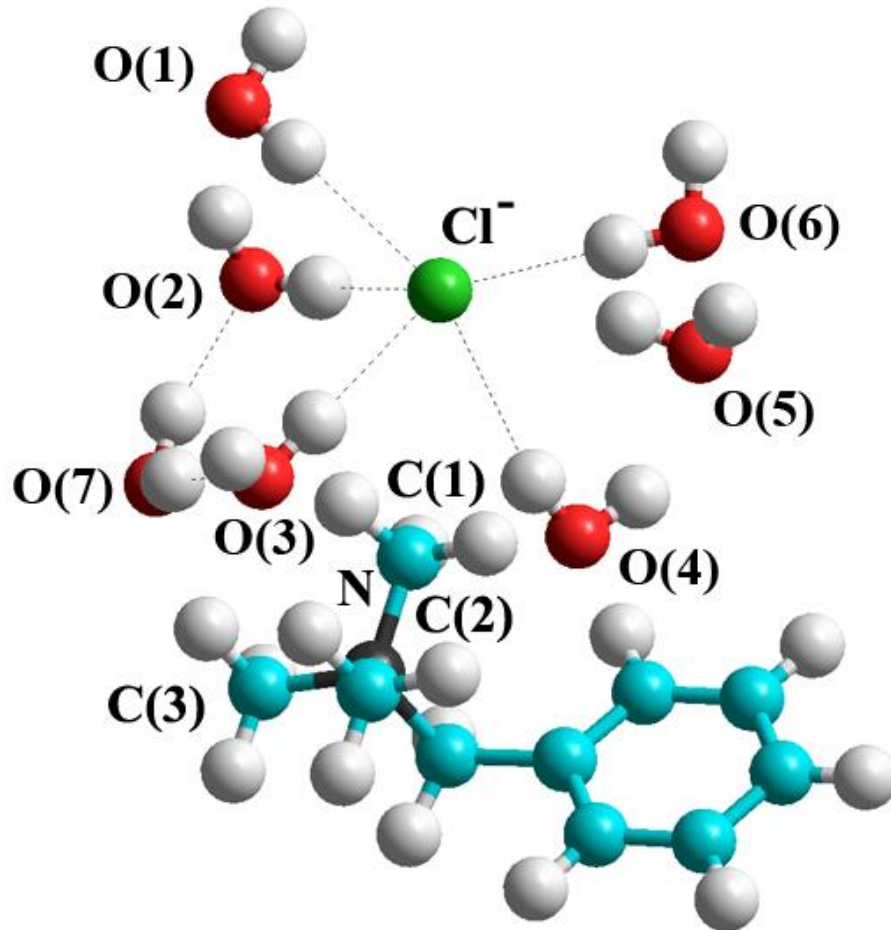
водных растворов [45]. Рис. 1.3 показывает структуру элементарного звена сильнокислотного сульфокатионообменника в форме ионов натрия. Было показано, что ароматические связи в бензольном кольце 1.39 Å полностью соответствуют межъядерным расстояниям, определенным рентгеноструктурным анализом [46]. Точное соответствие наблюдали и для других ковалентных связей.

Главный результат состоит в том, что между молекулами гидратной воды противоиона и фиксированного иона возникают водородные связи, обозначенные на рис. 3 пунктирными линиями. Энергии водородных связей близки к величинам 20 кДж/моль. Для расчета прочности ионных связей были взяты расстояния между зарядами и величины, рассчитанные *ab initio*, а также величины диэлектрической постоянной из теории П. Дебая [47]. Результат расчета показал, что кулоновское взаимодействие между противоионом и фиксированным ионом, найденное в работе [38] для сульфокатионообменника в форме ионов натрия равно 2.0 кДж/моль, что на порядок меньше энергии водородной связи между молекулами гидратной воды. Близкие результаты были получены для сульфокатионообменников в формах щелочных металлов. Общий вывод, который следует из обзора литературы по квантово – химическим расчетам ионообменников в форме однозарядным ионов состоит в том, что для элементарного транспортного акта при катионном обмене или электромембранном транспорте в катионообменных мембранах лимитирующей стадией является разрыв водородной связи.

Рис. 1.4 показывает рассчитанный методом *ab initio* репрезентативный фрагмент структуры высокоосновного анионообменника АВ-17, содержащего бензилтриметиламмоний в качестве фиксированных ионов и анионы хлора в качестве противоионов.

Квантово – химические методы дают возможность рассчитывать структуры в вакууме и при абсолютном нуле. Для расчета структур в области реальных температур необходимо к структурам, найденным методами

квантовой химии применить метод молекулярной динамики (MD). Он основан на численном решении уравнений движения классической механики системы взаимодействующих частиц [48]



Р и с. 1.4. Оптимизированная структура высокоосновного анионообменника в форме ионов хлора.

$$, \quad \frac{d^2}{dt^2} x_i^{(\alpha)} = - \frac{\partial}{\partial x_i^{(\alpha)}} U(x_1^{(1)}, \dots, x_n^{(3)}) \quad (1.9)$$

где  $\alpha = 1 \div 3; i = 1, 2, \dots, N; x_i^{(\alpha)}$  есть  $\alpha$  - компонента вектора  $x_i$  положения  $i$  частицы из множества  $N$ ;  $U(x_1^{(1)}, \dots, x_N^{(3)})$  - потенциальная энергия системы.



В настоящее время для расчета структур применяется последовательность применения метода молекулярной механики, который дает правильное расположение ковалентных связей, а затем применяется метод молекулярных орбиталей (ММ+МО). Сочетание этого метода с методом молекулярной динамики (ММ+МО+МД) требует применения быстродействующих вычислительных машин, но по мере развития компьютерной техники на ближайшее время он может стать основным методом расчета структуры супрамолекулярных соединений, к которым относятся ионообменники.

Квантово – химические расчеты проводят в предположении, что распределение фиксированных ионов и противоионов в ионообменнике является однородным. Однако ряд задач требует оценки однородности и учета неоднородности материала [49-52]. При этом различают макроскопическую неоднородность, которую исследуют методом сканирующей зондовой микроскопии [53] и микроскопическую неоднородность [54].

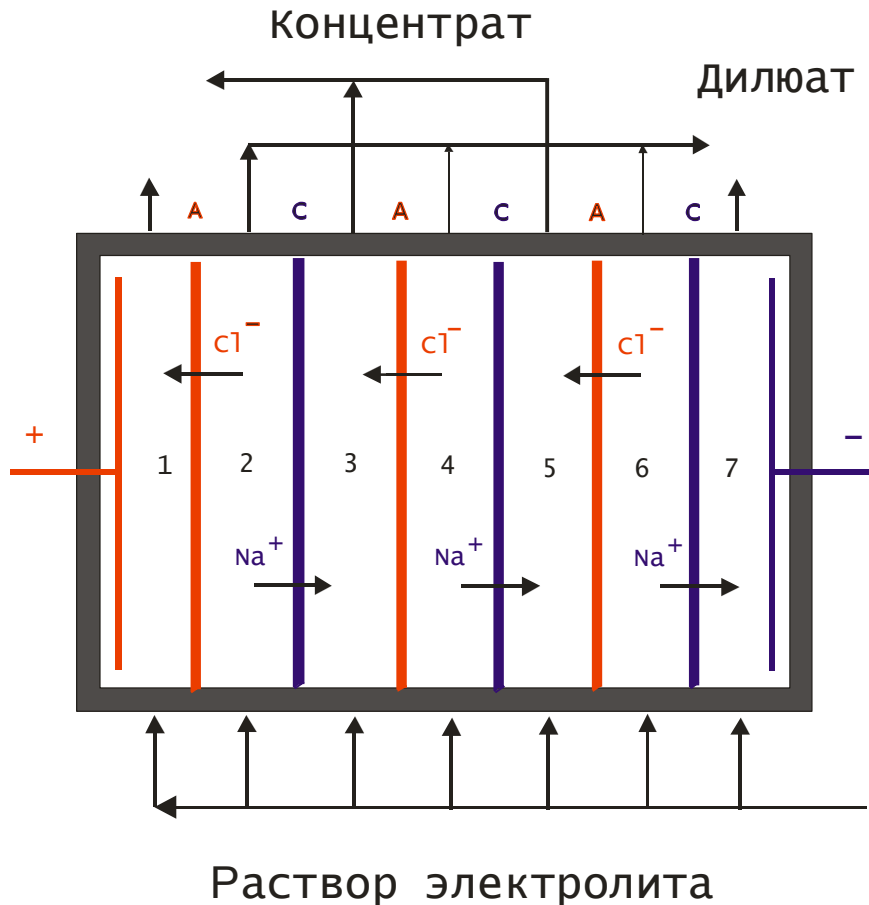
### **1.3. Электродиализ с ионообменными мембранами**

Электродиализ с ионообменными мембранами был предложен Е. Майгротом и Х. Сабатесом для очистки сахарных сиропов от минеральных примесей [49]. Первый аппарат был изготовлен из дерева, электроды из угля, мембрана из пергаментной бумаги, а постоянный ток подавался от динамомашин. Термин электродиализ появился впервые в 1900 г. [50] и означал комбинацию электролиза и диализа.

Представления о селективности мембран появились с 1912 г., когда была установлена избирательность яблочных шкурок, а затем коллодиевых мембран для катионов [51]. Большинство природных материалов были селективны к сорбции и транспорту катионов. Михаэлис впервые получил сорбцией на коллодиевых мембранах белков мембрану избирательно проницаемую для анионов. Основная идея современного электродиализа была реализована К. Мейером и В. Штраусом в 1940 г., которые применили

чередование катионоселективных и анионоселективных мембран в многосекционном аппарате [52].

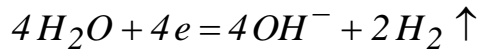
На рис. 1.5 представлен семисекционный электродиализатор, где стрелки показывают направление электромиграции ионов.



Р и с. 1.5. Схема электродиализатора с чередующимися анионоселективными и катионоселективными мембранами. 1- 7 – номера секций, А – анионоселективные (А) и катионоселективные (С) мембраны.

Из всех четных секций, которые называют секциями обессоливания или дилуатными в нечетные секции при приложении к системе градиента электрического потенциала мигрируют катионы по направлению к катоду и анионы по направлению к катоду, а анионы к аноду. Однако их дальнейшая миграция к катоду и аноду из нечетных секций ограничена малопроницаемыми для них мембранами, и ионы накапливаются в нечетных секциях 3 и 5, которые называют секциями концентрирования или

рассольными. В анодной секции 1 протекает реакция, при которой разряжается ион хлора и молекулы в виде газа выходят из секции. В секции 7 протекает катодная реакция, при которой образуются гидроксильные ионы, и выделяется водород в виде газа



В результате возникает симметричный процесс массопереноса, при котором из секций обессоливания (деионизации) ионы переносятся в нечетные. В 1950 г. были впервые получены Джуда и Мак Реем в США и Крессманом в Англии мембраны из ионообменных материалов, которые имели униполярную проводимость. Электродиализ с ионообменными мембранами был впервые применен для деминерализации соленоватых вод в Южно-Африканской республике [53].

Схема деминерализации, показанная на рис. 5 показывает принцип, но не сущность процесса обессоливания электродиализом с ионообменными мембранами. Сущность открывает анализ различий переноса в ионообменных мембранах и растворе. Потоки ионов в ионообменных мембранах  $\bar{J}_i$ , представляющих практически униполярные проводники электричества второго рода, выражаются соотношением

$$\bar{J}_i = \frac{j\bar{t}_i}{z_i F}, \quad (1.10)$$

в котором  $\bar{t}_i$  - число переноса противоионов в мембране,  $i$  - плотность тока. Потоки тех же ионов в растворе, который является диполярным проводником электричества второго рода, где ток переносят как катионы, так и анионы, имеет вид

$$J_i = \frac{j t_i}{z_i F}. \quad (1.11)$$

Так как число переноса противоионов в мембране существенно больше, чем в растворе, то электрический поток через мембрану больше потока тех же ионов в растворе и на межфазной границе возникает компенсирующий их разницу диффузионный поток

$$\frac{j(\bar{t}_i - t_i)}{z_i F} = D_i \frac{c_0 - c_s}{\delta}, \quad (1.12)$$

где  $D_i$  - коэффициент диффузии,  $c_0$  - начальная концентрация раствора,  $c_s$  - концентрация электролита на границе ионообменной мембраны и раствора,  $\delta$  - толщина диффузионного пограничного слоя. С увеличением плотности тока уменьшается концентрация на межфазной границе. Образованный градиент является сущностью обессоливания в пределах диффузионного пограничного слоя. Диффузионные пограничные слои образуются на межфазных границах катионообменной мембраны и раствора, и анионообменной мембраны и раствора. Для эффективного электродиализа необходимо перекрывание диффузионных пограничных слоев, так в его отсутствие из раствора вытекает раствор начальной концентрации.

Рис. 1.6 показывает интерферограмму, полученную для раствора секции обессоливания. Интерферометрические полосы являются реальными профилями концентраций в масштабе, который может быть определен предварительной градуировкой [54]. Отметим, что параболические профили были сначала получены методом математического моделирования, а затем уже подтверждены экспериментально. Сонин и Пробстен рассчитали концентрационные поля растворов при электродиализе решением краевой задачи, состоящей из уравнения стационарной конвективной диффузии в ламинарном гидродинамических условиях и граничных условий второго рода, следующих из уравнения (12) [55-58].

В безразмерных переменных математические модели электродиализа [55-58] имеют вид



Р и с. 1.6. Интерферограмма раствора секции обессоливания электродиализатора. К – катионообменная, А – анионообменная мембраны.

$$\begin{aligned}
 V_x \frac{\partial C_i}{\partial Y} &= \frac{\partial^2 C_i}{\partial X^2}; \quad c_i(x,0) = c_o; \quad C(X,0) = 0 \\
 D \frac{\partial c_i}{\partial x}(0,y) &= \frac{i(\bar{t}_+ - t_+)}{F}; \quad \frac{\partial C_i}{\partial X}(0,Y) = 1 \\
 -D \frac{\partial c_i}{\partial x}(l,y) &= \frac{i(\bar{t}_- - t_-)}{F}; \quad -\frac{\partial C_i}{\partial X}(l,Y) = 1
 \end{aligned}
 \tag{1.13}$$

где  $V_x$  - безразмерная скорость подачи раствора в секции обессоливания электродиализатора как функция безразмерного межмембранного расстояния,  $C$  – безразмерная концентрация, нормированная на исходную концентрацию подаваемого раствора,  $X$  – безразмерная координата по направлению протекания постоянного электрического тока,  $Y$  – безразмерная координата по направлению подачи раствора в секции обессоливания. В работе [55] было рассчитано аналитически концентрационное поле с учетом распределения плотности тока по координате подачи раствора в секции

электродиализатора, но без учета чисел переноса ионов в мембранах. В работе [56] были учтены числа переноса ионов в мембранах, но не учтено распределение тока по координате подачи раствора. Интегрированием решения задачи (14) по мембранному расстоянию было получено простейшее уравнение массопереноса при электродиализе, которое позволяет приближенно выбрать его параметры [56]

$$\bar{c} = c_o \mp \frac{j h (\bar{t}_+ + \bar{t}_- - 1)}{F \bar{v} l}, \quad (1.14)$$

где  $\bar{c}$  - средняя концентрация на выходе из секций при непрерывном прямоточном режиме,  $h$  - путь от входа раствора в секцию до выхода  $l$  - межмембранное расстояние,  $\bar{v}$  - средняя скорость подачи раствора в секции, знак  $-$  относится к раствору секции обессоливания,  $+$  относится к раствору секции концентрирования. В работе [57] было найдено численное решение задачи, учитывающее как числа переноса ионов в мембранах, так и распределение тока по пути протекания раствора. В работе [58] такая же задача была решена аналитически.

Все рассмотренные модели описывают электродиализ в ламинарном гидродинамическом режиме. Реальный технологический процесс протекает в аппаратах содержащих турбулизаторы потока, например, в простейшем случае инертные сетки. Использование турбулизаторов значительно осложняет поиск математической модели, так как для её решение необходимо использование уравнений гидродинамики для расчета продольной и поперечной скорости. Уравнения переноса массы и импульса для описания данного процесса имеют вид [59]

$$U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{Pe} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \right)$$

$$\begin{aligned}
 U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} &= -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{\text{Re}} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right) \\
 U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial Y} &= -\frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{1}{\text{Re}} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{1.15}$$

где  $Pe = Re \cdot Sc = \frac{\bar{v}h}{D}$  - числа Пекле (Pe) и Рейнольдса (Re).

Расчеты, проведенные по модели [59] показали, что массоперенос при электродиализе с инертными турбулизаторами потока увеличивается в два раза в сравнении с процессом без турбулизаторов, а применение ионопроводящих спейсеров ещё двухкратно увеличивает массоперенос.

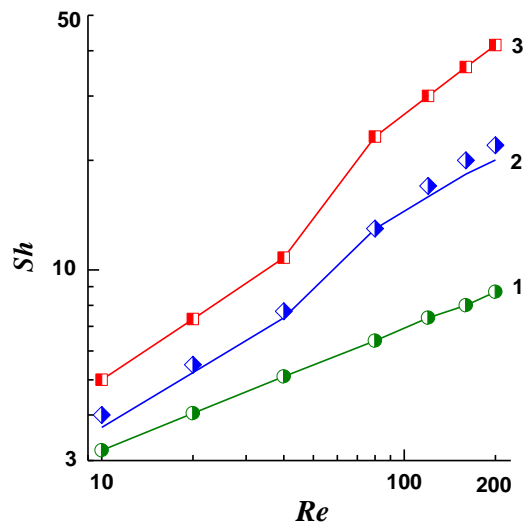


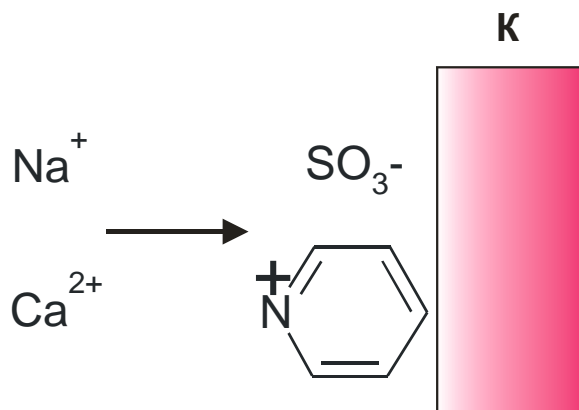
Рис. 1. 7. Массоперенос при электродиализе без турбулизаторов потока(1), с инертными турбулизаторами потока (2) и с ионопроводящими спейсерами (3).

В процессе электродиализа ключевую роль играет специфические физико–химические свойства ионообменных мембран [60-65]. Паспортными характеристиками являются обменная ёмкость, числа переноса характеризующие селективность ионообменных мембран, удельная электропроводность, являющаяся феноменологическим коэффициентом проводимости в соответствии с линейным законом Онзагера.

Публикации по переносу многозарядных ионов через мембраны отсутствуют в связи тем, что принято использовать традиционные методы с

подачей во все секции обессоливания растворов равных концентраций. В этом случае при превышении предельной плотности тока в секциях концентрирования выпадают осадки малорастворимых электролитов. Одной из задач настоящей работы была разработка метода, при котором реализовывались условия для избирательной поляризации катионообменной и анионообменной мембран в секции обессоливания, отличающиеся от поляризации в других секциях обессоливания. Для процесса при низких плотностях тока были проведены исследования разделения однозарядных и двухзарядных ионов, которые показали, что степени разделения их малы [66-73].

В 1971 г. Т. Сата была найдена новая идея, которая оказала влияние на развитие электромембранных методов разделения [74]. Изучая катионообменные мембраны, которые адсорбировали поверхностно-активные вещества, он обнаружил, что модифицированная ими поверхность катионообменной мембраны изменяет отношение чисел переноса ионов.



*Р и с.1. 8. Схема электромиграции однозарядного катиона натрия и двухзарядного катиона кальция через границу раствор - модифицированная поверхность катионообменной мембраны.*

Рис. 1.8 показывает схему взаимодействия разделяемых ионов натрия и кальция с фиксированным отрицательно заряженным ионом сульфогруппы и модифицирующим ионом пиридиния, который закрепляется на поверхности



катионообменной мембраны после адсорбции ею хлорида гексадецилпиридина.

В частности при модификации катионообменной мембраны гексадецилпиридин хлоридом электродиализ растворов хлоридов магния и натрия имеет коэффициент разделения 0.78, в то время как без модификации 1.68. Из этого результата можно сделать вывод об обращении селективности мембраны, так как перенос ионов магния в сравнении с ионами натрия был большим без модификации, а с модификацией вследствие большей силы электростатического отталкивания двухзарядного магния перенос уменьшился. Особенно важное значение имеет модификация для деминерализации воды, так как ионы кальция преимущественно мигрируют через катионообменную мембрану, однако именно кальций полезен для питья. Уменьшение коэффициента разделения с 2.68 до 1.26, несомненно, способствует улучшению качества опреснённой воды. для электромиграции двухзарядного катиона стронция и однозарядного катиона натрия. С отсутствием модификации был больше перенос ионов стронция и коэффициент разделения имел величину 3.55. При электродиализе с модифицированной мембраной перенос стронция уменьшился так, что коэффициент разделения стал меньше 0.84, т.е. положительным для коэффициента разделения натрия и стронция (1.19). Даже этот скромный результат имел важное практическое значение, потому что при деминерализации воды целесообразно удалять в концентрат избирательно ионы натрия, которые приводят к засолению почв при поливе, а избыток ионов натрия в организме нарушает физиологическую активность живого организма в связи с влиянием на работу натрий- калиевого клеточного канала, генерирующего электрический потенциал для передачи нервных импульсов, в то время как кальция полезен как при поливе почв, так и для организмов, формирующих костную ткань. В дальнейшем техника модификации совершенствовалась увеличением разнообразия модифицирующих полимеров, использованием соединений, образующих

хелаты, применением электропроводящих полимеров. Обзоры этих достижений представлены в работах [75], описывающей модификации поверхности катионообменных мембран и [76], содержащей новые методы модификации анионообменных мембран.

Простая электростатическая теория, позволившая объяснить роль модификации, была создана В.В. Котовым и В.А. Шапошником [77]. Двухзарядные ионы, мигрирующие к межфазной поверхности, в большей степени отталкиваются положительно заряженной модификацией, чем однозарядные ионы, как следует из закона Кулона

$$E = 4 \int_{1/\kappa}^{b\sqrt{2}} \frac{z_i e^2}{\varepsilon r^2} dr, \quad (1.16)$$

где  $E$  - энергия,  $b$  - расстояние между модифицирующими ионами на поверхности,  $z_i$  - число зарядов электрона в ионе,  $e$  - заряд электрона,  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость,  $r$  - расстояние между зарядами. После интегрирования уравнение получило вид

$$E = \frac{4e^2}{\varepsilon} \left( \frac{\sqrt{2}}{b} - r \right) \quad (1.17)$$

Экспериментальная величина разности энергий активации транспорта ионов кальция и натрия через катионообменную мембрану МК-40, модифицированную гексадецилпиридинием имеет величину 7.0 кДж/моль, рассчитанная разность электростатического барьера составила 7.3 кДж/моль.

В.В. Никоненко, В.В. Заболоцкий и К.А. Лебедев создали модель конкурирующего транспорта ионов через ионообменные мембраны с модифицированной поверхностью, основанной на решении уравнений Нернста-Планка [78]. В работе показано, что модификация оказывает влияние на эффективность разделения ионов с разным зарядом при малых плотностях тока и не влияет на селективность мембраны в предельном состоянии.

Наиболее эффективно разделение электролитов на основе их различий в степенях диссоциации. Предельным случаем является разделение

электролитов и неэлектролитов, однако идеальных неэлектролитов в природе нет. Основной областью применения электродиализа является деминерализация природных вод [53], однако вода является слабым электролитом с константой диссоциации  $1.80 \cdot 10^{-16}$ . Сахароза, которая в авторитетном учебнике по физической химии является главным примером неэлектролита [79], имеет константу диссоциации  $2.00 \cdot 10^{-13}$ , глюкоза  $6.31 \cdot 10^{-13}$  [80]. Электродиализ с засыпкой секций деионизации смешанным слоем катионообменников и анионообменников позволил получить воду с удельным электросопротивлением  $20 \text{ Мом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при  $20^\circ \text{C}$ , практически не содержащую ионных примесей [81]. Такую воду стали называть ультрачистой, так как глубокой деионизации электродиализом с межмембранной засыпкой секций обессоливания ионообменниками предшествовала сорбция органических веществ [82].

Человек не изобрел мембраны, а взял готовую идею от природы, которая за миллионы лет эволюции создала самый совершенный инструмент для разделения и синтеза веществ. В современной науке и технике нашли применение полимерные мембраны. Их используют в баромембранных процессах (микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос) [83] и электромембранных процессах [84]. В баромембранных процессах перенос веществ против градиентов концентрации достигается приложением к мембранным системам давления, которое должно превышать осмотическое давление мембран, а в электромембранных процессах активный перенос против градиентов концентрации достигается приложением к системам градиента электрического потенциала.

Одним из важнейших объектов применения электродиализа является получение ультрачистой воды для микроэлектроники. Для её получения наиболее целесообразно сочетание баромембранных и электромембранных процессов. Природная маломинерализованная вода, используемая в качестве исходной, на начальном этапе глубокой очистки воды стерилизуется

микрофильтрацией для удаления бактерий, так как полимерные мембраны и ионообменники для бактерий являются питательной средой, особенно гранулированные анионообменники и анионообменные мембраны, содержащие аминокислоты.

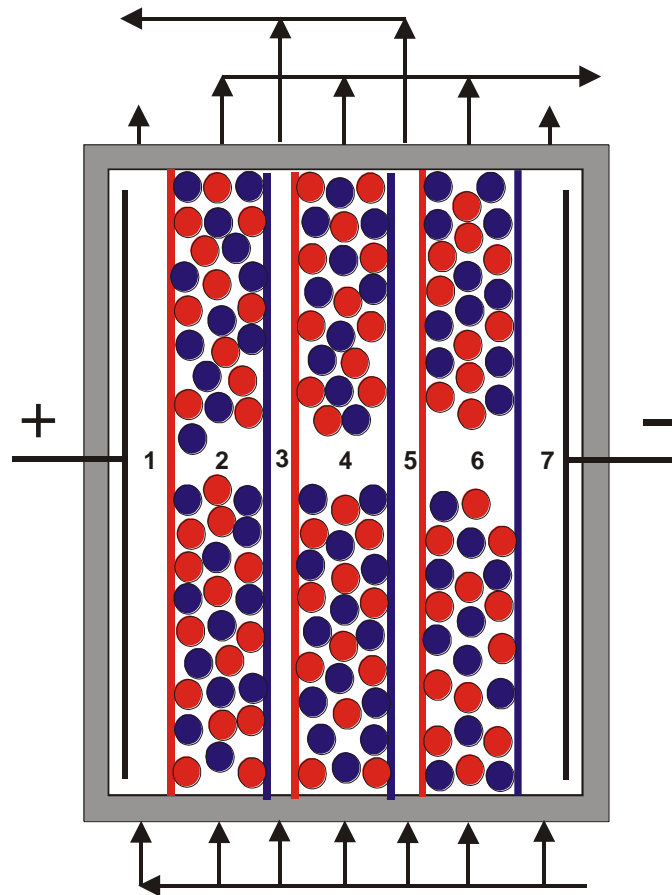
Следующим этапом получения ультрачистой воды является обратный осмос, который позволяет очистить воду от основной массы органических и неорганических примесей. При обратном осмосе через мембрану переносится основное вещество – вода, что для обработки природных вод с низкой концентрацией примесей не может быть самым оптимальным вариантом в сравнении с электромембранными методами, которые дают возможность ионного транспорта через мембрану примесей, а не основного вещества. Существуют варианты обработки маломинерализованной воды электродиализом с ионообменными мембранами и ионопроводящими спейсерами, заполняющими межмембранное пространство, но эти процессы ограничены осадкообразованием на мембранах [85]. Несомненным достоинством обратного осмоса является возможность глубокой очистки воды от неэлектролитов. Обратный осмос позволяет получить чистую воду с удельным электрическим сопротивлением в несколько  $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ , но не позволяет провести финишную очистку и достигнуть полюса чистоты.

Для финишной очистки воды можно использовать ионный обмен со смешанным слоем гранулированных ионообменников или электродиализ с заполнением межмембранного пространства смешанным слоем гранулированных катионообменников и анионообменников, который в настоящее время принято называть электродеионизацией (EDI). Заполнение секций обессоливания электродиализатора смешанным слоем гранулированных ионообменников было предложено Уолтерсом, Вейсером и Марекком [86], которые применяли этот вариант электродиализа для концентрирования ионов радиоактивных элементов в сточных водах. При этом они получили на выходе из секций обессоливания 2,4,6 чистую воду с удельным электрическим сопротивлением  $0.5 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ . Исследование

электродеионизации привело Глюкауфа к обнаружению важного эффекта – необратимой диссоциации молекул воды на гетерополярной границе гранул катионообменника с анионообменной мембраной и гранул анионообменника с катионообменной мембраной [87]. При этом гетерополярные контакты были подобны внутрифазной границе биполярной мембраны, генерирующей водородные и гидроксильные ионы. Водородные ионы, образованные на границе гранул катионообменника с анионообменной мембраной, при электромиграции по цепи гранул регенерировали их. Соответственно, гидроксильные ионы, образованные на границе гранул анионообменника с катионообменной мембраной регенерировали анионообменник в процессе непрерывной электродеионизации.

Первая попытка получения ультрачистой воды была сделана в 1966 г. В.Д. Гребенюком и Н.П. Гнусиным [88]. Ими был применен трехсекционный электродиализатор, среднюю секция которого имела высоту 16 см и была заполнена смешанным слоем катионообменников и анионообменников. Они установили парадоксальную закономерность, что при увеличении плотности тока уменьшается величина удельного электрического сопротивления. Ограничение плотности тока при малой поверхности мембран, а также диффузия кислот и оснований из электродных секций в секцию обессоливания не позволили им создать непрерывный метод получения ультрачистой воды. Оптимизация нами геометрических и электрических параметров привела к увеличению пути протекания исходной воды через секции обессоливания, увеличению поверхности массопереноса в многосекционном электродиализаторе. Это позволило создать непрерывный метод получения ультрачистой воды [81, 89]. Схема электродиализатора для получения ультрачистой воды показана на рис. 1.9. В ряде обзоров, приведена ссылка на работы З. Матейка [90], однако она относится к 1971 г., в то время как НИИПМ (г. Воронеж) изготовил еще в 1970 г. установку УФЭ – 250 позволявшую получать 250 л/ч ультрачистой воды. Фирмами Millipore Corporation и Ionics в конце восьмидесятых годов были созданы

высокопроизводительные установки для получения ультрачистой воды для электроники и фармацевтической промышленности. Число фирм, производящих установки для электродеионизации воды, и объемы производимой в мире ультрачистой воды непрерывно увеличиваются.



