НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ.
Інститут біоколоїдної хімії.

На правах рукопису
Удк 541. 18

Бондаренко Микола Павлович

ТЕОРІЯ КІНЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОНЦЕНТРОВАНИХ ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ З ДОВІЛЬНИМИ ПАРАМЕТРАМИ ПОДВІЙНОГО ШАРУ.

01. 04. 24 - фізика колоїдів

Автореферат дисертації
на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ - 1997

544.77
Ав 36.984

Дисертація є рукопис

ЛННБ України ім.В.Стефаника
00761099 (W)

Робота виконана в Інституті біс

- Науковий керівник: Шилов [illegible] Володимир Миколайович, зав. відділом, Інститут біоколоїдної хімії НАН України, м. Київ.

Офіційні опоненти :

- Рульов Микола Миколайович, д.х.н., Інститут біоколоїдної хімії НАН України, м. Київ.
- Пушкаш Олександр Михайлович, к. ф-м. н., Інститут теоретичної фізики. НАН України, м. Київ.

Провідна організація:

- Національний університет ім. Т.Г. Шевченка, м. Київ.

Захист відбудеться " 4 " березня 1997 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.01.41.02 в Інституті біоколоїдної хімії НАН України за адресою: 254080, м. Київ, вул. Фрунзе 85.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці ІБКХ НАН України, м. Київ, вул. Фрунзе 85.

Відгук на автореферат просимо відправляти за адресою: 254080, м. Київ, вул. Фрунзе 85, Інститут біоколоїдної хімії НАН України, вченому секретарю спеціалізованої вченої ради Д.01.41.02.

Автореферат розіслано: " 1 " лютого 1997р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради к.т.н. Прокопенко В.А.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ.

Актуальність теми: Вивчення кінетики (поведінки у відсутності рівноваги) іонів у дисперсних системах - важлива задача, яка постає як при використанні таких систем в різноманітних технологічних процесах, так і при розробці дослідних методик, що спрямовані на дослідження поверхні дисперсних систем. Основою для її вирішення дотепер залишається модель, яка була запропонована Гуі, Чепменом і Дебаєм, та вперше використана в теорії поляризації Дебаївської атмосфери дисперсної частинки Овербеком. В цій моделі взаємодія рухливих іонів з фіксованими зарядами розглядається як суто електростатична. Мають місце значні розбіжності між дослідними даними та результатами розрахунків, що базуються на стандартній моделі. Можна вказати декілька можливих причин цих розбіжностей.

По-перше, характеристики дисперсної системи, що вважаються заданими при розрахунках, у реальних системах можуть змінюватися зі зміною зовнішніх умов. Нехай, наприклад, при зміні концентрації низькоіонного електроліту зазнає змін фіксований заряд або ж ступінь набухання дисперсної системи. Така зміна, безумовно, вплине на залежність кінетичних властивостей системи від концентрації.

По-друге, надзвичайно складна геометрична структура порового середовища реальної системи замінюється в розрахунках більш простою: моделлю заряджених площин, циліндрів, сфер, циліндричних пор та інш.. Зауважимо, що точна модель повинна була б описувати не лише структуру пор, але й особливості розподілу фіксованого заряду, зокрема його дискретність. Останнє зауваження особливо важливе для так званих "модельних" систем, систем з простою геометрією порового простору (одиночний циліндр, трекові мембрани, розчини монодісперсних латексів), що мають претензію на однозначну відповідність між дослідом і теорією.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

Третя причина пов`язана з особливостями будови поверхні поділу, що виходять за рамки стандартної моделі: з особливими властивостями граничних шарів, наприклад, шаром, що не розчинює сіль, або шаром зі зміненою в`язкістю рідини. Сюди ж слід віднести і ті проблеми будови подвійного шару на зарядженій поверхні, що не зводяться до електростатичної взаємодії іонів; властивостей його щільної частини (шару Штерна), зв'язування протиіонів у шарі Штерна, впливу цього зв'язування на електроповерхневі явища та на процеси розділення з використанням заряджених мембран. Припущення про особливі властивості поверхневих шарів широко використовуються для узгодження досліду і теорії, проте робиться це часто без достатнього аналізу альтернативних причин їх невідповідності. Одержані таким чином параметри поверхні поділу можуть сильно відрізнятися від властивостей реальної системи, оскільки є лише ефективними величинами.

