

раза выше, чем величины, зафиксированные в эксперименте при минимальной внешней нагрузке (рис. 4).

Таким образом, изучение набухания дисперсных минералов в воде при различных нагрузках на исследуемый образец позволяет определить его истинную величину набухания. Необходимым условием корректного определения этой величины является подбор таких условий прессования, которые обеспечивали бы максимально плотную упаковку дисперсных частиц в исследуемом препарате.

1. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов.— Киев: Изд-во АН УССР, 1961.— 291 с.
2. Грунтоведение / Е. М. Сергеев, Г. А. Голодковская, Р. С. Зянгиоров и др.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1971.— 596 с.
3. Современные представления о механизме взаимодействия воды с глинами в процессе их набухания / Е. М. Сергеев, Р. И. Злочевская, В. И. Дивисилова, Г. П. Алексеевко.— В кн.: Инженерно-геологические свойства глинистых пород и процессы в них.— Там же, 1972, с. 101—118.
4. Овчаренко Ф. Д., Ничипоренко С. П., Валицкая В. М. Об определении величины набухания глин.— Коллоид. журн., 1962, 24, № 1, с. 55—57.
5. Паховчишин С. В., Круглицкий Н. Н. Об определении величины набухания глинистых минералов.— Укр. хим. журн., 1978, 44, № 3, с. 263—264.
6. Кистер Э. Г. Химическая обработка буровых растворов.— М.: Недра, 1972.— 392 с.
7. Городнов В. Д. Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении.— Там же, 1977.— 280 с.
8. Кульчицкий Л. И., Усъяров О. Г. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород.— Там же, 1981.— 179 с.
9. Использование степени набухания для характеристики качества сырья при производстве адсорбентов на основе глинистых минералов / М. М. Куваева, А. А. Фирсанов, Т. В. Гончарова и др.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 7, с. 613—616.
10. Васильев А. М. Основы современной методики и техники лабораторных определений физических свойств грунтов.— М.: Госстройиздат, 1953.— 82 с.
11. Жигач К. Ф., Яров А. Н. Об оценке набухаемости глин.— Нефть и газ, 1959, № 10, с. 13—18.
12. Злочевская Р. И., Дивисилова В. И. О взаимодействии глин с растворами электролитов в процессе их набухания.— В кн.: Связанная вода в дисперсных системах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1972, вып. 2, с. 43—65.
13. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— Киев: Наук. думка, 1975.— 352 с.
14. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов / С. П. Ничипоренко, А. А. Панасевич, В. В. Минченко и др.— Там же, 1978.— 204 с.
15. Панасевич А. А., Овчаренко Ф. Д., Никитина Г. М. Влияние алкамона ОС-2 на водостойчивость лесового пылеватого суглинка.— В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем.— Там же, 1968, вып. 1, с. 198—203.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила
14.07.82

УДК 628.165:532.711

ПЕРЕНОС ВОДНЫХ РАСТВОРОВ САХАРОЗЫ ЧЕРЕЗ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫЕ МЕМБРАНЫ

Е. А. Цапюк, Д. Д. Кучерук

Механизм переноса через полупроницаемые мембраны остается во многом неясным, что в равной мере относится и к прямому осмосу — одному из наиболее распространенных в природе явлений, и к обратному — весьма перспективному методу обессоливания и очистки воды. Одним из важнейших свойств полупроницаемых мембран является гидрофильность их поверхности [1, 2]. Вода, локализованная у гидрофильных центров дисперсной фазы, обладает пониженной растворяющей способностью, обычно ее называют нерастворяющим объемом или связанной водой. Поскольку поры в полупроницаемых мембранах очень малы (до 3 нм [3]), было высказано предположение, что наличие связанной воды в них во многом определяет их свойства [4].

Цель данной работы — исследовать полупроницаемые свойства желатиновой и ацетилцеллюлозной ультрафильтрационной (УАМ-50) мембран на примере обратноосмотической задержки сахарозы.