*Р и с. 1.9. Схема электродиализатора с заполнением секций обессоливания смешанным слоем гранулированных ионообменников. 1-7 – номера секций*

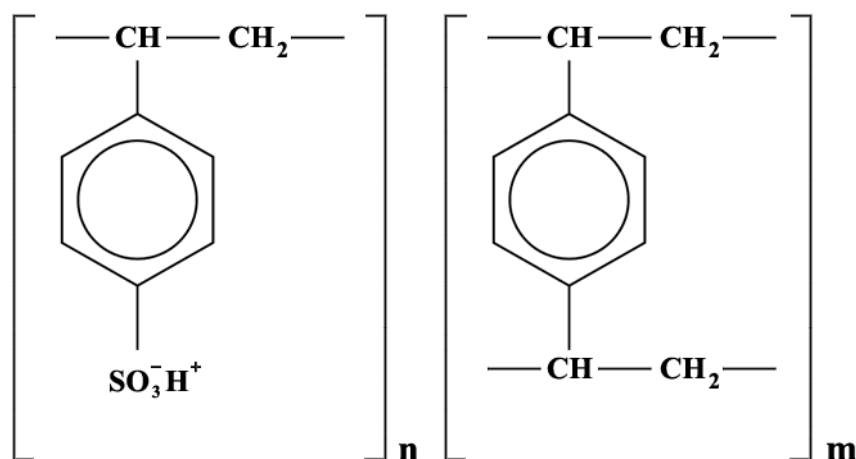
В настоящее время установки для непрерывной финишной деионизации выпускают фирмы Christ (Швейцария), Glegg Water Conditions Inc. (Канада), Vivendi Universal (Франция), Omex Environmental Engineering Co (Китай). К сожалению, в этом далеко не полном списке нет российских фирм. Идет мирное соревнование между ионообменной и мембранной технологией. Ионообменная технология проста и эффективна. Мембранная технология более экономична и экологична. Как ионообменная, так и мембранная

технология могут быть принципиально усовершенствованы. Ионообменная технология может использовать безреагентные методы регенерации, а мембранная технология может на первых стадиях применить сорбцию органических веществ углями с последующими электродиализом с однорядным заполнением секций обессоливания анионообменными спейсерами, а секций концентрирования катионообменными спейсерами [91]. В этом соревновании выиграет тот, кто создаст не только более рентабельную, но экологически целесообразную технологию.

## Глава 2. МАТЕРИАЛЫ, АППАРАТУРА И МЕТОДЫ РАБОТЫ

### 2.1. Физико- химические характеристики ионообменных мембран

В работе были использованы гетерогенные ионообменные мембраны производства ОАО «Щекиноазот», которые представляли собой композит из порошка ионообменника и полиэтилена низкого давления с последующим прессованием в листы при температуре 170° С и давлении 250 атм при использовании для армирования капроновой или лавсановой ткани. В работе применялась гетерогенные мембраны: катионообменные мембраны марки МК-40 и анионообменные мембраны марки МА-41. Катионообменная мембрана марки МК-40 была приготовлена из композиции сильнокислотного сульфокатионообменника КУ-2 (65%) и полиэтилена [92]. Структура элементарного звена сульфокатионообменника показана на рисунке 2.1



*Рис.2.1. Элементарное звено сульфокатионообменной мембраны на основе полистирола*

Сильнокислотный катионообменник КУ-2 [93] синтезирован из стирола и дивинилбензола с последующим сульфированием трехмерного полистирола. В качестве фиксированного иона он содержит группу  $-\text{SO}_3^-$ , соединенную с



матрицей полимера жесткими ковалентными связями. Противоионы связаны с фиксированными ионами более слабыми ионными электростатическими и водородными связями, что позволяет сульфокатионообменнику заменять их в равновесных или неравновесных условиях на катионы электролита, с которым они находятся в контакте. Паспортные характеристики катионообменных мембран МК-40 представлены в таблице 2.1.

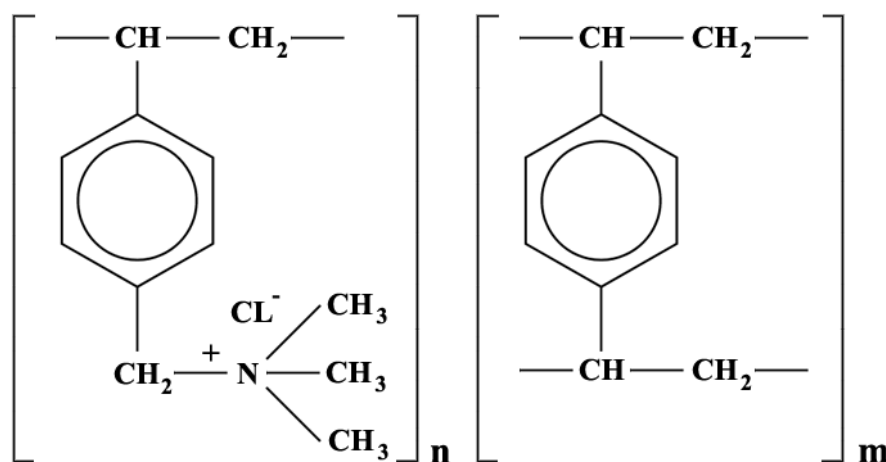
*Таблица 2.1. Основные характеристики катионообменных гетерогенных мембран МК-40*

№	Наименование показателей	Размерность	Фактическое значение
1	Статическая обменная емкость	мг-экв/г	2,6
2	Числа переноса в 0.01/0.2 М растворе хлорида натрия	Безразмерные	0,98
3	Удельное электросопротивление в 0.6 М NaCl	Ом · см	220
4	Размеры	см <sup>2</sup>	142 × 44,7
5	Прочность на разрыв	кг/см <sup>2</sup>	145
6	Удлинение на разрыв	%	20
7	Длина мембраны	мм	1420
8	Ширина мембраны,	мм	450
9	Толщина мембраны,	мм	0.3 - 0.4
10	Влагосодержание	%	40
11	Изменение размера по толщине при набухании,	%	30 ± 5
12	Изменение размера по длине при набухании,	%	8 ± 2

Гетерогенные анионообменные мембраны МА-41 изготовлены на основе сильноосновного анионообменника АВ-17 (65%), получаемого хлорметилированием сополимера стирола с дивинилбензолом с последующим аминированием триметиламином. Анионообменник АВ-17 содержит четвертичные группы аммониевого основания в качестве

фиксированных ионов. Противоионы связаны с фиксированными ионами слабыми электростатическим взаимодействием и межмолекулярными силами, поэтому легко обмениваются на другие анионы в процессе ионного обмена и электромиграции. Мембраны МА-41 способны к транспорту анионов слабых кислот, таких, как в частности силикаты и карбонаты, что важно в процессе получения ультрачистой воды.

Предполагаемая структура элементарного звена анионообменной мембраны приведена на рисунке 2.2.



*Р и с. 2.2. Структура элементарного звена анионообменной мембраны МА-41*

Основные физико – химические характеристики мембраны МА-41 приведены в таблице 2.2. Среди электрохимических характеристик важнейшей являются числа переноса. В катионообменной мембране числа переноса ионов натрия, определенные методом мембранного потенциала, имеют величину 0.98, а числа переноса ионов хлора в анионообменной мембране 0.96. Эти величины мало отличаются от чисел переноса в идеальной мембране и можно сделать вывод, что мембраны близки к униполярным проводникам второго рода, в то время как растворы являются диполярными проводниками второго рода [94].

Таблица 2.2. Основные характеристики анионообменной гетерогенной мембраны МА-41 [95]

№	Наименование показателей	Размерность	Фактическое значение
1	Статическая обменная емкость	мг-экв/г	2,0
2	Числа переноса в 0.01/0.2 М растворе 0.01/0.2 NaCl	Безразмерные	0,96
3	Удельное электросопротивление в 0.6 М NaCl	Ом · см	350
4	Размеры	см <sup>2</sup>	142 × 44,7
5	Прочность при разрыве	кг/см <sup>2</sup>	130
6	Удлинение при разрыве	%	20
7	Длина мембраны	мм	1420
8	Ширина мембраны,	мм	450
9	Толщина мембраны,	Мм	0.3-0.4
10	Влагосодержание	%	40±5
11	Изменение размера по толщине при набухании,	%	30 ± 5
12	Изменение размера по длине при набухании,	%	8 ± 2

## 2.2. Контактно-разностный метод измерения электропроводности ионообменных мембран

Нами проведены измерения с помощью контактно-разностного метода, предложенного в работе [96]. Он заключается в том, что между электродами помещали сначала одну мембрану и проводили измерения, которые можно рассматривать как результат контактного метода. Затем измеряли электросопротивления двух мембран и определяли разность электросопротивлений двух и одной мембран. Контактно – разностный метод имеет преимущества при измерении электросопротивления в растворах малых концентраций, когда отсутствует в мембране доннановски

сорбированный электролит и проявляется истинные свойства противоионов и фиксированных ионов.

Рис. 2.3 показывает ячейку для кондуктометрического измерения мембран контактно-разностным методом. Ячейка имеет термостатируемый цилиндр, заполненный раствором, в который помещали стеклянный теплообменник, концы которого были соединены с ультратермостатом.

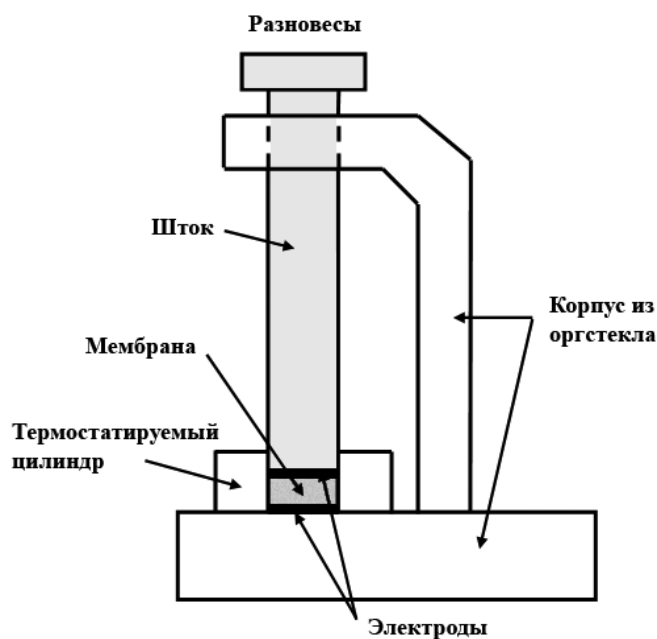


Рис. 2.3. Ячейка для измерения электропроводностей мембран контактным и контактно-разностным методом.

Электросопротивление мембраны мы измеряли с помощью импедансметров низкой частоты TESLA BM 507 и высокой частоты 3535 LCR HITESTER HIOKI E.E. Низкочастотный импедансметр позволял измерять активные сопротивления в интервале от 5 до 500 кГц. Измеряемое сопротивление  $Z$  определяется в виде величин – модуля  $Z$  и фазового угла  $\varphi$ . Оба значения отсчитываются непосредственно по стрелочным приборам на панели. Перед измерениями проводили калибровку прибора. Импедансметр 3535 LCD Hitester, Hioki E.E. позволял проводить измерения в диапазоне частот от 100 кГц до 120 МГц. Скорость измерения достигает 6 миллисекунд. В приборе имеется встроенный компаратор и возможность загрузки

различных функций.

В основе метода спектроскопии импеданса лежит анализ электрического отклика системы на приложенное к ней электрическое поле, которое вызывает перенос носителей заряда. Важным является то, что приложенное электрическое поле является функцией времени. Электрический отклик системы в этом случае обусловлен суперпозицией микроскопических процессов переноса заряда, приводящих в процессе измерений к измеряемому макроскопическому отклику материала на приложенную разность потенциалов. Спектроскопия импеданса позволяет выделить элементарные процессы переноса в отличие от измерений на постоянном токе, когда измеряется суммарный ток и рассчитывается усредненная по всему образцу проводимость. Поэтому в первую очередь спектроскопия импеданса применяется для исследования процессов переноса в сложных системах, особенно гетерогенных материалов.

В качестве стимулирующего воздействия в методе спектроскопии импеданса используется синусоидальный сигнал напряжения

$$V = V_m \cdot \sin(\omega t), \quad (2.1)$$

частота которого  $\nu = \omega / 2\pi$ . В результате устанавливается ток

$$i(t) = I_m \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (2.2)$$

В данном уравнении  $\varphi$  является сдвигом фаз между напряжением и током.

Закон Ома для цепи переменного тока имеет вид

$$I(i\omega) = V(i\omega) / Z(i\omega). \quad (2.3)$$

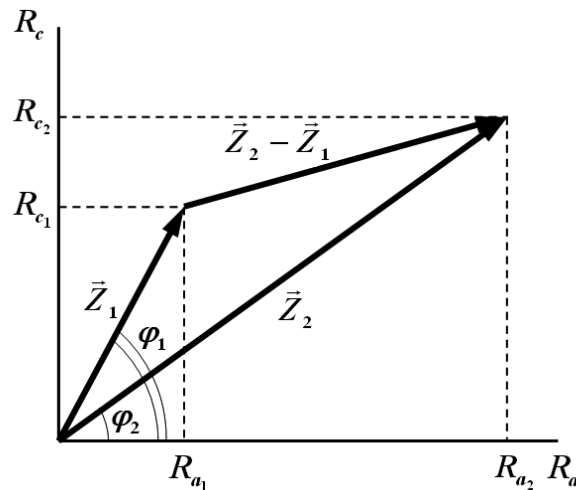
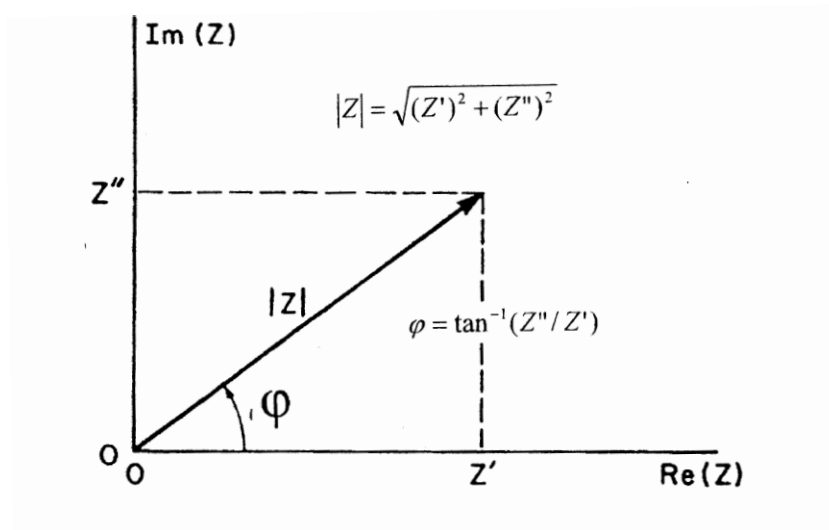
Комплексная величина  $Z(i\omega)$  является аналогом сопротивления для цепи переменного тока и называется импедансом электрической цепи. Очень важным является, что преобразование Фурье приводит систему дифференциальных уравнений к виду, напоминающему закон Ома. Импеданс является более общей характеристикой сети, чем сопротивление, поскольку он принимает во внимание сдвиг фаз. На комплексной функции  $Z(i\omega)$

представлена вектором, имеющим длину  $|Z(i\omega)|$  и координаты, выражающие вещественную составляющую

$$Z' = \operatorname{Re}(Z) = |Z(i\omega)| \cdot \cos(\varphi) \quad (2.4)$$

и мнимую составляющую импеданса.

$$Z'' = \operatorname{Im}(Z) = |Z(i\omega)| \cdot \sin(\varphi) \quad (2.5)$$



*Р и с. 2.4.. Представление вектора импеданса на комплексной плоскости и схема векторного вычитания.*

На рис. 2.4 показана процедура векторного вычитания, которая позволяет найти активную составляющую импеданса, используемую нами в качестве истинного электросопротивления.

Для расчетов электросопротивления при измерениях в контактно-разностном методе необходимо проводить векторное вычитание

$$|\vec{Z}| = \sqrt{(Z_1 \cos \varphi_1 - Z_2 \cos \varphi_2)^2 + (Z_1 \sin \varphi_1 - Z_2 \sin \varphi_2)^2} \quad (2.6)$$



*Рис. 2.5. Вид установки для измерения импеданса ионообменных мембран.*

Измеренные активные электросопротивления затем были переведены в удельные электропроводности  $\kappa$  (уравнение 2.7)

$$\kappa = \frac{d}{RS}, \quad (2.7)$$

где  $S$  - поверхность мембраны,  $d$  - толщина мембраны, определяемая микрометром. Для измерения энергии активации проводили измерения удельной электропроводности мембран в равновесии с дистиллированной водой при частоте 1 кГц в диапазоне температур от 20 до 50 °С с интервалом в 5 °С. По полученным результатам мы рассчитали энергию активации с помощью уравнение Аррениуса.

$$E_a = \frac{R \ln \frac{\kappa_1}{\kappa_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (2.8)$$

где  $E_a$  – энергии активация,  $\kappa$  – удельная электропроводность,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура

### 2.2.1. Подготовка мембран для измерения электропроводности и электродиализа

Подготовка мембраны МК-40 для измерения электропроводности при бесконечном разбавлении выполнялась по следующей последовательности:

1. Поверхность протирали ватным тампоном, смоченным  $CCl_4$  для удаления масляной пленки.
2. Мембрану погружали на 6 часов в этанол.
3. Мембрану заливали 5-кратным объемом насыщенного раствора  $NaCl$  и выдерживали 24 часа для набухания.
4. Мембрану заливали 5-кратным объемом раствора  $NaCl$  с концентрацией 100 г/л и выдерживали 24 часа.
5. Мембрану заливали 5-кратным объемом раствора  $NaCl$  с концентрацией 30 г/л и выдерживали 24 часа.
6. Мембрану заливали дистиллированной водой и выдерживали 48 часов.
7. Катионообменную мембрану заливали 10% раствором  $HCl$  и выдерживали 48 часов.
8. Мембрану выдерживали в дистиллированной воде 48 часов.
9. Катионообменную мембрану заливали 10% раствором  $NaOH$  и выдерживали 48 часов.
10. Мембрану отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промываемых вод по метилоранжу.

Первые 6 операций при подготовке мембраны МА-41 полностью совпадали с процедурой подготовки катионообменной мембраны. После этого были проведены операции:



1. Анионообменную мембрану заливали 10% раствором NaOH и выдерживали 48 часов
2. Мембрану выдерживали в дистиллированной воде 48 часов.
3. Анионообменную мембрану заливали 10% раствором HCl и выдерживали 48 часов.
4. Мембрану отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промываемых вод по метилоранжу.

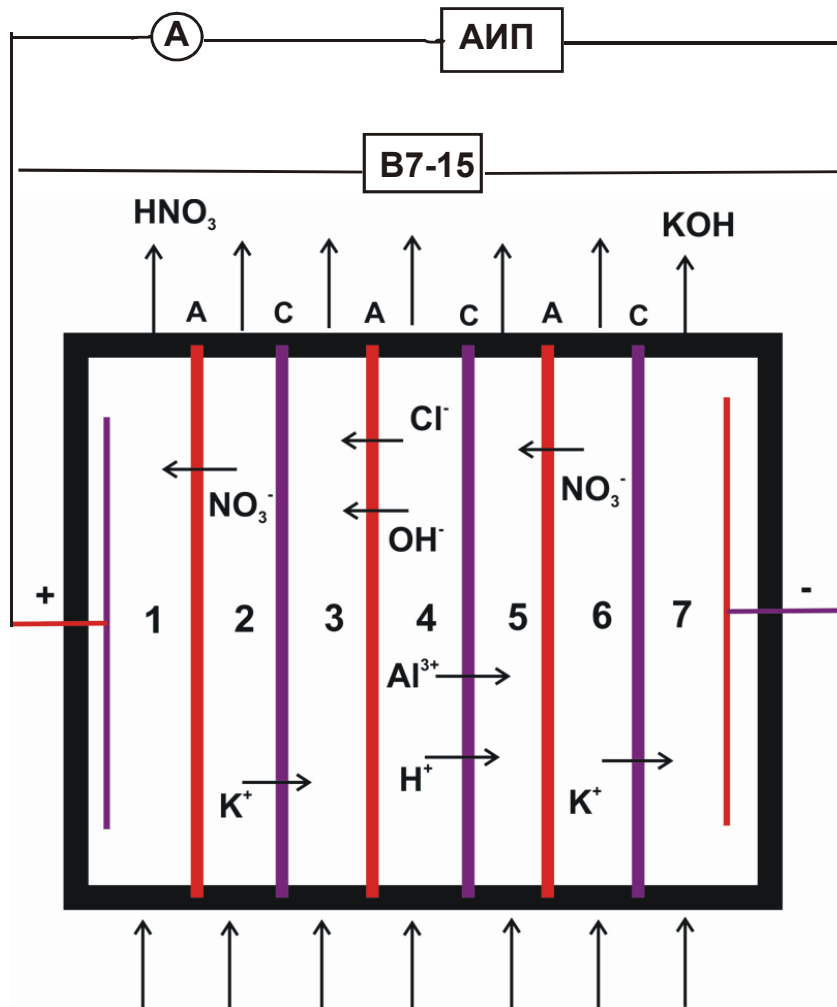
### **2.3. Электродиализатор и методика избирательной поляризации**

Электродиализаторы представляют собой электролизеры, разделенные на секции мембранами. В крайних секциях расположены электроды. В нашей электродиализной установке анод был изготовлен из платины, катод из нержавеющей стали. Эксперименты проводили в лабораторном электродиализаторе, последовательно включённом в цепь, состоящую из источника стабилизированного постоянного тока (АИП) и миллиамперметра М 104 (класс 0.5) для автоматической регистрации силы тока. Напряжения на клеммах электродиализатора измеряли ламповым вольтметром В7-15 с высоким входным сопротивлением (более 10 МОм). Это давало возможность пренебречь протеканием тока через цепь вольтметра, поскольку ток составлял 0.02 % от общего тока, регистрируемого амперметром.

Для измерения потоков ионов на разных стадиях поляризации в данной работе мы применили метод избирательной поляризации, который можно пояснить с помощью принципиальной схемы электродиализатора (рис 2.6) изготовленного из семи плексигласовых секций, разделенных чередующимися анионообменными мембранами МА-41 и катионообменными мембранами МК-40.

Исследуемый раствор хлоридов металлов концентрации 0.01 моль/л подавали в секцию 4 с линейной скоростью 0.02 см/с. В секции деионизации 2 и 6 подавали 0.5 моль/л раствор нитрата калия. В секции 1, 3, 5 и 7 подавали 0.02 моль/л раствор нитрата калия. При включении постоянного

тока из секции обессоливания 4 катионы мигрировали через катионообменную мембрану, разделяющую секции 4 и 5, в раствор секции концентрирования 5, откуда их дальнейшая миграция ограничивалась анионообменной мембраной.



*Р и с. 2.6. Электродиализная ячейка с чередующимися катионообменными (С) и анионообменными (А) мембранами. 1-7 – номера секций.*

Навстречу им из секции 6 мигрировали через анионообменную мембрану, разделяющую секции 5 и 6, нитратные ионы. Хлоридные ионы мигрировали из секции 4 в секцию концентрирования 3, откуда их дальнейшая электромиграция была ограничена катионообменной мембраной, разделяющей секции 2 и 3

Водородные и гидроксильные ионы, образующиеся при необратимой диссоциации воды в секции обессоливания 4, также как и ионы электролита мигрируют в соседние секции концентрирования. Если во все секции обессоливания подавались растворы электролитов равных концентраций, то в секциях концентрирования происходит нейтрализация движущихся навстречу друг другу гидроксильных и водородных ионов и отсутствует возможность количественного определения водородных ионов, поскольку более интенсивная поляризация анионообменной мембраны приводит к полной нейтрализации водородных ионов [97].

Изменяя концентрацию подаваемого в секцию обессоливания раствора можно влиять на необратимую диссоциацию воды, протекающую в этой секции, так как предельная плотность тока пропорциональна концентрации. Линейная зависимость предельной плотности тока от концентрации положена в основу метода избирательной поляризации мембран. Первоначально он использовался для растворения малорастворимых электролитов электродиализом с ионообменными мембранами [98]. Метод заключается в том, что в ближайшие секции обессоливания подаются электролиты, имеющие сильно различающиеся концентрации. В наших экспериментах было применено в секциях обессоливания 4 и 6 различных концентраций электролитов 0.01 и 0.50 моль/л, которые различаются в 50 раз. В этом случае предельная плотность тока превышает только на межфазной границе катионообменной мембраны, разделяющей секции 4 и 5, но при этом предельная плотность тока на границе анионообменной мембраны с раствором секции 6 не достигается. Возникающие при этом на межфазной границе водородные ионы мигрируют в секцию 5. Поток гидроксильных ионов в эту секцию из секции 6 принципиально мал, поскольку в заданных условиях эксперимента предельная плотность тока на анионообменной мембране этой секции не достигнута. Таким образом, мы имеем возможность количественного определения не только ионов

основного электролита, но и потоков водородных ионов через катионообменную мембрану, разделяющую секции 4 и 5.

## 2.4. Методы компонентного анализа катионов в растворах

### 2.4.1. Пламенно-фотометрическое определение кальция и натрия

Для определения концентрации ионов натрия и кальция был применен метод пламенной фотометрии. В работе был использован фотометр ПАЖ-1. При определении натрия, раствор, содержащий 0.4420 ммоль/л в качестве первичного был использован для подготовки рабочих растворов для калибровки прибора. Серия рабочих стандартных растворов была приготовлена в мерных колбах на 50 мл при разбавлении их дистиллированной водой. Графический вид зависимости представлен на рис. 2.7. Для измерения концентрации ионов кальция в качестве первичного стандарта был использован раствор натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

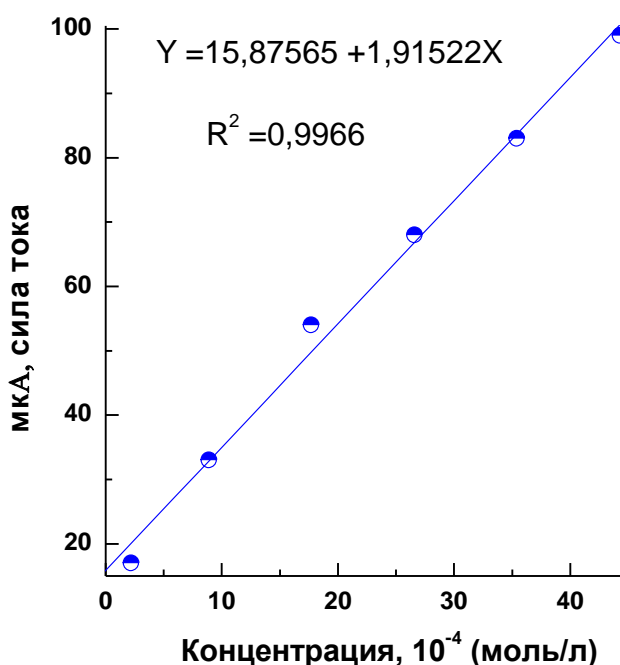
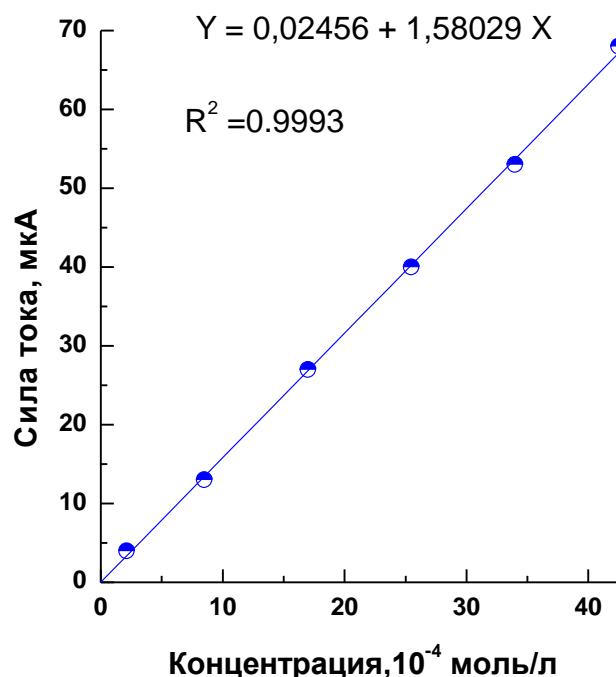


Рис.2.7. Градуировочный график для определения концентрации ионов натрия методом пламенной фотометрии.



*Рис. 2.8. Градуировочный график для определения концентрации ионов кальция методом пламенной фотометрии.*

Комплексометрическим титрованием была определена концентрация раствора хлорида кальция, из которого были приготовлены вторичные стандарты для получения градуировочного графика зависимости силы тока от концентрации. Графический вид зависимости представлен на рис. 2.8. Коэффициенты корреляции градуировочного графика были аппроксимированы линейной функцией с коэффициентом корреляции 0,996.

#### **2.4.2 Определение алюминия методом абсорбционной спектроскопии**

Для анализа ионов алюминия, использовали фотометр модели КФК.2.с набором светофильтров. В качестве комплексообразователя применяли раствор алюминона. Первичный стандартный раствор алюминия 0,037 моль/л (1000 ppm) был использован для получения серии растворов. Растворы, полученные при реакции алюминона с катионами алюминия, были

использованы для снятия градуировочной зависимости, которая представлена на рис. 2.9. Зависимость имела вид линейной функции с коэффициентами корреляции 0,996

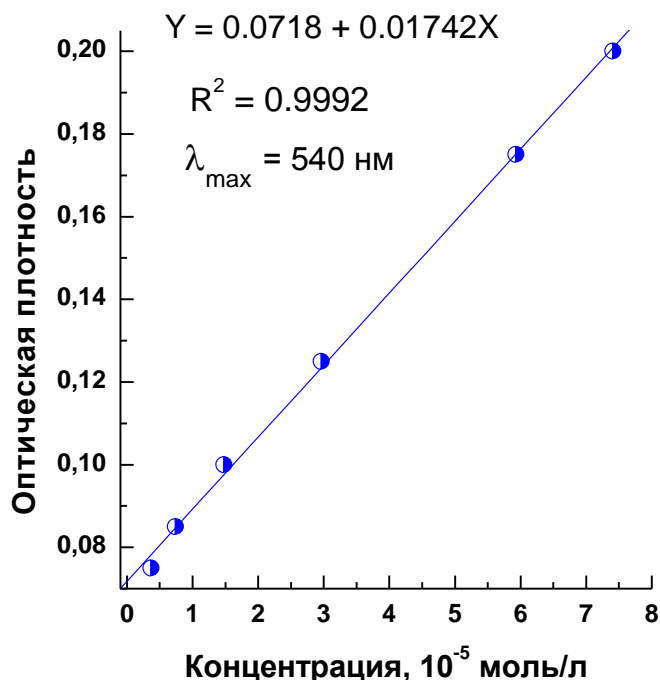


Рис.2.9. Градуировочный график фотометрического определения концентрации алюминия.

### 2.4.3. Потенциометрический метод определения концентрации водородных ионов.

Для измерения концентрации водородных ионов был использован метод прямой потенциометрии со стеклянным электродом в качестве индикаторного. В качестве электрода сравнения был использован хлорид-серебряный электрод. Определение проводили с помощью потенциометра ЭВ-74. Перед измерениями проводили калибровку прибора по буферным раствором.