Дисертація присвячена теоретичному вивченню процесів переносу у заряджених дисперсних системах. Особливу увагу ми приділили з'ясуванню того, в якій мірі кінетичні властивості дисперсної системи визначаються особливостями геометрії порового середовища, а в якій - специфічними властивостями поверхні. Без відповіді на це питання не можливий адекватний опис процесів переносу в дисперсних системах, а визначені властивості дисперсної системи (наприклад, провідність шару Штерна, чи товщина шару, що не рухається) ризикують опинитися лише зручними підгоночними параметрами.

В межах моделей, що по-різному зображують структуру порового середовища (модель заряджених площин, коміркова модель, наближення майже постійного потенціалу) проведені розрахунки таких важливих як для теорії, так і для практичного використання

характеристик, як коефіцієнти дифузії, потенціал та струм течії, електропровідність дисперсних систем.

Мета роботи: Теоретично описати кінетичні характеристики заряджених дисперсних систем; із зіставлення результатів з експериментом визначити чинники, що впливають на ці характеристики.

Наукова новизна. Основні проблеми, рішення яких складає наукову новизну і виноситься на захист в дисертаційній роботі такі:

- Застосування моделі заряджених площин, що орієнтовані перпендикулярно потоку, для опису руху іонів у зарядженій дисперсії. З розрахунків випливає, що залежність коефіцієнту дифузії іонів від концентрації електроліта визначається концентраційною залежністю таких параметрів дисперсної системи, як поверхневий заряд і ступінь набухання.
- Модель заряджених площин із різною відстанню між площинами та різним зарядом площин, що дозволила в рамках єдиного підходу врахувати вплив на рух іонів неоднорідностей різного масштабу: як обумовлених дискретністю заряду, так і випадковими змінами щільності заряду, а також неоднорідностями типу гель-межгель.
- Врахування неоднорідностей різноманітного масштабу у наближенні надзвичайно перекритих подвійних шарів. Були визначені внески дискретності фіксованого заряду, випадкові зміни щільності заряду, зосередження зарядів на поверхнях поділу чи уздовж макроіонов.
- Із аналізу результатів двох попередніх пунктів зроблено висновок, що в загальному випадку зниження коефіцієнту дифузії визначається усіма видами неоднорідності, і для опису системи необхідно враховувати усі особливості розподілу заряду.
- Алгоритм розрахунку матриці кінетичних коефіцієнтів без обмеження на товщину і заряд подвійного шару в комірковій

моделі сферичних частинок та розрахунки, що дозволили пояснити максимум на залежності струму течії від концентрації індиферентного електроліту в дослідах Ван дер Пута і Бістербоша.

- Спосіб наочної інтерпретації комплексних досліджень, у якому теоретичні та експериментальні результати подаються в координатах потенціал течії - електрична провідність. Аналіз на його основі експериментальних результатів Ван дер Лінде.
- Співвідношення між кінетичними коефіцієнтами, що характеризують дисперсну систему у триіоному електроліті, які справедливі за будь-якої геометрії порового середовища. Виконання цих співвідношень може служити за критерій прийнятності стандартної моделі, що розглядає взаємодію іонів з фіксованими зарядами як винятково електростатичну.

Методика дослідження. В роботі використані основні положення теоретичної фізики суцільних середовищ, математичного аналізу, теорії диференціальних рівнянь та існуючі математичні методи розв'язання диференціальних рівнянь. Широко використовуються рівняння стандартної моделі, у якій взаємодія рухливих іонів з фіксованими зарядами вважається електростатичною та їх потоки описуються рівняннями Нернста-Планка-Пуассона, а рух рідини - рівнянням Стокса.

Вірогідність результатів забезпечується коректністю застосованих моделей, математичною точністю в постановці та розв'язанні задач. Основні висновки підтверджуються розрахунками із використанням альтернативних моделей, як тих, що були розроблені в дисертації, так і тих, що були запропоновані іншими авторами. Якісна узгодженість з найбільш достовірними дослідними даними підтверджує доцільність моделей, що були запропоновані.

