

УДК 541.12+532.5+544.638

## ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ. ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ И ДИФфуЗИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

© 2021 г. А. Н. Филиппов\*

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

\*e-mail: [filippov.a@gubkin.ru](mailto:filippov.a@gubkin.ru)

Поступила в редакцию 24.11.2020 г.

После доработки 30.11.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

В рамках термодинамики неравновесных процессов, на основе предложенной автором ранее ячеечной модели заряженной мембраны, вычислены электродиффузионный коэффициент и диффузионная проницаемость ионообменной мембраны, рассматриваемые как кинетические коэффициенты матрицы Онзагера. Предполагается, что мембрана состоит из упорядоченной совокупности пористых заряженных частиц сферической формы, помещенных в сферические оболочки, заполненные раствором бинарного электролита. Аналитически решены краевые задачи для определения диффузионной проницаемости и электродиффузионного коэффициента такой мембраны в случае граничного условия Кувабары на поверхности ячейки. Рассмотрение ведется в рамках малого отклонения параметров системы от их равновесных значений при наложении внешних полей. Исследованы различные частные случаи полученных точных аналитических формул, в том числе бинарного симметричного электролита и идеально селективной мембраны. Показано, что электродиффузионный коэффициент катионообменной мембраны, который определяет плотность диффузионного тока при заданном перепаде концентрации электролита или плотность потока соли при заданном перепаде электрического потенциала, с увеличением концентрации электролита может, как и удельная электропроводность, монотонно расти от нуля (с точкой перегиба графика или без нее), а может и уменьшаться, достигая максимума при невысоких концентрациях электролита. Поведение интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (при отсутствии тока) с ростом концентрации электролита зависит от соотношения между физико-химическими и геометрическими параметрами системы и может варьироваться от монотонного роста или монотонного падения во всем диапазоне концентраций до экстремальной зависимости с достижением максимума или минимума. Такое поведение находит свое подтверждение в экспериментах.

DOI: 10.31857/S002329122103006X

### ВВЕДЕНИЕ

Для исследования концентрированных дисперсных систем, в том числе мембран, широко и эффективно применяется ячеечный метод, подробно изложенный Хаппелем и Бреннером в их известной монографии [1]. Ячеечная модель, например, ионообменной мембраны предполагает, в частности, замену реальной системы хаотически расположенных зерен ионита периодической решеткой одинаковых пористых заряженных сфер, заключенных в концентрические сферические оболочки, заполненные электролитом и образующую пористый слой. В ячеечном методе воздействие соседних частиц учитывается с помощью задания специальных граничных условий на поверхности жидкой оболочки. При этом предполагается, что градиенты действующих на

пористый слой внешних сил совпадают с локальными градиентами на ячейке. Преимущество описанного подхода состоит в том, что все входящие в уравнения переноса через пористый слой величины — термодинамические потоки и силы — можно непосредственно измерить в экспериментах. В работе [2] была построена ячеечная модель ионообменной мембраны, поставлена и решена в общем виде задача нахождения кинетических коэффициентов, а также впервые получена точная алгебраическая формула для гидродинамической проницаемости  $L_{11}$  заряженной мембраны. В работе [3] с помощью разработанной в [2] модели были определены электроосмотическая проницаемость и удельная электропроводность катионообменной мембраны. В работах [4, 5] ячеечная модель была успешно верифицирована на приме-

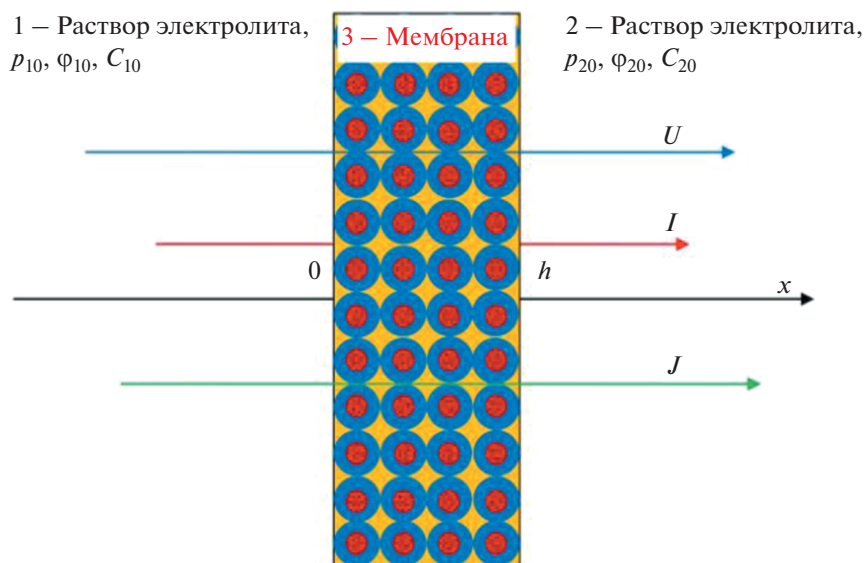


Рис. 1. Мембранная ячейка для исследования неравновесных процессов: 1 и 2 – отдающая и принимающая камеры, 3 – мембрана.

ре экспериментальных данных, полученных для литой перфторированной мембраны МФ-4СК и ее модификаций нанотрубками галлуазита, функционализированными наночастицами платины и железа, в водных растворах HCl, а также для экструзионной мембраны МФ-4СК и ряда 1 : 1-электролитов (HCl, NaCl, KCl, LiCl, CsCl). Для определения физико-химических и геометрических параметров модели были созданы специальный алгоритм и программа в вычислительной среде Mathematica® для одновременной оптимизации по экспериментальным зависимостям удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости.

