

Природопользование и охрана окружающей среды

О РАЗМЕРАХ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ (К ПРОБЛЕМЕ ОПРЕСНЕНИЯ МОРСКОЙ ВОДЫ)

Танганов Б.Б.

*Восточно-Сибирский государственный
технологический университет
Улан-Удэ, Россия*

В связи с углубляющимся и обостряющимся дефицитом пресной воды в масштабах планеты все большую актуальность приобретают методы опреснения морской воды. Метод, основанный на выпаривании и дистилляции морской воды для ее опреснения, требует значительных энергетических затрат. Известный метод опреснения с помощью различных мембран, изготовление и эксплуатация которых сопряжена с большими экономическими и энергозатратами, достигающими 400 квт/час при производительно-

ности несколько десятков кубометров воды и требующими давления, превышающего 6 МПа, также относится к проблемным.

Так, при размере ячейки (мембраны) с радиусом 0,1 нм отмеченные затраты могут быть на порядок больше, чем при изготовлении мембраны с радиусом 0,2 нм. Поскольку радиусы гидратированных ионов (до 0,4 нм) значительно превышают радиусы самих ионов (до 0,2 нм), то оценка размеров гидратированных ион-компонентов морской воды для изготовления мембран с оптимальными размерами представляет значительный интерес.

Нами разработан *неэмпирический способ расчета* гидратных чисел ионов в растворах, основанный на электростатической концепции ион-дипольного взаимодействия [1, 2], согласно которой растворы электролитов рассматриваются как система зарядов:

$$n_s = z_i e R_s^2 / r_i p - 5k_B T \epsilon R_s^2 / 2 p e \tag{1}$$

Здесь n_s - число молекул воды в гидратном комплексе; R_s – радиус молекулы воды (0,138 нм); z_i и r_i - заряд и радиус иона; p – дипольный момент растворителя (1,87 Д); k_B - постоянная Больцмана; T – температура по Кельвину; ϵ - диэлектрическая постоянная растворителя (78,3).

Величины гидратных чисел некоторых ионов представлены в табл. 1.

В основе современных методов определения радиусов гидратированных ионов (размеров наночастиц) лежат теории Стокса и Стокса-Эйнштейна для вязкостей растворов электролитов, справедливые для движения малых ионов. Но при этом теория не дает критерия малости размеров ионов. Это предопределяет ограниченный выбор значений радиусов гидратированных ионов.

Таблица 1

Характеристики гидратированных ионов

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+	F^-	Cl^-	Br^-
Радиус иона, r_i , нм	0,078	0,098	0,138	0,164	0,183	0,168	0,133	0,181	0,196
Гидратное число n_s	5,33	4,03	2,29	1,99	1,67	1,91	2,69	1,70	1,49
Радиус*) гидратированного иона, r_s , нм	0,379	0,339	0,285	0,248	0,225	0,243	0,287	0,228	0,212

*) Литературные значения r_s , нм для ионов: $Li^+ - 0.370$, $Na^+ - 0.330$.

По плазмоподобной концепции [3, 4] размеры гидратированных ионов могут быть вычислены на основе модели колеблющихся с плазмоподобной частотой частиц в растворах электролитов с использованием дисперсионного уравнения Власова:

$$\omega = \omega_L (1 + (3/2) \cdot k^2 r_D^2) \tag{2}$$

Здесь $\omega_L = (4\pi z_i z_D e^2 n_o / M)$ - ленгмюровская плазменная частота; $z_i e$, $z_D e$ - заряды иона и диполя растворителя; $n_o = n_s / V = n_s / (4/3) \cdot \pi r_s^3$ - плотность зарядов, в рассматриваемом случае число молекул растворителя в гидратном комплексе, n_s - гидратное число, M - масса молекулы растворителя, r_s - радиус гидратированного иона.

Дипольный заряд равен $z_D e = p/l$, где p - дипольный момент и l – дипольное расстояние для растворителя.

Параметр затухания kr_D , где k - волновое число, r_D - дебаевский радиус, имеет пределы изменения $0 \leq kr_D \leq 1$. При рассмотрении ионов электролита в растворах как системы зарядов имеет место $kr_D = 1$, т.е. пространственная дисперсия максимальна, колебания затухающие, но поддерживаются при частоте внешнего возмущения.

$$\omega = 5/2 \omega_L = (5/2) \cdot (4\pi z_i z_D e^2 n_o / M)^{1/2} \tag{3}$$

Если умножить выражение (3) на постоянную Планка \hbar и иметь в виду, что полная энергия $\hbar\omega$ равна $(3/2)k_B T$ (при сферически - симметричном распределении учитываются все три сте-

пени свободы), то получится выражение (4), в которое введены значения n_o и z_{De} , приведенные ранее:

$$r_s = (25z_{De}n_o\hbar^2/3Mk_B^2T^2)^{1/2} \quad (4)$$

Значения радиусов сольватированных ионов в воде, рассчитанные по уравнению (4), также приведены в табл. 1.