Теоретична та практична цінність. Дослідження, що подані у дисертації, дозволили глибше зрозуміти взаємозв'язок кінетичних

характеристик дисперсних систем з параметрами розчину, подвійного шару та геометричними властивостями системи. Розглянуте важливе питання про причини розходження між експериментальними і теоретично визначеними властивостями дисперсних систем: в якій мірі це розходження викликане особливими властивостями поверхневих шарів, а в якій - неадекватним поданням геометрії порового простору чи розподілу заряду в теоретичній моделі. Рішення цього питання необхідне для більш точного опису процесів переносу, що потрібно як для створення дисперсних матеріалів із заздалегідь заданими властивостями, так і для опису транспортних властивостей природних систем, наприклад, грунтів.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідалися на Всесоюзних та міжнародних конференціях і симпозіумах: всесоюзна нарада "Применение електродиализа в мембрано-сорбционной технологии очистки и разделения веществ" Черкаси, 1984; семінар "Мембранная электрохимия", Краснодар, 20 квітня 1988г; міжнародний семінар "Коллодиум", Інститут Макса Планка колоїдної і поверхневої хімії, Берлін, жовтень 1994; "Electrokinetic Phenomena `96, Theory, methods and applications. ", Рим, 30 вересня - 5 жовтня 1996.

Особистий внесок автора та публікації. Основу дисертаційної роботи складають дослідження, виконані автором на протязі ряду років. Автором опубліковано 8 статей, матеріали п'ятьох увійшли в дисертацію. Крім того, в дисертацію війшли нові дослідження, за матеріалами яких підготовлені публикації.

Основний обсяг наукових досліджень, що представлені в роботі виконано дисертантом особисто. Особисто виконувались аналітичні викладки та чисельні розрахунки. Самостійно розроблена модель заряджених площин зі зміними відстанню і зарядом. Дисертанту

належить ідея виведення співвідношень, що справедливі за будь-якої геометрії порового середовища.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з 8 розділів, що включають вступну главу, огляд попередніх робіт, та висновки. В кінці наводиться список літератури.

Обсяг роботи 163 сторінки машинописного тексту, в тому числі 18 малюнків (всі на окремих сторінках) та список літератури (74 назви).

ЗМІСТ РОБОТИ.

1. Вступ.

Обгрунтовано важливість теоретичного дослідження транспортних процесів в дисперсних системах. Робиться висновок про доцільність макрокінетичного підходу для моделювання процесів переносу.

Наводяться основні рівняння стандартної моделі, що була запропонована Гуї, Чепменом і Дебаєм для вивчення властивостей дисперсних систем. Ця модель припускає, що іони взаємодіють із фіксованими зарядами електростатично, так що розподіл їх концентрації у стані рівноваги визначається рівнянням Пуассона-Больцмана. Локальні потоки іонів визначаються рівнянням Нернста-Планка та підпорядковуються рівнянням неперервності. Течія рідини задається рівняннями Стокса. Поверхня твердої фази вважається непровідною та такою, через яку не проходять ні рідина, ні іони. Зв'язок між локальними і зовнішніми полями грунтується на концепції "фізично малого об`єму", що була запозичена з фізики суцільних середовищ.

Аналізуються основні труднощі, з якими доводиться зустрітись при моделюванні дисперсних систем та причини розбіжностей між теорією і експериментом. Такий аналіз є дуже важливий, оскільки в

останній час вживаються спроби покращити узгодженість теорії і досліду, взявши до уваги аномалії поверхневого шару. Проте, можливо, ці розбіжності пов'язані з тим, що модель не точно відображує геометрію порового середовища. Порівнюючи результати для різноманітних моделей геометрії порового середовища, можливо оцінити, в якій мірі особливості геометрії впливають на характеристики дисперсних систем.

2. Аналіз впливу електростатичної взаємодії на кінетичні характеристики дисперсних систем на прикладі коефіцієнтів дифузії.

Коефіцієнти дифузії D_{mi} виражаються через середню концентрацію іонів $\langle c_i \rangle$, кінетичні коефіцієнти L_{ii}, або через потоки іонів $\bar{j}_i$ та зовнішні поля (градієнти електрохімічних потенціалів $\langle \nabla \mu_i \rangle$).

$$L_{ii} = \frac{D_{mi}}{RT}\langle c_i \rangle; \; D_{mi} = -\frac{\bar{j}_i RT}{\langle c_i \rangle \langle \nabla \mu_i \rangle|_{\nabla \mu_k = 0 \quad k \neq i}}$$

Аналізуються можливі причини того, що коефіцієнти дифузії іонів в дисперсній системі інші, ніж у вільному електроліті: недифузійний механізм переносу іонів чи неадекватність рівняння Нернста-Планка в локальному масштабі; стеричний чинник, коли іони змушені обходити тверду фазу; гальмування протиіонів внаслідок їх адсорбції та десорбції (зв'язування). В межах стандартної моделі можливо описати один із таких механізмів, а саме: уповільнення дифузії внаслідок дії електричного поля фіксованих зарядів мембрани. Механізм цього зниження такий: фіксований заряд створює неоднорідний розподіл потенціалу, й іони, що рухаються, змушені долати або обминати потенціальні бар'єри, які виникають.

