ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Stanisław KOTER[1]

TRANSPORT PRZEZ MEMBRANY JONOWYMIENNE W UJĘCIU MODELU KAPILARNEGO

Streszczenie. Do opisu transportu przez membrany jonowymienne zaproponowano model kapilarny oparty na termodynamice nierównowagowej. Stwierdzono, że z pewnymi ograniczeniami model ten można stosować do przewidywań właściwości transportowych układów membranowych.

TRANSPORT THROUGH ION-EXCHANGE MEMBRANES IN TERMS OF THE CAPILLARY MODEL

Summary. The capillary model of transport through ion-exchange membranes, based on the nonequilibrium thermodynamics, has been presented and compared with the experiment data. It has been found that the agreement of model with the experiment data is reasonably good and with some limitations it can be used for the prediction of transport properties of membrane systems.

1. Wprowadzenie

Membrany jonowymienne są szeroko stosowane w technikach separacji prądowej, dyfuzyjnej czy nawet ciśnieniowej. W układach tych występują na ogół roztwory wieloskładnikowe, wobec czego zachowanie się danego układu wymaga znajomości wielu współczynników transportu, których wyznaczenie jest pracochłonne i kosztowne. Zgodnie z liniową termodynamiką procesów nieodwracalnych w układzie n-składnikowym liczba współczynników L_{ik} wiążących strumienie składników, J_i, z siłami, X_k:

[1] Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, e-mail: skoter@chem.uni.torun.pl

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \tag{1}$$

równa jest n^2. Relacja Onsagera ($L_{ik}=L_{ki}$) ogranicza tę liczbę do $n(n+1)/2$ [1,2]. Jednak w przypadku membran jonowymiennych współczynniki transportu są silną funkcją stężenia elektrolitu zewnętrznego i jeśli membrana rozdziela roztwory różniące się stężeniem, to relacja ta nie musi być spełniona [3]. Tak więc umiejętność obliczania współczynników transportu miałaby istotne znaczenie praktyczne - redukowałaby ilość żmudnych doświadczeń niezbędnych do opisu układu oraz wskazywałaby na możliwości i ograniczenia układów membranowych.

Pomijając ujęcie typu „czarna skrzynka" (*black box*), istniejące opisy transportu roztworu elektrolitu przez membrany jonowymienne można podzielić na dwie grupy:

1) traktujące membranę jako homogeniczny żel, w którym wszystkie składniki są w miarę jednorodnie rozłożone, a sieć polimerowa stanowi jedynie zawadę przestrzenną powodującą wydłużenie drogi poruszających się cząstek (teoria TMS [4], model tarciowy Spieglera [5], model Patersona [6], a także model Schlögla oparty na rozszerzonym równaniu Nernsta-Plancka *Modell der feinporigen Membran*, str.55 w [7]),
2) traktujące membranę jako układ dwufazowy - w którym kanaliki, wypełnione roztworem wewnętrznym, rozproszone są w nieprzepuszczalnym polimerze (model kapilarny [8-14]); rozkład jonów w kanalikach opisywany jest równaniem Boltzmanna lub jego modyfikacją.

Podstawowymi uproszczeniami tych modeli było: zaniedbanie sprzężeń między składnikami roztworu w ich ruchu przez membranę, założenie o idealności roztworów, ograniczenie do roztworów dwuskładnikowych (rozpuszczalnik + elektrolit), a ich weryfikację opierano na jednym rodzaju transportu. W niniejszej pracy przedstawiony zostanie uogólniony model kapilarny na gruncie termodynamiki nierównowagowej [15] oraz pełna jego weryfikacja na podstawie danych doświadczalnych dotyczących membran Nafion i Neosepta w roztworach chlorku sodowego. Dla porównania przedstawione zostaną także wyniki uzyskane wg modelu Schlögla.