Сахароза, будучи практически неионизируемым в широком интервале изменения рН веществом, не растворяется в связанной воде, в связи с чем ее широко используют в качестве индикатора в индикаторном методе определения связанной воды [1]. С другой стороны, желатина и ацетат целлюлозы характеризуются высокой гидрофильностью [1, 2], и оба эти вещества можно использовать для изготовления полупроницаемых мембран: первое — в виде динамически образованного гелеобразного слоя [5], второе — в виде полимерной пленки (размер пор в УАМ-50 4—5 нм).

В качестве исходных использовали растворы сахарозы с концентрацией 0,2; 0,6; 2; 6 и 20 %. Опыты проводили при разных давлениях (1—10 МПа) и тем-

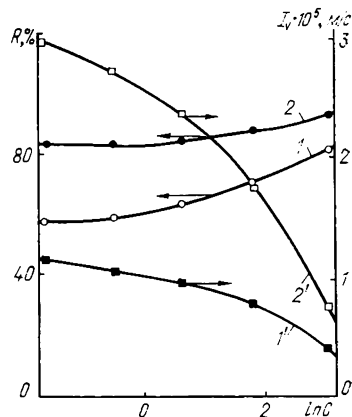


Рис. 1. Зависимость задержки сахарозы (1, 2) и объемного потока (I_v , I_v') от ее концентрации на мембране УАМ-50 (1, I_v') и динамической мембране из желатины (2, I_v'). $P=6$ МПа, $T=298$ К.

пературах (298—268 К). Методика обратноосмотических экспериментов описана ранее [6]. Концентрацию сахарозы определяли интерферометрически при помощи ЛИР-2. Коэффициент задержки сахарозы R рассчитывали по формуле $R = (1 - C_{\phi}/C_0) \cdot 100 \%$, где C_0 и C_{ϕ} — концентрация сахарозы в исходном растворе и в фильтрате, а объемный поток I_v — через мембрану: $I_v = V/S \cdot t$, где V — объем фильтрата, прошедшего через мембрану площадью S за время t . Пористым основанием в опытах с динамической мембраной из желатины (ДМЖ) служил ультрафильтр УАМ-500, самостоятельно не задерживающий сахарозу.

Влияние концентрации сахарозы на ее задержку и объемный поток идентичны по характеру для УАМ-50 и ДМЖ (рис. 1). Объемный поток снижается, а задержка возрастает по мере увеличения концентрации сахарозы. Исходя из тонкопористой модели мембраны [7], можно ожидать снижения объемного потока по мере увеличения концентрации сахарозы, поскольку при этом уменьшается движущая сила процесса, характеризуемая членом $\Delta P - \sigma \Delta \Pi$ в уравнении потока:

$$I_v = l_p (\Delta P - \sigma \Delta \Pi), \quad (1)$$

где l_p — коэффициент фильтрации; ΔP и $\Delta \Pi$ — соответственно разности гидростатического и осмотического давлений по обе стороны мембраны; σ — коэффициент «отражения» Ставермана [8]:

$$\sigma = (\Delta P / \Delta \Pi)_{I_v \rightarrow 0}. \quad (2)$$

Коэффициент отражения характеризует полупроницаемые свойства мембраны в «чистом виде» — для идеальной полупроницаемой мембраны он равен единице.

Задержка сахарозы, казалось бы, также должна уменьшаться по мере увеличения ее концентрации, поскольку в той же модели

$$R = \frac{1 - \exp[-I_v (1 - \sigma) (d/\bar{P})]}{1 - \sigma \exp[-I_v (1 - \sigma) (d/\bar{P})]}, \quad (3)$$

где d — толщина мембраны; \bar{P} — коэффициент проницаемости растворенного вещества. Тем не менее это не так (рис. 1).