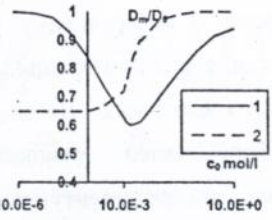
Неоднорідність типу гель-межгель - найпростіша модель неоднорідного розподілу фіксованого заряду, типова для

гетерогенного іоніту. Такий іоніт складається з дільниць зарядженого геля та незаряженого межгеля, розміри дільниць вважаються багато більшими за Дебаївський радіус, що дозволяє знехтувати впливом граничних шарів. Вплив такої неоднорідності на кінетичні характеристики, зокрема на коефіцієнти дифузії, досліджений у роботах Гнусіна Н.П. і Гребенюка В.Д. (так звана трипровідна модель) та Лебедевим К.А. Якщо фіксований заряд залишається постійним, коефіцієнти дифузії збільшуються із збільшенням концентрації електроліту.

Близькі, але кількісно інші залежності дає коміркова модель, яка застосовується, наприклад, для опису поліелектролітів. Коміркова модель зображує вплив неоднорідності, що виникає, оскільки заряди зконцентровані на поверхні розділу чи уздовж макроіона. Коміркова модель дозволяє при розумних значеннях параметрів наблизити значення коефіцієнтів дифузії до визначених на досліді. Однак, ані коміркова, ані трипровідна моделі не враховують неоднорідність, пов`язану із дискретністю фіксованого заряду та з випадковими змінами щільності заряду. Переосмислено причини невідповідності експерименту і теорії. що подані в літературі.

3. Ілюстрація основних закономірностей для коефіцієнтів дифузії на базі одномірної коміркової моделі.

Модель однорідно заряджених площин, що орієнтовані перпендикулярно потоку, застосована в дисертації для опису впливу неоднорідності фіксованого заряду на рухливість іонов в зарядженій дисперсній системі. Зниження коефіцієнту дифузії може бути значним для однозарядних іонів та сильно збільшується для багатозарядних. Залежність коефіцієнту дифузії від концентрації визначається властивостями іоногенних груп, та є принципово різною у випадках постійного заряду та постійного потенціалу (див. рис. 1.). Якщо заряд



Залежшість коефіцієнту дифузії від концентрації електроліту.
1. Постійний потенціал ζ=75mV;
2. Постійний поверхневий заряд σ= 0.0291 C/m^2.
Відстань між площинами 2*10^{-8} m

не залежить від концентрації розчину, то коефіцієнт дифузії монотонно збільшується зі зростанням концентрації; при високих концентраціях, коли фіксовані заряди сильно екрановані, коефіцієнт дифузії такий, як у вільному електроліті. При низькій концентрації, коли екранування здійснюється самими лише протиіонами, для коефіцієнту дифузії одержаний простий вираз. В разі постійного потенціалу залежність коефіцієнту дифузії від концентрації солі у розчині проходить через мінімум.

На залежність коефіцієнту дифузії від концентрації електроліту впливає зміна набухання, оскільки коефіцієнт дифузії залежить від ступеня перекриття подвійних шарів, що може змінюватися як внаслідок зміни концентрації, так і внаслідок зміни відстані між зарядами. Одержані залежності коефіцієнту дифузії у припущенні постійної електростатичної складової тиску набухання, що відповідає гранично еластичній сшивці.

Досліджувався також вплив складу триіоного електроліту із протиіонами різної зарядності на коефіцієнти дифузії. Розглянуті різноманітні умови для залежності заряду і набухання, показано, що багатозарядні іони можуть домінувати у дисперсній системі і визначати її властивості навіть, якщо їх частка у розчині, що знаходиться в рівновазі з системою, не велика.

4. Вплив неоднорідностей фіксованого заряду різного масштабу на коефіцієнти дифузії. Аналіз на основі одномірної моделі.

Одномірна модель, що була описана в попередньому розділі, узагальнена в дисертації на випадок зміної відстані між зарядженими площинами та різної щільності заряду на площинах. Це дозволило одночасно розглянути вплив неоднорідностей різноманітного масштабу: окремих заряджених площин, які репрезентують окремі дискретні фіксовані заряди; випадкових змін відстані між площинами; неоднорідностей великої довжини.

