

ВЕРИФИКАЦИЯ ЯЧЕЕЧНОЙ (ГЕТЕРОГЕННОЙ) МОДЕЛИ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ И ЕЕ СРАВНЕНИЕ С ГОМОГЕННОЙ МОДЕЛЬЮ

© 2019 г. А. Н. Филиппов¹, *, С. А. Шкирская²

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
Ленинский проспект, 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

²Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: filippov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 20.04.2019 г.

После доработки 29.04.2019 г.

Принята к публикации 30.04.2019 г.

С использованием подхода Онзагера к неравновесным изотермическим процессам и ячеечного метода впервые получена алгебраическая формула для определения электроосмотической проницаемости ионообменной мембраны при заданной постоянной плотности тока. Ячеечная модель верифицирована с привлечением экспериментальных данных по электропроводности и электроосмотической проницаемости водного раствора соляной кислоты через исходную и модифицированную нанотрубками галлузита и наночастицами платины и железа катионообменную мембрану МФ-4СК при заданных плотности тока и концентрации. Получено хорошее совпадение теоретических и экспериментальных данных, определены физико-химические параметры модели. Проведено сравнение результатов расчетов по ячеечной и гомогенной моделям тонкопористой мембраны. Показано их соответствие для всех трех образцов сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК.

DOI: 10.1134/S0023291219050045

ВВЕДЕНИЕ

Электроосмотическая проницаемость (ЭОП) ионообменных мембран (ИОМ) является важным фактором, который существенно влияет на их использование, например, в топливных элементах. Чрезмерная потеря воды такой мембраной приводит к ее разрушению и возможному перегреву самого топливного элемента. Поэтому для эффективной работы ИОМ в топливных элементах необходимо и желательно еще до проведения эксперимента знать, каким образом их ЭОП будет изменяться при варьировании влагосодержания и концентрации фонового электролита, а также геометрических и физико-химических характеристик зерен ионита. Однако существующие теории для расчета ЭОП не полностью отвечают на поставленные вопросы. Это мотивировало нас построить замкнутую ячеечную модель ИОМ, учитывающую перенос воды или другого растворителя в гидратных/сольватных оболочках ионов. Ранее ячеечная модель показала свою высокую эффективность при расчете гидродинамической проницаемости мембран, обладающих двухуровневой пористостью [1, 2], что убедило

нас попытаться использовать ее и применительно к расчету электроосмотической проницаемости ИОМ [3], рассматриваемых как совокупности заряженных пористых частиц сферической формы. Имеющиеся в настоящее время формулы для расчета электрической проводимости ИОМ [4–6] тоже не в полной мере описывают все имеющиеся экспериментальные результаты. В связи с этим нами был применен тот же ячеечный метод и для расчета удельной электропроводности (ЭП) ИОМ. Полученные при этом результаты играют важную роль в процессе изучения и прогнозирования свойств ИОМ, модифицированных неорганическими наночастицами и нанотрубками, поскольку в ряде случаев на практике обнаруживается экстремальная зависимость транспортных, механических и структурных свойств гибридных композитов от содержания нанодисперсных включений [7].

Таким образом, в рамках ячеечной модели ИОМ можно моделировать упорядоченным массивом заряженных пористых шаров, погруженных в жидкие сферические оболочки – ячейки. На основе термодинамики необратимых процес-

сов (подход Онзагера) ранее была поставлена и решена краевая задача для системы уравнений Стокса, Бринкмана, Нернста–Планка–Пуассона [2], описывающих поток бинарного несимметричного электролита через единичную ячейку радиуса b , в центре которой находится пористая сферическая частица радиуса a , имеющая постоянную плотность фиксированного пространственного заряда (обменную емкость). Значение b выбирается таким образом, чтобы отношение объема частиц к объему ячейки равнялось объемной доле гелевой (ионитовой) фазы. На границе жидкой оболочки мы использовали условие Кувабары (отсутствие завихренности жидкого потока), как наиболее адекватно описывающее электрокинетические явления, а на границе между пористой частицей и раствором электролита – условия непрерывности скорости, радиальной компоненты потоков ионов и полного тензора напряжений. С использованием метода, разработанного Хаппелом и Бреннером, результаты решения краевой задачи для ячейки были применены к расчету электропроводности и электроосмотической проницаемости [3] заряженной мембраны в зависимости от доли гелевой проводящей фазы, геометрических и физико-химических характеристик зерна ионита и концентрации бинарного электролита.

В данной работе мы применили разработанную ячеечную модель к определению характеристик полученных нами ранее катионообменных мембран МФ-4СК в исходном состоянии, а также модифицированных нанотрубками галлуазита, функционализированными наночастицами Pt или Fe [6], в водных растворах HCl разной концентрации. Верификация модели выполнена на основании экспериментальных данных, полученных при изучении электроосмотической проницаемости и электропроводности исследуемых мембран.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для исследования неравновесных изотермических процессов в качестве термодинамических сил выбираем градиенты давления, электрического потенциала и концентрации: $\Phi_1 = \nabla p \approx (p_{20} - p_{10})/h$, $\Phi_2 = \nabla \varphi \approx (\varphi_{20} - \varphi_{10})/h$, $\Phi_3 = \nabla C \approx (C_{20} - C_{10})/h$. Здесь h – толщина мембраны, а индексы “1” и “2” указывают на левую и правую стороны мембраны, находящейся в измерительной ячейке, заполненной раствором электролита.