Одной из возможных причин такого поведения задержки может быть увеличение коэффициента отражения мембраны, или же, другими словами, приближение полупроницаемых свойств мембраны к идеальным. Пренебрегая влиянием концентрационной поляризации, можно дать физическую интерпретацию изменения задержки и объемного потока при повышении концентрации сахарозы. Допустим, с одной стороны, что в мембране имеется связанная (нерастворяющая) вода и вода с обычными свойствами. При малой концентрации сахарозы происходит ее перенос через области, заполненные обычной водой. Повышение концентрации сахарозы приводит к тому, что соотношение конкурирующих потоков воды и сахарозы смещается в сторону увеличения вклада в общий перенос потока воды, поскольку нерастворяющий объем остается тем же. В результате коэффициент отражения, а следовательно, и задержка возрастает. С другой стороны, более вероятно, что в мембране осуществляется полислойное связывание воды, а ее растворяющая способность увеличивается по мере удаления от гидрофильных центров [9]. К тому же сахароза является не идеальным, а реальным химическим, частично гидратированным соединением [1]. Поэтому при повышении ее концентрации в результате увеличения разности химических потенциалов (или так называемых осмотических сил [1]) в объеме раствора и у поверхности мембраны сахароза все же проникает в слои связанной воды, ухудшая полупроницаемые свойства мембраны, то есть действует в направлении, противоположном ожидаемому, если исходить из идеальной нерастворимости сахарозы в связанной воде и фиксированного значения нерастворяющего объема.

Роль нерастворяющего объема в механизме задержки можно экспериментально исследовать также иным путем — изучить влияние давления и температуры на свойства мембран. При постоянной концентрации индикатора (сахарозы) количество связанной воды возрастает с понижением температуры [1, 10]. Между связанной и объемной водой существует равновесие, которое согласуется с принципом Ле-Шателье и сдвигается в сторону десорбции связанной воды при повышении температуры и снижении давления [11].

Согласно экспериментальным данным (рис. 2, б), объемный поток возрастает при повышении давления, что обусловлено увеличением движущей силы процесса ($\Delta P - \sigma \Delta \Pi$). Однако по мере повышения концентрации сахарозы все более существенным становится вклад второго члена в выражении движущей силы, так как σ возрастает в результате улучшения полупроницаемых свойств мембраны за счет увеличения роли связанной воды, возрастает также и $\Delta \Pi$. Следовательно, чем выше концентрация сахарозы, тем меньше влияние давления на объемный поток.

Более сложный характер зависимости задержки от давления (рис. 2, а) объясняется, по-видимому, отсутствием учета концентрационной поляризации. Как установлено ранее [12], при идентичных условиях подачи исходного раствора, уровень концентрационной поляризации определяется объемным потоком через мембрану: чем выше объемный поток, тем больше концентрационная поляризация и тем меньше значение наблюдаемой задержки. Поскольку объемный поток меняется несколько раз в случае малых концентраций сахарозы (0,2 и 2 %) при повышении давления, то и уменьшение наблюдаемой задержки (для концентрации 0,2 %), и слабое ее увеличение (для концентрации 2 %) может быть обусловлено именно этой причиной. Однозначную информацию дают кривые β , β' на рис. 2, поскольку поток практически не меняется, а задержка существенно возрастает при повышении давления. Таким образом, увеличение задержки при повышении давления обусловлено, вероятнее всего, увеличением доли связанной воды в порах мембраны.

Аналогично можно объяснить и данные зависимости задержки сахарозы и объемного потока от температуры (рис. 3). При повышении температуры доля связанной воды в порах мембраны убывает, вслед-

ствие чего объемный поток возрастает, а задержка падает. Уменьшение вязкости жидкости при повышении температуры также приводит к увеличению объемного потока. Плавный ход зависимостей в интервале температур 298—333 К претерпевает резкий излом при 333—338 К. Аномалии в свойствах мембран при таких температурах были отмечены ранее и объясняются переходом связанной воды в объемную