### 2.5. Методы квантово–химического расчета структуры ионообменников

Для расчета структуры ионообменников мы применяли последовательность операций, которая включала в качестве начального этапа использование метода молекулярного механики. Расчеты методом

молекулярной механики основаны на простой модели молекулы, взятой из классической механики. Метод рассматривает молекулу в виде ансамбля атомных ядер, распределенных на поверхности потенциальной энергии. Приближение Борна – Оппенгеймера состоит в том, что мы можем независимо рассматривать движение электронов и ядер вследствие большого различия их масс. Молекулярная механика рассматривает часть поверхности Борна – Оппенгеймера, в которой рассмотрение электронов не является необходимым. Допускается, что электроны создают потенциальное поле, в котором мы рассматриваем только движение ядер в этом поле [99-103]. Метод применяется для упорядочивания структуры нарисованной на мониторе. В работе использован в качестве первого приближения метод ММ+ и второго метод OPLS [104-107]. В молекулярной механике допускается, что электроны создают потенциальное поле, и мы рассматриваем только движения ядер в этом поле. В связи с этим метод молекулярной механики не может быть применен для окончательного расчета слабых и нестандартных связей. Полуэмпирический метод также не дает удовлетворительных результатов для расчета водородных связей и ион – дипольного взаимодействия при гидратации. Это объясняет необходимость выбора неэмпирических методов для расчета супрамолекулярных структур, которыми являются ионообменные мембраны и растворы комплексных соединений.

Основные расчеты проведены неэмпирическим методом квантовой химии. В неэмпирических методах расчета молекулярная орбиталь  $\psi_\nu$  представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей  $\Phi_\nu$ . Этот метод имеет аббревиатуру МО ЛКАО ССП, которая означает расчет молекулярных орбиталей (МО) как линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) с применением метода самосогласующегося поля (ССП). Нами для расчета структур был применен программный пакет Hyperchem 8.08.

При проведении расчетов нами для структур трёхзарядных ионов, которые имели многоэлектронную систему был применен набор базисных функций STO-3G, в котором каждая слэтеровская атомная орбиталь (STO) аппроксимируется линейной комбинацией трех функций гауссова типа (3G). Для структур с меньшим числом электронов мы применяли валентно-расщепленные базисные наборы, в которых на каждую валентную орбиталь приходится более одной слэтеровской орбитали. Большая часть расчетов была проведена с базисным набором 6-31G, который описывает каждую внутреннюю (1s) орбиталь шестью функциями гауссова типа, а для валентных 2s и 2p АО используются три функции Гаусса с одним типом экспоненты и одна STO с другим типом экспоненты. Для улучшения качества расчета были добавлены поляризационные функции. В базисе 6-31G\*\* добавлены d-функции для атомов первого и третьего периода и p-функции для всех атомов водорода.

Для решения уравнения Шредингера использовался ограниченный метод Хартри-Фока (Restricted Hartree-Fock, RHF), в котором каждая молекулярная орбиталь может быть либо занята двумя электронами, либо свободна. Кроме того, нами были применены в качестве стартовых значений МО метод Projected CNDO, использующий допущение о полном пренебрежении дифференциальным перекрыванием CNDO (Completely Neglecting of Differential Overlapping) [47]. Вычисления были проведены с использованием метода Полака – Рибьера (Polak-Ribiere conjugate gradient), в котором направление сходимости (циклы) определяется выбором минимума из вычисленного градиента, сопряженного к нему и градиента предыдущего шага. Вычисления проводили до величины градиента менее 0.1.

Наряду с анализом геометрических параметров в работе исследовались энергии гидратации. Энергия гидратации представляет собой выигрыш в энергии, который получается при перенесении моля исследуемых ионов в воду. При этом предполагается, что такой выигрыш энергии не включает в себя электростатическое взаимодействие самих ионов.



Расчет энергии ион-дипольных взаимодействий сопряжен с проблемой, заключающейся в том, что методы *ab initio* позволяют вычислять полную энергию молекул, включая образование атомов из ядер и электронов. Это приводит к тому, что доля ион-дипольного взаимодействия становится малой по сравнению с полной энергией моделируемого комплекса. Энергия всех взаимодействий в системе  $E_{\text{int}}$  аналогично равна разности полной энергии  $E_{\text{tot}}$  и суммы энергии иона  $E_{\text{ion}}$  с энергией  $n$  молекул воды, входящих в гидрат  $nE_{\text{H}_2\text{O}}$ :

$$E_{\text{int}} = E_{\text{tot}} - (E_{\text{ion}} + nE_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2.9)$$

Замена в этом уравнении  $E_{\text{int}}$  на энергию гидратации  $E_h$  неправомерна, т.к. она привела бы к заметным отклонениям, вызванным, например, пренебрежением энергии диполь-дипольных взаимодействий. Энергия гидратации находилась из уравнения:

$$E_h = E_{\text{tot}} - (E'_{\text{tot}} + E_{\text{ion}}) \quad (2.10)$$

В главах, посвященных анализу взаимодействий многозарядных противоионов, разделенных молекулами воды, энергию электростатического взаимодействия заряда  $z$  с фиксированными ионами зарядов  $z_i$  в растворах находили, используя закон Кулона в интегральной форме:

$$E = \sum_i \int_{r_i}^{\infty} \frac{z z_i e_0^2}{\varepsilon r^2} dr, \quad (2.11)$$

где  $z$  и  $z_i$  – зарядовые числа, полученные из квантово-химического расчета методом Малликена,  $e_0$  – заряд электрона,  $r_i$  – расстояние между зарядами,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

Для учета пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости воды использовалась одна из наиболее распространенных форм записи зависимости  $\varepsilon$  как функции расстояния между ионами, полученная в виде аналитического выражения из [108], полученного на основе модифицированной теории Дебая [109].

## ГЛАВА 3.

# ПОТОКИ ИОНОВ РАЗНОГО ЗАРЯДА ЧЕРЕЗ ИОНОБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

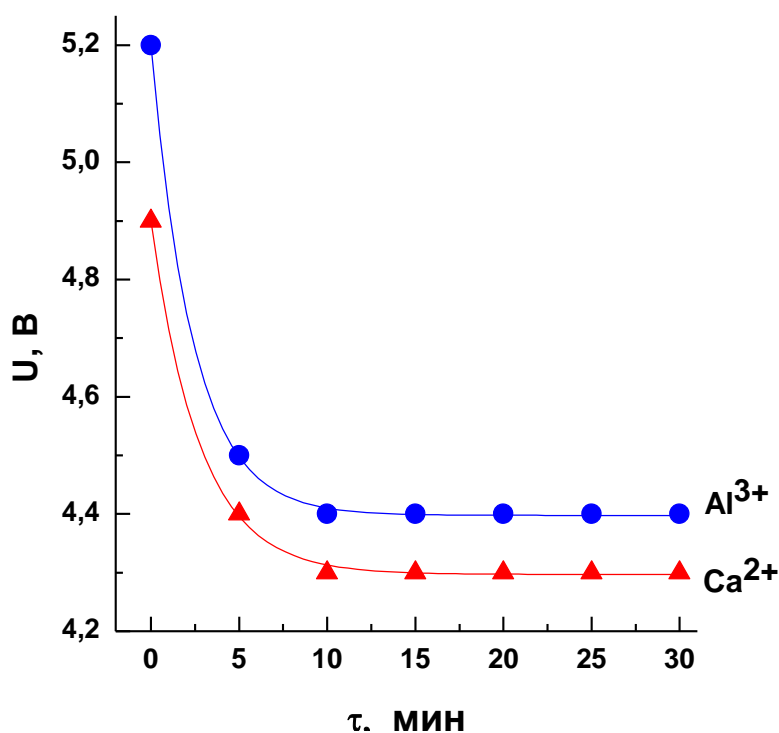
### 3.1. Нестационарный период при непрерывном электродиализе

Различают равновесные и неравновесные процессы. Если система закрыта для потоков массы и энергии и термодинамические параметры остаются постоянными во времени, то её называют равновесной. В равновесной системе все термодинамические и электрохимические параметры должны быть постоянными во времени. Неравновесные системы открыты для обмена между системой и средой потоками. При этом различают стационарные и нестационарные процессы. В стационарных процессах термодинамические и электрохимические параметры системы постоянны во времени. Общим между равновесными и стационарными процессами является постоянство термодинамических и электрохимических параметров в системе, а различие состоит в том, что стационарная система открыта для обмена потоками массы и энергии с окружающей средой. Равновесное состояние является предельным случаем стационарного состояния, когда интенсивность обмена энергией и массой системы со средой стремится к нулю.

Электродиализ является неравновесным процессом, при проведении которого весь аппарат, каждая в каждой секции и мембране имеется массоперенос. Постоянство термодинамических и электрохимических параметров может достигаться только при развитии процесса во времени. В связи с этим в условиях непрерывного гальваностатического режима только при достижении стационарного состояния все параметры становятся постоянными величинами. К параметрам, которые должны сохраняться постоянными в стационарном режиме, относится разность электрических потенциалов на клеммах электродиализатора. При включении постоянного

электрического тока напряжение на клеммах аппарата изменяется во времени.

Электродиализ растворов хлоридов натрия, кальция и алюминия был проведен при постоянной линейной скорости подачи растворов в секции 0.02 см /с и постоянной силе тока (гальваностатический режим). На рис. 3.1 показана зависимость электрического напряжения на клеммах аппарата от времени при постоянной плотности тока. После установления постоянной разности электрических потенциалов мы рассматривали процесс электродиализа как проходящий в стационарном режиме.



Р и с. 3.1. Зависимость электрического напряжения на клеммах электродиализатора от времени при плотности тока

В дальнейшем мы определяли при проведении каждого эксперимента время достижения стационарного состояния при электродиализе и анализировали концентрации только во время протекания стационарного процесса.

### 3.2. Зависимость потоков ионов от плотности тока

Стационарный процесс характеризуется постоянством всех параметров во времени. Предварительные эксперименты, проведенные нами, показали, что электродиализ в гальваностатическом режиме при задании постоянной силы тока, имеет предварительный нестационарный период, при котором напряжение на клеммах электродиализатора меняется во времени. Этот период продолжается не более одного часа. В связи с этим отбор проб для анализа в растворе секции 5 мы начинали после часа работы установки.

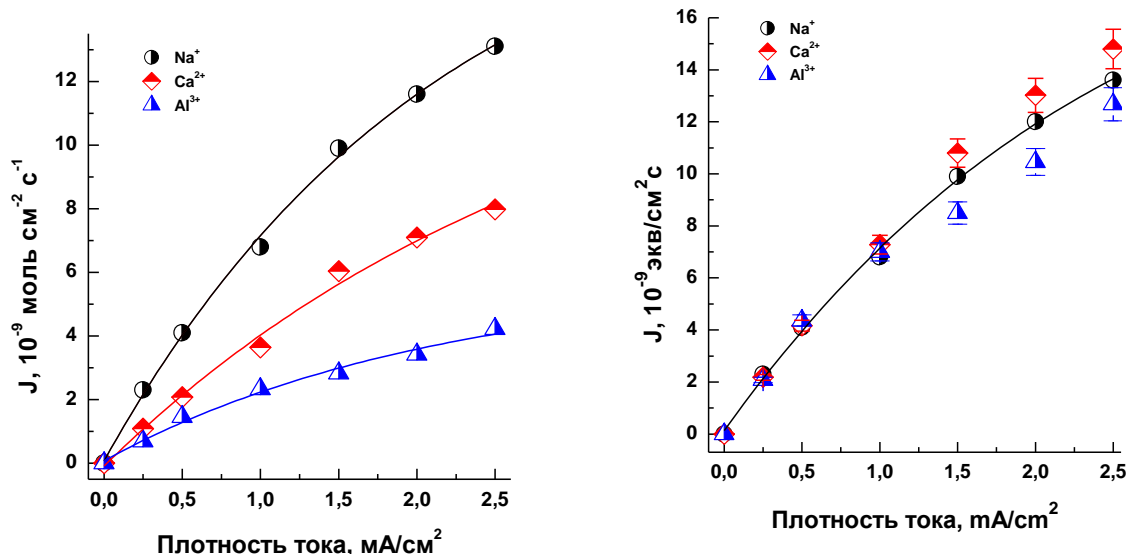


Рис. 3.2. Зависимости потоков ионов натрия, кальция и алюминия через катионообменную мембрану МК-40 при электродиализе растворов их хлоридов от плотности тока.

Результаты, полученные при непрерывном проточном электродиализе в стационарном режиме, представлены на рис. 3.2. Потоки однозарядного катиона натрия (1) были больше потоков двухзарядного катиона кальция (2), а потоки трехзарядного катиона алюминия (3) были наименьшими. Рис. 3.2 показывает потоки ионов разного заряда, которые соответствуют экспоненциальной функции:

$$J_i = 1 - \exp(-k j) \quad (3.1)$$

Это нелинейное уравнение, но при разложении экспоненты в ряд Маклорена при пренебрежении членами разложения, начиная с третьего, получим линейное уравнение соответствующее линейному закону Онзагера. К сожалению, он выполняется только до плотностей тока не превышающих предельные диффузионные плотности. Если представить потоки ионов в эквивалентах, то потоки всех ионов совпадают вплоть до 4 – кратного превышения диффузионной плотности тока, когда начинаются осцилляции концентрационного поля.

Стационарные процессы при малых отклонениях от равновесия описываются линейным законом Онзагера [110], который можно применять при плотностях не превышающих предельные диффузионные

$$J_i = \sum_{k=1}^f L_{ik} X_k \quad (3.2)$$

где  $X_k$  - обобщенная термодинамическая сила, вызывающая процесс переноса,  $L_{ik}$  - феноменологический коэффициент проводимости. Обобщенную термодинамическую силу определяют из билинейного выражения для производства энтропии  $\sigma$ :

$$\sigma(J, X) = \sum_{i=1}^f J_i X_i \geq 0 \quad (3.3)$$

Дифференциал энтропии имеет вид

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (3.4)$$

$$\text{Отсюда} \quad T dS = dQ \quad (3.5)$$

Дифференцируя (3.4) по времени получаем

$$T \frac{dS}{d\tau} = \frac{dQ}{d\tau} \quad (3.6)$$

В соответствии с законом Джоуля

$$\frac{dQ}{d\tau} = IV, \quad (3.7)$$

где  $I$  - сила тока,  $V$  -напряжение

Из уравнений 3.6 и 3.7 следует после деления на объём  $v$  величина удельного производства энтропии

$$\frac{T dS}{v d\tau} = \frac{IV}{v}, \quad (3.8)$$

Представив объём как произведение поверхности  $A$  на толщину проводника  $l$

$$\frac{T dS}{v d\tau} = \frac{I}{A} \cdot \frac{V}{l}, \quad (3.9)$$

получаем в правой части уравнения плотность тока  $j$  и напряженность. Напряженность электрического поля в дифференциальном виде является градиентом электрического потенциала и тогда уравнение для производства энтропии имеет вид:

$$\sigma = j(-grad \varphi) \quad (3.10)$$

Из теоремы производства энтропии (3.2) следует, что при переносе электричества обобщенной термодинамической силой является не сила тока, а градиент электрического потенциала, так как плотность тока является потоком заряженных частиц. Поток массы заряженных частиц имеет вид:

$$J_i = z_i u_i C_i (-grad \varphi) \quad (3.11)$$

где  $u_i$  - электрическая подвижность иона,  $C_i$  - концентрация иона  $i$ . Задать на отдельной мембране электродиализатора определенную разность электрических потенциалов экспериментально можно только подведением капилляров к мембранам и измеряя мембранный потенциал. Это требует проведения процесса в потенциостатических условиях и использования четырёхэлектродного потенциостата. Если принять равенство концентрации ионов в мембране и равный градиент электрического потенциала, то можно разделить уравнения для потока (3.2) для разных ионов и получить отношение

$$\alpha = \frac{z_1 u_1}{z_2 u_2} \quad (3.12)$$

Электрические подвижности ионов были определены в работе [111]. Разделив, в частности, потоки ионов натрия и алюминия по уравнению (3.12) получим величину отношения потоков 3.40.

Предельные плотности тока будем рассчитывать по уравнению 3.13:

$$j_{lim} = \frac{z_i F D_i C_0}{(t_i - t_i) \delta} \quad (3.13)$$

где  $\delta$  - толщина диффузионного пограничного слоя, которую можно определить при электродиализе методом лазерной интерферометрии или рассчитать по уравнению Клифтона – Санчеса [3.14]

$$\delta = \Gamma \left( \frac{4}{3} \right) \sqrt{\frac{3D_i l h}{\bar{v}}} \quad (3.14)$$

в котором  $l$  - межмембранное расстояние,  $h$  - рабочая высота секции электродиализатора,  $\Gamma$  – гамма – функция,  $\bar{v}$  - средняя линейная скорость. Для катионообменной мембраны при коэффициенте диффузии в растворе  $1.54 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$ , числе переноса катиона натрия в мембране МК-40 0.99 и в растворе 0.39, толщине диффузионного пограничного слоя 0.097 см получаем  $0.255 \text{ мА} / \text{см}^2$ . Рис.3.1 показывает, что только первая точка соответствовала плотности тока ниже предельной. Экспериментальная величина отношения потоков ионов натрия и алюминия при плотности тока  $0.2 \text{ мА} / \text{см}^2$  3.33 удовлетворительно согласуется с рассчитанной величиной 3.40. При плотности тока  $2 \text{ мА} / \text{см}^2$  экспериментальная величина отношения потоков 3.41 хорошо согласуется с рассчитанной 3.40.

Рис. 3.3 показывает зависимость величин удельных электропроводностей для ионов различного заряда от частоты переменного тока. Найдем отношение потоков ионов, принимая допущение, что обобщенные термодинамические силы для ионов равны. В этом случае отношение потоков является отношением удельных электропроводностей

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\kappa_1}{\kappa_2}. \quad (3.15)$$

Отношение потоков ионов натрия и кальция (рис.3.3) при плотности тока  $1 \text{ мА/см}^2$  равно 1.9, а отношение удельных электропроводностей 1.8. Отношение потоков натрия к потокам ионов алюминия равно 2.9, а отношение удельных электропроводностей равно 2.7. Рассчитанные и экспериментальные величины приблизительно согласуются между собой.

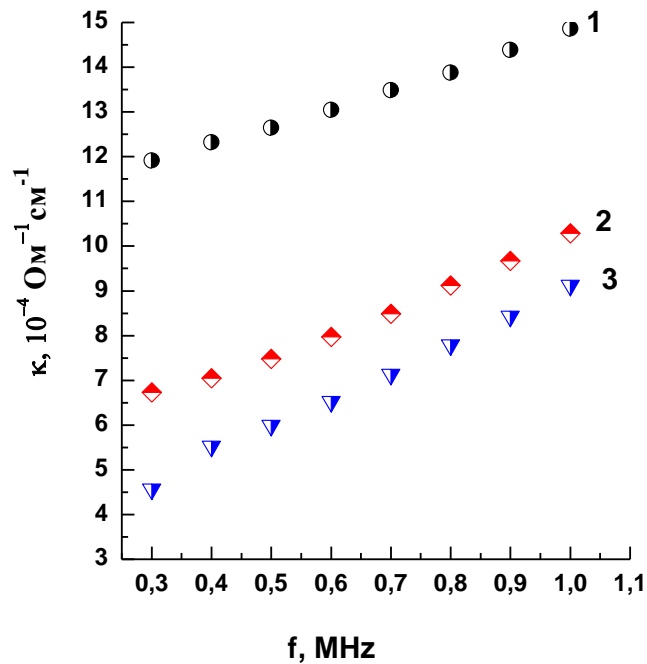


Рис. 3.3. Зависимость удельной электропроводности катионообменных мембран в форме ионов натрия (1), кальция (2), алюминия (3) от частоты переменного тока

Для оценки воспроизводимости результатов номенклатура ИЮПАК рекомендует в первую очередь использовать относительное стандартное отклонение [113]. Для расчета относительного стандартного отклонения сначала рассчитывали среднюю величину

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n_i}, \quad (3.16)$$

затем для малых выборок величину стандартного отклонения  $s$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}, \quad (3.17)$$



где  $n$  - число измерений. Относительное стандартное отклонение было рассчитано как отношение абсолютного стандартного отклонения к средней величине результатов измерения

$$s_r = \frac{s}{x} \quad (3.18)$$

В таблице 3.1 показано, что значения относительных стандартных отклонений ( $s_r$ ) 0,067 для средних потоков катиона натрия при плотности тока ниже предельной диффузионной ( $0,25 \text{ мА/см}^2$ ) и 0.032 при плотности тока  $2,5 \text{ мА/см}^2$  выше предельной диффузионной.

Результаты полученных измерений показаны в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Воспроизводимость результатов электродиализа.

$j, \text{ мА/см}^2$	$J, 10^{-9} \text{ моль см}^{-1} \text{ с}^{-1}$			$s$	$s_r$
0.25	2.3	2.1	2.4	$2.27 \pm 0.15$	0.067
2.50	13.1	12.3	12.6	$12.7 \pm 0.40$	0.032

### 3.3. Импедансная спектроскопия ионообменных мембран

#### 3.3.1 Импеданс мембраны и его годограф

Рис. 3.4 и 3.5 представляют годографы импедансов одной мембраны, двух мембран и разности двух и одной мембран в формах катионов, кальция и алюминия,

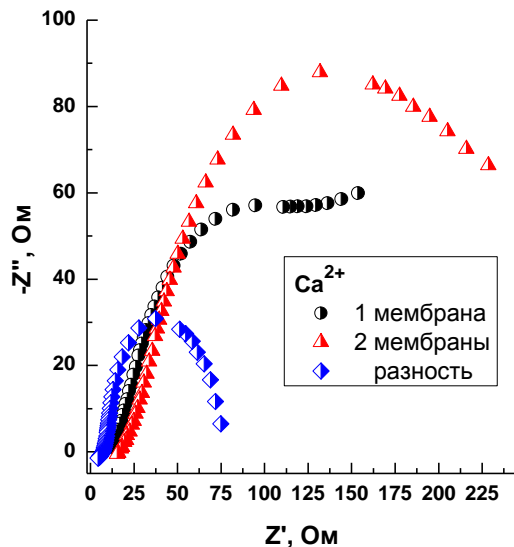
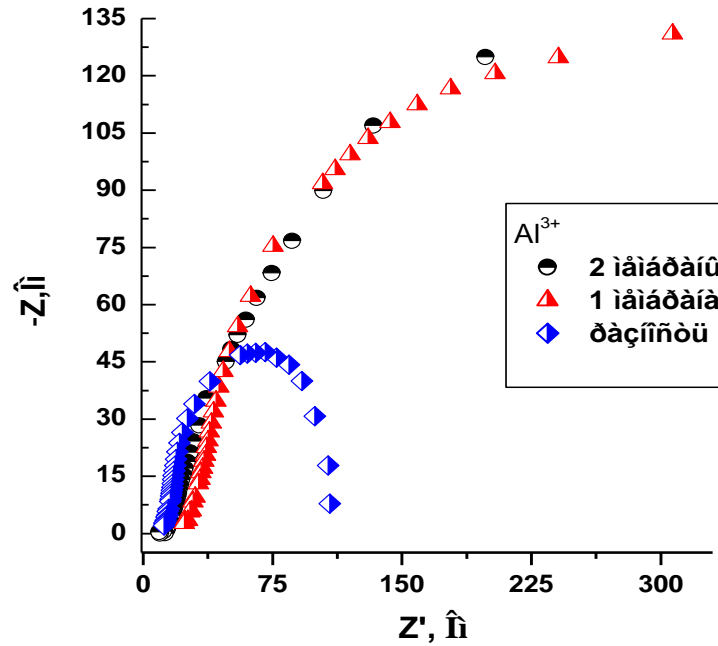
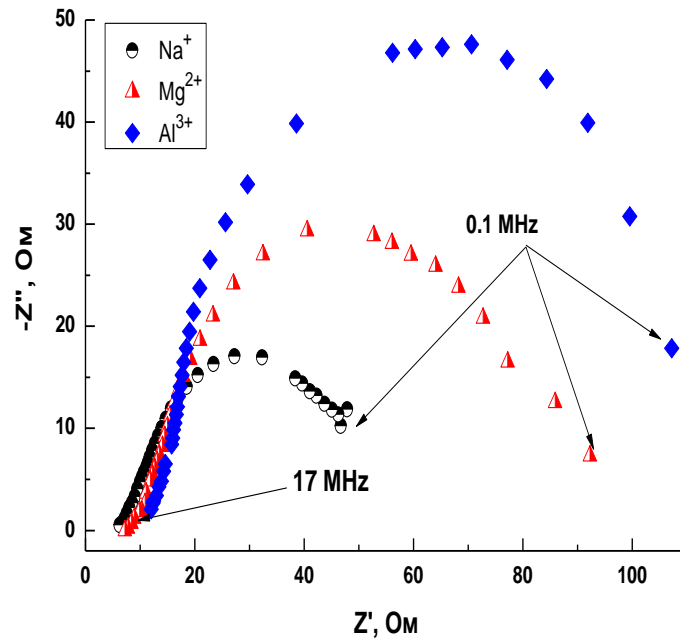


Рис. 3.4. Годограф импеданса катионообменной мембраны МК-40 в форме ионов кальция.



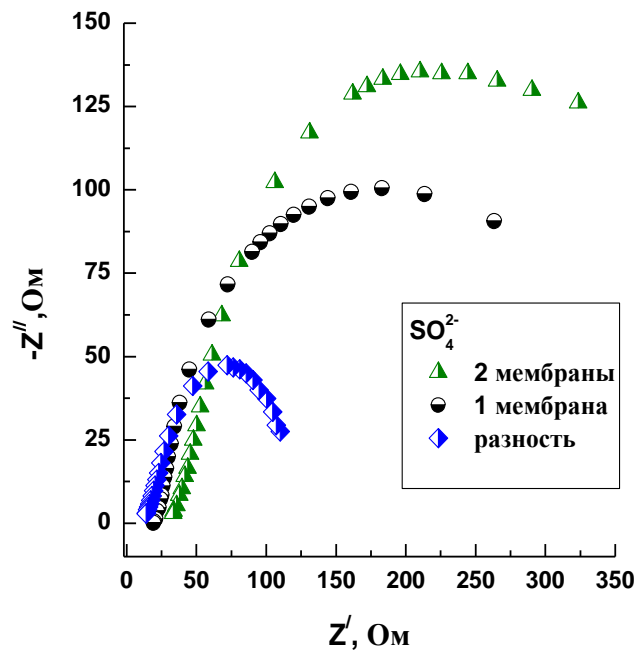
Р и с. 3.5. Годограф импеданса катионообменной мембраны МК-40 в форме ионов алюминия.

Рис. 3.6 показывает сравнение импедансов катионообменной мембраной в форме однозарядных ионов натрия, двухзарядных ионов магния и трехзарядных ионов алюминия для разности двух и одной мембран. График показывает, что импеданс зависит от зарядов ионов, он увеличивается с увеличением зарядами ионов. Как сопротивление для переменного тока, которое учитывает емкость и индуктивность, импеданс больше для противоионов алюминия, имеющих наименьшую величину электрических подвижностей. Импеданс катионообменной мембраны в форме двухзарядных ионов магния имеет большие величины во всей области частот в сравнении с импедансом мембраны в форме однозарядного иона. При  $Z'' = 0$  мы имеем активные сопротивления мембраны для разных форм и наименьшую величину мы наблюдали для однозарядного натрия в качестве противоиона, а наибольшее значение активного электросопротивления было для мембраны в форме трехзарядного иона алюминия.

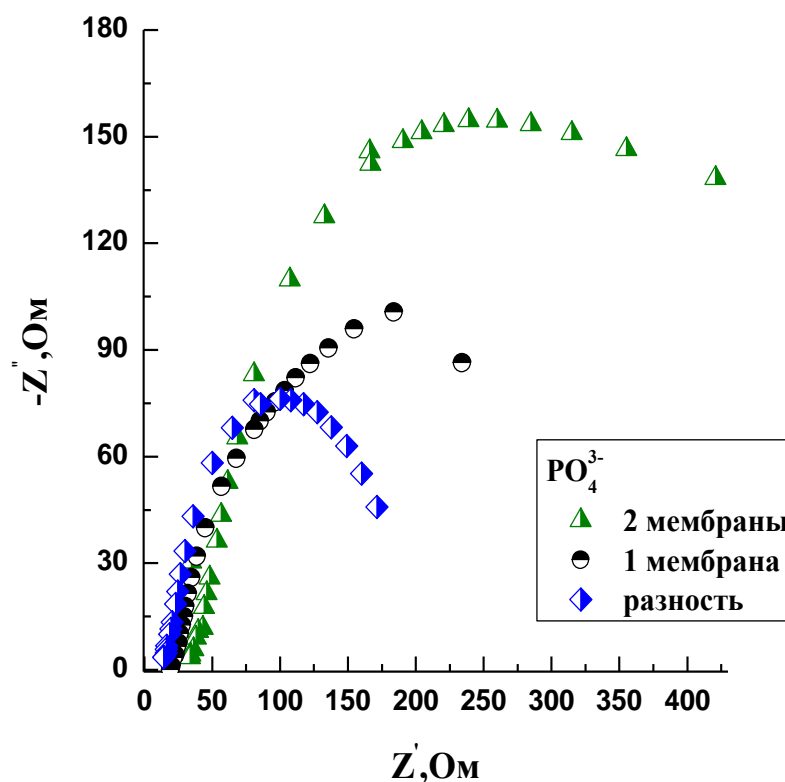


Р и с. 3.6. Годограф импеданса катионообменной мембраны МК-40 в формах ионов натрия, магния и алюминия формах.

Рисунки 3.7 и 3.8 представляют годографы импедансов одной мембраны, двух мембран и разности двух и одной мембран в формах анионов двухзарядного сульфата и трехзарядного фосфата.



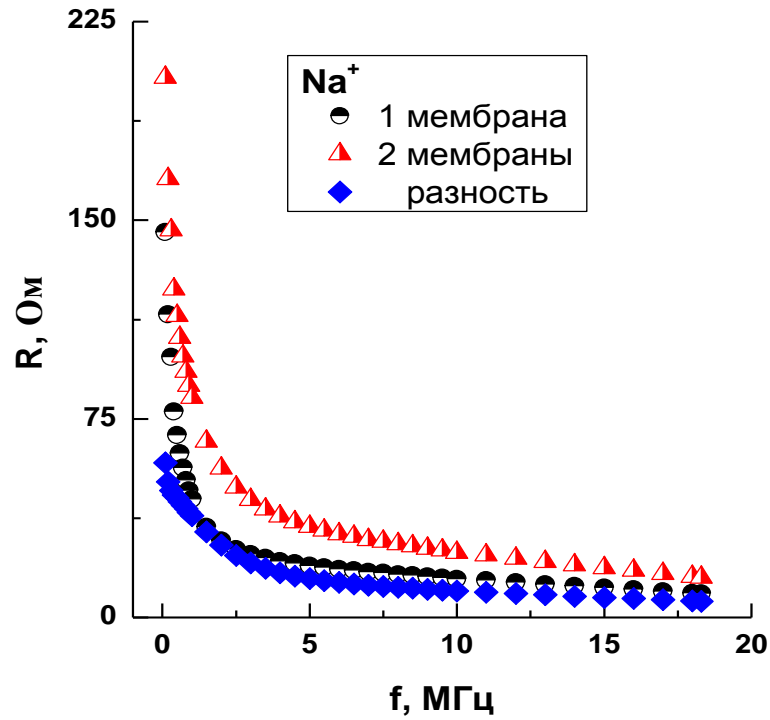
Р и с. 3.7. Годограф импеданса анионообменной мембраны МА-41 в сульфатной форме.