Термодинамические силы независимо задаются в эксперименте. В качестве зависимых термодинамических параметров выберем плотности потоков: U – растворителя (например, воды), I – подвижных зарядов (плотность электрического

тока), J – растворенного вещества (плотность диффузионного потока электролита). Тогда феноменологические транспортные уравнения могут быть записаны в следующем виде [8]:

$$\begin{cases} U = -(L_{11}\nabla p + L_{12}\nabla\varphi + L_{13}\nabla C) \\ I = -(L_{21}\nabla p + L_{22}\nabla\varphi + L_{23}\nabla C) \\ J = -(L_{31}\nabla p + L_{32}\nabla\varphi + L_{33}\nabla C). \end{cases} \quad (1)$$

Как уже было сказано выше, кинетические коэффициенты L_{ik} будем вычислять, используя гетерогенную ячеечную модель, учитывающую неоднородную структуру мембраны [2, 3]. При этом матрица кинетических коэффициентов является симметричной: $L_{ik} = L_{ki}$ [8].

Механизм переноса растворителя (воды) может быть различным и зависеть как от гидрофильных свойств ИОМ, так и от степени гидратации переносимых ионов. Количественной характеристикой электротранспорта воды в мембранных системах, обычно измеряемой в эксперименте, является ЭОП D_1 при постоянной плотности тока – отношение объема перенесенной жидкости ΔV к количеству электричества, пропущенного через единицу площади S мембраны в единицу времени:

$$D_1 = \frac{\Delta V}{SI\tau}, \quad (2)$$

где I – плотность тока, τ – время пропускания тока. Другая количественная характеристика электропереноса воды – это число переноса воды t_w (моль H_2O/F), которое представляет собой число молей воды $\Delta V/\nu_{H_2O}$, переносимых с 1 г-экв ионов ($F = 96485$ Кл/моль):

$$t_w = \frac{F\Delta V}{\nu_{H_2O}SI\tau} = \frac{F}{\nu_{H_2O}} D_1, \quad (3)$$

где $\nu_{H_2O} = 18 \text{ см}^3$ – мольный объем воды.

Установим связь между D_1 и кинетическими коэффициентами L_{12} , L_{22} . Поделив первое из соотношений (1) на второе при условиях $\nabla p = \nabla C = 0$, $I = \text{const}$, получим

$$D_1 = \frac{U}{I} = \frac{L_{12}}{L_{22}}. \quad (4)$$

Сравнивая (2) и (4), заключаем, что $U = \Delta V/S\tau$, как и должно быть. Выражения для коэффициен-

тов L_{12} и L_{22} были получены в общем случае неидеальной мембраны в работе [3] и являются довольно громоздкими. Приведем их здесь лишь для предельного случая идеально селективной катионообменной мембраны и 1 : 1-электролита:

$$L_{12} = 3 \frac{FD_+}{RT} \frac{\left(1 + \frac{m_0}{3 - m_0} \frac{D_{m+}}{D_+}\right) \frac{C_0}{\bar{\rho}}}{m_0 \left(\frac{D_{m+} \bar{\rho}_0}{D_+ \bar{\rho}} + 1\right) + \left((3 - m_0) \frac{\bar{\rho}_0}{\bar{\rho}} - m_0\right) \frac{C_0}{\bar{\rho}}}, \quad (5)$$

$$L_{22} = C_0 D_+ \frac{F^2}{RT} \left\{ \frac{2m_0}{3 - m_0} \left(1 + \frac{D_-}{D_+}\right) + \frac{9(1 - m_0) \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right) \bar{\rho}}{3 - m_0} \right. \\ \left. + \frac{m_0 \bar{\rho} \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right)\right) C_0}{m_0 \bar{\rho} \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right)\right) C_0} \right\}. \quad (6)$$

Выражение для D_1 в соответствии с формулой (4) получим, разделив (5) на (6) и произведя необходимые тождественные преобразования:

$$D_1 = \frac{3}{F \bar{\rho}_0} \frac{3 - m_0 \left(1 - \frac{D_{m+}}{D_+}\right)}{\left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right) \left(9(1 - m_0) + 2m_0^2 \left(1 + \frac{D_-}{D_+}\right)\right) + 2m_0 \left(1 + \frac{D_-}{D_+}\right) \left(\frac{3 - m_0}{\bar{\rho}} - \frac{m_0}{\bar{\rho}_0}\right) C_0}. \quad (7)$$

Здесь $m_0 = 1 - (a/b)^3$ – макроскопическая пористость мембраны, D_{\pm} – коэффициенты диффузии ионов электролита в разбавленном растворе, D_{m+} – коэффициент диффузии противоиона (катиона) в мембране, $\bar{\rho} = \rho_v / F$ – обменная емкость мембраны (ρ_v – объемная плотность фиксированного заряда), $\bar{\rho}_0 = \mu^{\circ} D_+ / (k_D RT)$ – характерная обменная емкость задачи (оценки показывают, что $\bar{\rho}_0 \gg \bar{\rho}$), k_D – удельная (по Дарси) гидродинамическая проницаемость ионитового зерна (геля), μ° – динамическая вязкость раствора, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, C_0 – эквивалентная концентрация равновесного с мембраной раствора электролита. В силу идеальности мембраны в формулы (5)–(7) не входят коэффициент диффузии коиона в мембране D_{m-} и коэффициент равновесного распределения γ_m [2, 3].

Несмотря на приближенность формул (5)–(7), они хорошо работают для реальных (неидеальных) мембран, в чем убедимся ниже. Видно, что зависимость (7) электроосмотической проницаемости D_1 от концентрации раствора 1 : 1-электролита является гиперболической и монотонно убывающей до нуля с ростом C_0 . Отметим, что обратная величина $1/D_1$ линейным образом зависит от концентрации электролита, что может быть эффективно использовано при экспресс-анализе экспериментальных зависимостей обратных чисел переноса воды от концентрации:

$$\frac{1}{t_w} = \frac{\bar{\rho}_0 \nu_{H_2O}}{3} \left\{ \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right) \frac{9(1 - m_0) + 2m_0^2 \left(1 + \frac{D_-}{D_+}\right)}{3 - m_0 \left(1 - \frac{D_{m+}}{D_+}\right)} + \right. \\ \left. + 2m_0 \left(1 + \frac{D_-}{D_+}\right) \frac{3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right) C_0}{3 - m_0 \left(1 - \frac{D_{m+}}{D_+}\right) \bar{\rho}} \right\}. \quad (7a)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроосмотическую проницаемость мембран D_1 при постоянной плотности тока и число переноса воды t_w определяли объемным методом [9] в двухкамерной ячейке с поляризующими хлорсеребряными электродами (рис. 1). Ячейка состоит из двух полукламер I и II емкостью 100 см³ каждая, изготовленных из оргстекла. Камеры снабжены горизонтально расположенными измерительными капиллярами 3 и воронками 8 для заполнения ячейки рабочим раствором. В камерах находятся поляризующие хлорсеребряные электроды 2, изготовленные из серебряной пластины, покрытой слоем хлорида серебра. Герметичность установки обеспечивают тонкие резиновые прокладки, между которыми зажимается ИОМ 1, представляющая собой диск диаметром 3.3 см с рабочей площадью $S = 1.778$ см². Ячейка проверялась на герметичность после каждой сборки и заполнения раствором путем выдерживания без наложения внешнего электрического поля в течение 15–20 мин. При заполнении ячейки

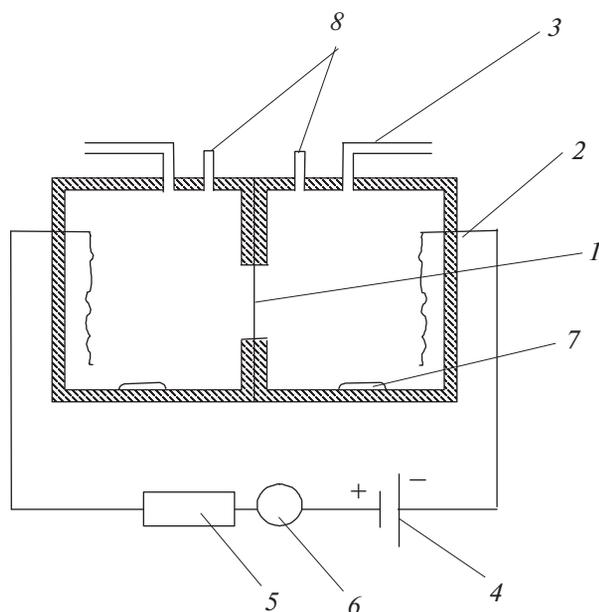


Рис. 1. Схема установки для измерения электроосмотической проницаемости мембран объемным методом: 1 – исследуемая мембрана, 2 – хлорсеребряные электроды, 3 – измерительные капилляры, 4 – источник постоянного тока, 5 – магазин сопротивлений, 6 – миллиамперметр, 7 – магнитные мешалки, 8 – воронки для заполнения ячейки рабочим раствором.

ки раствором особое внимание уделялось удалению пузырьков воздуха, образующихся на стенках камер, поскольку они могут внести ошибку в измерения изменений объема жидкости во время эксперимента. Для устранения концентрационной поляризации растворы в ячейке перемешивали с помощью магнитных мешалок 7. После сборки ячейки и заполнения ее раствором от выпрямителя 4 подавали постоянный ток, измеряемый миллиамперметром 6, и через каждые 2–3 мин в зависимости от плотности тока регистрировали перемещение менисков жидкости в измерительных капиллярах.

Изменения объема раствора в камерах ячейки, полученные в квазистационарном состоянии при заданной плотности тока, использовали для расчета электроосмотической проницаемости D_1 и числа переноса воды t_w в соответствии с уравнениями (2) и (3). Необходимо отметить, что время достижения квазистационарного состояния, характеризуемого равенством по абсолютной величине убыли объема жидкости в одном капилляре и прироста ее объема в другом капилляре, составляло 15–60 мин. Результаты воспроизводили несколько раз. Для того чтобы на электродах кроме основных процессов осаждения и растворения серебра не протекали побочные реакции с образованием газообразных продуктов, которые могут привести к искажению измеряемых объемов,

после каждого выполненного эксперимента производили переполюсовку поляризующих хлорсеребряных электродов. В случае частичной потери хлорсеребряными электродами обратимости, сопровождающейся выделением на них газообразных продуктов, их регенерацию проводили согласно методике, описанной в работе [10].

Удельная электропроводность мембран κ (См/м), которая очевидно совпадает с кинетическим коэффициентом L_{22} , была рассчитана из данных по сопротивлению образцов, измеренному ртутно-контактным методом [11] на частоте переменного тока 50–500 кГц. Частота тока, обеспечивающая равенство мнимой составляющей импеданса ячейки нулю, подбиралась индивидуально для каждого образца и каждой концентрации равновесного раствора. Статическую обменную емкость мембран измеряли методом смещения равновесия с избытком титранта.

ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛИ

Определение параметров ячеечной модели проводили в два этапа. На первом, предварительном этапе с использованием формул (6) и (7) для идеально селективной катионитовой мембраны ($\gamma_m = \infty$) и на основании экспериментальных зависимостей $D_1(C_0)$ и $\kappa = L_{22}(C_0)$ находили неизвестные параметры $(D_{m+}, m_0, \bar{\rho}_0)$, минимизируя ошибку отклонения специально построенной целевой функции $f(C_0)$ от ее экспериментальных значений при разных концентрациях электролита,

$$f(C_0) = D_1(C_0)H(C_1 - C_0) + L_{22}(C_0 + C_1)H(C_0 - C_1)H(C_2 - C_0). \quad (8)$$

Здесь $H(x)$ – единичная функция Хэвисайда, а C_1, C_2 – так подобранные значения концентрации, зависящие от диапазона экспериментальных данных, чтобы ЭОП и ЭП не накладывались друг на друга. В нашем случае при использовании экспериментальных данных работы [6] полагалось $C_1 = 1, C_2 = 2$ моль/л. Более подробно суть метода обсуждается ниже в разделе, посвященном гомогенной модели. Для оптимизации системы по параметрам $(D_{m+}, m_0, \bar{\rho}_0)$ была написана программа, в которой использовалась стандартная процедура FindFit вычислительной оболочки Mathematica компании Wolfram Research Inc. На выходе получался оптимальный набор указанных параметров, которые представлены в табл. 1 (числитель), а также график $f(C_0)$, показанный на рис. 2 и позволяющий визуально контролировать качество оптимизации.