Кожна з цих неоднорідностей знижує ефективний коефіцієнт дифузії. Оцінки показують, що при ємності обміну порядку моля в літрі та при низьких концентраціях електроліту необхідно враховувати внески неоднорідностей різного масштабу - пов'язаних з дискретністю фіксованого заряду, випадковою зміною щільності заряду та із кореляцією у розподілі зарядів (неоднородності великої довжини). Відносний внесок неоднорідностей більшого масштабу зменьшується, а дискретності заряду збільшується з підсиленням екранування, тобто з ростом ємності обміну чи концентрації електроліту.

5. Вплив розподілу фіксованого заряду дисперсної системи на рухливість іонів. Невеликі відхилення потенціалу рівноваги від Донанівського.

Вплив неоднорідного розподілу фіксованого заряду на рухливість іонів розглянуто для тривимірної моделі.

Підхід базується на відомому з теорії провідності сумішей факті, що, якщо провідності дільниць суміші розрізняються не сильно, а розміщення цих дільниць ізотропне, то кубічний корінь від провідності суміші, як цілого, дорівнює середньому від кубічного кореня провідності частин. Розподіл концентрацій іонів, а отже і

"провідності" знаходимо з рівняння Пуассона-Больцмана. Остаточно, для коефіцієнту дифузії ми отримали:

$$\frac{D_{\pm m}}{D_{\pm 0}} = 1 - \frac{2\pi C_x F}{3\kappa_m}\left(\frac{F}{\xi RT}\right)^2\left[q + 4\pi\int_0^\infty r_{12}^2 e^{-\kappa_m r_{12}}\rho_{ad}(r_{12})dr_{12}\right]$$

тут $D_{\pm m}$ і $D_{\pm 0}$ - коефіцієнти дифузії в дисперсній системі і в вільному електроліті, C_x - ємність обміну, q - заряд електрона, κ_m - зворотня від довжини екранування в дисперсній системі, що враховує як обмінно-, так і необмінносорбовані іони, $\rho_{ad}(r_{12})$ - додаткова щільність заряду, що пов`язана з кореляцією у розміщенні зарядів і залежить від відстані до виділеного заряду r_{12}. Наведене співвідношення дозволило оцінити вплив на коефіцієнт дифузії неоднорідностей фіксованого заряду різноманітної природи та масштабу: неоднорідності, викликаної дискретністю фіксованого заряду; неоднорідності, пов'язаної з випадковими змінами заряду при хаотичному розподілі іоногенних груп; неоднорідності, що виникає внаслідок того, що заряди концентруються на поверхні розділу чи уздовж макроіона (двовимірні та одновимірні неоднорідності).

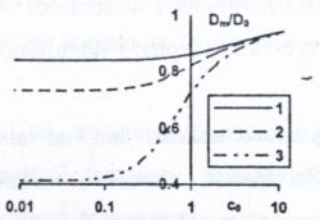


Рис.2. Залежність коефіцієнту дифузії від концентрації (невеликі варіації потенціалу). 1 - розподіл фіксованих зарядів в кубічній гратці; 2 - хаотичний розподіл зарядів; 3 - заряди розподілені хаотично на площинах, що розташовані хаотично. $C_x = 1\frac{mol}{l}$, $\sigma = 0.016\frac{Cl}{m^2}$

Будь-яка з цих особливостей за певних умов істотно знижує коефіцієнти дифузії, отже, повинна бути врахована, чи принаймі оцінена, якщо вона має місце. Більш того, якщо ми вивчаємо, наприклад, розчин лінійного поліелектроліту, потрібно додатково відповісти на два питання: регулярно або хаотично розташовані заряди уздовж окремого макроіона, і регулярно або хаотично розташовані самі макроіони у об`ємі

дисперсної системи. Різноманітні особливості призводять до якісно подібної залежності від концентрації: з ростом концентрації низькоіоного електроліту коефіцієнти дифузії зростають (рис. 2.). Міра впливу концентрації, проте, не однакова: чим більше характерний розмір неоднорідності, тим швидше зменшується її внесок. Так, при великих емностях обміну та низьких концентраціях впливи неоднорідностей, що викликані дискретністю заряду та тих, що викликані випадковими його змінами (якщо заряди розміщені хаотично) є співставимими. Вплив дискретності заряду дуже поволі зменшується, якщо додають електроліт, і залишається істотним при будь-яких концентраціях. Вплив випадкових змін більш чутливий до концентрації, але, щоб він проявився, достатньо меншого заряду.