2. Model kapilarny na podstawie termodynamiki nierównowagowej

W modelu pory membrany zostały przybliżone pękiem kapilar o tej samej charakterystyce, tj. promieniu, długości i gęstości powierzchniowej ładunku. Dokładne wyprowadzenie równań transportu modelu kapilarnego na podstawie termodynamiki nierównowagowej można znaleźć w [15]. Końcowy wynik sprowadza się do liniowej zależności pomiędzy uśred-

nionymi po przekroju poprzecznym kapilary strumieniami, odniesionymi do ścianek kapilary $\langle J_i^{(n)} \rangle$, a siłami termodynamicznymi X_k:

$$\langle J_i^{(n)} \rangle = \sum_{k=0}^{n-1} \langle \bar{l}_{ik}^{(n)} \rangle X_k \tag{2}$$

Indeks „0" oznacza rozpuszczalnik, „n" - ścianki kapilary. Siły termodynamiczne X_k są ujemnymi pochodnymi potencjałów (elektro)chemicznych ruchliwych składników po współrzędnej osiowej. Współczynniki wiążące strumienie z siłami, $\langle \bar{l}_{ik}^{(n)} \rangle$, są sumą składowej konwekcyjnej oznaczonej symbolem B_{ik}, wynikającej z ruchu środka ciężkości roztworu wewnątrz kanalika, oraz składowej dyfuzyjnej $\langle \bar{l}_{ik} \rangle$ [15]:

$$\langle \bar{l}_{ik}^{(n)} \rangle = B_{ik} + \langle \bar{l}_{ik} \rangle \tag{3}$$

Składowe te, w przypadku kanalików w postaci cylindra, mają postać:

$$B_{ik} = 2R_c^2 \int_0^1 \bar{c}_i r \int_r^1 \frac{1}{\bar{\eta} r} \int_0^r \bar{c}_k r dr^3 \tag{4}$$

$$\langle \bar{l}_{ik} \rangle = 2\int_0^1 \bar{l}_{ik} r dr \tag{5}$$

Równania te podają zależność przenoszenia cząstek od ich rozkładu w przekroju poprzecznym kapilary, jej promienia R_c, lepkości roztworu wewnętrznego $\bar{\eta}$. Współrzędna radialna r jest wielkością bezwymiarową ($\equiv r/R_c$). Składowe B_{ik} i $\langle \bar{l}_{ik} \rangle$ są symetryczne, w związku z czym również $\langle \bar{l}_{ik}^{(n)} \rangle = \langle \bar{l}_{ki}^{(n)} \rangle$.

Należy zaznaczyć, że niediagonalny współczynnik B_{ik} opisuje konwekcyjne sprzężenie cząstek i i k, wynikające z ich wspólnego ruchu w masie roztworu. Natomiast współczynnik dyfuzyjny $\langle \bar{l}_{ik} \rangle$ charakteryzuje oddziaływania między tymi cząstkami występującymi w ich ruchu względem środka masy roztworu.

Współczynniki $\langle \bar{l}_{ik}^{(n)} \rangle$, charakteryzujące transport tylko w porach membrany, są związane ze współczynnikami $L_{ik}^{(\mathrm{mem})}$, odnoszącymi się do całej membrany, zależnością:

$$L_{ik}^{(\mathrm{mem})} = \frac{V_p}{\theta^2} \langle \bar{l}_{ik}^{(n)} \rangle \tag{6}$$

W równaniu (6) V_p oznacza ułamek objętościowy porów, a θ jest tzw. współczynnikiem krętości, tj. stosunkiem długości porów do grubości membrany.

Przedstawione równania są ogólne, tj. dotyczą transportu zarówno roztworów elektrolitów, jak i substancji obojętnych w porach membran jonowymiennych bądź nienaładowanych.

2.1. Założenia uzupełniające modelu

Do obliczenia współczynników transportu dla konkretnego układu membrana/elektrolit, konieczne są założenia dotyczące: 1) rozkładu jonów w przekroju poprzecznym porów, 2) współczynników dyfuzyjnych $\langle \bar{l}_{ik} \rangle$, 3) uśrednionego promienia porów R_c oraz 4) współczynnika krętości porów θ.

W niniejszej pracy radialne profile stężeniowe, konieczne do obliczeń współczynników transportu, obliczano na podstawie równania Poissona-Boltzmanna.

W przypadku współczynników dyfuzyjnych $\langle \bar{l}_{ik} \rangle$ przyjęto założenie:

$$\langle \bar{l}_{ik} \rangle = \frac{2l_{ik}}{\sqrt{c_i c_k}} \int_0^1 \sqrt{\bar{c}_i \bar{c}_k}\, r dr \tag{7}$$

umożliwiające ich obliczenie na podstawie współczynników transportu l_{ik}, charakteryzujących roztwór zewnętrzny; dane te można znaleźć w literaturze (np. [16]). Wyrażenie (7) można uzasadnić opierając się na modelu tarciowym transportu.