На втором этапе оптимизировали ту же целевую функцию (8), но для функций $L_{22}(C_0)$ и

Таблица 1. Данные оптимизации по приближенным формулам (для идеальной катионообменной мембраны)/точным формулам

Мембрана	D_{m+} , мкм ² /с	D_{m-} , мкм ² /с	m_0 , %	γ_m	$\bar{\rho}$, моль/дм ³	$\bar{\rho}_0$, моль/дм ³	k_D , Å ²
МФ-4СК	586/586	–/0	9.6/9.3	∞ /3.1	1.08	106/106	3.64/3.64
МФ-4СК/(Hall + Pt)	838/836	–/0	10.1/9.5	∞ /2.3	1.22	158/158	2.45/2.46
МФ-4СК/(Hall + Fe)	674/671	–/0	8.9/8.7	∞ /4.1	1.16	167/161	2.32/2.41

Таблица 2. Данные первой/второй оптимизаций с использованием точных формул

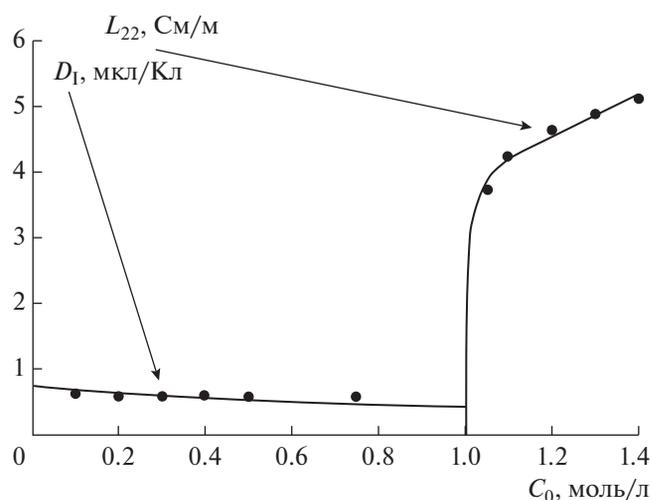
Мембрана	D_{m+} , мкм ² /с	D_{m-} , D_m , мкм ² /с	m_0 , %	γ_m	$\bar{\rho}$, моль/дм ³	$\bar{\rho}_0$, моль/дм ³	k_D , Å ²
МФ-4СК	586/575	$\frac{58, 106}{0, 0}$	9.6/2.6	135/0.51	1.08	107/104	3.64/3.73
МФ-4СК/(Hall + Pt)	838/814	$\frac{66, 122}{0, 0}$	10.0/5.0	70/0.68	1.22	158/155	2.45/2.50
МФ-4СК/(Hall + Fe)	673/668	$\frac{65, 119}{0, 0}$	8.9/5.4	558/0.83	1.16	167/164	2.32/2.36

$D_1(C_0) = L_{12}(C_0)/L_{22}(C_0)$ использовали их точные выражения в случае неидеальной мембраны [3]. При этом количество параметров увеличивалось до 5 (добавлялись коэффициент диффузии коиона D_{m-} и коэффициент равновесного распределения γ_m), а значения параметров D_{m+} , m_0 , $\bar{\rho}_0$, найденные на первом этапе, использовали в качестве начальных приближений для второго этапа. Результаты приведены в табл. 1 (знаменатели дробей). Видно, что параметр γ_m составляет несколько единиц для всех мембран, что говорит о пониженной концентрации ионов в зернах ионита по сравнению с окружающим их равновесным раствором электролита. При этом коэффициент диффузии коиона оказался на несколько порядков меньше коэффициента диффузии противоиона, поэтому мы положили его в табл. 1 равным нулю. Остальные параметры не сильно изменились по сравнению с идеальным случаем. Макроскопическая пористость для обоих этапов оптимизации находится в пределах 9–10% и слабо различается для всех мембран.

В процессе оптимизации была осуществлена проверка единственности набора определяющих параметров. Необходимость такой проверки связана с большим количеством параметров – 5, требующихся для описания экспериментов с помощью ячеечной модели. С этой целью были проведены два дополнительных оптимизирующих расчета, результаты которых представлены в табл. 2.

Цель первой оптимизации – исключить нулевые значения коэффициента диффузии аниона D_{m-} , наблюдавшиеся при расчетах по формулам для неидеально селективной мембраны (см. зна-

менатели дробей в табл. 1). Эта цель была достигнута за счет увеличения коэффициента равновесного распределения γ_m , который стал достигать несколько десятков (для мембраны с платиной) и даже сотен (для мембраны с железом) единиц. Казалось бы, здесь имеется противоречие с природой ионообменных мембран, так как в этом случае ранее в рамках гомогенной модели было установлено, что $\gamma_m < 1$ [5, 6], поскольку наблюдается положительная сорбция ионов в матрице

**Рис. 2.** Сравнение экспериментальных значений и теоретических кривых для ЭОП и ЭП после проведения процесса сопряженной оптимизации для мембраны МФ-4СК/(Hall + Pt). Для участка электропроводности значения концентрации нужно уменьшить на 1 моль/л.