6. Опис матриці кінетичних коефіцієнтів дисперсних систем на базі коміркової моделі.

Коміркова модель враховує взаємний вплив полів різноманітної фізичної природи: електричних, гідродинамічних та концентраційних. Запропоновано алгоритм, що дозволив провести розрахунки матриці кінетичних коефіцієнтів по сферичній комірковій моделі без обмежень на величину фіксованого заряду, ступінь перекриття подвійних шарів, об'ємну частку дисперсної фази.

Результати дозволили зрозуміти явища, що не знаходили раніше теоретичного пояснення. Як зразок, наведемо максимум на залежності струму течії від концентрації індиферентного електроліту, що спостерігався у дослідах Ван-дер Пута і Бістербоша.

Для наочної інтерпретації результатів комплексних досліджень, що включають виміри потенціалу течії і провідності на системах монодисперсного латексу, запропоновано результати подавати у координатах електрична провідність - потенціал течії (рис. 3.). В цих координатах точки, що відповідають прийнятності стандартної моделі повинні (для заданої концентрації розчину) лягати на криву 1, уздовж якої змінюється щільність заряду.

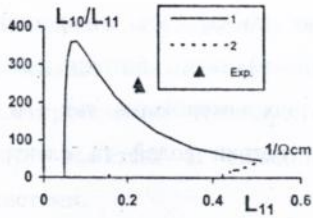


Рис. 3. До інерпретації результатів комплексних вимірювань. Діаметр частинок 630nm, концентрація KCl 0.01 mol, об'ємна доля твердої фази 60%. L_{10}/L_{11} - потенціал течії, L_{11} - електропровідність.

Другу криву отримуємо задаючи гранично високу провідність шару Штерна. Якщо процеси переносу описуються комірковою моделлю з шаром Штерну, що проводить, дані повинні лежати між цими кривими, як це має місце в результатах Ван дер Лінде (Голандія) для високих й помірних концентрацій рівноважного розчину $c_0 \geq 0.01\, mol/l$. При менших концетраціях експериментальні точки лежать зовні виділеної області, для пояснення результатів треба визнати існування біля поверхні об`єму, що не розчиняє.

7. Про можливості розділення ефектів, пов'язаних зі складністю геометрії порового середовища дисперсної системи та ефектів, що викликні додатковою, не електростатичною взаємодією.

Отримані співвідношення між кінетичними коефіцієнтами, які справедливі для будь-якої геометрії порового середовища, якщо справедливі засади стандартної моделі. Вивід цих співвідношень базується на тому, що, якщо справедливе основне припущення стандартного підходу, що взаємодія рухливих іонів з фіксованими

зарядами суто електростатична, то система однаково впливає на рух іонів рівного заряду.

Вирази отримані як в термінах так званого іонофоретичного підходу, коли у вигляді потоків вибираються потоки іонів, а у вигляді сил - градієнти електрохімічних потенціалів, так і в більш звичній формі, коли розглядаються потоки солей та електричний струм.

Оскільки особливості геометрії порового середовища та розподілу заряду істотно впливають на кінетичні характеристики, не можна виключити, що розбіжності між теорією і дослідом, для пояснення яких ми припускали особливі властивості подвійних шарів (провідність шару Штерна або нерозчинюючий об`єм), пов'язані з тим, що модель не точно відбиває геометрію системи. Справді, коміркова модель не враховує ані дискретності заряду, ані випадкових відхилень у розташуванні дисперсних частинок. Співвідношення, що одержані в цій главі, дозволять у ряді випадків однозначно відповісти на питання про справжню причину розходження результатів теорії і експерименту.

8. Загальні положення та висновки, що випливають з дисертаційної роботи.

Стисло викладено зміст дисертаційної роботи. Показано проблеми, що постають при дослідженні кінетичних властивостей таких складних систем, як дисперсні системи (залежність параметрів системи від зовнішніх умов, складність геометрії порового середовища та розподілу заряду, особливі властивості граничних шарів), проаналізовано шляхи одержання адекватної інформації про такі системи.

Основні результати та висновки. Робота присвячена моделюванню транспортних процесів у дисперсних системах. Вивчається можливість їх опису за допомогою стандартної моделі, що розглядає взаємодію рухливих іонів з фіксованими зарядами як електростатичну. Аналізуються труднощі, що постають, які в чималій мірі пов'язані зі складністю відображення геометрії дисперсної системи.