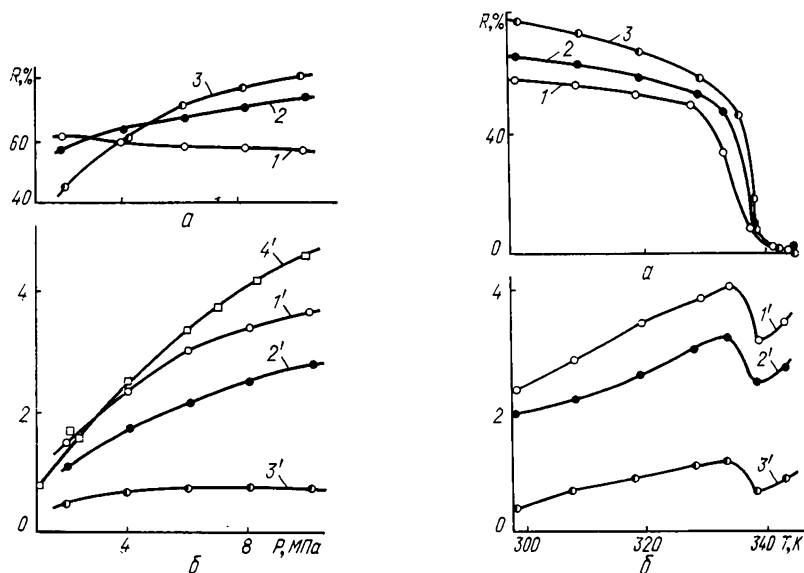


Рис. 2. Влияние давления на задержку сахарозы мембраной УАМ-50 (а) и на объемный поток через нее (б) при концентрации сахарозы в исходном растворе: 1, 1'—0,2; 2, 2'—2,0; 3, 3'—20 %. ($T=298$ К); 4'—объемный поток чистой воды.

Рис. 3. Влияние температуры на задержку сахарозы мембраной УАМ-50 (а) и объемный поток через нее (б) при концентрации сахарозы в исходном растворе: 1, 1'—0,2; 2, 2'—2,0; 3, 3'—20 %. $P=6$ МПа.

[13, 14]. Как видно из обратноосмотических данных (см. рис. 3), этот переход приводит к скачкообразному снижению задержки сахарозы до нуля.

Таким образом, связанная вода играет весьма существенную роль в механизме полупроницаемости. Зависимость ее содержания от температуры или давления либо внедрение сахарозы в полисоль связанной воды при повышении концентрации приводят к значительному изменению полупроницаемых свойств мембран.

1. Думанский А. В. Лиофильность дисперсных систем.— Киев: Изд-во АН УССР, 1960.— 206 с.
2. Овчаренко Ф. Д. Исследование механизма взаимодействия воды с поверхностью твердых тел.— Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, 1979, вып. 11, с. 5—15.
3. Ханг С. Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения.— М.: Химия, 1981.— 464 с.
4. Дылнерский Ю. И. Обратный осмос и ультрафильтрация.— Там же, 1978.— 351 с.
5. К механизму обратного осмоса / Л. А. Кузьский, Д. Д. Кучерук, В. П. Бадеха, Е. А. Цапюк.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1981, № 3, с. 47—49.
6. Цапюк Е. А., Бадеха В. П., Кучерук Д. Д. Влияние заряда полупроницаемых мембран, природы и концентрации электролита на их обессоливающее действие при обратном осмосе.— Химия и технология воды, 1981, № 3, с. 47—49.
7. Spiegler K. S., Kedem O. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes.— Desalination, 1966, 1, N 3, p. 311—326.
8. Staverman A. J. Non-equilibrium thermodynamics of membrane process.— Trans. Faraday Soc., 1952, 48, N 2, p. 176—185.
9. Малеев В. Л. Состояние воды в растворах биополимеров.— В кн.: Физико-химические аспекты реакции водных систем на физические воздействия. Л., 1979, с. 111—119.
10. Гранская Т. А., Скакун О. Г. Гидратация картофельного крахмала в зависимости от температуры.— Коллоид. журн., 1937, 3, № 2, с. 117—120.