Uśredniony promień porów został obliczony z warunku równości modelowej i doświadczalnej liczby przenoszenia rozpuszczalnika [17]. Hydrodynamiczna metoda nie nadaje się do tego celu, ponieważ nie uwzględnia ani krętości porów, ani sprzężenia między cząsteczkami rozpuszczalnika a przeciwjonami.

W typowych membranach jonowymiennych długość porów, a tym samym długość drogi poruszającej się cząstki, jest większa od grubości membrany. Zatem θ>1. Wyznaczenie θ jest możliwe jedynie w oparciu o pomiar jednej z wielkości transportowych, L, z przekształconej relacji (6) do postaci:

$$\theta^2 = V_p \frac{L^{(\mathrm{por})}(\mathrm{model})}{L^{(\mathrm{mem})}(\mathrm{eksper.})} \tag{8}$$

gdzie L może być przewodnictwem właściwym κ, współczynnikiem przenikania elektrolitu L_s, współczynnikiem przenikania osmotycznego L_{osm} lub hydrodynamicznego L_{p}. Zależność κ, L_s, L_{osm} i L_{p} od L_{ik} (równego $\langle \bar{l}_{ik}^{(n)} \rangle$ lub $L_{ik}^{(\mathrm{mem})}$) przedstawiono w [18]).

3. Doświadczalna weryfikacja modelu. Porównanie modelu kapilarnego z wynikami doświadczalnymi

Obliczenia modelowe zostały przeprowadzone dla dwóch różnego typu membran kationowymiennych Nafion i Neosepta CM2 oraz dla membrany anionowymiennej Neosepta AM1, będących w kontakcie z roztworami silnego elektrolitu - NaCl. Krótką charakterystykę membran zestawiono w tabeli 1. Wyniki doświadczalne, wykorzystane w tej pracy, zostały zaczerpnięte z [19-22].

Tabela 1

Pojemność jonowymienna, *IEC* [mol GJ/kg suchej membrany] pęcznienie, $\overline{N}_m$ [mol H_2O/mol GJ], oraz ułamek objętościowy roztworu w porach membrany, V_p; GJ - grupa jonowa

Nazwa	*Rodzaj membrany*	*IEC*	$\overline{N}_m$	V_p
Nafion 120 (forma Na^+)	perfluorowa membrana kationowymienna z grupami sulfonowymi	0.96	17.1	0.39
Neosepta CM2 (forma Na^+)	membrana kationowymienna z grupami sulfonowymi, wzmocniona siatką	2.02	10.2	0.33
Neosepta AM1 (forma Cl^-)	membrana anionowymienna z IV-rzędowymi grupami amoniowymi, wzmocniona siatką	2.05	7.8	0.27

Model zweryfikowano biorąc pod uwagę wszystkie podstawowe wielkości transportowe zależne od krętości porów, tj. przewodnictwo właściwe („el"), współczynniki przenikania elektrolitu („dif"), osmotycznego („osm") i ciśnieniowego („p") rozpuszczalnika. By uniknąć faworyzowania któregokolwiek z rodzajów transportu, dla każdej wielkości transportowej obliczano θ^2 z relacji (8). Zgodnie z założeniami modelu, niezależnie od rodzaju transportu, współczynnik krętości winien być taki sam:

$$\theta^2(\mathrm{el}) = \theta^2(\mathrm{p}) = \theta^2(\mathrm{osm}) = \theta^2(\mathrm{dif}) \tag{9}$$