мембраны. Однако это противоречие устраняется, как только мы принимаем во внимание, что коэффициент γ_m для зерна катионита (в ячеечной модели) и для мембраны в целом (гомогенная модель) – это разные величины: концентрация подвижных ионов электролита в зернах катионита существенно ниже, чем в окружающем их равновесном растворе (отрицательная сорбция, $\gamma_m \gg 1$). Действительно, оценим гидродинамическую проницаемость зерен катионита по найденным значениям характерной обменной емкости с использованием формулы связи $k_D = \mu^{\circ} D_+ / (\bar{\rho}_0 RT)$ (последний столбец табл. 1 и 2). На основании полученных значений k_D можно оценить так называемый радиус Бринкмана в зерне ионита $R_b = \sqrt{k_D}$, т.е. характерную глубину, на которую течение проникает внутрь пористой частицы при ее контакте с движущейся чистой жидкостью (в остальной части пористого зерна жидкость покоится). Этот радиус, равный 1.5 \AA , является наименьшим у мембраны с наночастицами железа, следом идет мембрана с платиной – 1.6 \AA и, наконец, чистая мембрана – 1.9 \AA . Стоксов радиус протона составляет 0.253 \AA , радиус аниона гидроксид-иона – 0.443 \AA , аниона хлора – 1.20 \AA [12]. В то же время радиус иона кислорода – 1.32 \AA , а радиус молекулы воды – 3.1 \AA . Сравнивая приведенные значения с радиусом Бринкмана, заключаем, что ни анион хлора, ни анион кислорода, ни, тем более, целиком молекула воды не смогут пройти через зерна катионита. Пройти могут лишь протоны и ионы гидроксид-иона “поодиночке”, если произойдет диссоциация молекул воды, для осуществления которой требуются высокие локальные напряженности электрического поля. Стало быть, перенос воды и ионов электролита может происходить в основном по макропорам между зернами ионита. Отметим попутно, что значения k_D для трех рассмотренных модификаций мембраны МФ-4СК в 2–3 раза выше, чем у родственного полимера – политриметилсилилпропина [13], имеющего примерно такую же макроскопическую пористость (11–13%).

Целью второй из дополнительных оптимизаций было сохранить значения $\gamma_m < 1$, т.е. “навязать” зернам катионита положительную сорбцию ионов. Однако, как видно в табл. 2 (знаменатели дробей), это приводит к обнулению коэффициента диффузии коиона в зерне ионита (что неправдоподобно) и сильно заниженным (2–6%) значениям макропористости m_0 . Между тем, метод контактной эталонной порометрии дает для макроскопической пористости мембран МФ-4СК, отлитых с использованием диметилформамида, значения 9–11% [11]. Следовательно, наиболее физическим приемлемым является набор параметров, полученный при первой дополнительной

оптимизации (данные в числителях дробей табл. 2). Отметим, что при этом коэффициент диффузии молекулы HCl уменьшается со значения $D = 3352 \text{ мкм}^2/\text{с}$ в разбавленном растворе до $106\text{--}122 \text{ мкм}^2/\text{с}$ в зернах катионита, т.е. в 27–32 раз. На рис. 3 показано удовлетворительное соответствие экспериментальных данных об удельной электропроводности и ЭОП для всех исследованных мембран теоретическим расчетам, выполненным в ходе первой дополнительной оптимизации (числители дробей в табл. 2). При этом нетрудно заметить, что для всех трех случаев оптимизации значения основных параметров системы D_{m+} , m_0 и $\bar{\rho}_0$, а также связанного с ними k_D практически неизменны. Сильно изменяются коэффициент диффузии D_{m-} коиона в зерне катионита (геле) и коэффициент равновесного распределения γ_m молекул электролита в нем же. Последнее обстоятельство означает, что для определения единственно возможного набора из пяти параметров (m_0 , $\bar{\rho}_0$, D_{m+} , D_{m-} , γ_m) ячеечной модели хотя бы один из двух последних параметров должен находиться в независимом эксперименте. Поскольку величину D_{m-} измерить практически невозможно, то это может быть параметр γ_m , определяемый в экспериментах по обменной сорбции, как это было сделано в работе [14].

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ПО ГОМОГЕННОЙ МОДЕЛИ ТОНКОПОРИСТОЙ МЕМБРАНЫ

Выражение для удельной электропроводности по гомогенной модели впервые было опубликовано в нашей работе [15] (без вывода), а в работе [5] оно впервые применено к обработке экспериментальных данных для мембран МФ-4СК, поверхность которых была модифицирована нанотрубками галлуазита (Hall):

$$\kappa = \frac{F^2}{RT} \bar{\rho} D_m (1 + v_m) \times \frac{(1 + v_m) \sqrt{1 + (2C_0 / \bar{\rho} \gamma_m)^2} + (1 - v_m)}{4v_m} \quad (9)$$

В работе [6], как уже отмечалось выше, была представлена новая методика нахождения физико-химических параметров гомогенной модели, основанная на одновременном использовании экспериментальных данных по диффузионной проницаемости,