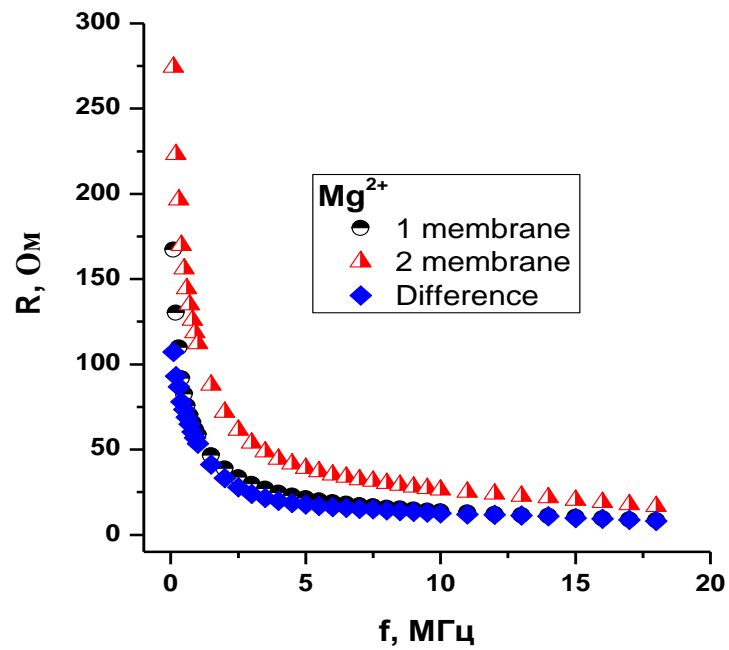
Р и с. 3.8. Годограф импеданса анионообменной мембраны МА-41 в фосфатной форме.

### 3.3.2. Электрическое сопротивление ионообменных мембран

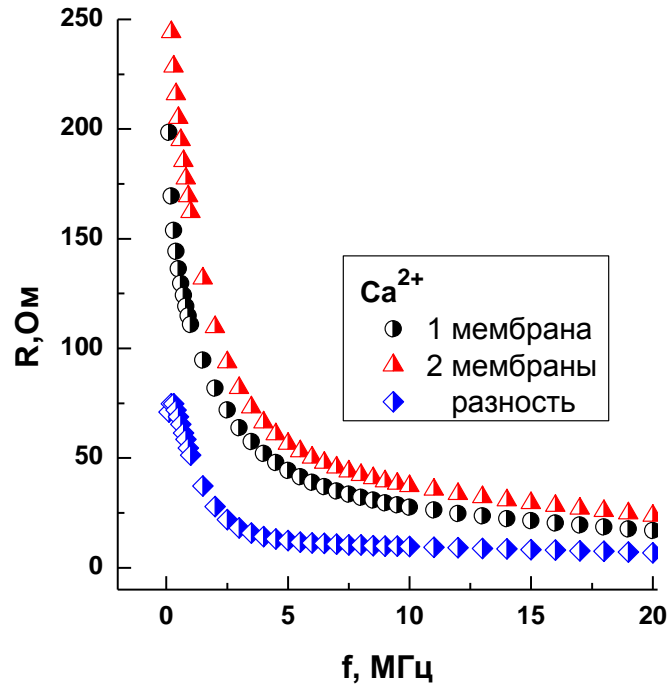
Импедансометр позволял непосредственно определять активную составляющую импеданса и находить активное электрическое сопротивление мембраны. Рис. 3.9 показывает величины активных электрических сопротивлений для мембраны МК-40 в форме ионов натрия как функции частоты переменного тока, рис. 3.10 представляет зависимость для мембраны в форме магнии, рис. 3.11 для мембраны в форме кальция, рис. 3.12 для мембраны в форме алюминии и рис. 3.13 для сравнения мембраны в форме натрия, магнии и алюминии.



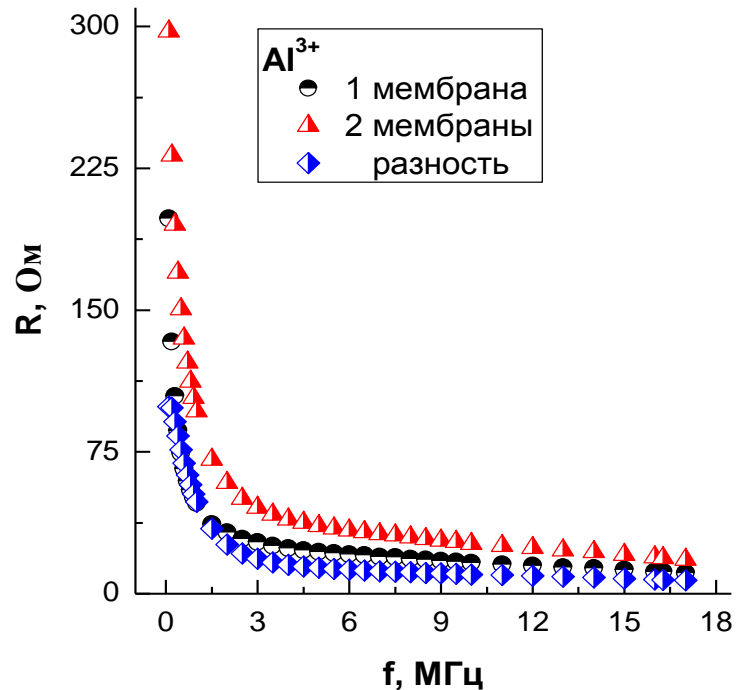
Р и с. 3.9. Зависимость активных электросопротивлений одной и двух мембран, а также их разности от частоты переменного тока в форме ионов натрия.



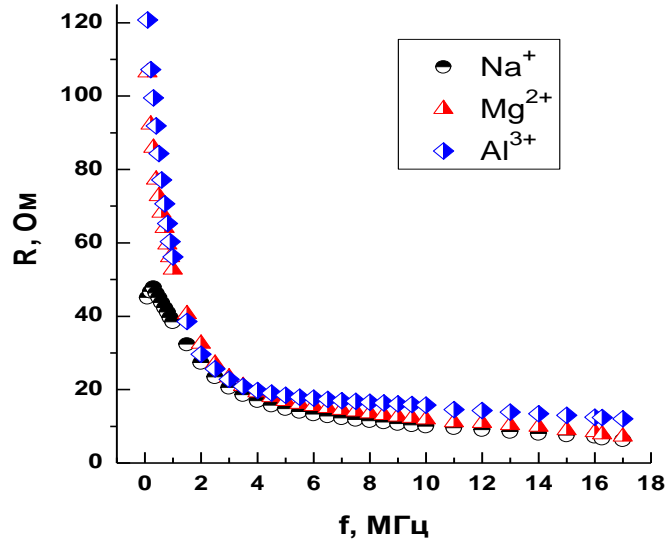
Р и с. 3.10. Зависимость активных электросопротивлений одной и двух мембран, а также их разности от частоты переменного тока в форме ионов магния.



Р и с. 3.11. Зависимость активных электросопротивлений одной и двух мембран, а также их разности от частоты переменного тока в форме ионов кальция.

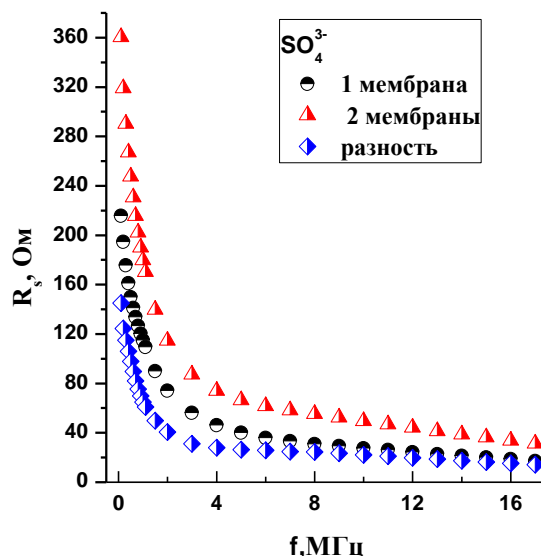


Р и с. 3.12. Зависимость активных электросопротивлений одной и двух мембран, а также их разности от частоты переменного тока в форме ионов алюминия.

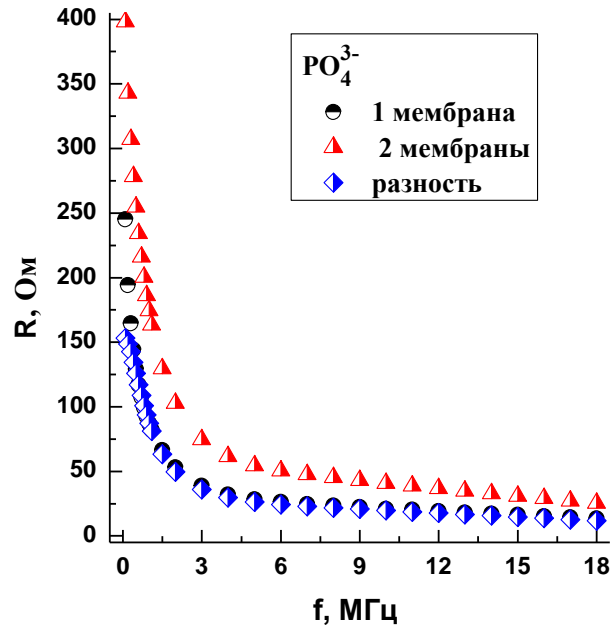


Р и с 3. 13. Зависимость активных электросопротивлений контактно-разности метод от частоты переменного тока в формах ионов натрия, магния и алюминия.

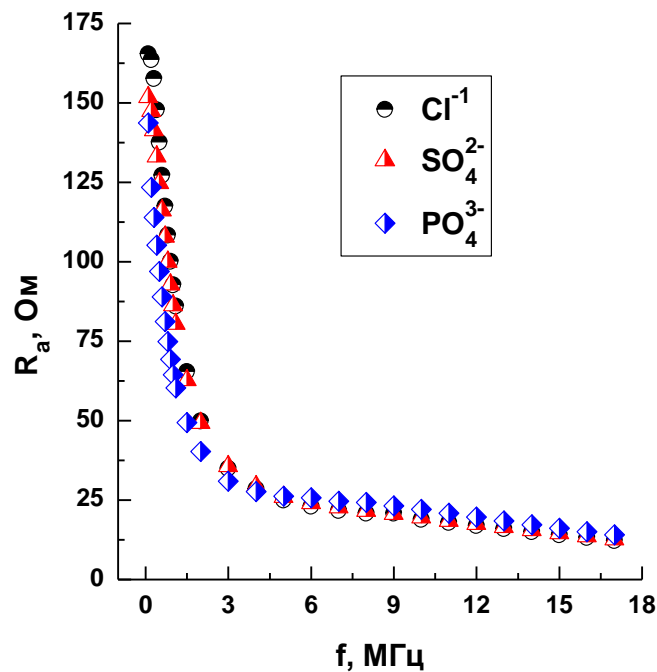
Таким же образом были проведены измерения электрического сопротивления мембраны МА-41 в форме ионов сульфата и фосфата и результаты показаны на рис. 3.14, 3.15 и 3.16 .



Р и с. 3.14. Зависимость активных электросопротивлений одной и двух мембран, а также их разности от частоты переменного тока в форме ионов сульфата.



Р и с. 3.15. Зависимость активных электросопротивлений одной и двух мембран, а также их разности от частоты переменного тока в форме ионов фосфата.



Р и с. 3.16. Зависимость активных электросопротивлений контактно-разности метод от частоты переменного тока в формах ионов хлорида, сульфата и фосфата.

Из приведенных рисунков можно сделать принципиальный вывод о том, что электросопротивления мембран во всех формах катионов зависимо



от зарядов катионов, а во всех формах анионов независимо от величины их заряда экспоненциально убывают с увеличением частоты переменного и только при высоких частотах становятся постоянными величинами. Таким образом, измерения электропроводности ионообменных мембран без указания частоты не корректны.

### 3.3.3. Сравнение контактного и контактно-разностного методов

Для того, чтобы сравнить контактный и контактно - разностный методы необходимо применить метод сравнения двух средних значений ( $t$  – критерий). Для этого проводили 6 измерений ( $n = 6$ ) и ( $f = 10$ ).  $t$  - критерий рассчитали по формуле:

$$t = \frac{[x_1 - x_2]}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (3.19)$$

где  $x_i$  - средние значения,  $s$  – стандартное отклонение,  $n_i$  - число измерений. Рассчитанную величину  $t$ -критерия сравнивали с табличной. Из мы получили для  $t_{calc}$  большие величины, чем табличные значения  $t_{tabl}$  для всех частот измерений ( $t_{calc} > t_{tabl}$ ). Это указывает на то, что контактный и контактно-разностный методы существенно различаются.

При определении проводимости ионообменных мембран контактно-разностным методом заключающийся в том, что истинная величина находится по разности электросопротивлений двух и одной мембран, измеренных контакт-разностным методом. При этом найденная разность не содержит электросопротивлений контактов электрод–раствор–мембрана.

Таблица 3.2. Сравнение двух средних значений (*t*-критерий)

f, МГц	Данные		S <sub>r</sub>		t <sub>calc</sub>	t <sub>tabl</sub> f(p = 0.001) = 10
	R <sub>1</sub>	Δ R	R <sub>1</sub>	Δ R		
0.5	84.1	69.3	0.07	0.04	5.462	4.587
	71.7	62.9				
	71.4	64.8				
	82.7	63.4				
	78.2	61.4				
	79.0	65.1				
Среднее±S	77.9± 5.35	64.5± 2.71				
10	13.85	10.28	0.04	0.05	9.126	
	13.09	10.94				
	14.17	10.67				
	13.85	11.92				
	13.27	11.02				
	14.51	10.87				
	13.79	10.95				
Среднее±S	13.9 ± 0.53	11.0±0.54				
17	9.9	6.68	0.03	0.04	14.731	
	9.15	7.03				
	9.41	7.26				
	9.46	7.01				
	9.16	7.25				
	9.85	6.68				
Среднее±S	9.49±0.33	6.99±0.26				

### 3.3.4. Удельные электропроводности ионообменных мембран МК-40 и МА-41 как функции частоты переменного тока

Методы измерения электропроводности ионообменных мембран можно разделить на три группы – разностные, контактные и контактно-разностные. При измерении электропроводности разностным методом используют ячейку, в которой между электродами помещается раствор электролита и мембрана. Сначала измеряется электросопротивление ячейки с мембраной, а затем без мембраны, и по их разности определяется электросопротивление мембраны [114]. Недостатком метода является трудность измерения электропроводности мембран в разбавленных

растворах, а именно электропроводность в бесконечно разбавленных растворах является истинной, так как в этом случае отсутствует в мембране доннановски сорбированный электролит. Причиной принципиальных ошибок метода является необходимость вычисления разности двух больших электросопротивлений.

Контактный метод состоит в непосредственном измерении электросопротивления мембраны между электродами [115, 116]. Недостатком метода является наличие электросопротивления на границе электродов и мембраной, составляющих значительную величину. Этот недостаток был устранён измерением в контактной ячейке двух и одной мембран (Разность между электросопротивлением двух и одной мембран принимали за истинное электросопротивление. Такой метод был назван контактно – разностным [117].

В работе ячейка, представленная на рис.2.4.1, подключалась к импедансметру 3535 HITESTER или TESLA 509, который позволял измерять полное комплексное сопротивление (импеданс)  $Z$ . В координатах Найквиста  $Im(Z), Re(Z)$  под углом сдвига фаз  $\vartheta$  откладывается модуль  $Z$ .

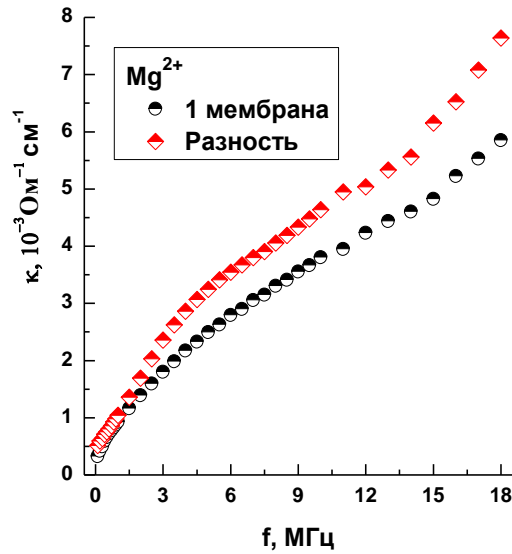
Из полученной векторной величины импеданса опускается перпендикуляр на ось  $Re(Z)$ , дающий величину чисто активного сопротивления  $R$ . Для измерения активного сопротивления в контактно-разностном методе необходимо векторное вычитание характеристик двух и одной мембран. Из импеданса двух и одной мембраны  $Z_2 - Z_1$  опускаются перпендикуляры на действительную ось координат найквиста, что позволяет найти истинное электросопротивление мембраны  $R$

$$R = R_{a_1} - R_{a_2} = \frac{d}{\kappa S} \quad (3.20)$$

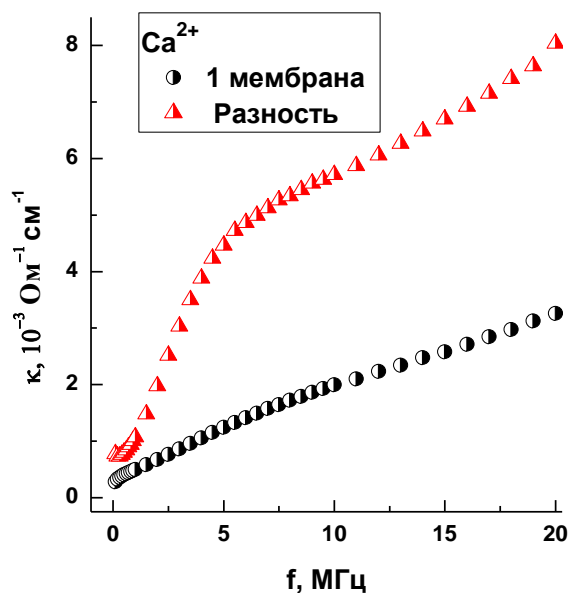
где  $d$  - толщина мембраны, измеряемая микрометром,  $\kappa$  - удельная электропроводность мембраны,  $S$  - величина поверхности электродов или мембран. Таким образом, удельная электропроводность мембраны определяется уравнением

$$\kappa = \frac{d}{(R_{a_1} - R_{a_2})S}. \quad (3.21)$$

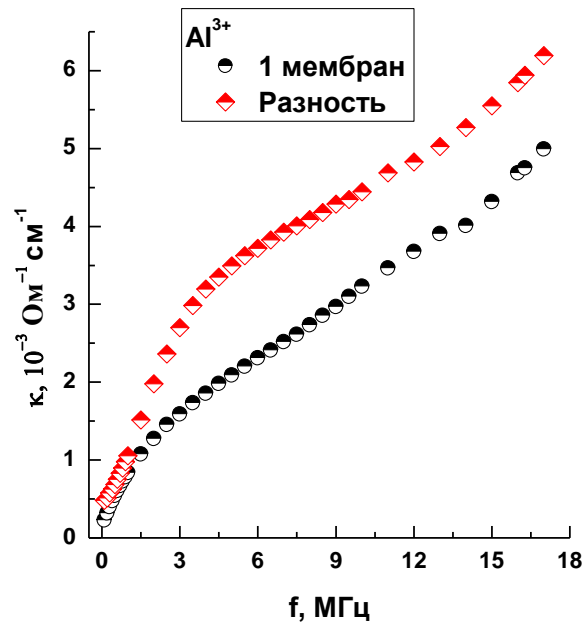
Рисунки 3.17; 3.18; 3.19; 3.20; 3.21; 3.22; 3.23; показывают зависимость величин удельной электропроводности от частоты переменного тока в широком интервале частот, включающие высокочастотную область.



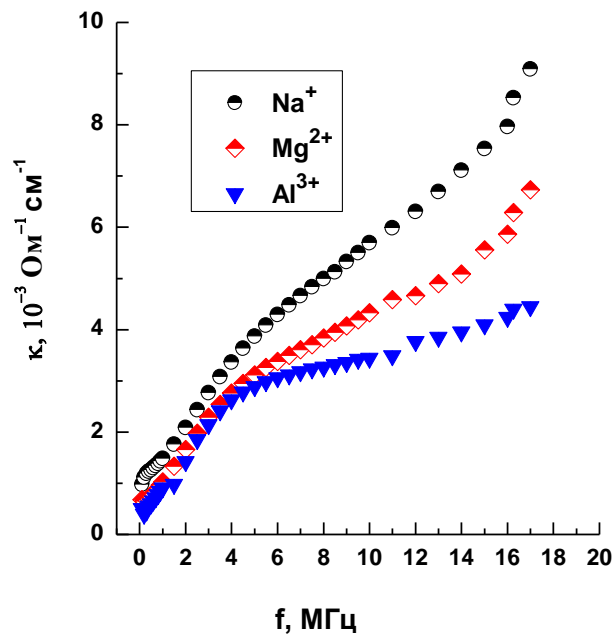
Р и с. 3.17. Зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 в форме от ионов магния в равновесии с чистой водой от частоты переменного тока



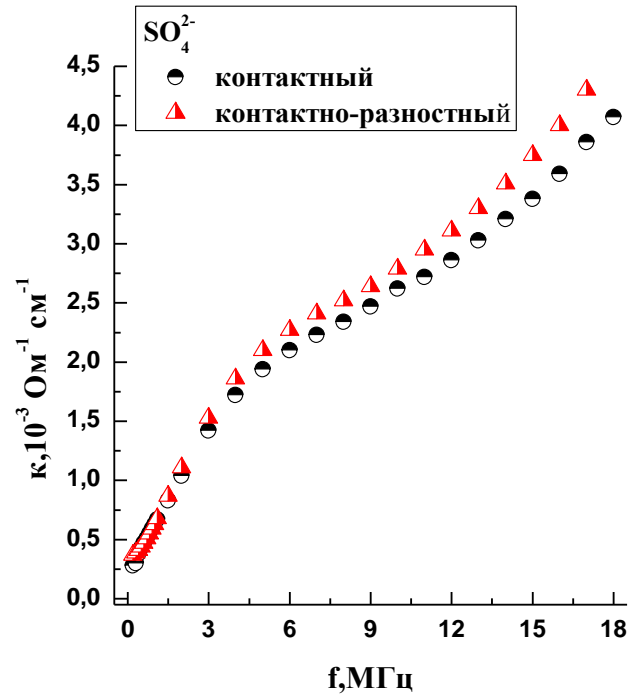
Р и с. 3.18. Зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 в кальции форме от частоты переменного тока в растворе чистой воды



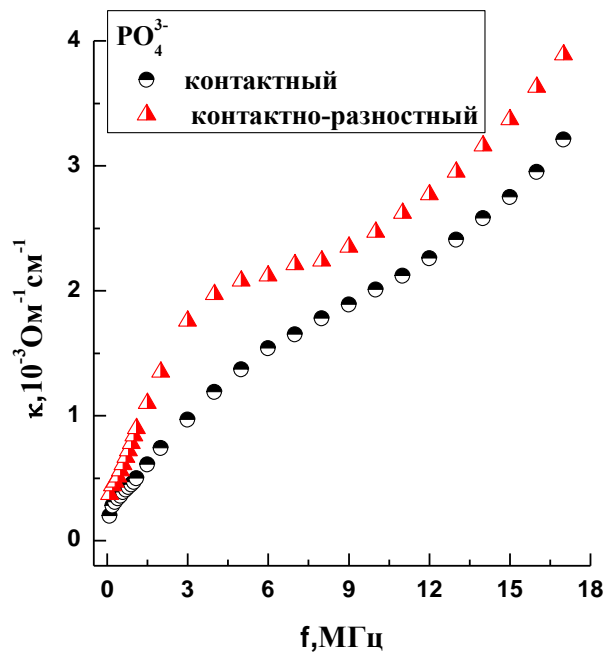
Р и с.3.19. Зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 в форме ионов алюминия от частоты переменного тока в растворе чистой воды



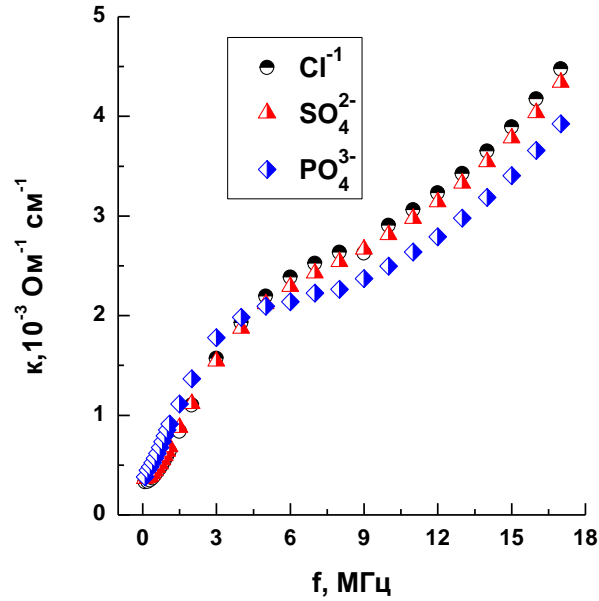
Р и с. 3.20. Зависимость удельной электропроводности мембраны МК-40 в форме натрия, магнии и алюминия от частоты переменного тока в растворе чистой воды



Р и с. 3.21. Зависимость удельной электропроводности мембраны МА-41 в форме ионов сульфата от частоты переменного тока в растворе чистой воды



Р и с.3.22. Зависимость удельной электропроводности мембраны МА-41 в форме ионов фосфаа от частоты переменного тока в растворе чистой воды



Р и с. 3.23. Зависимость удельной электропроводности мембраны МА-41 в форме ионов хлорида, сульфата и фосфата от частоты переменного тока в растворе чистой воды

Удельная электропроводность является произведением концентраций  $C_i$  и молярных электропроводностей ионов  $\lambda_i$

$$\kappa = \sum_i C_i \lambda_i. \quad (3.22)$$

Удельная электропроводность является феноменологическим коэффициентом проводимости  $L_{ik}$  в линейном уравнении неравновесной термодинамики, развитой Л. Онсагером [111]

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (3.23)$$

где  $J_i$  - поток,  $X_k$  - обобщенная термодинамическая, вызывающая процесс переноса.

Так как концентрации противоионов в чистой воде практически равны, то удельная электропроводность зависит от молярных электропроводностей ионов. Поэтому увеличение удельной электропроводности, показанное на рис. с 3.17 до 3.23 является следствием увеличения молярных электропроводностей противоионов в ионообменных мембранах.

### 3.3.5. Молярные электропроводности противоионов в ионообменных мембранах

Измерения электропроводности растворов на переменном токе впервые провели Ф. Кольрауш и В. Ниппольд в 1869 г. для устранения систематических ошибок, связанных с химическими реакциями на электродах и концентрационной поляризации при протекании постоянного тока [118]. Большинство измерений электропроводности было выполнено в области звуковых частот, однако в 1928 г. П. Дебай и Х. Фалькенхаген установили в области высоких частот увеличение молярной электропроводности [119]. Было теоретически доказано, что при низких частотах ионные атмосферы обладают асимметрией, обусловленной действием внешнего поля. По мере возрастания частоты переменного тока ионная атмосфера по своей форме все менее отличается от атмосферы в невозмущенном состоянии и обладающей сферической симметрией и это приводит к увеличению электропроводности в связи с уменьшением релаксационного эффекта торможения.

Различий между растворами и ионообменными мембранами не меньше, чем сходства. Как растворы так и ионообменные мембраны являются проводниками электричества второго рода, однако в отличие от биполярной проводимости катионами и анионами ионообменные мембраны избирательны отношению к ионам определенного знака заряда (катионообменные к катионам, анионообменные к анионам). Структурная вязкость полимера, который является матрицей мембран снижает на два порядка их электропроводность. В ионообменных мембранах отсутствует электрофоретическое торможение гидратированных ионов в связи с односторонним движением ионов одного знака заряда в поре (конвективная электропроводность). Кроме того, в узких порах ионообменных мембран не может быть сформирована ионная атмосфера и её заменяет гидраторазделенная ионная пара (HSIP).



Для определения молярных электропроводностей противоионов необходимо измерить концентрации противоионов. Для определения концентрации противоионов по известным методикам определялась обменная ёмкость  $E$  [120], плотность методом псевдокипящего слоя  $\gamma$  [119], а затем рассчитывали молярную концентрацию противоиона по уравнению

$$C_i = \frac{z_i E_i \gamma}{1000} \quad (3.24)$$

Для вычисления молярной электропроводности величины удельную электропроводность делили на концентрацию противоионов в размерности моль/см<sup>3</sup>

$$A_i = \frac{\kappa_i}{C_i} \quad (3.25)$$

По измеренной активной составляющей импеданса были рассчитаны удельные и молярные электропроводности мембран в различных ионных формах. Рис. 3.24-3.27 представляют зависимости молярных электропроводностей катионообменной мембраны МК-40 от частоты переменного тока. Для всех ионных форм мы наблюдали увеличение молярной электропроводности с увлечением частоты переменного тока. Мы сравнили результаты электропроводности, причем наибольшие величины были получены для однозарядного катиона натрия, меньшие для двухзарядного магния и минимальные для трёхзарядного катиона алюминия показан на рис.3.27.

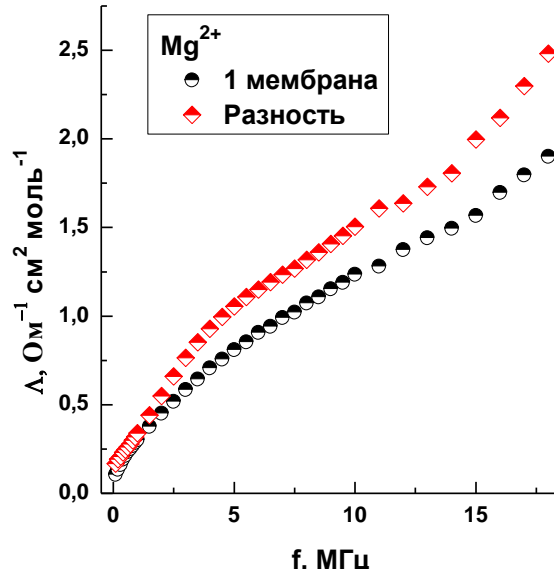


Рис. 3.24. Зависимость молярной электропроводности катионообменной мембраны МК-40 в магнии форме от частоты переменного тока.