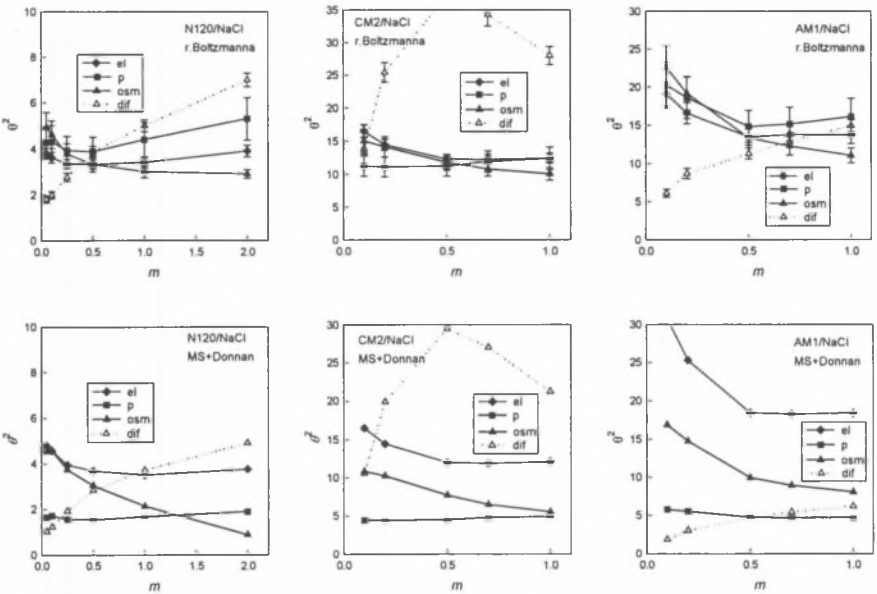
Im mniejszy zatem będzie rozrzut między tak obliczonymi krętościami, tym bardziej model odpowiada rzeczywistemu przenoszeniu przez membranę.

3.1. Porównanie θ^2 różnych strumieni w tym samym układzie membranowym

Na rys.1 przedstawiono θ^2 dla membran w kontakcie z roztworami NaCl, obliczone wg modelu kapilarnego przy założeniu rozkładu Boltzmanna (górny szereg rysunków) oraz, dla porównania, wg modelu Schlögla (dolny szereg). W modelu Schlögla do obliczeń stężenia zaabsorbowanego elektrolitu zastosowane zostało równanie Donnana. Niezbędne wzory przedstawiono w [18]. Jest widoczne, że zdecydowanie większą zgodność θ^2 uzyskano dla modelu kapilarnego wyprowadzonego na podstawie termodynamiki nierównowagowej, z Boltzmannowskim rozkładem jonów, niż dla modelu Schlögla opartego na rozszerzonym równaniu Nernsta-Plancka, z jednorodnym rozkładem jonów.

W przypadku strumieni, które zależą przede wszystkim od formy jonowej membrany, tj. przewodnictwa elektrycznego, współczynników przenikania ciśnieniowego i osmotycznego wody, można stwierdzić, że zgodność θ^2 jest dobra. Dla tych strumieni możliwe jest zatem obliczenie współczynnika transportu $L_X^{(\mathrm{mem})}$, z wyznaczonego doświadczalnie współczynnika $L_Y^{(\mathrm{mem})}$ na podstawie następującej zależności wynikającej z r.(8):

$$L_X^{(\mathrm{mem})} = \left(L_Y^{(\mathrm{mem})}\right)_{\mathrm{eksper.}} \left(\frac{L_X^{(\mathrm{por})}}{L_Y^{(\mathrm{por})}}\right)_{\mathrm{model}} \quad L_X, L_Y = \kappa_m, L_{0,p}, L_{0,osm} \tag{10}$$



Rys. 1. θ^2 transportu elektrycznego (el), ciśnieniowego (p), osmotycznego (osm) i dyfuzyjnego (dif) w układach Nafion120/NaCl, CM2/NaCl i AM1/NaCl wg: górny szereg rysunków - modelu kapilarnego (r.Boltzmanna) [23], dolny szereg - modelu Schlögla z równaniem Donnana

Fig. 1. θ^2 of electric (el), hydrodynamic (p), osmotic (osm) and diffusional (dif) transports in the systems Nafion120/NaCl, CM2/NaCl and AM1/NaCl according to: upper row of figures - capillary model (Boltzmann eq.) [23], lower row of figures - the Schlögl's model with the Donnan eq