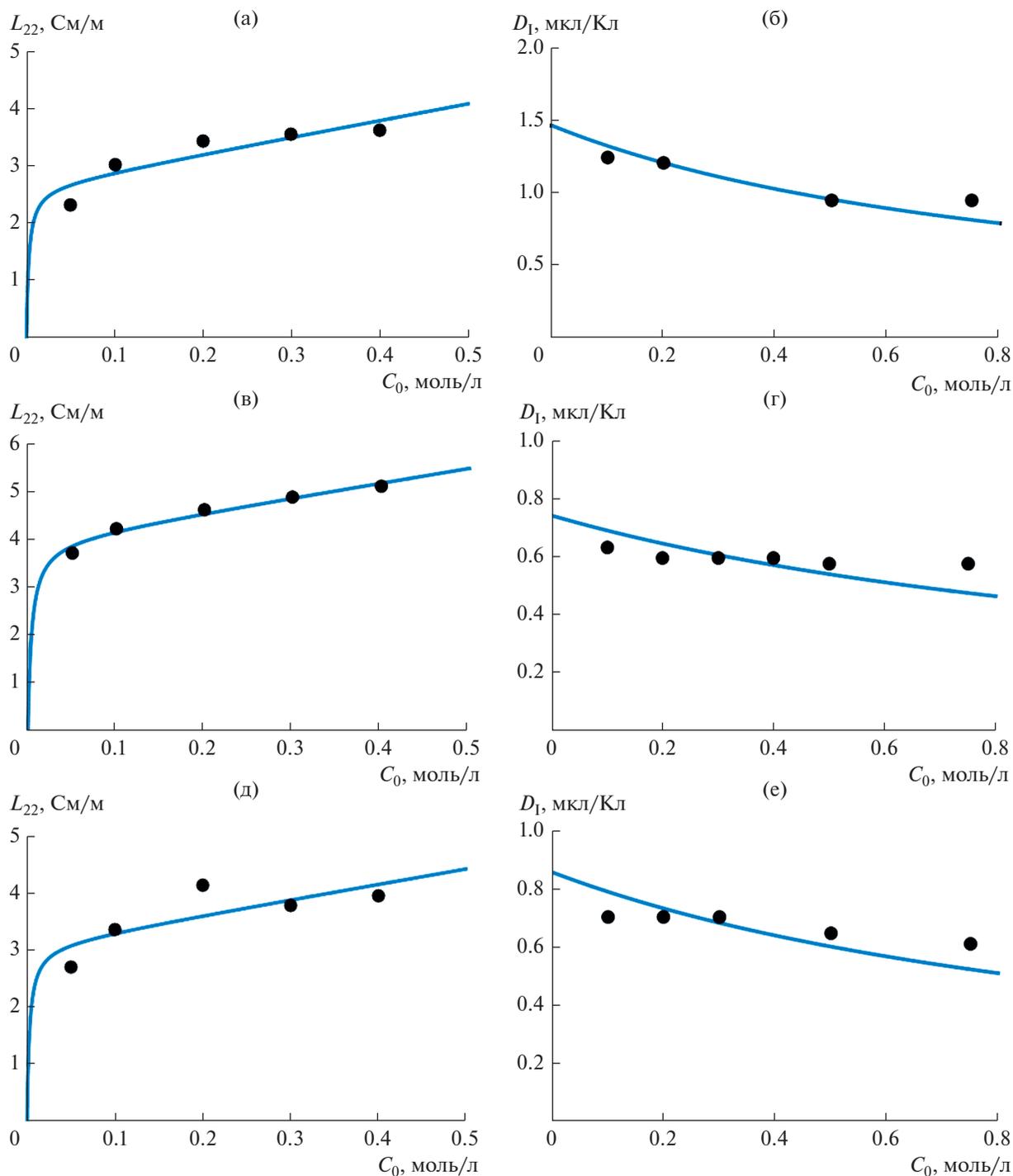


Рис. 3. Результаты сравнения экспериментальных (точки) и теоретических (кривые) значений удельной ЭП (а, в, д) и ЭОП при постоянной плотности тока (б, г, е) для мембран МФ-4СК (а, б), МФ-4СК/(Hall + Pt) (в, г) и МФ-4СК/(Hall + Fe) (д, е).

$$P = \frac{1}{2} D_m \frac{\rho}{C_0} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2C_0}{\bar{\rho}\gamma_m} \right)^2} - 1 - \frac{1 - v_m}{1 + v_m} \times \ln \left(\frac{1}{2} \left((1 + v_m) \sqrt{1 + \left(\frac{2C_0}{\bar{\rho}\gamma_m} \right)^2} + 1 - v_m \right) \right) \right), \quad (10)$$

и электропроводности (9) для однослойных мембран в зависимости от концентрации электролита. Здесь $D_m = 2D_{m-}D_{m+}/(D_{m-} + D_{m+})$ и γ_m – усредненные коэффициенты диффузии и равновесного распределения молекул электролита в порах мембраны, $v_m = D_{m-}/D_{m+}$ – отношение коэффи-

Таблица 3. Физико-химические параметры мембран МФ-4СК, полученные в результате применения гомогенной модели

Мембрана	D_{m+} , мкм ² /с	D_{m-} , мкм ² /с	$m_0 = D_{m+}/D_{m-}$, %	γ_m	$\bar{\rho}$, моль/дм ³	v_m	D_m , мкм ² /с
МФ-4СК	660	14.3	6.9	0.443	1.08	0.022	28.0
МФ-4СК/(Hall + Pt)	840	6.8	8.7	0.426	1.22	0.008	13.5
МФ-4СК/(Hall + Fe)	667	8.0	7.0	0.377	1.16	0.012	15.8

циентов диффузии ионов в мембране, рассматриваемой как гомогенный объект. Таким образом, гомогенная модель имеет набор только из 3-х определяющих физико-химических параметров (D_m, v_m, γ_m или D_{m-}, D_{m+}, γ_m), первые два из которых невозможно прямо и точно измерить в независимом эксперименте. Кроме того, как и в случае ячеечной модели, необходимо подбирать эти параметры, основываясь на экспериментальных зависимостях $\kappa(C_0)$ и $P(C_0)$ таким образом, чтобы одновременно описать их с приемлемой точностью с помощью теоретических кривых (9) и (10).