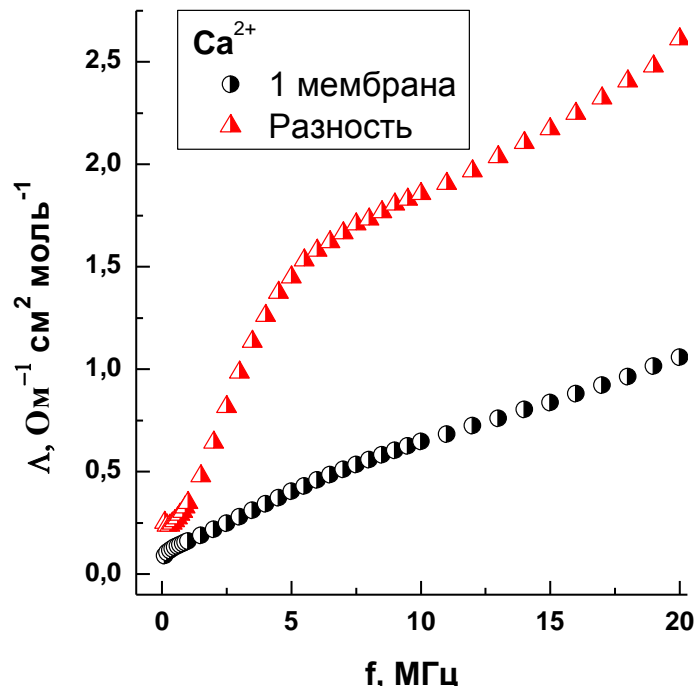


Рис. 3.25. Зависимость молярной электропроводности катионообменной мембраны МК-40 в кальции форме от частоты переменного тока.

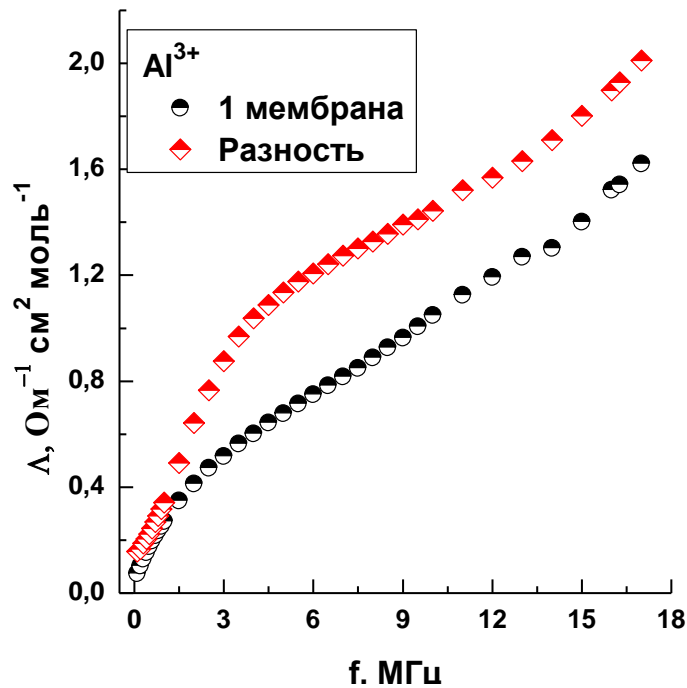


Рис. 3.26. Зависимость молярной электропроводности катионообменной мембраны МК-40 в алюминии форме от частоты переменного тока.

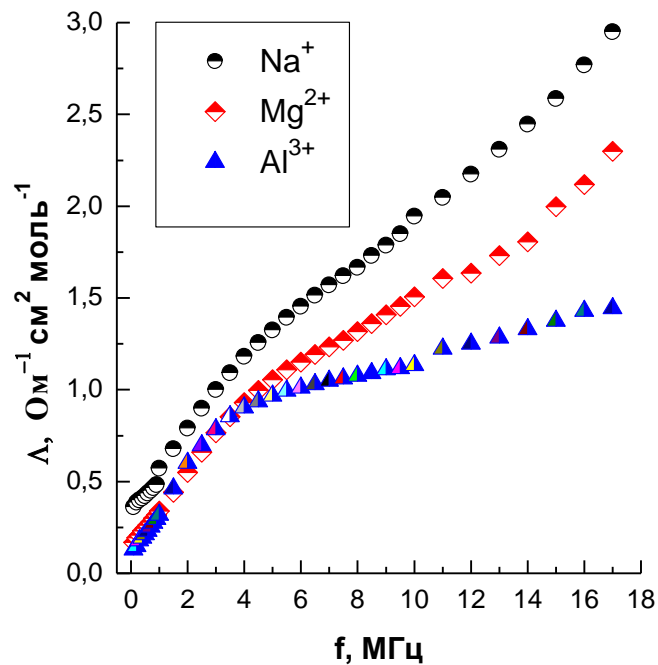


Рис. 3.27. Зависимость молярной электропроводности катионообменной мембраны МК-40 в форме ионов натрия, магнии и алюминии от частоты переменного тока.

Рис. 3.28-3.31 представляют зависимости молярных электропроводностей анионообменной мембраны МА-41 от частоты переменного тока. Для всех ионных форм мы наблюдали увеличение молярной электропроводности, причем наибольшие величины были получены для однозарядного аниона, хлорида меньше для двухзарядного сульфата и минимальные для трёхзарядного аниона фосфата как показан на рис.3.31. Увеличение молярной электропроводности мы объясняем уменьшением амплитуды колебаний связей, образованных фиксированными ионами и противоионами. Они включают водородные связи и электростатические взаимодействия между зарядами. Уменьшение молярных электропроводностей противоионов в ионообменных мембранах, с увлечением зарядов противоионов, вызвано увеличением кулоновского взаимодействия между многозарядными катионами и фиксированными ионами.

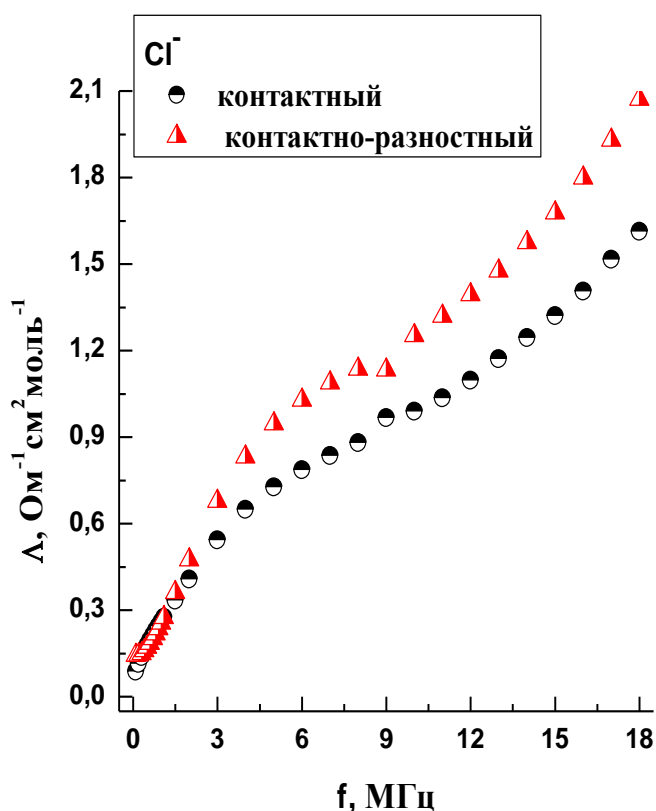


Рис. 3.28. Зависимость молярной электропроводности анионообменной мембраны МА-41 в хлоридной форме от частоты переменного тока.

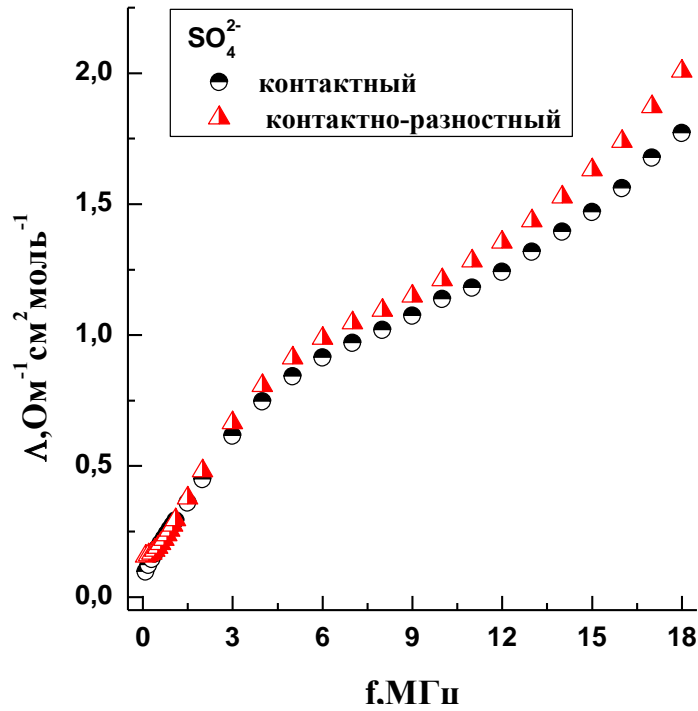


Рис. 3.29. Зависимость молярной электропроводности анионообменной мембраны МА-41 в сульфатной форме от частоты переменного тока.

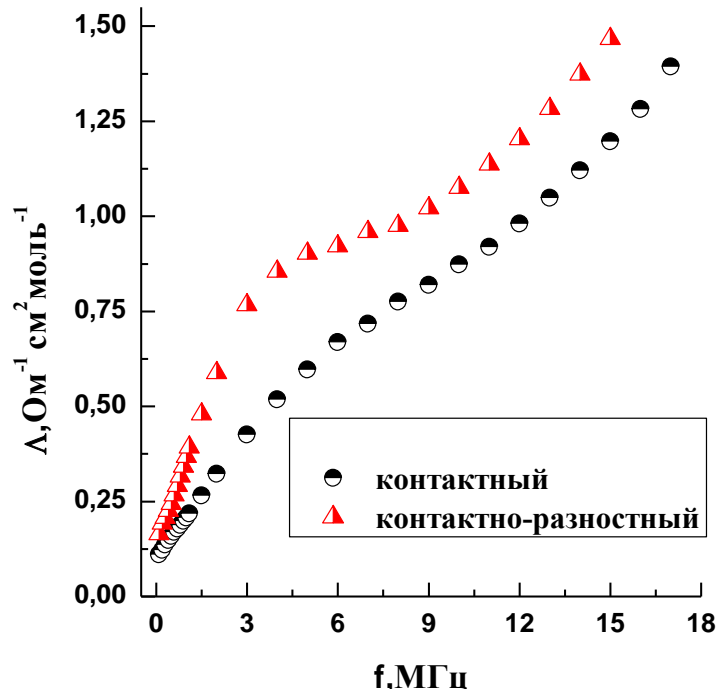


Рис. 3.30. Зависимость молярной электропроводности анионообменной мембраны МА-41 в фосфатной форме от частоты переменного тока.

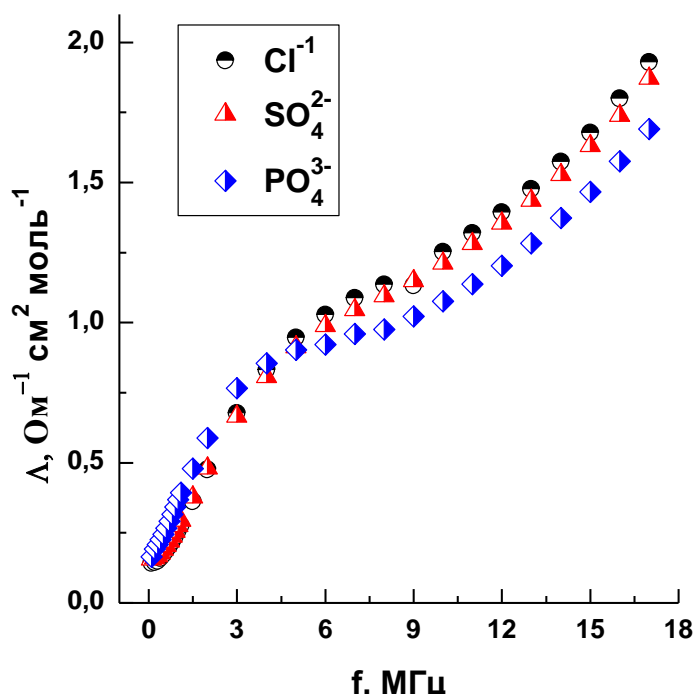


Рис. 3.31. Зависимость молярной электропроводности анионообменной мембраны МА-41 в хлоридной, сульфатной и фосфатной форме от частоты переменного тока.

Для объяснения более чем 10 – кратного увеличения молярной электропроводности в области высоких частот рассмотрим схему потенциальной ямы, в которой находится подвижный ион ионообменника.

При протекании через ионообменную мембрану постоянного тока, противоион должен преодолеть потенциальный барьер, который называется энергией активации, и мигрировать в соседнюю потенциальную яму. При протекании через мембрану переменного тока с частотой не более 50 Гц возможно частичное выпрямление тока и противоион может переходить в соседнюю потенциальную яму. Большинство кондуктометрических измерений мембран проводят в области звуковых частот. При низких частотах амплитуда колебаний противоиона достаточно велика. При этом связывающие фиксированный ион и противоион силы электростатического притяжения и водородной связи между гидратными молекулами сильно растягиваются. Увеличение частоты переменного тока приводит к колебаниям на дне потенциальной ямы и при высоких частотах как

кулоновское взаимодействие между фиксированным ионом и противоионом, так и растяжение водородной связи между гидратными молекулами воды уменьшается и в соответствии с уравнением Больцмана – Аррениуса молярные электропроводности увеличиваются

$$\lambda = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.26)$$

### 3.3.6. Влияние емкости и индуктивности на электрическое сопротивление мембран

Импеданс сопротивления контура переменному току выражается уравнением

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2} \quad (3.27)$$

в котором первый член определяет активное сопротивление, второй индуктивность (индуктанс) и третий ёмкость (капацитанс). Используемый нами прибор позволяет измерять все характеристики цепи. Электрическая цепь, содержащая индуктивность и емкость, может служить колебательным контуром, где возникает процесс колебаний электрической энергии, переходящей из индуктивности в емкость и обратно. Сопротивление, оказываемое конденсатором переменному току, зависит от величины емкости конденсатора и от частоты тока.

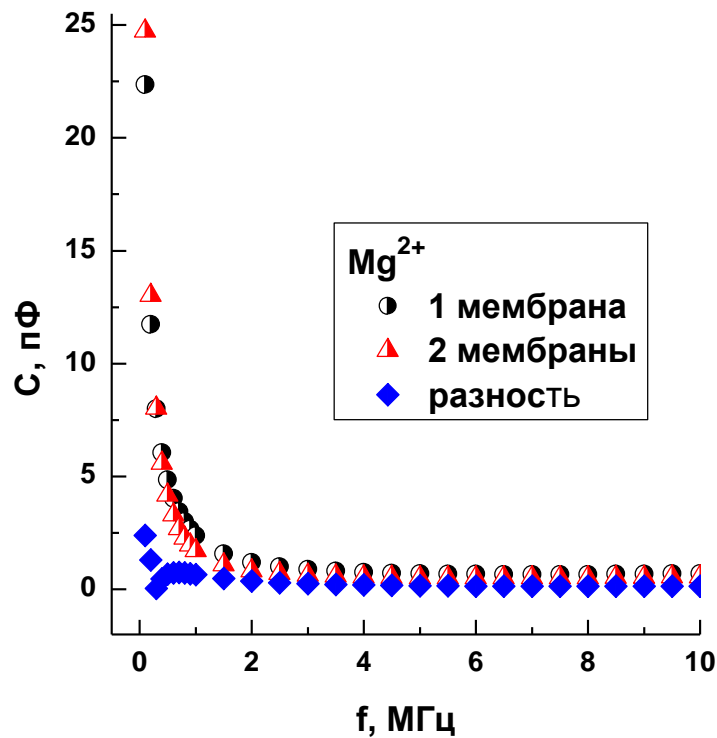
Чем больше емкость конденсатора, тем больший заряд переносится по цепи за время заряда и разряда конденсатора, а следовательно, и тем больший будет ток в цепи. Увеличение же тока в цепи свидетельствует о том, что уменьшилось ее сопротивление.

Следовательно, с увеличением емкости уменьшается сопротивление цепи переменному току. Увеличение частоты тока увеличивает величину переносимого по цепи заряда, так как заряд (а равно и разряд) конденсатора должен произойти быстрее, чем при низкой частоте. В то же время

увеличение величины переносимого в единицу времени заряда равносильно увеличению тока в цепи, а следовательно, уменьшению ее сопротивления.

Следовательно, с увеличением частоты уменьшается сопротивление конденсатора переменному току. Подобно тому как сопротивление катушки переменному току называют индуктивным, сопротивление конденсатора принято называть емкостным.

Таким образом, емкостное сопротивление тем больше, чем меньше емкость цепи и частота питающего ее тока. Стоит отметить, что влияние емкости на электрическое сопротивление стремится к нулю как на низких, так частотах. Следовательно, емкость не влияла на активное сопротивление.



Р и с. 3.32. Зависимость емкости катионообменной мембраны в форме ионов магния от частоты переменного тока.



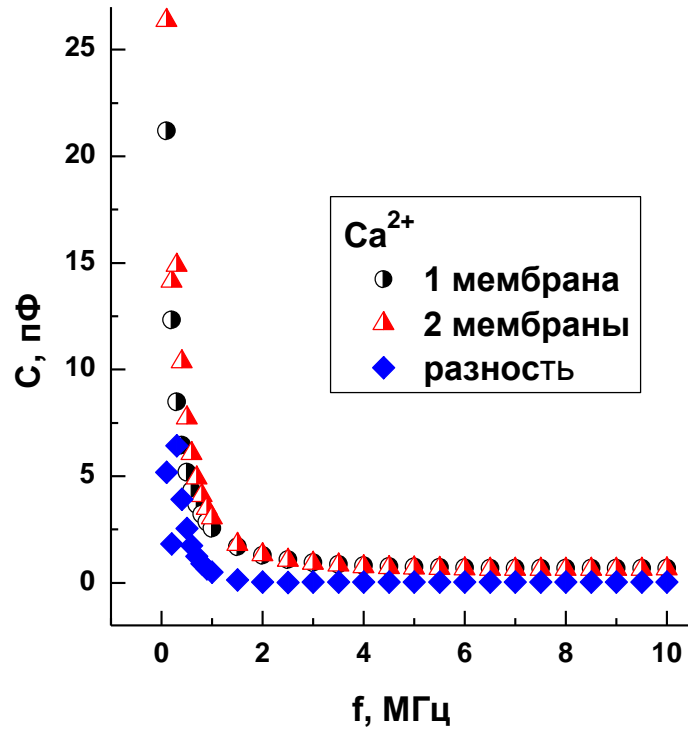


Рис. 3.33. Зависимость электрической ёмкости от частоты переменного тока для кальция форм мембраны МК-40

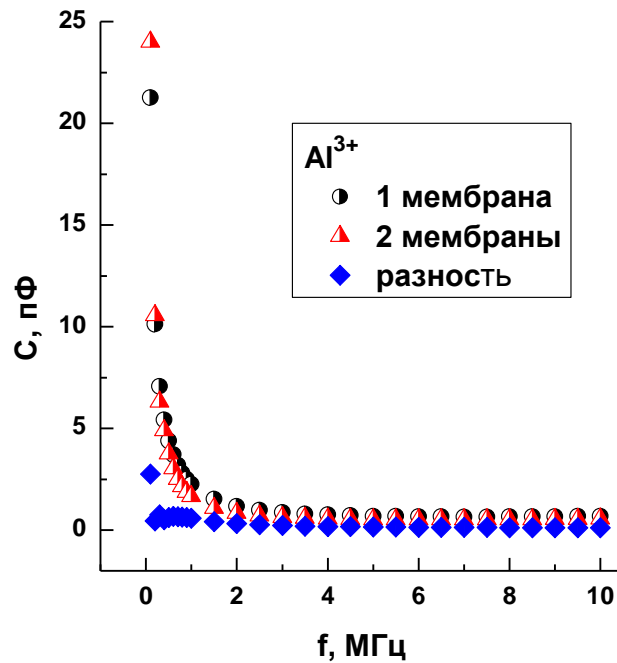


Рис. 3.34. Зависимость электрической ёмкости от частоты переменного тока для алюминиевой формы мембраны МК-40

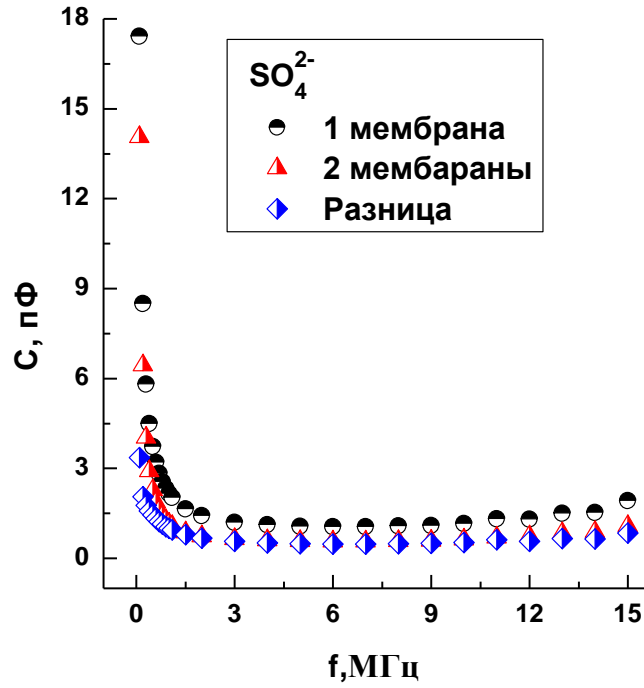


Рис. 3.35. Зависимость электрической ёмкости от частоты переменного тока для сульфатной формы мембраны МА-41

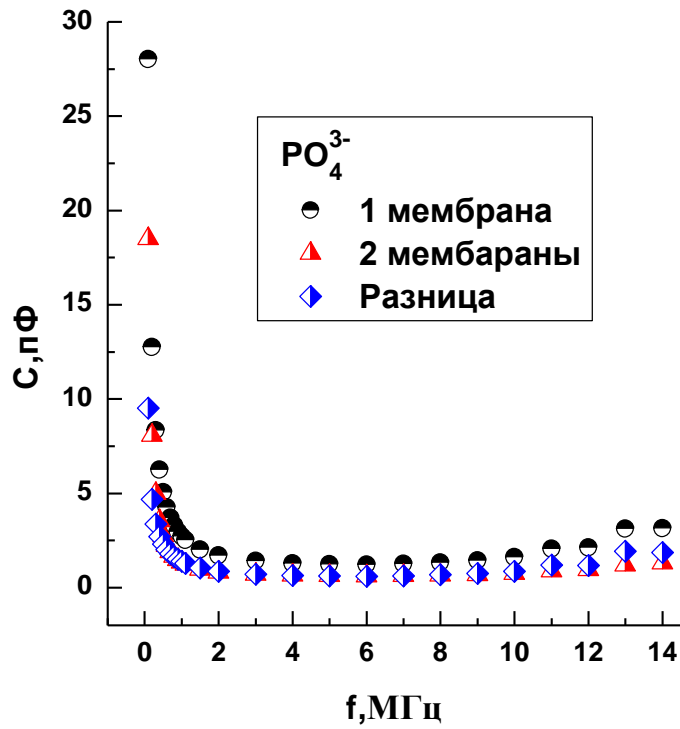


Рис. 3.36. Зависимость электрической ёмкости мембраны МА-41 в фосфатной форме от частоты переменного тока

Рис. 3.37, 3. 38, 3.39, 3.40, 3.41 показывают зависимости индуктивности мембран МК-40 и МА-41 в разных ионных формах от частоты переменного тока

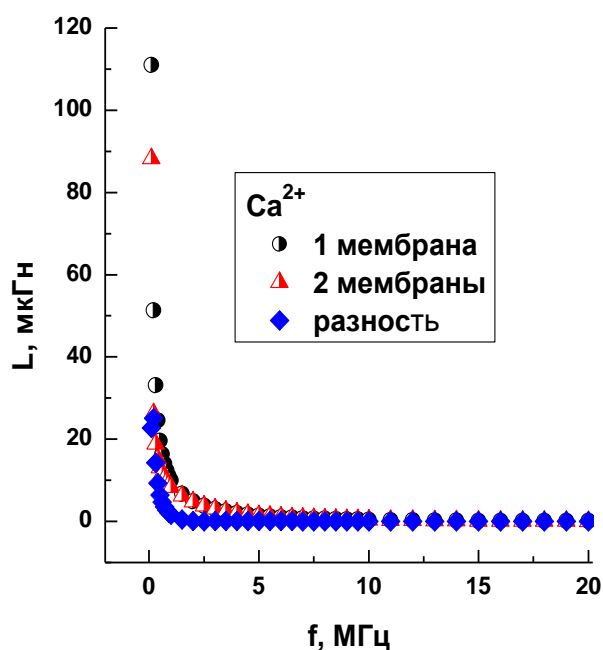


Рис. 3.37. Зависимость индуктивности от частоты переменного тока мембраны МК-40 в кальции форме

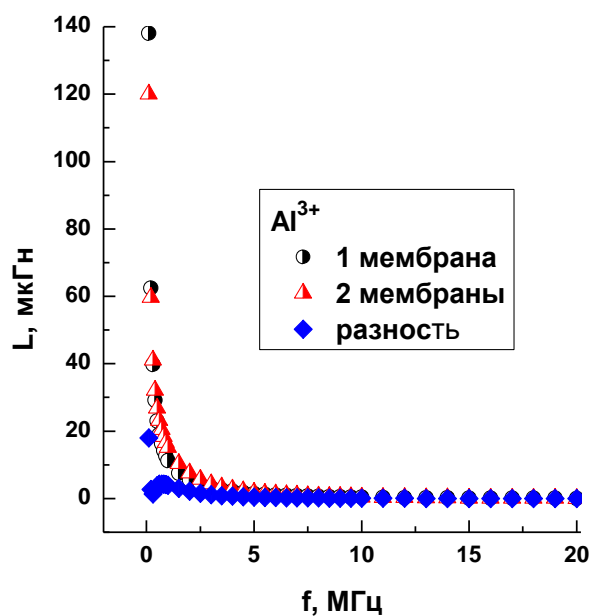


Рис. 3.38. Зависимость индуктивности от частоты переменного тока мембраны МК-40 в алюминии форме

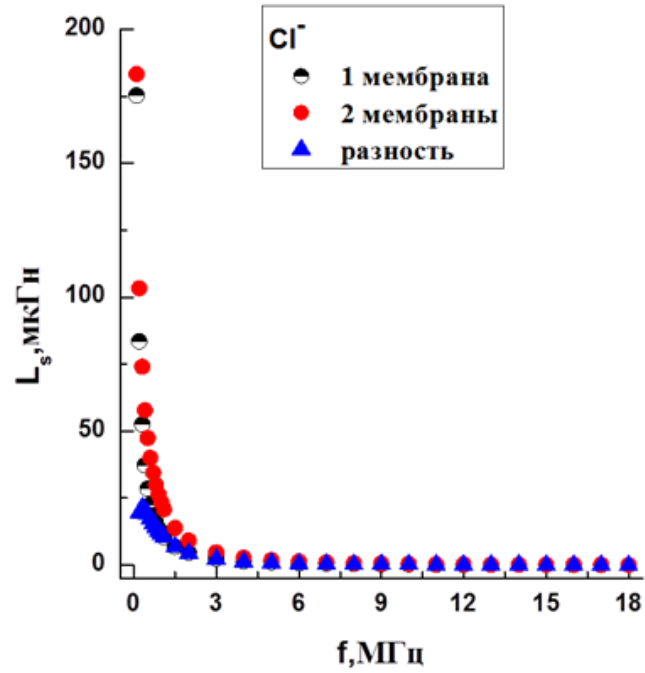


Рис. 3.39. Зависимость индуктивности от частоты переменного тока мембраны МА-41 в хлоридной форме

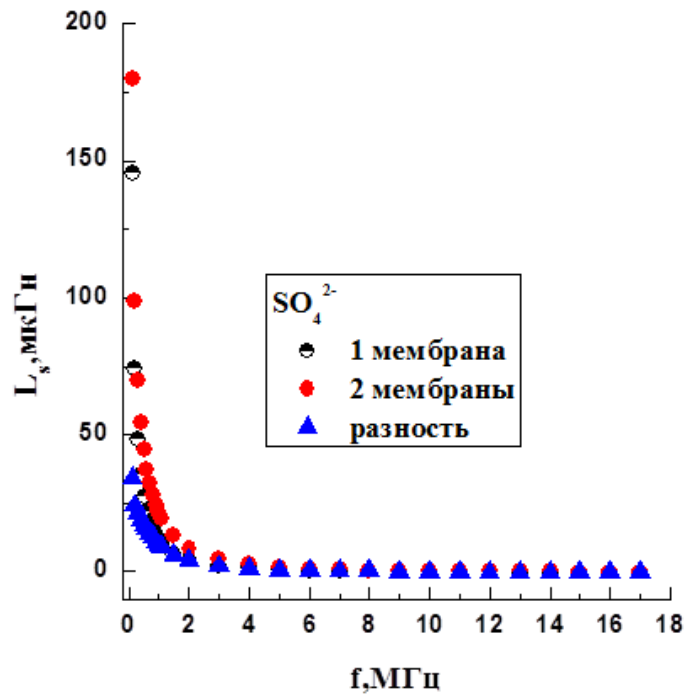


Рис. 3.40. Зависимость индуктивности от частоты переменного тока мембраны МА-41 в сульфатной форме

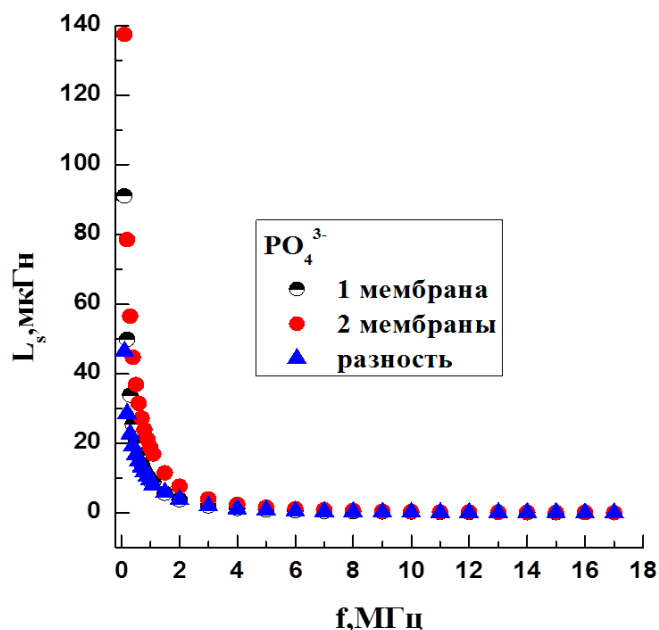


Рис. 3.41. Зависимость индуктивности от частоты переменного тока мембраны МА-41 в фосфатной форме

### 3.3.7. Зависимость электропроводность ионообменных мембран от концентрации

Равновесие в системе полупроницаемая мембрана – раствор было впервые рассмотрено Д. В. Гиббсом 1876 г. в первой части его работы «О равновесии гетерогенных веществ» [121]. Работы Гиббса была написана строгим математическим языком, и были малодоступны для многих химиков того времени, поэтому многие из них были вновь переоткрыты. В частности, теория мембранного равновесия была опубликована Ф. Доннаном в 1911 г. [122] и получила название равновесия Гиббса - Доннана.