Основні результати досліджень, що приведені в дисертації, такі:

1. Модель заряджених площин, що орієнтовані перпендикулярно потоку, застосована для опису руху іонів в зарядженій дисперсії. Одержано, що залежність коефіцієнту дифузії іонів від концентрації електроліту визначається концентраційною залежністю таких параметрів дисперсної системи, як поверхневий заряд та ступінь набухання.
2. Модель заряджених площин узагальнена на випадок змінної відстані між площинами. Це дозволило в межах єдиного підходу врахувати вплив неоднорідностей різного масштабу: неоднорідності, що викликана дискретністю заряду; випадковими змінами щільності заряду; неоднорідностями типу гель-межгель.
3. Врахувати неоднорідності різноманітного масштабу вдалося також і в наближенні надзвичайно перекритих подвійних шарів. Брались до уваги дискретність фіксованого заряду, випадкові зміни щільності заряду, зосередження зарядів на поверхнях поділу або вздовж макроіонов.
4. Із аналізу результатів двох попередніх пунктів зроблено висновок, що в загальному випадку зниження коефіцієнту дифузії визначається усіма видами неоднорідності, і, для опису системи необхідно враховувати усі особливості розподілу фіксованого заряду.

5. Розроблений алгоритм розрахунку матриці кінетичних коефіцієнтів у комірковій моделі сферичних частинок і проведені розрахунки. Як наслідок, пояснено максимум на залежності струму течії від концентрації електроліту.
6. Запропонований наочний спосіб інтерпретації комплексних досліджень, при якому теоретичні і експериментальні результати подаються в координатах потенціал течії - електрична провідність. Спосіб дозволяє визначити, чи може провідність шару Штерна пояснити результати вимірювань.
7. Отримані співвідношення між кінетичними коефіцієнтами, що справедливі за будь-якої геометрії порового середовища та при довільному розподілі заряду. Виконання цих співвідношень може служити за критерій прийнятності стандартної моделі.

Основні положення дисертації викладені в наступних роботах:

1. Шилов В.Н., Жарких Н.И., Бондаренко Н.П. Влияние фиксированных зарядов ионита на коэффициенты диффузии ионов. Фиксированная степень набухания.// Химия и технология воды 1984, т.6, №2, с.128-136.
2. Бондаренко Н.П., Шилов В.Н. Влияние фиксированных зарядов ионита на коэффициенты диффузии ионов с учетом зависимости набухания от концентрации.// Химия и технология воды 1985, т.7, №6, с.5-11.
3. Жарких Н.И., Бондаренко Н.П. Влияние фиксированных зарядов ионита на его електропроводность.// Тезисы докл. всесоюзного совещания "Применение електродиализа в мембрано-сорбционной технологии очистки и разделения веществ", Черкаси, 1984, с. 23-24..

4. Шилов В.Н., Бондаренко Н.П. Влияние фиксированных зарядов на коэффициенты диффузии в мембране. Смеси електролитов.// Коллоидный журнал, 1988, т.50, №5, с.948-955.
5. Бондаренко Н.П. Распределение фиксированного заряда и коэффициент диффузии ионов в ионите.// Химия и тéхология воды, 1990, т.12, №2, с.99-108.
6. Mykola Pavlovich Bondarenko and Vladymir Nikolayevich Shilov. About Some Relations .between Kinetic Coefficients and on the modeling of interactions in Charged Disperse Systems and Membranes.// Journal of Colloid and Interface Science. v 181, p. 370-377.
7. M.P. Bondarenko, V.N. Shilov. The Double Layer Anomalies and relations between some kinetic coefficients.// Electrokinetic Phenomena '96, Theory, methods and applications. Dipartimento di Fisica Universita di Roma "La Sapienza" 30 Sept. - 5 Oct. 1996, Roma (Italy). Book of abstracts, Presentation O-35.
8. V.N. Shilov, M.P. Bondarenko. The Cell Theory of Electrokinetic Prorerties of the Concentrated Suspensions.// Electrokinetic Phenomena '96, Book of abstracts, Presentation P-23.

АННОТАЦИЯ

Бондаренко Николай Павлович

"Теория кинетических свойств концентрированных дисперсных систем с произвольными параметрами двойного слоя".