В работе [6] для описания экспериментальных данных, полученных для однослойной мембраны МФ-4СК и двух ее образцов, модифицированных галлуазитом и наночастицами платины или железа, использовался пошаговый алгоритм, основанный на попеременном использовании формул (9) и (10) и разных пар из общего набора трех параметров D_m, v_m, γ_m . Данный алгоритм, хотя и приводит к нахождению оптимальных (или близких к ним) значений указанных физико-химических параметров, является неудобным в силу большого объема ручного труда и времени. Поэтому мы

предлагаем другой (автоматический) алгоритм определения параметров модели, основанный на следующей идее. Минимизация отклонений теоретических и экспериментальных значений проводится сразу по обеим зависимостям $P(C_0)$ и $\kappa(C_0)$ с использованием специально составленной целевой функции

$$g(C_0) = P(C_0)H(C_1 - C_0) + \kappa(C_0 + C_1)H(C_0 - C_1)H(C_2 - C_0), \quad (11)$$

где C_1, C_2 – значения концентрации, подбираемые так, чтобы зависимости диффузионной проницаемости и электропроводности не накладывались друг на друга. При этом задавался искусственный сдвиг одной из функций (в данном случае – электропроводности) по концентрации на величину C_1 в большую сторону. Проще говоря, выражение (11) должно быть однозначной функцией переменной C_0 . В нашем случае при использовании экспериментальных данных работы [6] мы полагали $C_1 = 1, C_2 = 2$ моль/л. Этот алгоритм уже был успешно применен выше для обработки экспериментальных результатов по ячеечной модели. Для оптимизации по параметрам D_m, v_m, γ_m была написана программа, в которой использовалась та же стандартная процедура FindFit вычислительной оболочки Mathematica. На выходе получали оптимальный набор указанных параметров, которые представлены в табл. 3, и график $g(C_0)$ (см. рис. 4) для визуального контроля качества оптимизации.

Отметим, что качество оптимизации можно регулировать, нормируя функции $P(C_0)$ и $\kappa(C_0)$, входящие в (11), и соответствующие массивы экспериментальных данных, на их максимальные значения. Преимущество предложенного нами сопряженного подхода к определению физико-химических параметров мембранной системы по сравнению с многоступенчатым, представленным в работе [6], состоит в том, что возрастает точность определения параметров. Это позволяет уверенно находить не только коэффициент диффузии противоиона, но и коэффициент диффузии коиона, который значительно меньше (на один-два порядка) по величине. Еще одно преимущество заключается в устойчивости работы новой численной процедуры при изменении дан-

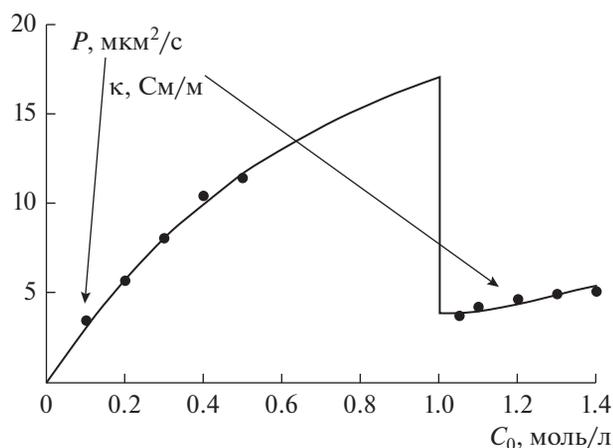


Рис. 4. Экспериментальные (точки) и теоретические (кривые) зависимости диффузионной проницаемости и удельной электропроводности от концентрации для мембраны МФ-4СК/(Hall + Pt). Вертикальная прямая разделяет участки $P(C_0)$ и $\kappa(C_0)$ (для участка электропроводности значения концентрации нужно уменьшить на 1 моль/л).

ных начального приближения для искоемых параметров. Устойчивость достигается за счет более жесткой конструкции сочленяющей формулы (11).

СРАВНЕНИЕ ГОМОГЕННОЙ МОДЕЛИ ТОНКОПОРИСТОЙ МЕМБРАНЫ И ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ И ОБСУЖДЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕНОСА ВОДЫ

Представляет безусловный интерес сравнить найденные параметры гомогенной и гетерогенной (ячеечной) моделей для одного и того же набора из трех мембран МФ-4СК, который имеется у нас в распоряжении. Для начала установим связь между электропроводностью $\kappa(C_0)$ гомогенной модели и электрокинетическим коэффициентом $L_{22}(C_0)$ ячейной. Для этого в точном выражении для $L_{22}(C_0)$ (формула (32) в работе [3]) перейдем к пределу при $m_0 \rightarrow 0$, означая отсутствие макроскопической пористости, как это формально предполагается в гомогенной модели мембраны:

$$\kappa^0 \equiv \lim_{m_0 \rightarrow 0} L_{22} = \frac{F^2}{2RT} \left[(D_{m+} + D_{m-}) \times \sqrt{\bar{\rho}^2 + (2C_0/\gamma_m)^2} + \bar{\rho}(D_{m+} - D_{m-}) \right] + \frac{k_D}{\mu^0} F^2 \bar{\rho}^2. \quad (12)$$

Видно, что выражения (12) и (9) различаются только на величину $\rho_{\sqrt{v}}^2 k_D / \mu^0$, представляющую собой вклад в ЭП конвективного переноса электролита через зерна иона. Если зерна непроницаемы, то $k_D = 0$ и формулы (9) и (12) при $m_0 \rightarrow 0$ совпадают, что определенным образом подтверждает достоверность обеих моделей. Попутно отметим, что пористость мембраны можно грубо оценить и по гомогенной модели с помощью приближенной формулы $m_0 = D_{m+}/D_+$ (третий столбец в табл. 3). Как видим, в целом, ее совпадение с пористостью, вычисленной по ячейной модели (табл. 1 и 2), можно признать удовлетворительным. Удивительным является и практически идеальное совпадение значений коэффициента диффузии протона в матрице обеих модифицированных мембран (а для чистой мембраны разница составляет порядка 10%), вычисленных по обеим моделям. Это может косвенно свидетельствовать в пользу того, что гомогенная модель тонкопористой мембраны больше подходит для описания гомогенной же по структуре перфорированной мембраны МФ-4СК, нежели ячейная модель. Эту гипотезу мы собираемся в дальнейшем проверить на гетерогенных мембранах МК-40, МА-40 и МА-41.