Основной идеей равновесия Гиббса - Доннана является равенство произведений концентраций подвижных ионов в мембране (противоионов и коионов) и в растворе, несмотря на присутствие в мембране фиксированных ионов. Доннан рассматривал равновесие катионообменной мембраны с раствором 1-1 зарядного сильного электролита

$$\bar{C}_+ \cdot \bar{C}_- = C_+ \cdot C_- = C^2 \quad (3.28)$$

где  $\bar{c}_+$  - концентрация противоионов,  $\bar{c}_-$  - концентрация коионов, имеющих такой же знак заряда, как и у фиксированных ионов,  $c_+$  - концентрация противоионов в растворе,  $c_-$  - концентрация коионов в растворе. Так как концентрации катионов и анионов в растворе при сохранении условия электронейтральности равны, то их произведение можно записать как квадрат концентрации электролита (1). Условие электронейтральности в фазе катионообменной мембраны с высокой концентрацией фиксированных ионов  $X$

$$X + \bar{c}_- = \bar{c}_+ \quad (3.29)$$

приводит к неравенству концентраций подвижных ионов, так как концентрация противоионов  $\bar{c}_+$  значительно выше концентрации коионов  $\bar{c}_-$ . При малых концентрациях равновесного раствора электролита концентрации коионов  $\bar{c}_-$  близка к нулю (1), в связи с электростатическим отталкиванием коионов одноименно заряженными фиксированными ионами (эффект доннановского исключения), поэтому концентрация противоионов близка к концентрации фиксированных ионов (2)

$$X \approx \bar{c}_+ \quad (3.30)$$

Удельная электропроводность в растворах и мембранах  $k$  пропорциональна концентрации подвижных ионов

$$k = \sum_i z_i \lambda_i c_i, \quad (3.31)$$

где  $\lambda_i$  - молярная электропроводность иона,  $z_i$  - безразмерное число зарядов иона. В сильноразбавленных растворах удельная электропроводность мембраны является постоянной величиной в связи с тем, что концентрация подвижных противоионов равна концентрации фиксированных ионов (3). С увеличением концентрации в фазу мембраны проникает доннановски сорбированный электролит и удельная электропроводность мембраны увеличивается. Следует обратить внимание на то, что в равновесии

мембраны с растворами средней и особенно высокой концентрацией основной вклад в электропроводность вносят необменно сорбируемые ионы электролита не отражающие свойства самой мембраны. Поэтому истинной характеристикой мембран является величина их электропроводности при предельном разбавлении равновесного раствора.

Измерения электропроводности ионообменных мембран проводились преимущественно в растворах однозарядных катионов и анионов в области средних и высоких концентраций. Задачей настоящей работы является исследование концентрационной зависимости ионообменных мембран в растворах электролитов, содержащих многозарядные ионы.

Для экспериментов были взяты гетерогенные серийные мембраны МК-40 и МА-41, изготовленные прессованием композита состоящего из 2/3 ионообменников и полиэтилена. Катионообменная мембрана МК-40 приготовлена из сильнокислотного катионообменника КУ-2, анионообменная мембрана МА-41 из высокоосновного анионообменника АВ-17.

Перед проведением измерений удельной электропроводности мембраны МК-40 приводились в равновесие с растворами хлоридов натрия, магния и алюминия концентраций от 0.1 моль/л до  $10^{-5}$  моль/л. Анионообменные мембраны МА-41 приводили в равновесие с растворами хлорида натрия, нитрата натрия, сульфата натрия и фосфата натрия в интервале концентраций от 0.1 моль/л до  $10^{-5}$  моль/л.

Рис.3.42 показывает измеренными нами величины удельной электропроводности катионообменных мембран МК-40 как функции концентрации равновесных растворов электролитов, имеющих различные заряды катионов. Общим для всех зависимостей является экспоненциальное убывание удельных электропроводностей при разбавлении равновесных растворов. Паспортные величины удельных электропроводностей изготовленных мембран МК-40 были измерены при концентрации равновесного раствора хлорида натрия 0.6 моль/л, что близко к величине его

концентрации в морской воде. Это указывает на выбор концентрации стандарта соответствующей решению технической задачи деминерализации морской воды, но не научной задачи, так как при концентрации стандарта в фазе мембраны основной вклад в электропроводность дает необменно сорбированный катионообменной мембраной хлорид натрия. Минимальное значение удельной электропроводности для всех форм катионообменной мембраны были получены при максимальном разбавлении, когда практически в мембране отсутствует необменно сорбированный электролит и концентрация противоионов близка к концентрации фиксированных ионов.

При всех концентрациях равновесного раствора удельная электропроводность мембраны в форме однозарядного противоиона натрия была выше, чем в формах двухзарядного магния и трёхзарядного иона алюминия.

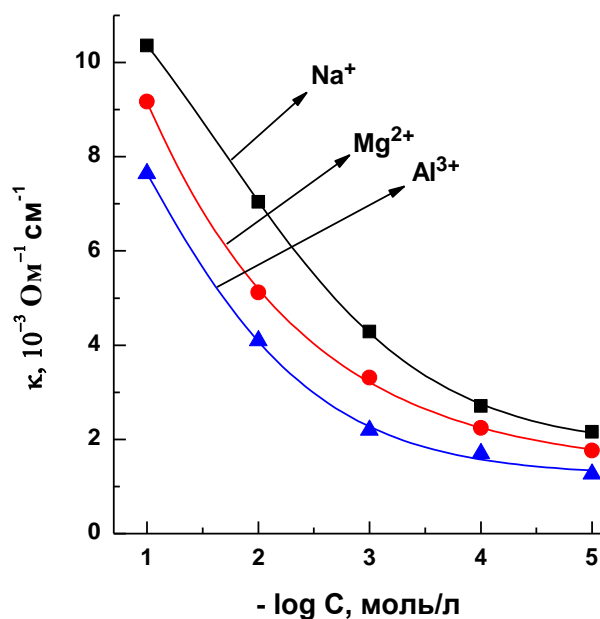


Рис. 3.42. Зависимость удельной электропроводности катионообменной мембраны МК-40 от концентрации в растворах хлоридов натрия, магния и алюминия.

Причиной различий удельных электропроводностей мембраны МК-40 в различных ионных формах является более высокое сродство



сульфокатионообменника в форме многозарядных ионов в сравнении с однозарядными. Нами ранее были рассчитаны квантово – химическим неэмпирическим методом структуры катионообменников в формах противоионов разного заряда и по полученным структурам были рассчитаны энергии электростатического взаимодействия фиксированных ионов с противоионами разной величины зарядовых чисел. Полученные структуры позволили найти расстояния между фиксированным ионом и противоионом, их эффективные заряды, позволяющие рассчитать энергии электростатического взаимодействия между сульфогруппой в катионообменнике и противоионами разной величины зарядов с помощью интегральной формы уравнения Кулона.

Результат расчета энергии электростатического взаимодействия фиксированного иона с однозарядным противоионом натрия дал величину 3.8 кДж/моль, с двухзарядным катионом магния 12.8 кДж/моль, а с трёхзарядным ионом алюминия 20.8 кДж/моль. Чем больше величина кулоновского взаимодействия противоиона с фиксированным ионом, тем меньше электрическая подвижность подвижных ионов и меньше величина удельной электропроводности. Это объясняет большую величину удельной электропроводности однозарядного противоиона натрия в сравнении с двухзарядным ионом магния и трёхзарядным ионом алюминия по всем интервалам исследованных концентраций равновесных растворов.

Рис.3.43 показывает зависимость удельной электропроводности анионообменной мембраны МА-41 от концентрации равновесных растворов электролитов, содержащих многозарядные анионы. Сравнивая рис. 3 и 4 можно найти между ними общие признаки и различия. Общие признаки заключаются в том, что с разбавлением равновесного раствора уменьшается удельная электропроводность мембраны в связи с уменьшением в ней необменно сорбированного электролита.

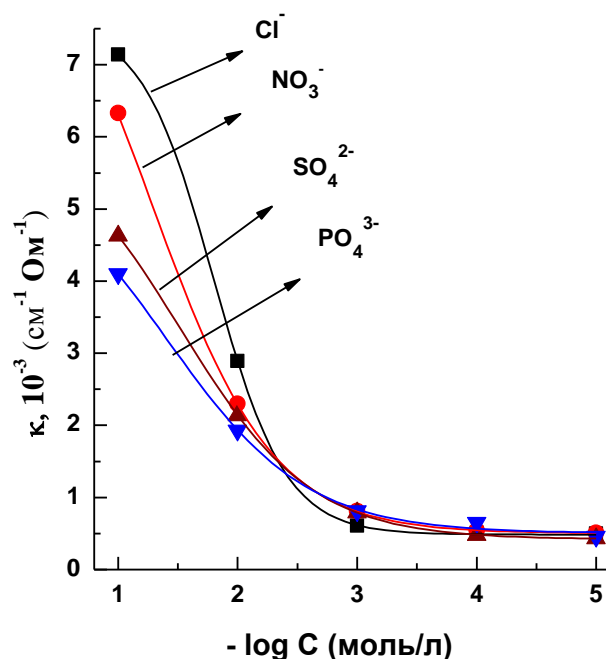


Рис.3.43. Зависимость удельной электропроводности гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 от концентрации равновесного раствора хлорида, нитрата, сульфата и фосфата натрия.

Различие концентрационных зависимостей анионообменной и катионообменной мембран состоит в том, что при предельном разбавлении равновесных растворов электролитов удельные электропроводности мембран не зависят от зарядов анионов. Причиной равенства удельных электропроводностей при предельном разбавлении является то, что многозарядные анионы являются преимущественно анионами многозарядных кислот. В частности, фосфат натрия, растворенный в дистиллированной воде с рН 5.7, находится в форме однозарядного дигидрофосфата натрия, поэтому не проявляется влияние заряда аниона на удельную электропроводность анионообменной мембраны.

В работе показано, что удельные электропроводности ионообменных мембран в формах многозарядных ионов экспоненциально убывают при разбавлении растворов. Приведены аргументы доказывающие, что истинное электросопротивление ионообменных мембран должно быть измерено методом импедансметрии с использованием контактно-разностной ячейки

при предельном разбавлении равновесного раствора. Найдено различие в величинах удельных электропроводностей катионообменной мембраны, в которых при предельном разбавлении раствора их величина снижается с увеличением заряда противоиона, и анионообменных мембран, в которых многозарядные анионы переходят в однозарядные в нейтральных растворах

## ГЛАВА 4. ПРИРОДА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

### 4.1. Неэмпирический расчет структуры ионообменников в форме многозарядных ионов

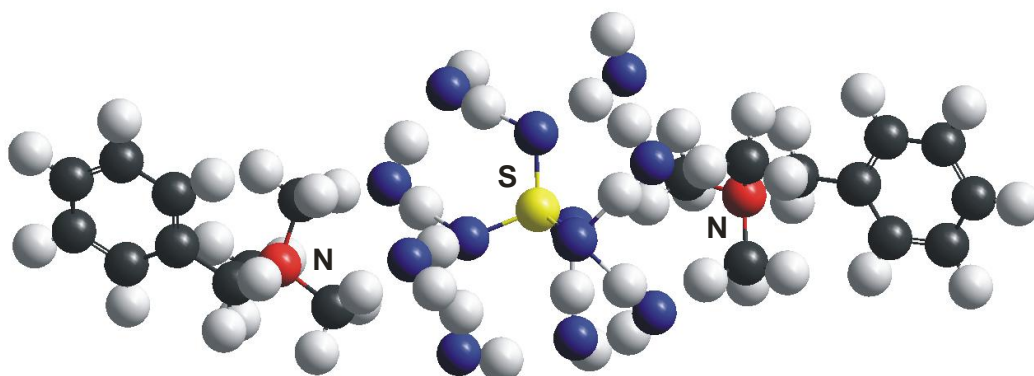
Представления об определяющей роли ионных связей в ионном обмене всегда лежали в основе теоретических взглядов на природу отрыва противоионов от фиксированных ионов [7]. В противоположность этому возникло представление которое рассматривало ионный обмен и электромиграцию однозарядных ионов на основе определяющей роли водородной связи [37- 40,45]. В данной работе нами был сделан неэмпирический расчет структуры сульфокатионообменника и бензилтриметиламмония в формах ионов разных зарядов с целью поиска общего решения о природе химической связи в катионообменниках. Наиболее актуальной задачей было сравнение энергии водородной связи с энергией кулоновского взаимодействия противоионов и фиксированных ионов.

Для расчета структуры сульфокатионообменников и бензилтриметиламмония в разных ионных формах был применен метод МММО, использующий на первой стадии расчета метод молекулярной механики (ММ), а на второй стадии метод молекулярных орбиталей (МО). Последовательное применение методов молекулярной механики ММ+, AMBER, OPLS, позволяет рассчитать параметры структур молекул с жесткими связями (hard chemistry). Вследствие гидратации противоионов и фиксированных ионов между молекулами воды в гидратах образуются водородные связи, создающие сложную супрамолекулярную структуру, сочетающую ковалентные и межмолекулярные связи, которые требуют для расчета применения метода линейных комбинаций атомных орбиталей (МО





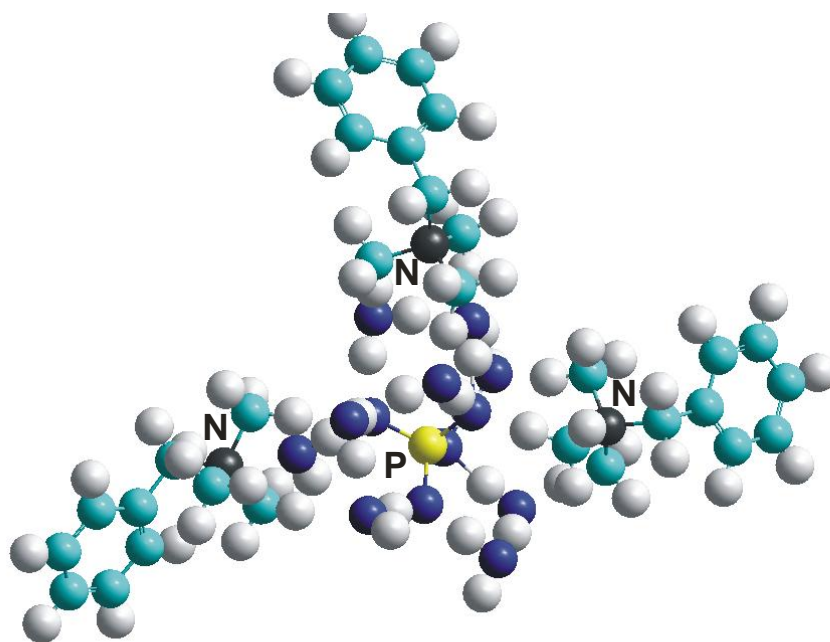
сульфата, фосфата. Рис.4.5 показывает структуру элементарного звена в форме двухзарядного иона сульфата.



*Р и с. 4.5. Структура элементарного звена анионообменника АВ-17 в форме двухзарядного иона сульфата*

высокоосновного анионообменника типа Dowex 2, Amberlite IRA или АВ-17 в форме двухзарядного аниона сульфата. Рис.4.6 показывает структуру элементарного звена высокоосновного анионообменника типа Dowex 2, Amberlite IRA или АВ-17 в форме трёхзарядного аниона фосфата

Все рассчитанные структуры как катионообменника, так и анионообменника включали молекулы воды, которыми были гидратированы как противоионы, так и фиксированные ионы. Между молекулами воды, которые гидратировали противоионы и фиксированные ионы образовались водородные связи с энергией около 19 - 20 кДж /моль. Для однозарядных противоионов водородная связь была значительно более прочной, чем ионная связь, поэтому в этом случае был сделан вывод об определяющей роли водородной связи. Для многозарядных противоионов существует электростатическое притяжение фиксированных ионов и противоионов, которым нельзя пренебречь.



*Р и с. 4.6. Структура элементарного звена анионообменника АВ-17 в форме трёхзарядного иона фосфата, рассчитанная ab initio методом.*

#### **4.2. Стадии транспорта многозарядных ионов через мембрану**

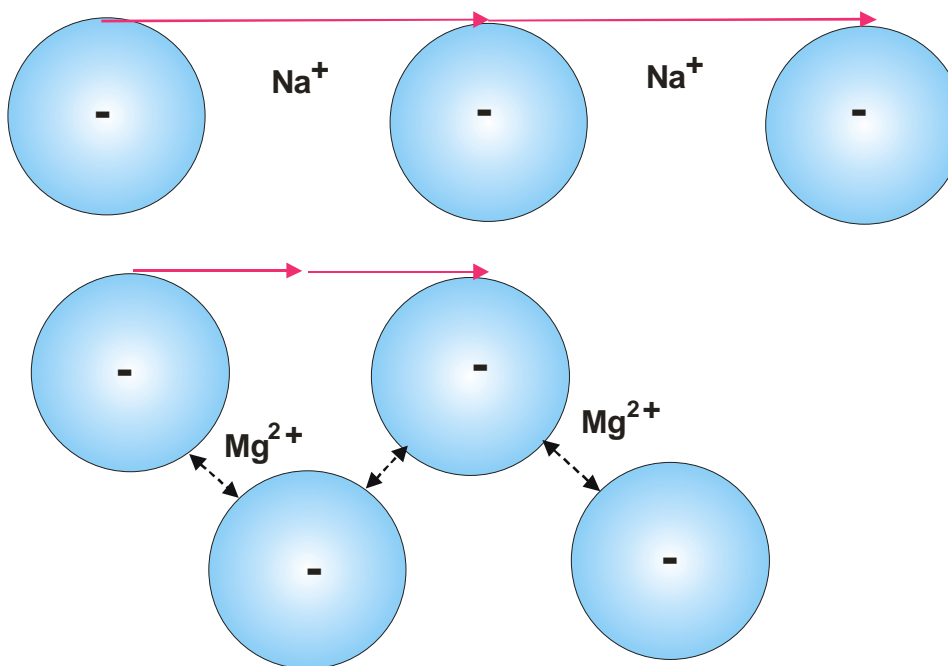
Для интерпретации различия электрических подвижностей ионов разного заряда рассмотрим стадийный механизм электромиграции ионов в мембране. Рис. 4.7 показывает модель электромиграции однозарядного катиона через катионообменную мембрану. При каждом элементарном скачке однозарядный противоион проходит путь от одного фиксированного иона до соседнего. Однако для анализа электромиграции многозарядного иона нужно принять во внимание, что вероятность флуктуации, обеспечивающей отрыв противоиона одновременно от всех фиксированных ионов, исключительно мала и определяется произведением малых вероятности отрыва противоиона от фиксированного иона

Если для однозарядного иона достаточно энергии одной тепловой флуктуации, то для разрыва фиксированного иона и многозарядного противоиона вероятность отрыва является произведением вероятностей разрывов связей противоионов и фиксированных ионов [123].



$$p = \prod_{i=1}^{i=z} p_i, \quad (4.1)$$

Этот процесс маловероятен, поэтому перенос иона должен проходить по стадиям. На первой стадии происходит выход многозарядного катиона только из одной потенциальной ямы. Двухзарядный ион, получив от тепловой флуктуации, энергию, равную энергии активации проходит только половину пути между фиксированными ионами, в то время как однозарядный ион преодолевает это расстояние за один скачок.



*Рис. 4.7. Иллюстрация стадийного переноса однозарядных ионов натрия и двухзарядных ионов кальция в катионообменной мембране.*

Соответственно, трёхзарядный противоион, получив от тепловой флуктуации энергию, необходимую для отрыва от одного фиксированного иона, проходит только треть пути, который преодолевает однозарядный ион за один скачок. Однако для анализа электромиграции многозарядного иона нужно принять во внимание, что вероятность флуктуации, обеспечивающей отрыв противоиона одновременно от всех фиксированных ионов,

исключительно мала и определяется произведением малых вероятностей отрыва противоиона от фиксированного иона.

Пренебрежительно малая вероятность одновременного отрыва многозарядного противоиона позволяет сделать вывод, что на первой стадии происходит выход многозарядного иона только из одной потенциальной ямы. В связи с этим, двухзарядный ион, получив энергию, равную энергии активации проходит только половину пути между фиксированными ионами. Для того чтобы пройти путь равный расстоянию между фиксированными ионами необходим отрыв двухзарядного противоиона от второго фиксированного иона.

Полученное на основе модельного представления соотношение электрических подвижностей  $1 : 1/2 : 1/3$  качественно согласуется с отношением потоков, представленных на рис. 3.2.

#### **4.3 Электростатическое взаимодействие противоионов с фиксированными ионами в ионообменнике**

Рассчитанные структуры позволили провести расчеты электростатического взаимодействия между атомами кислорода сульфогрупп и противоионов. Результаты расчета позволили измерить эффективные величины заряда на атомах, расстояние между фиксированными ионами и противоионами.

Для расчета электростатического взаимодействия мы использовали интегральную форму закона Кулона

$$E = \frac{z_+ z_- e_o^2}{\epsilon r} \quad (4.2)$$

где  $z_-$  - число зарядов аниона,  $z_+$  - число зарядов катиона, рассчитанных квантово-химическим методом,  $e$  – заряд электрона,  $r$  - расстояние между анионом и катионом,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость. Диэлектрическая проницаемость в соответствии с теорией Дебая и её современной

модификацией является функцией расстояния между зарядами и рассчитывается по уравнению [47,124]:

$$\varepsilon(r) = 78 - 77 \left( \frac{r}{2.5} \right)^2 \frac{e^{r/2.5}}{(e^{r/2.5} - 1)^2} \quad (4.3)$$

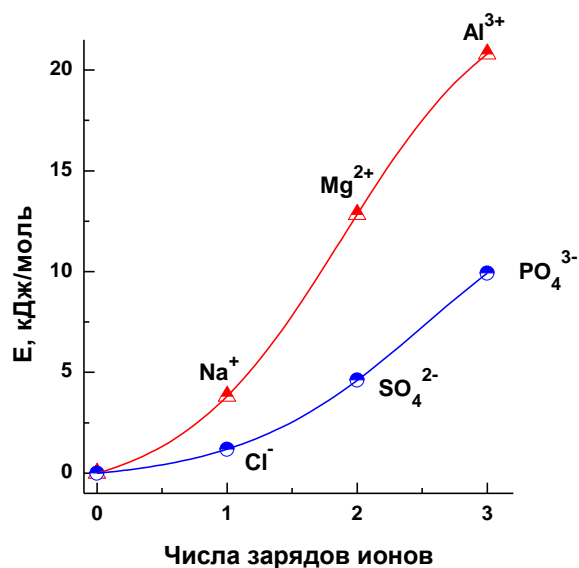


Рис. 4.8. Зависимость энергии электростатического взаимодействия от числа зарядов ионов

Рисунки 4.1. – 4.6 показывают структуры элементарных звеньев ионообменников в форме ионов разных зарядов, которые позволили нам рассчитать эффективные заряды и электростатическое взаимодействие между противоионом и фиксированными ионами по уравнениям 4.2 и 4.3. Как показана на рис. 4.7 энергии электростатического взаимодействия между фиксированными ионами и противоионами разного заряда закономерно увеличиваются от однозарядных ионов натрия и хлора до трёхзарядных ионов алюминия и фосфата.

Из представленного рисунка 4.8 следует, что энергии электростатического взаимодействия значительно больше в сульфокатионообменнике, чем в высокоосновном анионообменнике. Причиной этого является меньшие размеры фиксированных ионов в сульфокатионообменнике и большие энергии гидратации катионов в

сравнении с большими размерами фиксированного иона в структуре бензилтриметиламмония и меньшие энергии гидратации анионов.

#### **4. 4 Энергии активации электропроводности ионообменных мембран**

Исследования в химии можно рассматривать как фундаментальные, если в них изучены химические связи, возникающие между атомами в соединениях. В ионном обмене проблемам химической связи уделено мало внимания. В соответствии с номенклатурой ИЮПАК ионообменник является твердым или жидким веществом, неорганическим или органическим, содержащим ионы способные к обмену с другими ионами того же знака заряда в растворе, в котором, как предполагается, ионообменник нерастворим. Наиболее распространенным типом ионообменников являются полимеры, содержащие закрепленный в их матрице фиксированный ион, неспособный к обмену с другими ионами. Атомы в полимерной матрице ионообменника связаны прочными ковалентными связями, которые не участвуют в процессе ионного обмена.

Как противоионы, так и фиксированные ионы способны к гидратации и между их гидратными оболочками возникают водородные связи. При исследовании ионного обмена и электромиграции катионов щелочных металлов было установлено, что ионные связи значительно слабее водородных, так они ослаблены увеличением расстояния между зарядами и увеличением диэлектрической проницаемости межионного пространства при гидратации. В связи с этим был сделан об определяющей роли водородной связи в ионном обмене [45, 125]. В настоящей работе была поставлена задача исследования катионного обмена многозарядных противоионов, которые имеют большие величины электростатического взаимодействия с фиксированными ионами в сравнении с однозарядными катионами щелочных металлов. Это позволило принципиально расширить представления о соотношении химических связей, возникающих при ионном обмене. Для исследования были использованы как теоретические методы,

основанные на квантово-химических расчетах, так и экспериментальный метод кондуктометрии, позволяющий судить о подвижностях и коэффициентах самодиффузии противоионов в катионообменниках.

Из полученной векторной величины импеданса опускали перпендикуляр на ось  $\text{Re}(Z)$ , что позволяло определить величину активного электрического сопротивления  $R$ . Векторным вычитанием величин активных сопротивлений двух и одной мембран находили истинное электрическое сопротивление мембраны  $R$ . По полученной величине разности активных сопротивлений двух и одной мембран находили удельную электропроводность мембраны  $\kappa$  и подвижность ( $u$ ) ионов по уравнению

$$u_i = \frac{\kappa_i}{F C_i} \quad (4.3)$$

в котором  $F$  – число Фарадея,  $c$  – концентрация ионов в мембране (моль / $\text{см}^3$ ). Для определения концентрации ионов в мембране сначала измеряли массовую ёмкость  $E$  (мг-экв/г), а затем находили плотность мембраны  $\gamma$ .

$$C = \frac{z_i E \gamma}{1000} \quad (4.4)$$

Для определения плотности мембраны был применён простой и быстрый метод. Навеску мембраны разрезали на небольшие кусочки и помещали в цилиндр, в который предварительно навали жидкий неэлектролит с заведомо меньшей плотностью, чем у мембраны (толуол). Затем в цилиндр из бюретки приливали по каплям неэлектролит с заведомо большей плотностью, чем у мембраны (четырёххлористый углерод). При достижении смесью неэлектролитов плотности, равной плотности мембраны, кусочки мембраны всплывали и витали в объёме цилиндра, подобно частицам «кипящего» слоя. Плотность смесь, измеренная ареометром, принималась равной плотности мембраны. Коэффициент самодиффузии ионов в ионообменной мембране  $D$  рассчитывали с помощью уравнения Нернста-Эйнштейна

$$D_i = kT u_i, \quad (4.5)$$

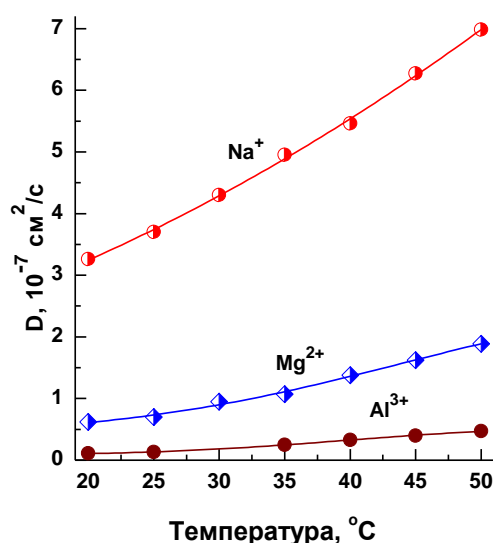
где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Для измерения зависимостей коэффициентов самодиффузии от температуры в цилиндр ячейки, помещали теплообменники, соединенные с ультратермостатом. Это позволяло проводить измерения при заданной температуре. После деления коэффициентов самодиффузии, полученных при различных температурах, получаем

$$D_2 = D_1 \exp \frac{E_a (T_2 - T_1)}{k T_1 T_2}. \quad (4.6)$$

Энергии активации определяются по уравнению (4.7)

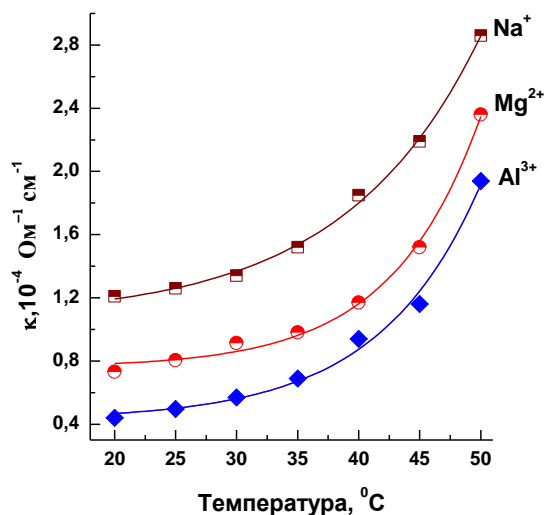
$$E_a = \frac{k T_1 T_2 \ln(D_2 / D_1)}{T_2 T_1}. \quad (4.7)$$

Были измерены температурные зависимости ионообменной мембраны МК-40, приготовленной из сульфокатионообменника КУ-2. Результаты экспериментов рассчитаны по уравнениям (4.3 – 4.5) в виде зависимостей коэффициентов самодиффузии от температуры, Мембраны, предварительно переведённые в солевые формы, перед измерениями электропроводности были приведены в равновесии с чистой водой. Результаты измерений представлены на рис.4.9.



Р и с. 4.9. Зависимость коэффициентов самодиффузии ионов в катионообменной мембране от температуры.

Рис. 4.10 показывает зависимость электропроводности катионообменной мембраны МК-40 в форме однозарядных катионов натрия, двухзарядных катионов магния и трехзарядных катионов алюминия от температуры.



*Рис.4.10. Зависимость электропроводности сульфакатионообменной мембраны МК-40 в форме ионов натрия, магния и алюминия от температуры*

Рис. 4.11 показывает зависимость электропроводности анионообменной мембраны МА-41 в форме однозарядных анионов хлорида, двухзарядных анионов сульфата и трехзарядных анионов фосфата от температуры. Как видно на рис 4.10 и 4.11, что электропроводность уменьшается с увеличением зарядов ионов. Это связано с тем, что с увеличением зарядов ионов электростатическое взаимодействие между противоионом и фиксированным ионом увеличивается так, что подвижность ионов уменьшается.

Квантово – химические расчеты позволили получить величины межйонных расстояний, а также величины эффективных зарядов фиксированных ионов и противоионов. Необходимые для расчета кулоновского взаимодействия между фиксированным ионом и противоионов

величины диэлектрической проницаемости были рассчитаны по модифицированному уравнению Дебая [126, 127].