11. Дуриленко О. Д. О теплоемкости связанной воды.— Там же, 1957, 19, № 5, с. 584—585.
12. Цалок Е. А., Бадеха В. П., Кучерук Д. Д. Влияние размера мембранообразующих частиц из крахмала и пор ацетилцеллюлозной подложки на свойства динамических мембран.— Химия и технология воды, 1982, 4, № 1, с. 10—13.
13. Возный П. А., Чураев Н. В. Осмотический перенос воды через твердые мембраны.— В кн.: Физика твердого тела. Киев: Наук. думка, 1975, с. 81—85.
14. Ершова Г. Ф., Зорин З. М., Чураев Н. В. Температурная зависимость толщины полимолекулярных адсорбционных пленок воды на поверхности кварца.— Коллоид журн., 1975, 37, № 1, с. 208—210.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР, Киев

Поступила
27.10.82

УДК 537.29

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОЛЯРНУЮ КОНСТАНТУ КЕРРА

В. В. Преждо, Г. В. Тарасова, М. В. Хашина

Большинство имеющихся в литературе данных о молярных константах Керра (mK) получено путем измерений в разбавленных растворах неполярных растворителей. Определенные таким образом mK зависят от природы растворителя [1, 2], что объясняется взаимодействием между молекулами растворенного вещества и растворителя (эффект растворителя). Для количественной оценки эффекта растворителя был предложен ряд эмпирических уравнений, связывающих mK_p с макроскопическими характеристиками среды — диэлектрической проницаемостью и показателем преломления n .

В работе [1] установлена зависимость mK_p от $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$. Экстраполирование этой зависимости к $n = 1$ неплохо воспроизводит величины, полученные для газов. Согласно [3], $\frac{mK_p}{mK_{\text{газ}}} \approx \left(\frac{\mu_p}{\mu_{\text{газ}}}\right)^2$ или $\frac{\theta_{2p}}{\theta_{2\text{газ}}} \approx \frac{\mu_p^2}{\mu_{\text{газ}}^2}$, где μ_p , $\mu_{\text{газ}}$ — дипольные моменты, измеренные в растворе и в газовой фазе соот-

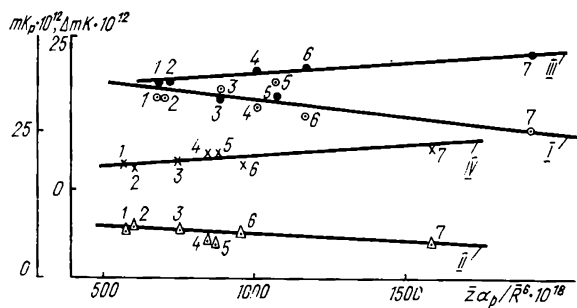


Рис. 1. Зависимость mK_p (I, II) и $\Delta mK = mK_{\text{газ}} - mK_p$ (III, IV) от $\bar{\alpha}_p/R^6$: I, III — сероуглерод; II, IV — бензол. На рис. 1—4 арабские цифры соответствуют номерам растворителей в табл. 1.

ветственно. Эта зависимость является приближенной, поскольку может быть справедлива лишь для соединений с относительно высоким дипольным членом θ_2 и результирующим μ , лежащим вдоль оси наибольшей поляризуемости, хотя теоретически и обоснована [4].

Однако ни одно из подобных уравнений не учитывает всех факторов, характеризующих неспецифическое влияние растворителя на молекулярные характеристики. Кроме того, с их помощью нельзя изучить зависимость различных типов межмолекулярного взаимодействия от свойств молекул растворителя и структуры раствора.

Существенную роль в определении mK_p играет взаимная ориентация молекул растворенного вещества и растворителя вследствие дисперсионного, диполь—наведенный диполь, и диполь-дипольного взаимо-