Charakterystyczne są jednak znaczne odchylenia θ^2 obliczone ze strumienia dyfuzyjnego od θ^2 pozostałych transportów. Główną tego przyczynę należy upatrywać w silnej zależności tego strumienia od stężenia elektrolitu zaabsorbowanego, które nie jest dobrze opisywane ani przez równanie Boltzmanna ani przez równanie Donnana. Korygując składowe B_{ik} i $\langle \bar{l}_{ik} \rangle$:

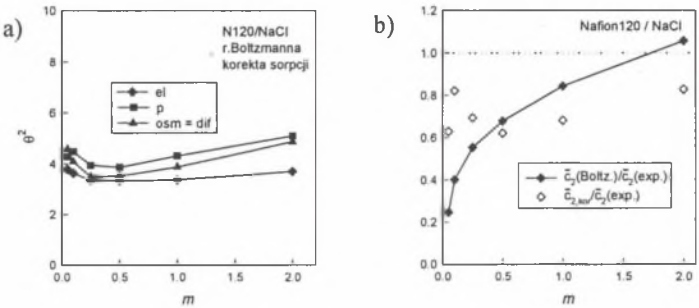
$$B_{ik,\mathrm{kor}} = k_i k_k B_{ik}, \quad \langle \bar{l}_{ik} \rangle_{\mathrm{kor}} = \sqrt{k_i k_k} \langle \bar{l}_{ik} \rangle \quad i,k=1,2 \tag{11), (12}$$

poprzez wprowadzenie współczynników k_i zdefiniowanych równaniami:

$$k_1 = \left(\bar{c}_{2,\mathrm{kor}} + \bar{c}_m\right) / \left(\bar{c}_2(\mathrm{Boltz.}) + \bar{c}_m\right), \quad k_2 = \bar{c}_{2,\mathrm{kor}} / \bar{c}_2(\mathrm{Boltz.}) \tag{13), (14}$$

można tak dobrać stężenie elektrolitu zaabsorbowanego $\bar{c}_{2,kor}$, że uzyskamy zgodność θ^2 strumienia dyfuzyjnego i osmotycznego. Na transport elektryczny i ciśnieniowy korekcja sorpcji nie ma znaczącego wpływu. Przykładowe wyniki przedstawiono dla układu Nafion

120/NaCl na rys.2. Wartości $\bar{c}_{2,kor}$ wynoszą ok. 60-80% doświadczalnego stężenia (rys. 2). Podobne wartości uzyskano dla membrany Neosepta AM1, natomiast w przypadku CM2/NaCl zdecydowanie większe wartości θ^2(dif) wskazują raczej na duży opór, jaki ta membrana stawia współjonom chlorkowym, uzyskane bowiem wartości $\bar{c}_{2,kor}$ / $\bar{c}_2$(exp.) wynoszą zaledwie 0.2-0.3.



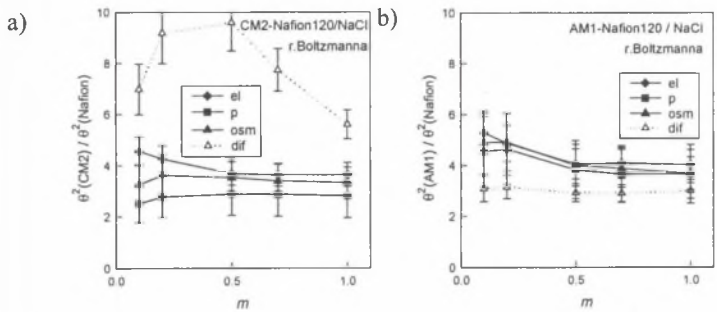
Rys. 2. a) θ^2 transportu elektrycznego (el), ciśnieniowego (p) i osmotycznego (osm) po korekcie sorpcyjnej wg r.(11-14) spełniającej warunek θ^2(dif)= θ^2(osm); b) porównanie skorygowanego stężenia elektrolitu zaabsorbowanego $\bar{c}_{2,kor}$ i obliczonego z rozkładu Boltzmanna $\bar{c}_2$ (Boltz.) z doświadczalnym $\bar{c}_2$ (exp.); Nafion120/NaCl, model kapilarny

Fig. 2. a) θ^2 of electric (el), hydrodynamic (p), and osmotic (osm) transports after the sorption correction according to eqs.() fulfilling the condition θ^2(dif)= θ^2(osm); b) comparison of the corrected concentration of sorbed electrolyte $\bar{c}_{2,kor}$ and of that given by the Boltzmann eq. $\bar{c}_2$ (Boltz.) with the experimental one $\bar{c}_2$ (exp.); Nafion120/NaCl, capillary model