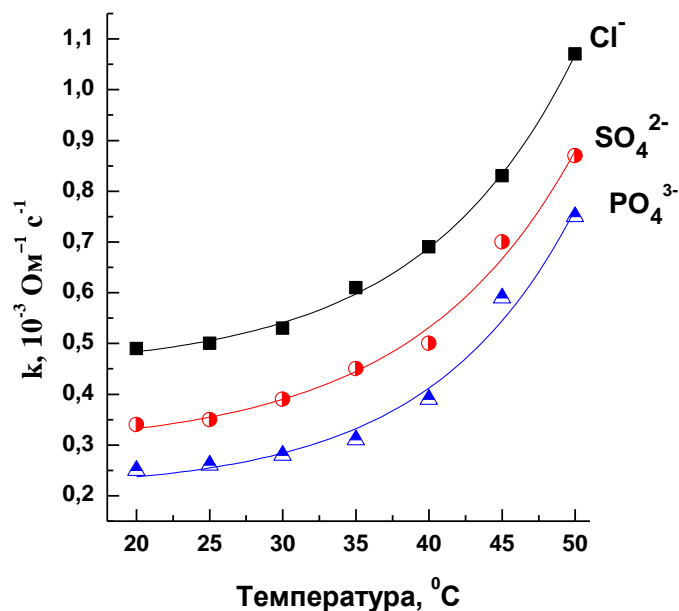


Рис.4.11. Зависимость электропроводности анионообменной мембраны МА-41 в форме ионов хлорида, сульфата и фосфата от температуры

Важно обратить внимание на то, что заряды ионов не равны целым числам, так как в ионообменниках, как и в других химических соединениях происходит делокализация электронной плотности. Таким образом, как мы видим из данных таблицы 4.1 энергия ионной связи существенно увеличивается при увеличении заряда ионов, в то время как энергия водородной связи практически не изменяется. Роль водородной связи в том, что она увеличивает скорость электромиграции, как и диффузии в ионообменниках. Водородная связь отсутствует в контактных ионных парах в мембранах и концентрированных растворах. Однако в этом случае межионные расстояния равны сумме атомных радиусов и их малая величина приводит к сильному электростатическому взаимодействию между ионами, затрудняющими процессы переноса в мембранах. В то же время именно ионные связи определяют как селективность ионов при диффузии в



ионообменниках [8], так и селективность ионообменных мембран при электродиализе.

*Таблица 4.1. Энергии активации, энергий электростатического взаимодействия ионов разного заряда в катионообменной и анионообменной мембранах*

Противоион	$r, \text{Å}$	$\epsilon$	$z_+$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$E_{el}, \text{кДж/моль}$	$E, \text{кДж/моль}$
$\text{Na}^+$	4.36	17.5	0.55	21.7	3.8	19.3
$\text{Mg}^{2+}$	4.70	19.3	1.02	30.4	12.8	19.3
$\text{Ca}^{2+}$	4.98	21.2	0.85	27.2	9.5	19.3
$\text{Al}^{3+}$	4.84	20.2	1.36	38.4	20.8	19.4
$\text{Cl}^-$	5.36	24.8	0.73	20.4	1.2	19.3
$\text{SO}_4^{2-}$	4.80	19.9	1.01	24.6	4.6	19.3
$\text{PO}_4^{3-}$	4.51	17.9	1.23	28.8	9.9	19.4

Полученные результаты позволяют сравнить вклады в энергию активации ионной и водородной связи. Для однозарядных катионов и анионов отношение водородной связи к ионной было существенно большим и справедлив вывод о доминирующей роли водородной связи в процессе ионного обмена и электромиграции. Для двухзарядных ионов вклад энергии водородной связи незначительно превышает вклад электростатического взаимодействия между фиксированным ионом и противоионом, поэтому о доминирующей роли вклада водородной связи не может быть и речи. Для трёхзарядных катионов вклад водородной связи даже меньше, чем вклад ионной связи между противоионом и фиксированным ионом. Общим выводом из проведенного исследования является необходимость учитывать как роль водородной связи, так и ионной связи при ионном обмене и электромиграции, причем при увеличении заряда

противоиона. Основным выводом является необходимость учитывать как водородную, так и ионную связь при ионном обмене и при электропереносе через ионообменные мембраны во время электродиализа.

Сравним полученные нами рассчитанные с помощью квантовой химии результаты с экспериментальными величинами, полученными при измерении энергии активации по результатам температурной зависимости электропроводности ионообменных мембран, приведены в таблице 4.2.

Сравнение рассчитанных энергий кулоновского взаимодействия и водородных связей, рассчитанных с помощью квантово – химических методов, с экспериментальными величинами, полученными по уравнению Аррениуса из кондуктометрических измерений показало их согласование в интервале от 0.5 до 6.5%.

*Таблица 4.2. Расчитанные и экспериментальные величины энергий активации ионов в ионообменных мембранах*

Противоион	Энергии активации , кДж/моль		Ошибка,%
	calc.	exp.	
Na <sup>+</sup>	23.1	21.7	6.5
Ca <sup>2+</sup>	28.8	27.2	5.9
Al <sup>3+</sup>	40.2	38.4	4.7
Cl <sup>-</sup>	20.5	20.4	0.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	24.0	24.6	2.4
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	29.3	28.8	1.7

## ГЛАВА 5.

### НЕОБРАТИМАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ КАТИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И РАСТВОРОВ

#### 5.1. Предельные плотности токов на ионообменных мембранах

Т. Крессман и Ф. Тай в 1956 г. ввели представления о предельных диффузионных плотностях тока при электромиграции ионов через ионообменные мембраны и установили, что в отличие от границ металл – раствор через ионообменные мембраны протекает ток вследствие переноса через межфазную границу ионов среды [128]. Б. Кук установил, что потоки гидроксильных ионов через анионообменные мембраны значительно превосходят потоки водородных ионов через катионообменные мембраны [129]. Различия скоростей генерации гидроксильных и водородных ионов на межфазной границе анионообменной мембраны и раствора с межфазной границей катионообменной мембраны и раствора приводит к увеличению рН в растворах секций концентрирования при электродиализе с чередующимися анионообменными и катионообменными мембранами. При электродиализе растворов электролитов, содержащих однозарядные катионы, изменение рН принципиально не влияет на процесс электродиализа, однако при электродиализе растворов, содержащих двух – трёхзарядные ионы, в секциях концентрирования происходит образование их малорастворимых гидроксидов, которые блокируют поверхность анионообменных мембран, увеличивают электросопротивление электромембранной системы и способствуют прекращению процесса.

При исследовании процессов, протекающих при электродиализе, в области сверхпредельных плотностях тока, возникла проблема нейтрализации водородных ионов гидроксильными ионами в растворе секции концентрирования. В связи с этим, измерение рН не даёт

информацию о потоках водородных ионов через катионообменную мембрану и искажает информацию о потоках гидроксильных ионов, частично вступающих в реакцию нейтрализации с водородными ионами. Нами была предложена методика, которая позволяет измерять потоки водородных ионов через катионообменную мембрану и гидроксильных ионов через анионообменную мембрану при электродиализе растворов однозарядных ионов [130]. В настоящей работе ставилась задача исследования потоков водородных ионов через катионообменную мембрану при электродиализе растворов многозарядных катионов, которые вызывают образование осадков и пассивацию мембран.

Растворы электролитов является диполярными проводниками электричества второго рода, в которых электрические потоки переносят массы как катионов, так и анионов. Потоки ионов в растворах связаны с плотностью тока соотношением, в котором  $j$  - плотность тока,  $t_i$  - число переноса иона

$$J = \frac{j t_i}{z_i F}. \quad (5.1)$$

Ионообменные мембраны, в отличие от растворов является униполярными проводниками электричества в разбавленных растворах электролитов

$$\bar{J}_i = \frac{j \bar{t}_i}{z_i F}, \quad (5.2)$$

где  $\bar{t}_i$  - число переноса противоионов в ионообменной мембране. На межфазной границе мембран и растворов электрические потоки противоионов в мембране и растворе не равны в связи со сменой типа проводимости

$$\bar{t}_i > t_i \quad (5.3)$$

и возникающую разность потенциалов компенсирует диффузионный поток

$$\frac{j(\bar{t}_i - t_i)}{z_i F} = D_i \frac{C_0 - C_s}{\delta}, \quad (5.4)$$

где  $D_i$  - коэффициент диффузии электролита,  $C_0$  - концентрация раствора за пределами диффузионного пограничного слоя,  $C_s$  - концентрация раствора на межфазной границе,  $\delta$  - толщина диффузионного пограничного слоя. Из уравнения (8) для плотности тока имеем

$$j = \frac{z_i F D_i (C_0 - C_s)}{(t_i - t_i) \delta}. \quad (5.5)$$

При достижении предельного диффузионного тока принимается условие  $C_s = 0$ , которое является математической аппроксимацией, так как при нулевой межфазной концентрации не мог бы через неё проходить постоянный электрический ток. В условиях этого приближения определяется предельная диффузионная плотность тока

$$j_{lim} = \frac{z_i F D_i C_0}{(t_i - t_i) \delta} \quad (5.6)$$

Толщину диффузионного пограничного слоя можно определить методом лазерной голографической интерферометрии или рассчитать по уравнению [131]

$$\delta = \Gamma \left( \frac{4}{3} \right) \sqrt[3]{\frac{3 D d h}{\bar{v}}}, \quad (5.7)$$

где  $\Gamma$  – гамма функция,  $d$  – межмембранное расстояние,  $h$  - длина пути в секции непрерывного проточного электролизатора,  $\bar{v}$  - средняя линейная скорость подачи раствора в секцию электролизатора. Расчет толщины диффузионного пограничного слоя при линейной скорости подачи раствора 0.017 см/с для 0.01 моль/л раствора хлорида натрия дал величину 0.097 см. Подставляя рассчитанную толщину диффузионного пограничного слоя в уравнение (10) получили для раствора 0.01 моль/л хлористого натрия и катионообменной мембраны МК-40 величину предельной диффузионной плотности тока 0.255 мА /см<sup>2</sup>.

Исследуемый раствор хлоридов металлов концентрации 0.01 моль/л подавали в секцию 4 с линейной скоростью 0.02 см/с. В секции деионизации 2 и 6 подавали 0.5 моль/л раствор нитрата калия. В секции 1,3,5 и 7 подавали

0.02 моль/л раствор нитрата калия. Ионы катионов исследуемых солей мигрировали из секции 4 в секцию 5 через катионообменную мембрану. В растворе, вытекающем из секции 5, определяли рН потенциометрическим методом при использовании в качестве индикаторного стеклянного электрода и хлоридсеребряного в качестве электрода сравнения.

Особенностью метода было применение в секциях обессоливания 4 и 6 различных концентраций электролитов 0.01 и 0.5 моль/л. Так как величина предельной плотности тока является функцией концентрации, то 50 – кратная разница в концентрациях электролита позволяет превысить предельную плотность тока на межфазной границе катионообменной мембраны, разделяющей секции 4 и 5, но при этом предельная плотность тока на границе анионообменной мембраны с раствором секции 6 не достигается.

## **5.2. Потоки водородных ионов через катионообменные мембраны при электродиализе**

Рис.5.1 показывает зависимость потоков водородных от плотности тока для растворов, содержащих катионы разного заряда. Наибольший поток был получен при электродиализе 1-1- зарядного электролита хлорида натрия (1). Меньшую величину потока водородных мы наблюдали при электродиализе хлорида кальция, содержащего двухзарядный катион (2). Минимальный поток водородных ионов был получен при электродиализе раствора хлорида алюминия (3), содержащего трёхзарядный катион.

Рассмотрим причину, вызывающие разные скорости генерации водородных ионов. Рис. 5.2 показывает схему электромиграции ионов электролитов через катионообменную мембрану. Катионы электролита мигрируют через избирательно проницаемую для них катионообменную мембрану в направлении катода.

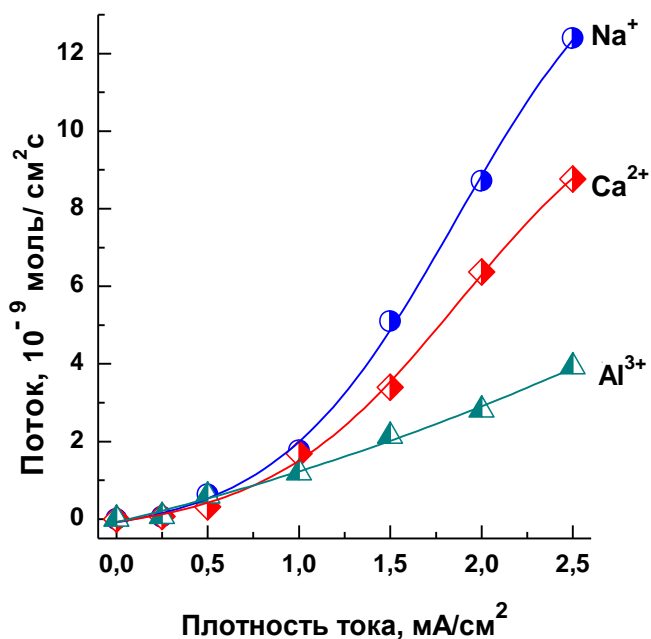


Рис. 5.1. Зависимость потоков водородных ионов через катионообменную мембрану разделяющую секции 4 и 5 от плотности тока

При превышении предельной плотности тока на межфазной границе протекает процесс необратимой диссоциации воды, который заключается в том, что один из продуктов диссоциации – водородные ионы необратимо мигрирует через катионообменную мембрану в смежную секцию концентрирования 5 [131].

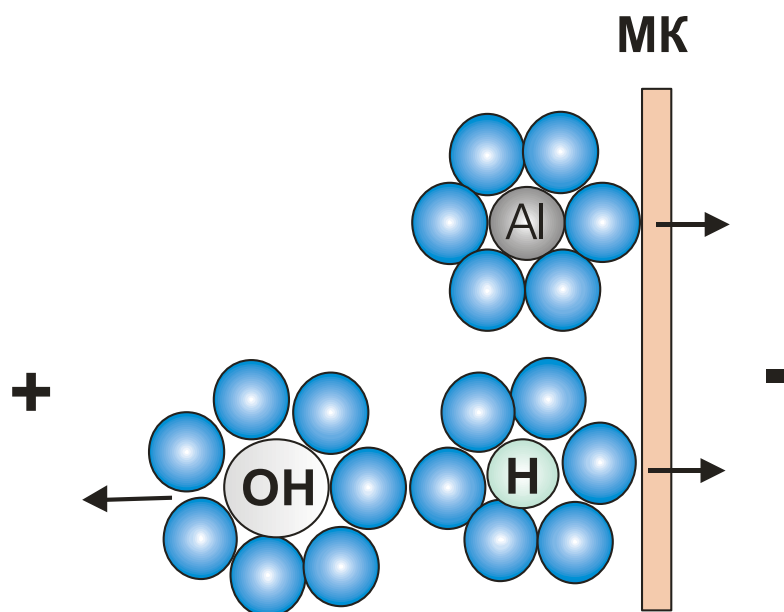


Рис. 5.2. Схема электромиграции катионов и необратимой диссоциации на межфазной границе катионообменной мембраны и раствора.

Процесс диссоциации включает гидратацию каждого из образующихся ионов. Оставшиеся в растворе секции 4 гидроксильные ионы мигрируют к аноду, но встречаются на пути к миграции с водородными ионами, образованными при необратимой диссоциации молекул воды на межфазной границе анионообменной мембраны и раствора. Результатом является их необратимая рекомбинация в молекулы воды. Этот процесс протекает при электродиализе растворов солей как однозарядных, так и многозарядных катионов. Однако потоки водородных ионов при электродиализе растворов солей однозарядных электролитов значительно больше, чем при электродиализе растворов солей двух – и трёхзарядных катионов (рис.5.1).

При исследовании переноса водородных и гидроксильных ионов через ионообменные мембраны в условиях превышения предельного диффузионного тока было предположено, что электромиграция водородных и гидроксильных ионов с межфазной границы приводит к её обезвоживанию [116]. В результате этого процесса замедляется процесс необратимой диссоциации воды, происходит уменьшение набухания и, как следствие, снижение скоростей электромиграции. Однако на место перенесенных с ионами молекул воды к межфазной границе диффундируют молекулы воды из массы раствора секции 4. Скорость диффузии молекул воды к межфазной границе зависит от прочности её удерживания в гидратной оболочке электролита.

### **5.3. Квантово – химический расчет энергий гидратации многозарядных катионов**

Нами были применены вычислительные методы квантовой химии для расчета структуры ионообменных мембран в форме многозарядных ионов. Оптимизация структур выполнялась по следующим этапам:

1. Молекулярно-механические расчеты методом MM+.
2. Неэмпирические расчеты OXF/STO-3G.
3. Неэмпирические расчеты OXF/6-31G.



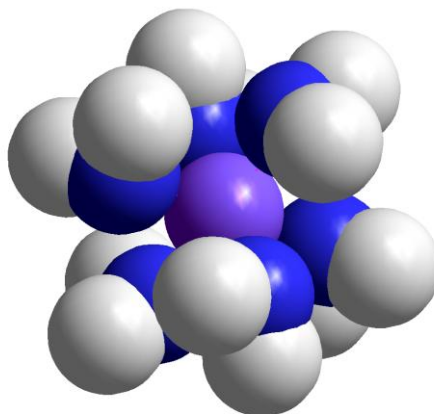
Внедрение иона в структуру воды приводит к ее деформации: молекулы воды поворачиваются отрицательными полюсами (атомами кислорода) к катиону благодаря воздействию его электрического поля. Напряженность поля так велика, что непосредственно примыкающие к катиону молекулы воды сильно ориентированы, поляризованы и сжаты силами ион-дипольного взаимодействия, т.е. образуется первая гидратная оболочка.

На рисунках 5.3, 5.4, 5.5 и 5.6 приведены оптимизированные структуры гидратированных катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  с 6 молекулами воды.

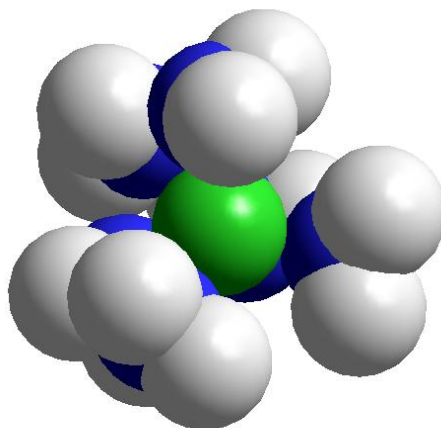
Первичным процессом, который происходит с ионами в растворе, является сильное электростатическое взаимодействие ионов с диполями растворителя. Оно приводит к внедрению между ионами молекул растворителя, что повышает расстояние между зарядами и диэлектрическую проницаемость. Это приводит к ослаблению электростатического взаимодействия зарядов, увеличению межионного расстояния (ослабления ионной связи), что и составляет сущность диссоциации. Контактные ионные пары (CIP) превращаются в гидраторазделенные ионные пары (HSIP) [132]. От интегральной формы закона Колона энергия электростатического взаимодействия прямо пропорциональна зарядам ионов и обратно пропорциональна расстоянию между ними, а также обратно пропорциональна диэлектрической проницаемости, которая вследствие гидратации увеличивается в десятки раз. Это дает возможность ионам мигрировать в растворах и ионообменных мембранах. Гидратация однозарядных ионов хорошо исследована [133]. Однако теория гидратации не позволяет достаточно точно предсказывать энергии гидратации и структуру гидратированных многозарядных ионов, но даже и экспериментальные величины их энергий гидратации у разных авторов существенно различаются. Настоящая работа ставит задачу только частично восполнить этот пробел. Так как многозарядные ионы создают препятствия для ионного обмена («отравление» ионообменников), а также образование осадков малорастворимыми соединениями многозарядных ионов приводит к

блокированию протекания постоянного электрического тока при электролизе, то знание структуры растворов и ионообменников становится совершенно необходимым для решения этих задач. В структуре водных растворов и ионообменников существенную роль играют водородные связи [38,45]. Для их расчета необходимо знать полную энергию системы, энергию гидратации и электростатического взаимодействия. Возможность расчета энергии гидратации многозарядных катионов рассмотрена в данной статье.

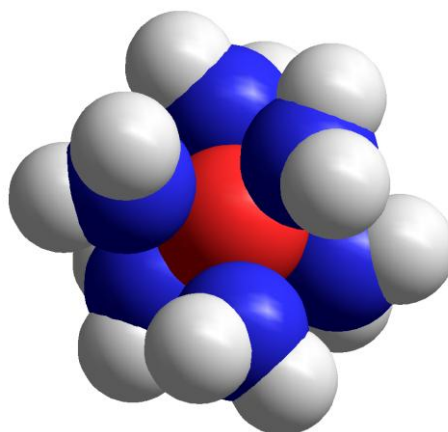
Предварительную оптимизацию структуры проводили методом молекулярной механики (программа ММ+) с использованием блок-диагонального метода Ньютона-Рафтера. Затем структуры ионов, гидратированных шестью молекулами воды, рассчитывали неэмпирическим методом, применяя приближение МО ССП ЛКАО с базисными функциями STO-3G и базисе 6-31 G<sup>\*\*</sup>. Структура гидратированного однозарядного катиона натрия, двухзарядного катиона магния и трехзарядных катионов железа и алюминия представлены на рисунках 5.3. – 5.6.



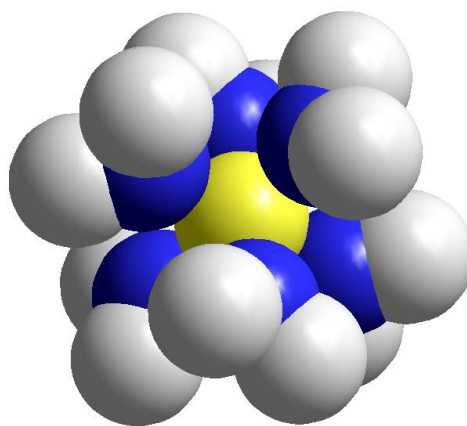
*Рис.5.3 Структура гидратированного однозарядного катиона натрия*



*Рис.5.4 Структура гидратированного двухзарядного катиона магния.*

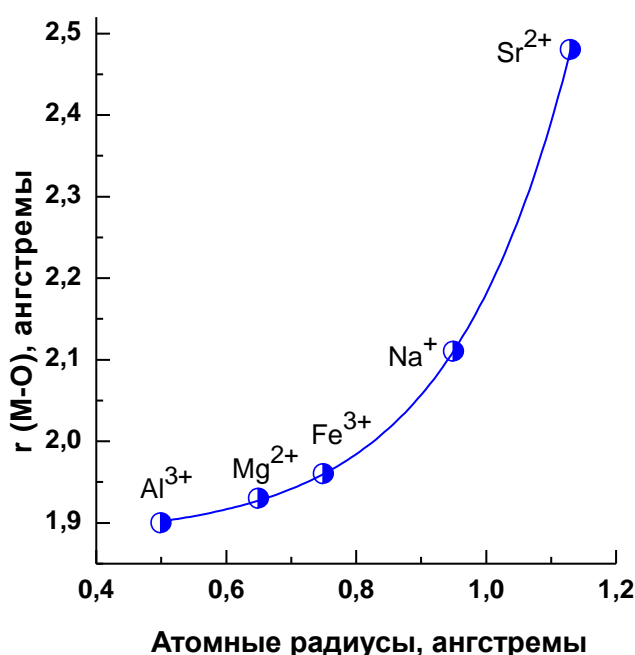


*Рис.5.5 Структура гидратированного трёхзарядного катиона железа.*



*Рис.5.6 Структура гидратированного трёхзарядного катиона алюминия.*

Неэмпирические методы квантовой химии позволяют достаточно точно рассчитать межъядерные расстояния. Очевидно, что чем короче связь, тем больше энергия гидратации, хотя теория, связывающая эти величины, отсутствует. Рис.5.7 показывает расстояния между катионами разных зарядов и атомами водорода как функции ионных радиусов по Полингу [134].



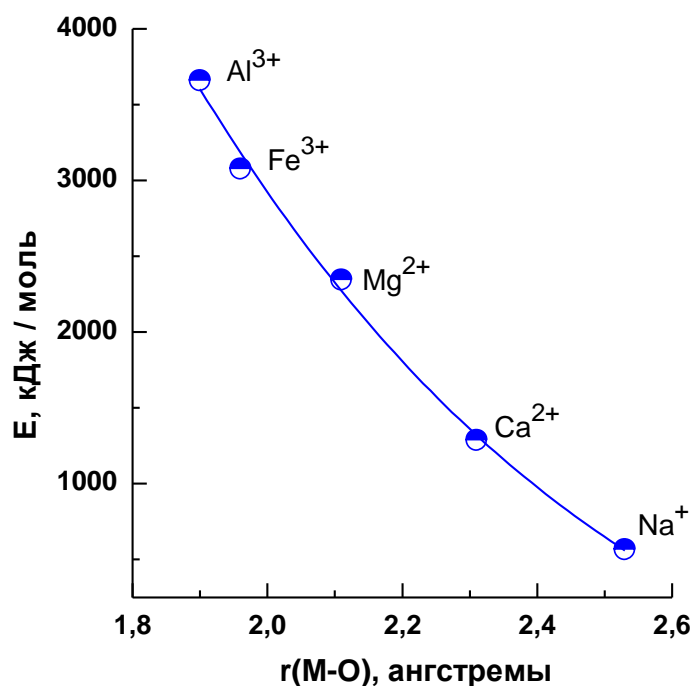
*Р и с 5.7. Зависимость величин расстояний между ядрами катиона и кислорода молекулы гидратной воды от величин радиусов ионов катионов по Полингу.*

Из приводимого рисунка следует, что с увеличением радиуса иона межъядерное расстояние экспоненциально увеличивается. Радиусы трёхзарядных ионов алюминия и железа малы и поэтому межъядерные расстояния короче, так как меньшее расстояние между зарядами (1) способствует большей энергии электростатического взаимодействия.

Энергии гидратации ионов были рассчитаны неэмпирическим методом. Для расчета применяли следующую процедуру. При расчете *ab initio* получается полная энергия системы, которая включает энергии образования каждого из атомов, кроме водорода, и всех связей между ними. Энергия образования атома водорода в этом методе расчета равна нулю. Далее была

рассчитана *ab initio* полная энергия молекулы воды. Искомую энергию гидратации находили как разность между полной энергией системы и умноженными на число молекул воды полными энергиями их образования. Полученные величины показаны на рис. 5.8. Рисунок показывает экспоненциальное убывание энергий гидратации катионов разного знака заряда при увеличении расстояния между их ядрами и атомами кислорода гидратных молекул воды. Данные рисунка и справочные данные позволяют сделать вывод о том, что увеличение заряда катионов приводит к уменьшению ионных радиусов атомов, уменьшению расстояния между катионами и первым гидратным слоем, окружающих его молекул и увеличению энергии гидратации.

Какую связь имеют энергии гидратации ионов с процессами ионного обмена и электромиграции ионов через ионообменные мембраны при электродиализе? В нашей работе по генерации водородных и гидроксильных ионов на межфазных границах ионообменных мембран и растворов [135] было показано, что с увеличением энергии гидратации ионов уменьшаются потоки водородных и гидроксильных ионов при электромиграции из растворов секций деионизации в растворы секций концентрирования. Для протекания электродиализа в стационарном режиме необходимо поддержание постоянства рН в растворах секций концентрирования. Для этого потоки водородных и гидроксильных ионов должны быть равны и тогда реакция среды остаётся нейтральной. На практике потоки гидроксильных ионов, как правило, больше потоков водородных ионов.



*Р и с. 5.8. Зависимость энергии гидратации катионов от межъядерного расстояния между катионами и атомами кислорода молекул гидратной воды, найденные неэмпирическим квантово-химическим расчетом*

Вследствие этого рН в растворах секций концентрирования увеличивается и в первую очередь в диффузионных пограничных слоях на межфазной границе анионообменных мембран и раствора. Так как многозарядные ионы имеют малорастворимые гидроксиды и карбонаты, то при увеличении рН на поверхности анионообменных мембран при электродиализе выпадают осадки, которые сначала ограничивают поверхность протекания постоянного электрического тока, увеличивают плотность тока, затем полностью блокируют протекания тока. Это приводит к прекращению массопереноса при электродиализе. В работе [136] была изучена только зависимость потоков водородных и гидроксильных ионов через катионообменные и анионообменные мембраны при электродиализе однозарядных катионов и анионов. Однако, найденная в ней зависимость скоростей генерации от энергий гидратации, даёт возможность предположить, что при электродиализе электролитов с многозарядными ионами скорости генерации ионов среды при превышении предельных диффузионных плотностей тока

будут меньше, а, следовательно, потоки водородных ионов через катионообменные мембраны будут значительно ниже, чем при электродиализе электролитов с однозарядными ионами. Это приведет к большей пассивации анионообменных мембран в растворах секции концентрирования и невозможности реализовать стационарный электродиализ. Так как двухзарядные ионы имеют наибольшую концентрацию в природных маломинерализованных, подземных водах аридных и полуаридных регионов, то их присутствие является главным препятствием при деминерализации. В данной работе мы не предлагаем способов увеличения потоков водородных ионов, а только нашли объяснение затруднениям электромембранных технологий при деминерализации природных вод и обработке сточных вод. Однако, мы надеемся, что установление причины явления пассивации мембран при электродиализе является одновременно первым шагом к поиску путей её устранения.

#### **5.4. Роль гидратации ионов необратимой диссоциации молекул воды**

Нами был проведен квантово – химический расчет энергий гидратации ионов [137] и было установлено, что энергии гидратации зависят от зарядового числа ионов. Многозарядные ионы имеют большие энергии и сильнее удерживают в гидратной оболочке молекул воды. Однозарядные ионы гидратированы в меньшей степени, что обеспечивает большие скорости диффузионных потоков к межфазной границе. На рис. 5.9 представлена зависимость величин потоков водородных ионов от энергий гидратации ионов. Энергии гидратации ионов были рассчитаны неэмпирическим квантово – химическим методом ЛКАО МО. Получена экспоненциально убывающая зависимость потоков водородных ионов через катионообменную мембрану от величин энергий гидратации ионов при электродиализе растворов солей разнозарядных электролитов.