Работа посвящена проблемам моделирования процессов переноса в дисперсных системах. На современном этапе основой такого моделирования остается стандартная модель, описывающая процессы переноса на макрокинетическом уровне и полагающая, что подвижные ионы и фиксированные заряды взаимодействуют электростатически. Среди причин, вызывающих расхождение между теоретическими и

экспериментальными результатами, выделяются две. Первая - недостаточность стандартной модели для описания особых свойств граничных слоев: проводимости слоя Штерна или нерастворяющего объема. Вторая - несоответствие геометрии реальной системы и теоретической модели.

Сравнивая результаты для различных моделей геометрии (трехпроводная модель, ячеечная модель, модель заряженных плоскостей, предложенная в диссертации) на примере коэффициентов диффузии показано, что различные модели дают хотя и похожие, но различные зависимости.

Особо ярко влияние геометрии проявилось в разработанных в диссертации модели заряженных плоскостей с переменным расстоянием между плоскостями и приближении сильно перекрытых двойных слоев. Указанные модели позволили в рамках единого подхода оценить влияние неоднородности различного масштаба, тогда как прежние модели ориентировались на какой-либо один вид неоднородности (трехпроводная модель - на неоднородность типа гель - межгель, ячеечная модель - на поверхностную плотность заряда). Оказалось, что в общем случае следует принимать во внимание различные особенности распределения фиксированного заряда: дискретность заряда, степень упорядоченности распределения зарядов, поверхностную плотность заряда и т.д.

Разработан алгоритм и проведены расчеты кинетических коэффициентов на базе ячеечной модели сферических частиц без ограничения на параметры двойного слоя. В результате объяснен максимум на зависимости тока течения от концентрации электролита.

Предложен наглядный способ интерпретации комплексных исследований, при котором теоретические и экспериментальные результаты представляются в координатах потенциал течения - электропроводность. Применительно к экспериментальным данным

показано, что при умеренных и высоких концентрациях система может быть описана ячеечной моделью с учетом проводимости слоя Штерна.

Получены соотношения между кинетическими коэффициентами, справедливые при любой геометрии порового пространства и произвольном распределении заряда. Выполнение этих соотношений может служить критерием применимости стандартной модели.

Ключевые слова: дисперсные системы, кинетические коэффициенты, кинетические характеристики, коэффициент диффузии, моделирование процессов переноса, стандартная модель, электрические взаимодействия, двойной слой, поверхностные аномалии.

SUMMARY

Bondarenko Mykola Pavlovich

"The theory of the kinetic properties of concentrated disperse systems with the arbitrary double layer parameters".

The work is devoted to the problem of the modelling for transfer processes in disperse systems. Now, such modelling based on the standard model, which describes the transfer processes on macrokinetic level and assumes that mobile ions and fixed charges interact electrostatically. We distinguish two causes which lead to disagreement between the theory and experiment. The first cause is connected with insufficiency of the standard model for description special properties of the boundary layers: the Stern layer conductivity or insolvable volume. The second cause is connected with inadequacy of pore geometry of the theoretical model and real system.

We compare the results for different pore geometry models (three-conductive model; cell model; charged plate models which have been proposed by author) and conclude that the different models give us the similar, but not identical dependence of diffusion coefficients.

It was illustrated more clear in model of charged plates with a various distances between plates and in approximation of strongly overlap double layer (both models proposed in the thesis). This models allows us to estimate the influence of the different scale inhomogenities within the frame of single approach. The previous models were orientated on some special type of inhomogenities (three-conductive models considers inhomogenities of gel-intergel type, cell model considers surface charge density). It was appear, that, in general, it is necessary to take in to account different peculiarities of the charge distribution: discreteness of the charge, the level of the order in charge distribution, surface charge density and so on.

The algorithm was developed and the calculations of the kinetic coefficients were fulfilled on the base of the cell model of the spherical particles without any restriction on the double layer parameters. As the result, the maximum of the current flow dependence on the concentration has been explained.

The evident method for the complex measurement interpretation has been proposed. The theoretical and experimental results are presented in coordinates flow potential - conductivity. For the experimental data it was shown, that the system may be described by the cell model with conductive Stern layer at high and middle concentrations.

The relations between the kinetic coefficients which are valid for arbitrary porous medium geometry and charge distribution were obtained. These relations may be used as the test for the standard model applicability.

Key words: disperse systems, kinetic coefficients, kinetic characteristics, diffusion coefficient, modelling of transfer processes, standard model, electric interactions, double layer, surface anomalies.

AB 36.984