Porównując współczynniki θ^2 uzyskane dla danej membrany w kontakcie z roztworami różnych elektrolitów stwierdzono, że stosunek krętości najbliższy jedności wykazują: przewodnictwo elektryczne, współczynnik przenikania ciśnieniowego wody, gdy membrana jest w tej samej formie jonowej, współczynnik przenikania dyfuzyjnego elektrolitu, gdy elektrolity „1" i „2" posiadają ten sam współjon [18]. W tych przypadkach możliwe jest zatem oszacowanie danej wielkości transportowej membrany w roztworach elektrolitu „1" na podstawie tej wielkości wyznaczonej dla membrany w roztworze elektrolitu „2" z zależności uzyskanej z r.(8):

$$L^{(elek.1)} = \left(L^{(elek.2)} \frac{V_p^{(elek.2)}}{V_p^{(elek.1)}} \right)_{eksper.} \left(\frac{L^{(por.1)}}{L^{(por.2)}} \right)_{model} \tag{15}$$

3.2. Porównanie θ^2 różnych membran w roztworach NaCl



Rys. 3. Porównanie θ^2 membran Neosepta i Nafion w roztworach NaCl; a) θ^2(CM2)/θ^2(Nafion), b) θ^2(AM1)/θ^2(Nafion); model kapilarny [23]

Fig. 3. Comparison of θ^2 of the membranes Neosepta and Nafion in the NaCl solutions; a) θ^2(CM2)/θ^2(Nafion), b) θ^2(AM1)/θ^2(Nafion); capillary model [23]

Współczynniki krętości membran Neosepta i Nafion w kontakcie z tym samym elektrolitem (NaCl) porównano na rys.3 (wzór (16)).

$$\left(\frac{\theta^{(\mathrm{mem.1})}}{\theta^{(\mathrm{mem.2})}}\right)^2 = \frac{V_p^{(mem.1)} L_{\mathrm{model}}^{(\mathrm{por},1)} / L^{(\mathrm{mem.1})}}{V_p^{(mem.2)} L_{\mathrm{model}}^{(\mathrm{por},2)} / L^{(\mathrm{mem.2})}} \tag{16}$$

Jest widoczne, że θ^2 membran Neosepta jest kilkakrotnie większa niż Nafion. Wynika to zarówno z czynników natury geometrycznej (sieć porów w membranie Nafion jest bardziej uporządkowana niż w membranach Neosepta), jak i zwiększonych oddziaływań transportowanych składników z siecią polimerową w membranach Neosepta. Jednak obserwowana zbieżność krętości dla transportu elektrycznego, ciśnieniowego i osmotycznego pozwala stwierdzić, że możliwe są obliczenia współczynnika transportu charakteryzującego membranę „1", jeśli znany jest ten współczynnik dla membrany „2" w tym samym roztworze elektrolitu, na podstawie przekształconej zależności (16) (z uwzględnieniem warunku $\theta^{(\mathrm{mem.1})} = \theta^{(\mathrm{mem.2})}$):

$$L^{(\mathrm{mem.1})} = \left(L^{(\mathrm{mem.2})} \frac{\left(\theta^2 V_p\right)^{(\mathrm{mem.2})}}{\left(\theta^2 V_p\right)^{(\mathrm{mem.1})}} \right)_{\mathrm{eksper.}} \left(\frac{L^{(\mathrm{por},1)}}{L^{(\mathrm{por},2)}} \right)_{\mathrm{model}} \tag{16a}$$