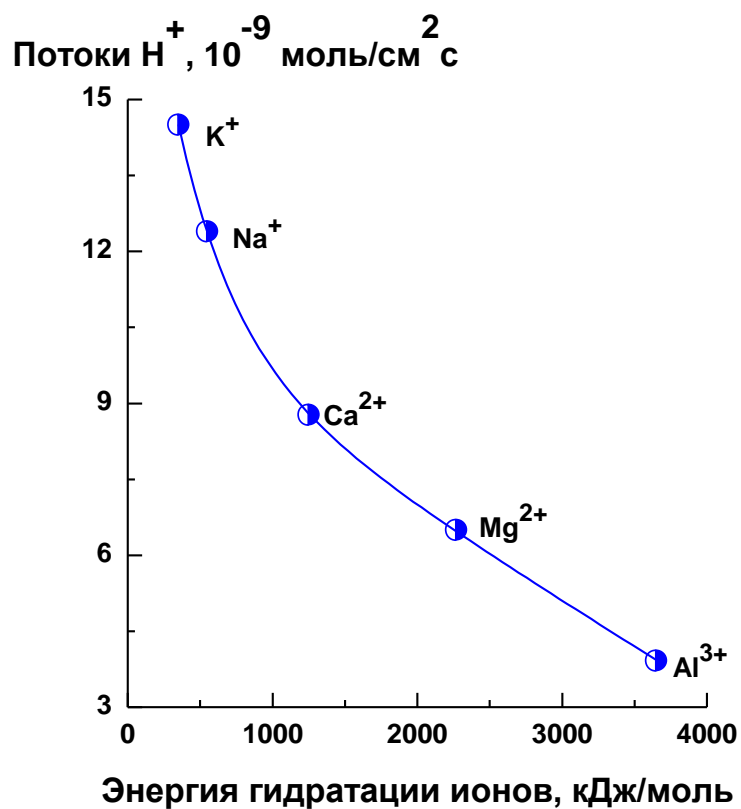


Рис. 5.9. Зависимость потоков водородных ионов от энергии гидратации их гидратации.

Найдена зависимость потоков водородных ионов от удержания молекул воды гидратированным катионом и показано, что потоки водородных ионов экспоненциально уменьшаются с увеличением энергии гидратации ионов



## ВЫВОДЫ

1. На основе проведенных квантово – химических расчетов и экспериментов сделан вывод о том, что в катионообменных мембранах химическая связь подвижных противоионов и фиксированных ионов является суммой водородной и ионной. Роль ионной связи существенно увеличивается с увеличением заряда противоиона, в то время как энергия водородной связи мало зависит от заряда противоиона.

2. Экспериментально установлена экспоненциальная зависимость потоков катионов через катионообменные мембраны при электродиализе. Для реализации этой задачи был адаптирован метод избирательной поляризации ионообменной мембраны в многосекционном электродиализаторе. Показано, что потоки молей ионов через мембрану увеличиваются с уменьшением числа зарядов иона, в то время как потоки эквивалентов сохраняют постоянные величины.

3. Измерены импедансы катионообменных и анионообменных мембран отечественных марок в широкой области частот переменного тока, которые позволяют обратить ёмкостную составляющую в нуль. Это дало возможность получить активные электросопротивления мембран контактным и контактно – разностным методами и установить их значимую разницу и отдать преимущество контактно – разностному методу.

4. Методом импедансной спектроскопии определены электрические ёмкости и индуктивности ионообменных мембран в различной ионной форме и показано, что в высокочастотной области спектра можно пренебречь их вкладом и импеданс ионообменных мембран.

5. Обнаружен эффект увеличения удельной и молярной электропроводности ионообменных мембран при высоких частотах переменного тока аналогичный известному эффекту Дебая – Фалькенгагена, однако в отличие от него увеличение электропроводности объясняется не релаксационным эффектом, а уменьшением энергии, затрачиваемой на

растяжение химических связей при колебаниях противоиона в поле фиксированного иона.

6. Экспериментально измеренная концентрационная зависимость удельной электропроводности ионообменных мембран в форме многозарядных ионов позволила сделать вывод о том, что при разбавлении равновесного раствора удельные электропроводности стремятся к постоянным величинам, которые следует определять как истинные величины, так как в разбавленных растворах и чистой воде отсутствует доннановски сорбированный равновесный электролит.

7. Методом импедансной спектроскопии измерены температурные зависимости электропроводностей мембран в формах ионов разного заряда и вычислены по уравнению Аррениуса энергии активации, которые согласуются с рассчитанными, на основе неэмпирических расчетов суммы энергий электростатического взаимодействия зарядов и энергий водородных связей.

8. Найдены условия, при которых отсутствует нейтрализация водородных и гидроксильных ионов в секции концентрирования электродиализатора и измерены потоки водородных ионов через катионообменную мембраны в области сверхпредельных плотностей тока. Показано, что потоки водородных ионов увеличиваются с уменьшением заряда противоионов. Предложена объяснение зависимости потоков водородных ионов от величины заряда противоионов электролитов и найдена экспоненциально убывающая зависимость потоков водородных ионов от энергии гидратации противоионов на основе вакансионной модели необратимой диссоциации молекул воды на межфазной границе раствора и мембраны.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.1. Полутом 2. М.: ВИНТИ, 1979. – 659 с.
2. Thompson H.S. On the absorbent power soil / H.S. Thompson // Roy. Agr. Soc. Eng. – 1850. – V. 11. – P. 68 – 74.
3. Way J.T. On the power of soils to absorb manure / J.T. Way // Roy. Agr. Soc. Eng. – 1850. – V. 11. – P. 313 - 380.
4. Adams B.A. Absorptive properties of synthetic resins / B.A. Adams, E.L. Holmes // J. Soc. Chem.Ind. – 1935. – V. 54. – P. 1-6.
5. Schtaudinger H. From Organic Chemistry to Macromolecules/ H. Schtaudinger// N.Y, 1971–320 p.
6. Гельферих Ф. Иониты/ Ф. Гельферих// ИЛ. - 1962. – 490 с.
7. Pauley J.I. Prediction of cation-exchange equilibria / J.I. Pauley // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – P. 1422 – 1426.
8. Coulomb S.-A. Premier mémoire sur l'électricité et le magnétisme // Histoire de l'Académie Royale des Sciences.-1785, P. 569-577.
9. Ионный обмен /под ред. Я. Маринского. – М.: Мир, 1968 . – 565 с.
10. Гребенюк В.Д. Обессоливание воды ионитами/ В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо.//Химия, 1980. – 256 с.
11. Шапошник В.А. Чистая вода / В.А. Шапошник // Соросовский образовательный журнал. – 1998 - № 9. – С. 61- 65.
12. Reents A.C. Mixed – Bed Deionization/ A.C. Reents, F.H. Kahler// Ind. Eng. Chem. –1951. – V. 43, No. 3. – P. 730-734.
13. Kunin R. Monobed Deionization with Ion Exchange Resins/R. Kunin, M. Garvey// Ind.Eng. Chem. – 1951. – V. 43, No. 3. – P. 734 - 740.
14. Шапошник В.А. Экологические аспекты глубокой очистки воды / В.А. Шапошник, А.А. Мазо, П. Фрëлих //Успехи химии. - 1991. – Т. 60, № 11. – С. 2469 – 2483.
- 15.Наход Ф. Ионообменная технология/Ф. Находа, и Дж. Шуберта//Металлургиздат, 1959. - 658 с.

16. Чикин Г.А. Ионообменные методы очистки веществ / Г.А. Чикина, и О.Н. Мягкого. – Воронеж: ВГУ, 1984 . – 371 с.
17. Мориссон В.С. Извлечение хрома из гальванических растворов. В кн.: Ионообменная технология /Мориссон В.С., Ф. Находа и Дж. Шуберта// Металлургиздат, 1959. - С. 334 – 351.
18. Němeček M. Sorption of Cr<sup>VI</sup> ions from aqueous solutions using anion exchange resins/ M. Němeček, H. Parschova, P. Šlapakova // Ion Exchange Letters. – 2013. – V 6. – P. 8-11.
19. Bai Y. Removal of Cadmium from Wastewater Using Ion Exchange Resins Amberjet 1200H Column/Y. Bai, B. Bartkiewicz// Polish J. of Environ Stud. – 2009. – V. 18, N. 6. - P. 1191 – 1195.
20. Silva D.L. Desorption of heavy metals from ion exchange resin with water and carbon dioxide/ D.L. Silva, G. Brunner// Brasil. J. Chem. Eng. – 2006. – V. 23, No. 02. – 213- 218.
21. Karthika C. Comparison studies of Adsorption Properties on Ni (II) Removal by Strong and Weak acids Cation – Exchange Resins/ C. Karthika, M. Sekar // Research J. Che. Sci. – 2013. – V. 3, No. 3, – P. 65-69.
22. Aşci Y. Removal of cobalt ions from water by ion – exchange Methods/ Y. Aşci, S. Kaya // Desalination and Water Treatment. – 2014. V. 52. – P. 267 – 273.
23. Hubicki Z. Application of Ion Exchange Methods in Recovery of Pd (II) Ions – a Review/ Z. Hubicki, M. Wawrzkiwicz, A. Wolowicz // Chem. Anal (Warschau). – 2008. – V. 53. – P. 759-784.
24. Wolowicz A. Adsorption characteristics of noble metals on the strongly basic anion exchanger Puralite A – 4000 TL/ A. Wolowicz, Z. Hubicki // J. Mater. Sci.-2014. – V. 49. – P. 6191 – 6202.
25. Герснер Ф. Извлечение меди из стоков производства вискозы. - В кн.: Ионообменная технология /Ф. Герснер, Ф. Находа и Дж. Шуберта//Металлургиздат, 1959. – С. 352- 369.

26. Миндлер А.В. Применение ионного обмена в гидрометаллургии. В кн.: Ионнообменная технология / А.В. Миндлер, Ф. Находа и Дж. Шуберта// Metallurgizdat, 1959. – С. 291 – 333.
27. Спеддинг Ф.Х. Количественное выделение редкоземельных элементов высокой чистоты ионнообменным методом. В кн.: Ионнообменная технология /Ф.Х. Спеддинг, Д.Е. Поуэлл, Ф. Находа и Дж. Шуберта// Metallurgizdat, 1959. – С. 370 – 402.
28. Паркер Г.В. Ионнообменные методы переработки радиоактивных изотопов. В кн.: Ионнообменная технология /Г.В. Паркер, И.Р. Хиггинс, Ж.Т. Робертс, Ф. Находа и Дж. Шуберта// Metallurgizdat, 1959. – С. 403 - 467.
29. Свояк Х.Г. Обработка радиоактивных отходов. В кн.: Ионнообменная технология / Х.Г. Свояк, Ф. Находа и Дж. Шуберта// Metallurgizdat, 1959. - С. 468 – 527.
30. Фритц Дж., Гьерде Д., Поланд К. Ионная хроматография/Дж. Фритц, Д. Гьерде, К. Поланд// Мир, 1984. – 224 с.
31. Шпигун О.А., Золотов Ю.А. Ионная хроматография/ О.А. Шпигун, Ю.А. Золотов// МГУ, 1990. – 200 с.
32. Кларк Т. Компьютерная химия/ Т. Кларк// Мир.- 1990. – С. 383.
33. Доминикано А. Молекулярные структуры /А. Доминикано, И. Харгиттаи//Мир, 1997. – 671 с.
34. Лен Ж.М. Супрамолекулярная химия/Ж.М. Лен// Новосибирск: Наука СО РАН, 1998. – 334 с.
35. Минкин В.И. Теория строения молекул/ В.И. Минкин, Симкин Б.Я., Миняев Р.М.//Теория строения молекул.–Ростов-на-Дону: «Феникс», 1997. – 560 с.
36. Бутырская Е.В. Квантовохимический расчет строения ионогенной группы в сульфокатионообменнике/Е.В. Бутырская, А.Н. Маслий, А.М. Кузнецов, В.А. Шапошник//Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т.1, № 1. – С. 25-29.

- 37.Бутырская Е.В. Неэмпирический расчет структуры и функций сульфокатионообменников/ Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник//Ж. структурной химии. –2003. – Т. 44, № 6. – С. 1180 – 1185.
- 38.Шапошник В.А. Компьютерное моделирование Структуры катионообменной мембраны и элементарный акт транспорта гидратированных ионов/ В.А. Шапошник, Е.В. Бутырская // Электрохимия. – 2004. – Т. 40, № 7. – С. 880 - 883.
- 39.Резников А.А. Структура и гидратация ионообменных мембран/ А.А. Резников// Диссертация, канд. хим. наук: 02.00.04. Воронежский гос. университет. – Воронеж., 2006. – 146 с.
- 40.Нечаева Л.С. Структурный анализ катионообменников/Л.С. Нечаева, Е.В. Бутырская, В.А. Шапошник, В.Ф. Селеменев// Воронеж : Научная книга, 2012. – 163 с.
- 41.Солдатов В.С. Взаимное расположение ионов в гидратных структурах параэтилбензолсульфонатов/ В.С. Солдатов, В.М. Зеленковский, Т.В. Безъязычная // Доклады НАН Белоруссию – 2001. – Т.45, № 5. – С. 75- 79.
- 42.Soldatov V.S. Structure and Properties of spatial polyelectrolytes on styrene – divinilbenzene matrix / V.S. Soldatov, V.M. Zelenkovskii, T.V. Bezyazychnaya // Reactive & Functional Polymers. – 2003. – V. 54. – P. 63-84.
- 43.Зеленковский В.М. Квантово–химическое моделирование взаимодействий между соседними функциональными группами в катионитах/ В.М. Зеленковский, Т.В. Безъязычная, В.С. Солдатов // Высокомолекулярные соединения. – Серия А. – 2004. – Т. 46, № 10. – С. 1759 – 1764.
- 44.Зеленковский В.М. Взаимосвязь селективности сорбции ионов тяжелых металлов иминодиацетатными группами ионитов и структуры ион - полимерных комплексов/ В.М. Зеленковский, Л.А. Орловская, В.С. Солдатов, Г. Васонг// Доклады НАН Белоруссии. – 2007. – Т.51, № 6. – С. 63 – 67.

45. Nechaeva L.S. The main role of the hydrogen bond in the ion transport in the transport processes of cation exchangers / L.S. Nechaeva, E.V. Butyrskaya, V.A. Shaposhnik // Cambridge, Sec. Fundamentals, 2012. – P. 1- 13. .
46. Гордон А. Спутник химика/ А. Гордон, Р. Форд// Мир, 1976. – 541 с.
47. Дебай П. Полярные молекулы/ П. Дебай// Госнаучтехиздат, 1931. –247 с.
48. Метод молекулярной динамики в физической химии. – М.: Наука, 1996. – 334 с.
49. Гнусин Н.П. Электрохимия ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк, М.В. Певницкая. Наука, Новосибирск, 1972. – 200 с.
50. Schollmayer G. Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und mit Ozon/ G. Schollmayer // Germ. Pat.- 1900 – No. 109589.
51. Shaposhnik V.A. An early history of electro dialysis with permselective membranes/ V.A. Shaposhnik, K. Kesore // J. Membrane Sci. – 1997. – V. 136 – P. 35 – 39.
52. Meyer K.H. La perméabilité des membranes. VI. Sur la passage du courant électrique á travers des membranes sélectives/ K.H. Meyer, W. Straus // Helv. chim.acta. – 1940. – V. 23. - P. 795 – 800.
53. Деминерализация методом электро диализа. – М.: Госатомиздат, 1963. – 351 с.
54. Shaposhnik V.A. Concentration fields of solutions under electro dialysis/ V.A. Shaposhnik, V.I. Vasi'eva, D.B. Praslov // J. Membrane Sci. – 1995. – V. 101. – P. 23- 30.
55. Sonin A.A. A hydrodynamic theory of desalination by electro dialysis/ A.A. Sonin, R.F. Probststein // Desalination. – 1968. – V. 5. – P. 293 – 329.
56. Шапошник В.А. Концентрационное поле при электро диализе в ламинарном гидродинамическом режиме/ В.А. Шапошник // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 11. – С. 1602-1606.
57. Заболоцкий В.И. Конвективно-диффузионная модель процесса электро диализного обессоливания: Распределение концентраций и

- плотности тока/ В.И. Заболоцкий, Н.П.Гнусин, В.В. Никоненко, М.Х. Уртенев // *Электрохимия*. – 1985. – Т. 21, № 3. – С. 296 – 302.
58. Shaposhnik V.A. Analytical model of laminar flow electro dialysis with ion – exchange membranes/ V.A. Shaposhnik, V.A. Kuzminikh, V.A. Grigorchuk, V.I. Vasil'eva. // *J. Membrane Sci.* – 1997. – V. 133. – P. 27-37.
59. Шапошник В.А. Математическая модель электродиализа с ионообменными мембранами и инертными турбулизаторами потока/ В.А. Шапошник, О.В. Григорчук // *Электрохимия*. – 2010. – Т. 46, №10. – С. 1264-1271.
60. Тимашев С.Ф. Физико – химия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев. М. Химия, 1988. – 240 с.
61. Березина Н.П. Физико – химические свойства ионообменных материалов / Н.П. Березина, Н.А. Кононенко, Г.А. Дворкина, Н.В. Шельдешов. Краснодар, 1999. – 82 с.
62. Кононенко Н.А. Методы исследования и характеристика синтетических полимерных мембран / Н.А. Кононенко, Н.П. Березина / В кн.: Мембраны и мембранные технологии. Под ред. чл.-корр. РАН А.Б. Ярославцева. М.: Научный мир, 2013. – С. 402 – 455.
63. Дьяконова О.В. Исследование состояния поверхности мембран на основе полиамидокислоты / О.В. Дьяконова, А.Н. Зяблов, В.В. Котов, Т.В. Елисеева, В.Ф. Селеменев, В.В. Фролова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2004. – Т.5, № 4. – С. 501- 506.
64. Timashev S.F. Description of non – regular membrane structures / S.F. Timashev, S. G. Lakeev, D.G.Bessarabov, R.D. Sanderson, S. Marais // *J. Membrane Sci.* – 2000. – V. 170, Iss.2. – P. 191 – 203.
65. Maigrot E. Apparat zur Läuterung von Zuckersäften mittels Elekricität/ E. Maigrot, J. Sabates// *Germ. Pat.*-1890 – No. 50443.
66. Yamane R. Concentration Polarisation Phenomena in Ion – Exchange Membrane Electrodialysis / R. Yamane, T. Sata, Y. Mizutani, Y. Onoue // *Bull. Chem. Soc. Japan*. – 1969. – V. 42. – P. 2741 – 2748.



67. Tandon R. Divalent/ monovalent uptake selectivity in a Nafion cation-exchange membrane / R. Tandon, P.N. Pintauro // *J. Membrane Sci.* – 1997. – V. 136. – P. 207-219.
68. Zabolotsky V.I. Space charge effect on competitive ion transport through ion – exchange membranes // V.I. Zabolotsky, J.A. Manzanares, V.V. Nikonenko, K.A. Lebedev, E.G. Lovtsov. – *Desalination.* – 2002. – V. 147. – P. 387 – 392.
69. Greben V.P. Selectivity of Transport of Sodium, Magnesium, and Calcium Ions through a Sulfo-Cationite Membrane in Mixtures of Solutions of Their Chlorides / V.P. Greben, I.G. Rodzik // *Russian J. Electrochem.* - 2005. - V. 41, No. 8. – P. 997 – 1000.
70. Tanaka Y. Ion-exchange membrane electrodialysis for saline water desalination and its application to seawater concentration/ Y. Tanaka // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2011. – V.50, N.12. – P. 7494 – 7503.
71. Zhang Y. Separation of nutrient ions and organic compounds from salts in RO concentrates by standard and monovalent selective ion-exchange membranes used in Electrodialysis/ Y. Zhang, B. Van der Bruggen, L. Pinoy // *J. Membr. Sci.* – 2009. – V.332. – P.104–112.
72. Zhang Y. Separation of small organic ions from salts by ion-exchange membrane in electrodialysis/ Y. Zhang, L. Pinoy, B. Meesschaert, B. Van der Bruggen // *J. AIChE.* – 2011. – V. 57, N. 8. P.2070 – 2078.
73. Firdaous L. Transfer of monovalent and divalent cations in salt solutions by electrodialysis/ L. Firdaous J.-P. Maleriat, J.-P. Schlumpf F. Quemeneur // *Sep. Sci. and Techno.* – 2007. – V.42, N.5. – P. 931– 948.
74. Sata T. Transport properties of ion- exchange membrane absorbed an ion exchange surface – active substance / T. Sata // *Kolloid- Z. und Z. Polymere.* – 1971. – V. 243. – P. 157-159.

75. Sata T. Studies on cation exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis / T. Sata, T. Sata, W. Yang // *J. Membrane Sci.* – 2002. – V. 206. – P. 31-60.
76. Sata T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions / T. Sata // *J. Membrane Sci.* – 2000. – V. 167, Iss.1. – P. 1-31.
77. Котов В.В. Перенос разновалентных ионов через ионообменные мембраны при электродиализе в присутствии поверхностно- активных веществ / В.В. Котов, В.А. Шапошник // *Коллоидный журнал.* – 1984. – Т. 46, № 6. – С. 1116- 1119.
78. Никоненко В.В. Модель конкурирующего транспорта ионов через ионообменные мембраны с модифицированной поверхностью / В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев // *Электрохимия.* – 1996. – Т. 32, № 2. – 258-260.
79. Мелвин – Хьюз Э.А. Физическая химия / Э.А. Мелвин – Хьюз . – Т.2. – М. : ИЛ. – 1962. – 624 с.
80. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент – М. : Химия, 1964. – 174с.
81. Шапошник В.А. Деминерализация воды электродиализом с межмембранной засыпкой секций ионообменниками / В.А. Шапошник, А.К. Решетникова, Р.И. Золотарева, И.В. Дробышева, Н.И. Исаев // *Ж. прикл. химии.* – 1973. – Т.46, № 12. – С. 2659-2663.
82. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами / В.Д. Гребенюк, А.А. Мазо – М. : Химия, 1980. – 256 с.
83. Свитцов А.А. Введение в мембранные технологии / А.А. Свитцов // М.: ДеЛи принт, 2007. – 207 с.
84. Шапошник В.А. Мембранная электрохимия / В.А. Шапошник // *Соросовский образовательный журнал.* - 1999. - № 2. – С. 71-77.

85. Shaposhnik V. Demineralization of water by electro dialysis with ion - exchange membranes, grains and nets/ V. Shaposhnik // Desalination. – 2001. – V.133. – 211-214.
86. Walters W.R. Concentration of radioactive aqueous wasters / W.R. Walters, D.W. Weiser, I.J. Marek // Ind. Eng. Chem. – 1955. – V. 47, No. 1. – P. 61-67.
87. Glueckauf E. Electro – deionization through a packed bed / E.Glueckauf // Brit. Chem. Eng. – 1959. – V.4. – P. 646 – 651.
88. Гребенюк В.Д. Установка для получения воды высокой чистоты с автоматической регенерацией ионитов / В.Д. Гребенюк, Н.П. Гнусини // Заводская лаборатория. – 1966. – Т. 32, № 10. – С. 1290 – 1293.
89. Исаев Н.И. Деминерализация воды электродиализом с применением смешанного слоя ионитов / Н.И. Исаев, А.К. Решетникова, В.А. Шапошник. В кн.: Ионообменные мембраны в электродиализе. – Химия, 1970. – С. 155-160.
90. Matejka Z. Continuous Production of High-Purity Water by Electrodeionization / Z. Matejka // J. Appl. Biochnol. – 1971. – V. 21. – P.117 – 120.
91. Shaposhnik V.A. High demineralization of drinking water by electro dialysis without scaling / V.A. Shaposhnik, N.N. Zubets, I.P. Strygina, B.E. Mill // Desalination. – 2002. – V.145. – P. 329 – 332.
92. Иониты. Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1980 –32 с.
93. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. Каталог./ НИИТЭХИМ. – М, 1977. – 31 с.
94. Исаев Н. И. Заводская лаборатория/ Н. И. Исаев, В. А.. Шапошник//– 1965. – Т. 31, № 10. – С. 1213 – 1215.
95. Шапошник В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук// МФТИ, 2001. – 200 с.
96. Исаев Н.И. Растворение труднорастворимых электролитов электродиализом с ионитовыми мембранами/ Н.И. Исаев, В.А.

- Шапошник// Синтез и свойства ионообменных материалов. Наука, 1968. – С. 256 – 261.
97. Раковский А.В. Введение в физическую химию. М.: ГОНТИ, 1938 С. 672.
98. Абаренков И.В. Начала квантовой химии / И.В. Абаренков, В.Ф. Братцев, А.В. Тулуб// Высшая школа, 1989. –303 с.
99. Эллинджер Н.Л. Молекулярная механика. В кн.: Молекулярные структуры. – М.: Мир, 1997. – С. 395 - 418.
100. Schmidt M.W. The general atomic and molecular electronics structure systems/ M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // J. Comput. Chem. – 1993. V. 14. – P. 1347–1363.
101. Hoffmann R. An Extended Hückel Theory. I. Hydrocarbons // J. Chem. Phys. –1963. – V. 39. – P. 1397–1412.
102. Hückel E. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektrokonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen // Z. Physik. –1931. – V. 70. –204 p.
103. Farkas O., Schlegel H.B., Efficient Methods for Geometry Optimization of Large Molecules//WATOC'99 ([http://organ.chem elte.hu/ farkas/teach/opt\\_beV. html](http://organ.chem.elte.hu/farkas/teach/opt_beV.html)).
104. Mulliken R.S. Electronic Population Analysis on LCAOMO Molecular Wave Functions. I / R.S. Mulliken // J.Chem. Phys. – 1955. – V. 23. – P. 1833 – 1840.
105. Thimme G. B. New Electrostatic Model for Calculation od the Energies for Hydratation of the univalent Gaseous Ions/ G. B. Thimme, S. Benson //J. Phys. Chem. –1982. – V. 86. – P. 1544 – 1551.
106. Wang L. Accurate Representation of B-DNA Double Helical Structure with Implicit Solvent and Counterions / L. Wang, B.E. Hingerty, A.R. Srinivasan, W.K. Olson, S. Broyde // J. Biophys. – 2002. – V. 83. – P. 382 – 406.

107. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов/ Р. Робинсон, Р. Стокс// ИЛ, 1963. –646 с.
108. Lair N. Transport facilite a travers une membrane ioniques tubulaire. Controle des conditions hydrodynamiques et application a an acide amine. These. Paris, 1993. – 59 p.
109. Дэвени Т. Аминокислоты, пептиды и белки/ Т. Дэвени, Я. Гергей//: Мир, 1976. – 368 с.
110. Дъярмати И. Неравновесная термодинамики. М.: Мир, 1974 – 305с
111. Шапошник В.А. Подвижности ионов в гетерогенных катионообменных мембранах/ В.А. Шапошник, И.В. Дробышева // Электрохимия. – 1979. – Т. 15, № 6. – С. 1201– 1203.
112. Шапошник В.А. Интерференционный метод измерения предельной плотности тока на ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И Васильева., К. Кесоре // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 7. С. 891 – 895.
113. Clesceri L.C. Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water/ L.C. Clesceri, A.E. Greenberg, A.D. Eaton, // 20<sup>th</sup> Ed., American Health Association: Baltimore (USA), 1998. – P.1-3.
114. Green A. Studies of permeability of membranes/ A. Green, A. Weech, L. Michaelis // J. Gen. Physiol. –1929. –V. 12. –P. 473.
115. Juda W. Coherent ion exchange gels and membranes/ W. Juda, W. McRae // J.Amer. Chem. Soc. – 1950. – V. 72. – P.1044.
116. Kressman T. R. E.Ion exchange resin membranes and resin-impregnated filter paper/ T. R. E. Kressman // Nature. – 1950. –V. 165. –568 p.
117. Shaposhnik V.A. Contact - difference methode for measuring the electrical conductivity of membrane/ V.A. Shaposhnik, D.E. Emelyanov, I.V. Drobysheva // J. Colloid. –1984. –V. 46, N.4. – P. 820 – 822.
118. Шапошник В.А.. История кондуктометрического метода анализа/ В.А. Шапошник, Л.В. Карпенко - Ереб// Ж. аналитической химии. – 2014.– Т.69., № 3. – С. 333 – 336.
119. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов // М.:

- ИЛ, 1952. – 628 с.
120. Салдадзе К.М. Ионообменные высокомолекулярные соединения/ К.М. Салдадзе, А.Б. Пашков, В.С. Титов // М.: Госхимиздат, 1960. – 356 с.
  121. Gibbs, J. W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances/ J. W. Gibbs// Trans. Connect. Acad. Sci. – 1876. – V. 3. – С. 108–248.
  122. Donnan F. Z. Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie, 1911. – Bd. 17. – S. 572.
  123. Coulomb S.A. Premier mémoire sur l'électricité et le magnétisme //Histoire de l'Académie Royale des Sciences, 1785. – P. 569 – 577.
  124. Hingerty B.E. Dielectric effects in Biopolymers: the theory of ionic saturation revisited/ B.E. Hingerty, N.R. Ritchie, T.L.Ferrell // Biopolymers. – 1985. –V. 24. – P. 427– 439.
  125. Shaposhnik V.A. Computer Simulation of Cation-Exchange Membrane Structure: An Elementary Act of Hydrated Ion Transport / V.A. Shaposhnik, E.V. Butyrskaya // Rus. J. Electrochem. – 2004. – V. 40, N. 7. – P. 767 – 770.
  126. Erdey-Gruz T. Transport phenomena in aqueous solutions/ T. Erdey-Gruz// Akademiai kiado, Budapest, 1974. – 512 p.
  127. Kressman, T.R.E. The effect of current density on the transport of ions through ion-exchange membranes / T.R.E. Kressman, F.L. Tye // Disc. Faraday Soc. –1956. –V.21. –P.185 – 192.
  128. Cooke B.A. Concentration polarization in electro dialysis. Part I: The electrometric measurement of interfacial concentration/ B.A. Cooke // Electrochim. Acta.- 1961. –V. 86, № 24. – 5689 p.
  129. Shaposhnik V.A. Irreversible Dissociation of Water Molecules on the Ion-Exchange Membrane–Electrolyte Solution Interface in Electro dialysis/ V.A. Shaposhnik, A.S. Kastyuchik, O.A. Kozaderova // Russian Journal of Electrochemistry. –2008. – V. 44, N. 9 – P. 1074–1078.
  130. Sanchez V. Determination du transport de matiere par interferometri holographique dans un motif elementaire d'un electro dialyser/ V. Sanchez,

- M. Clifton // *J.chim. phys. et phys.-chim.biol.* – 1980. – V. 77, N 5. – P. 421– 426
131. Резников А.А, Шапошник В.А. Ассоциация ионов в растворах хлоридов лития и натрия // *Ж. физич. химии.* – 2007. – Т.81, № 2. – С. 231–233.
132. Менделеев Д.И. Заметки о диссоциации растворенных веществ/ Д.И. Менделеев // *Собр. Сочинений.* Л.: Химитеорет. – 1937. – Т.4. – С. 488-491.
133. Дамаскин Б.Б. Электрохимия/ Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А Цирлина // . – М.: Химия, 2001. – 624 с.
134. Справочник химика. – Л.-М. : ГХИ. – 1963. – Т.1. – 1071 с.
135. Шапошник В.А. Перенос водородных и гидроксильных ионов через ионообменные мембраны при сверхпредельных плотностях тока/ В.А. Шапошник, О.А. Козадёрова // *Электрохимия.* – 2012. –Т. 48, № 7. – С. 870-875.
136. Шапошник В.А. Необратимая диссоциация молекул воды на межфазной границе ионообменной мембраны и раствора электролита при электродиализе/ В.А. Шапошник, А.С. Кастючик, О.А. Козадёрова // *Электрохимия.* – 2008. –Т.44, № 9. – С. 1155 – 1159.
137. Shaposhnik V.A. Transport of Hydrogen and Hydroxyl Ions through Ion-Exchange Membranes under Overlimiting Current Densities/ V.A. Shaposhnik, O.A. Kozaderova // *Russian Journal of Electrochem.* – 2012 – V. 48, N. 8 - P. 1-6.