Нами [5, 6] также был разработан метод многоуровневого моделирования (ММУМ), в основу которого была положена концепция статистических ансамблей Гиббса. Метод позволяет

уточнять, восполнять отсутствующие и прогнозировать физико-химические параметры различных (в частности, химических, биологических и медицинских) систем.

В табл. 2 (в последней колонке) представлены рассчитанные по ММУМ (ур. 5) значения радиусов гидратированных ионов.

$$r_s = -0,00000306 \cdot m_i - 1,0397936 \cdot r_i + 0,0113605 \cdot n_s + 0,00000371 \cdot \Delta H + 0,397206 \quad (5)$$

Здесь m_i – масса иона, г/моль; ΔH – энтальпия образования газообразного простого или сложного иона, ккал/моль. Уравнение (5) с высо-

кой степенью достоверности и вероятности (коэффициент регрессии ММУМ составляет 0,9981) позволяет получить искомые величины.

Таблица 2

Расчетные (по ур. 3) и оцененные по ММУМ (ур. 5) величины радиусов гидратированных ионов, нм

Ион	Масса иона, m_i	Радиус иона, нм	Гидратное число n_s	Энтальпия образования газообразного иона, Ккал/моль	Радиус гидратированного иона, ур. (4)	Радиус гидратированного иона, ур. (5)
Li^+	6.9	0.078	5.33	162,75	0,379	0,377
Na^+	23	0.098	4.03	144,29	0,339	0,341
K^+	39	0.138	2.29	121,49	0,285	0,281
Rb^+	85.4	0.164	1.99	115,00	0,248	0,249
Cs^+	132.9	0.183	1.67	108,45	0,225	0,226
NH_4^+	18	0.168	1.91	158,00	0,243	0,245
F^-	19	0.133	2.69	-63,71	0,287	0,289
Cl^-	35.5	0.181	1.70	-58,95	0,228	0,228
Br^-	79.9	0.196	1.49	-54,90	0,212	0,210

Как видно из табл. 1 и 2, оцененные гидратные числа и радиусы гидратированных ионов (размеры наночастиц) по плазмоподобной концепции и ММУМ, находятся в удовлетворительном соответствии с литературными данными, и рассматриваемые модели оценок n_s и r_s вполне применимы для дальнейшего использования в качестве базы при определении размеров ячеек (мембран) в приложении к технологии очистки сточных и опреснения морских вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балданов М.М. К проблеме сольватных чисел и масс сольватированных ионов в спиртовых растворах / М.М. Балданов, Б.Б. Танганов // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66. – № 4. – С. 1084–1088.
2. Балданов М.М. Расчет сольватных чисел ионов в неводных средах / М.М. Балданов, Б.Б. Танганов // Журнал общей химии. – 1992. – Т. 63. – № 8. – С. 1710–1712.
3. Балданов М.М. Дисперсионное уравнение Власова и радиусы сольватированных ионов

в метаноле /М.М. Балданов, Б.Б. Танганов // Журнал общей химии. – 1994. – Т. 64. – № 1. – С. 32–34.

4. К проблеме радиусов гидратированных ионов / М.М. Балданов, Д.М. Балданова, С.Б. Жигжитова, Б.Б. Танганов // ДАН ВШ России. – 2006. – Вып. 2. – С. 32–34.

5. Танганов Б.Б., Балданов М.М., Мохосоев М.В. Множественные регрессии физико-химических характеристик неводных растворителей на расширенном базисе параметров // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66. – № 6. – С. 1476–1480; Russian J. Phys. Chem. – 1992. – V. 66(6). – P. 786–789.

6. Танганов Б.Б., Балданов М.М., Гребенщикова М.А., Балданова Д.М. Метод множественной регрессии в оценке энергий кристаллических решеток солей // Доклады СО АН ВШ. – 2003. – Вып. 2. – С. 18–25.

Работа представлена на Международную научную конференцию «Природопользование и охрана окружающей среды», Франция (Париж), 13–20 октября 2009 г. Поступила в редакцию 9.09.2009.