4. Wnioski

Przedstawiony model kapilarny, oparty na termodynamice nierównowagowej w połączeniu z rozkładem jonów w przekroju poprzecznym kapilary obliczonym z równania Boltzmanna, dobrze opisuje te wielkości transportowe układów membranowych, które zależą od rodzaju przeciwjonu. W przypadku ujęcia opartego na rozszerzonym równaniu Nernsta-Plancka i jednorodnym rozkładzie jonów otrzymano znacznie większe rozbieżności. Uzyskanie dobrej zgodności strumienia dyfuzyjnego z pozostałymi wymaga wprowadzenia czynnika korygującego stężenie elektrolitu zaabsorbowanego, które ma znaczny wpływ na szybkość dyfuzji. Niemniej, model może być przydatny w oszacowywaniu współczynników transportu rzeczywistych układów membranowych na podstawie minimalnej ilości danych o układzie (wzory (10,15,16a)). Dalsze modyfikacje modelu są możliwe (np. wprowadzenie rozkładu promieni porów, grup jonowych, czy specyficznych oddziaływań między składnikami roztworu a ściankami porów). Jednak uwzględnianie kolejnych czynników wiąże się z koniecznością przeprowadzenia pomiarów uzupełniających, co osłabia użyteczność modelu w przewidywaniu właściwości transportowych danego układu membranowego.

Literatura

1. Baranowski B.: Nierównowagowa termodynamika w chemii fizycznej, PWN, Warszawa 1974.
2. Ceynowa J.: Zarys liniowej termodynamiki nierównowagowej układów ciągłych i membranowych, Wyd. UMK, Toruń 1997.
3. Koter S.: J. Membrane Sci., 78(1993)155.
4. Helfferich F.: Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1962.
5. Spiegler K.S.: Trans. Faraday Soc.: 54(1958)1408.
6. Paterson R.: [w:] Biological and artificial membranes and desalination of water, Elsevier, Amsterdam 1976.
7. Schlögl R.: Stofftransport durch Membranen, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1964.
8. Dresner L.: J.Phys.Chem., 67, 1635(1963).
9. Gross R.J., Osterle J.F.: J.Chem.Phys., 49, 228(1968).
10. Sasidhar V., Ruckenstein E.: J.Coll.Interface Sci., 82(1981)439.
11. Babchin A.J., Frenkel A.L.: J.Coll.Interface Sci., 106, 410(1985).
12. Guzman-Garcia A.G., Pintauro P.N., Verbrugge M.W., Hill R.F.: AIChE Journal, 36, 1061(1990).
13. Cwirko E.H., Carbonell R.G.: J. Membr. Sci., 67, 227(1992).

14. Yaroshchuk, A.E.: Advan. Colloid Interface Sci.: 60, 1(1995).
15. Koter S.: Polish J. Chem.: 71(1997)1305.
16. Miller D.G.: J. Phys. Chem.: 70(1966)2639.
17. Koter S.: J. Membrane Sci.: 166(2000)127.
18. Koter S.: Transport przez membrany jonowymienne. Model kapilarny, Wyd. UMK, Toruń 2001.
19. Narębska A., Koter S., Kujawski W.: Desalination, 51(1984)3.
20. Narębska A., Warszawski A.: J. Membrane Sci., 88(1994)167.
21. Narębska A., Warszawski A., Koter S., Le T.T.: J. Membrane Sci. 106(1995)25.
22. Narębska A., Warszawski A., Koter S., Le T.T.: nieopublikowane wyniki.
23. Koter S.: J. Membrane Sci., (2002) w druku.

Abstract

The capillary model (eqs.(2-7)), based on the nonequilibrium thermodynamics, with the Boltzmann equation has been applied to the description of transport of aqueous solutions of NaCl through the commercial membranes (the cation-exchange membranes Nafion and Neosepta CM2, the anion-exchange membrane Neosepta AM1). It has been found that the agreement of model with the experiment data is reasonably good for the case of transport properties depending on the ionic form of the membranes. To improve the model predictions of the diffusional flow, depending on the coion concentration and mobility, the sorption correction has been introduced (eqs.(11-14)). This correction results from the fact that the Boltzmann equation, similarly as the Donnan equation, yields too low concentration of coions at low concentrations of electrolyte solutions bating a membrane. Nevertheless, with some limitations the model can be used for the prediction of the transport properties of real membrane systems (eqs. (10,15,16a)). Further modifications of the model are possible (e.g. the corrections taking into account: the distributions of pore radius, of ion-exchange groups, or the specific interactions between the components of solution and the pore walls). However, each modification demands additional measurements, which reduces the usefulness of the model.

The model based on the extended Nernst-Planck equation and uniform distribution of ions in the cross-section of capillary yields much poorer results than the capillary model (Fig.1).