Следует отметить, что транспорт воды через ИОМ изучается довольно интенсивно разными исследователями. Например, в работе [16] пред-

принята попытка описать собственные эксперименты авторов по обратному электродиализу водных растворов NaCl с помощью термодинамики необратимых процессов и связать пермиселективность ИОМ с числами переноса соли и воды и молярностью растворов по обе стороны мембраны. В [17] также экспериментально исследовался осмотический и электроосмотический перенос воды при электродиализе через специально приготовленные с помощью армирующей сетки полимерные катионо- и анионообменные мембраны. Авторы показали, что применение такой сетки внутри мембран может уменьшить осмотический перенос воды как из-за уменьшения площади поверхности, так и, возможно, из-за меньшего набухания мембраны. В недавней работе [18] на основе применения капиллярной модели ИОМ была дана оценка числам свободного переноса воды через нее с использованием теории двойного электрического слоя (ДЭС) Штерна и физико-химических и структурных характеристик мембраны. Однако в области малых концентраций раствора электролита (когда влияние ДЭС наиболее существенно) наблюдается лишь качественное совпадение результатов, а количественное — только при концентрациях, превосходящих 1 моль/л. В то же время при определении характеристик мембран используется как раз область концентраций электролита 0.01–1 моль/л. В предлагаемой нами ячейной модели, где ДЭС эффективно заменяются скачками электрического потенциала и концентрации, граница применимости полученных формул определяется соотношением толщины ДЭС и “радиуса Бринкмана” — ширины зоны активной фильтрации раствора электролита. Оценки показывают, что полученные результаты в высокой степени достоверны при равновесной концентрации электролита, большей 0.05 моль/л.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведена проверка адекватности ячейной модели применительно к исходной гомогенной сульфокатионитовой мембране МФ-4СК и модифицированной нанотрубками галлуазита и наночастицами металлов. Представлен новый сопряженный алгоритм определения физико-химических параметров ячейной модели на основании данных по удельной электропроводности системы и ее электроосмотической проницаемости.

Впервые предложены точные расчетные формулы для определения электроосмотической проницаемости мембраны при постоянной плотности тока на основании известных модельных физико-химических и геометрических параметров, для определения которых предложен эффективный метод сопряженной оптимизации с ис-

пользованием экспериментальных данных по электропроводности и электроосмотической проницаемости. Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с имеющимися экспериментальными результатами. Выдвинута гипотеза о том, что гомогенная модель тонкопористой мембраны больше соответствует гомогенной по структуре катионообменной мембране МФ-4СК. Ячеечная (гетерогенная) модель мембраны в большей степени должна подходить к описанию свойств гетерогенных мембран, что предполагается проверить в одной из следующих работ авторов.

Возможность вычисления электроосмотического потока воды по алгебраическим формулам с использованием параметров, имеющих ясный физический смысл, важна не только в электро-мембранных процессах, но и при расчетах так называемых электроосмотических насосов в микрофлюидике [19], а также при анализе условий сохранения необходимого количества влаги в пищевых продуктах при их длительном хранении [20] и, наоборот, минимизации переноса жидкости через бетоны [21]. В этой связи предложенная в данной работе ячеечная модель будет крайне полезной в упомянутых практических случаях, а также в других ситуациях, связанных с регулированием влагосодержания в пористой среде под действием внешнего электрического поля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований: теоретическая часть, обработка экспериментальных данных – грант № 17-08-01287, экспериментальная часть – грант № 19-08-00925.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Deo S., Filippov A., Tiwari A., Vasin S., Starov V.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2011. V. 164. P. 21.
2. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 745.
3. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 758.
4. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996.
5. *Filippov A., Afonin D., Kononenko N., Shkirskaya S.* // AIP Conf. Proc. "AMiTaNS'15". 2015. V. 1684. P. 030004.
6. *Filippov A., Afonin D., Kononenko N., Lvov Y., Vinokurov V.* // Colloids Surf. A. 2017. V. 521. P. 251.
7. *Filippov A., Petrova, D., Falina I., Kononenko N., Ivanov E., Lvov Y., Vinokurov V.* // Polymers. 2018. V. 10. Article no. 366.
8. *De Groot S., Mazur P.* Non-Equilibrium Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland, 1962.
9. *Березина Н.П., Шкирская С.А., Сычёва А.А.-Р., Криштопа М.В.* // Коллоид. журн. 2008. Т. 70. С. 437.
10. *Гнусин Н.П., Березина Н.П., Демина О.А.* // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 679.
11. *Petrova D.A., Filippov A.N., Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Timchenko M.O., Ivanov E.V., Vinokurov V.A., Lvov Yu.M.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 582. P. 172.
12. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
13. *Филиппов А.Н., Иванов В.И., Юшкин А.А., Волков В.В., Богданова Ю.Г., Должикова В.Д.* // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. С. 103.
14. *Filippov A.N., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B.* // J. Membr. Sci. 2014. V. 471. P. 110.
15. *Filippov A., Kononenko N., Afonin D.* // Conference Proceedings "Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes", Sochi, 25–30 May 2015. P. 85.
16. *Zlotowicz A., Strand R.V., Burheim O.S., Wilhelmsen O., Kjelstrup S.* // J. Membr. Sci. 2017. V. 523. P. 402.
17. *Porada S., van Egmond W.J., Post J.W., Saakes M., Hamelers H.V.M.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 552. P. 22.
18. *Фалина И.В., Демина О.А., Заболоцкий В.И.* // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 792.
19. *Li L., Wang X., Pu Q., Liu S.* // Anal. Chim. Acta. 2019. V. 1060. P. 1.
20. *Qiu L., Zhang M., Tang J., Adhikari B., Cao P.* // Food Res. Int. 2019. V. 116. P. 90.
21. *Nybo E., Maier R.S., Lauchnor E.G., Seymour J.D., Codd S.L.* // Cement Concrete Res. 2019. V. 116. P. 11.