В данном исследовании в качестве независимых термодинамических сил, задаваемых в процессе проведения эксперимента, выберем градиенты давления, электрического потенциала и химического потенциала  $\mu(C) = \mu_0 + RT \ln(C/C_0)$ , соответственно:  $\Phi_1 = \nabla p \approx (p_{20} - p_{10})/h$ ,  $\Phi_2 = \nabla \varphi \approx (\varphi_{20} - \varphi_{10})/h$ ,  $\Phi_3 = \nabla \mu(C) \approx RT(C_{20} - C_{10})/(C_0 h)$ . Здесь  $C_0$  – эквивалентная концентрация равновесного с мембраной электролита,  $\mu_0$  – стандартный химический потенциал,  $h$  – толщина мембраны,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура, а индексы “1” и “2” указывают на левую и правую стороны мембраны, находящейся в измерительной ячейке, заполненной раствором бинарного электролита (рис. 1). Для корректного вывода формул для кинетических коэффициентов, связанных с наличием перепада концентрации на мембране, в отличие от работ [2–5], вместо градиента концентрации

здесь используется градиент химического потенциала.

В качестве зависимых термодинамических параметров, определяемых в эксперименте, возьмем плотности потоков:  $U$  – растворителя (воды, например),  $I$  – подвижных зарядов (плотность электрического тока),  $J$  – растворенного вещества (плотность диффузионного потока электролита). Тогда феноменологические транспортные уравнения в случае изотермических процессов могут быть записаны в виде следующей системы уравнений:

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

В соответствии с теоремой взаимности Онзагера, матрица кинетических коэффициентов является симметричной:  $L_{ik} = L_{ki}$  ( $i \neq k$ ). Здесь мы будем обсуждать вычисление коэффициентов электродиффузии  $L_{23}$  и диффузионной проницаемости  $L_{33}$  ионообменной мембраны, которые могут быть найдены по формулам, вытекающим из (1):

$$L_{23} = - \left. \frac{I}{\nabla \mu} \right|_{\nabla p=0, \nabla \varphi=0}, \quad (2a)$$

$$L_{33} = - \left. \frac{J}{\nabla \mu} \right|_{\nabla p=0, \nabla \varphi=0}. \quad (2b)$$

Соотношения (2) означают, что корректное измерение коэффициентов  $L_{23}$  и  $L_{33}$  возможно только

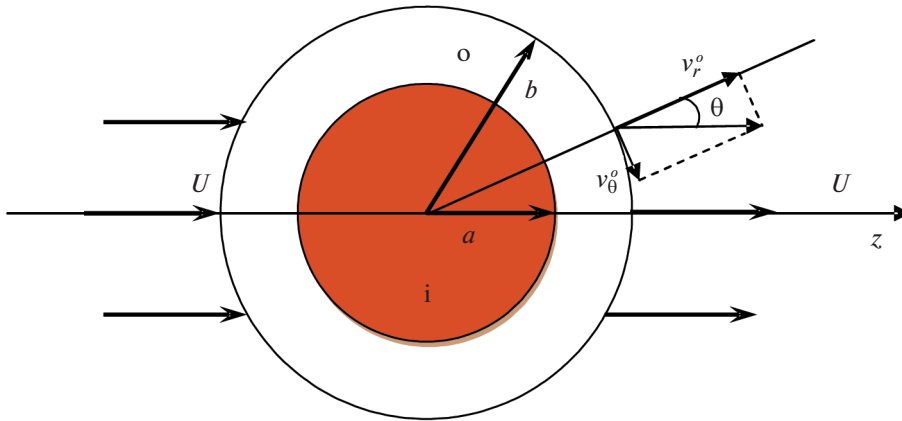


Рис. 2. Единичная ячейка мембраны: *o* – внешняя область (раствор электролита), *i* – внутренняя область (заряженная пористая частица).

при отсутствии перепадов давления и электрического потенциала и заданном постоянном перепаде химического потенциала  $\mu_{20} - \mu_{10} \approx \approx h\nabla\mu = \text{const}$  на мембране.

### ОБЩАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Будем моделировать заряженную мембрану периодической решеткой пористых заряженных сферических частиц одного и того же радиуса  $a$ , заключенных в жидкие сферические оболочки радиуса  $b$ , который выбирается таким образом, чтобы отношение объема частицы к объему ячейки равнялось объемной доле частиц в дисперсной системе:

$$\gamma^3 = (a/b)^3 = 1 - m_0, \quad (3)$$

где  $m_0$  – макроскопическая пористость, зависящая от способа упаковки пористых частиц в заряженном слое (мембране), см. рис. 2.

Математическая постановка задачи дана в работе [2] и здесь для краткости не повторяется. Обозначения переменных и параметров полностью совпадают с таковыми в [2]. Движение несжимаемой жидкости (электролита) во внешней области ( $a < r < b$ ) описывается векторным дифференциальным уравнением Стокса при малых числах Рейнольдса (“ползущее течение”), дополненным пространственной электрической силой. Движение жидкости во внутренней области ( $0 \leq r < a$ ) подчиняется векторному дифференциальному уравнению Бринкмана [6], осложненному такой же пространственной электрической силой. Традиционно “жидкость Бринкмана” предполагается несжимаемой [7]. Электрический потенциал удовлетворяет уравнению Пуассона внутри и вне частиц, а для плотности потоков

ионов используется представление Нернста–Планка. При этом в системе отсутствуют источники и стоки зарядов, а задача рассматривается в стационарной постановке. Пусть, как и ранее [2],  $-\rho_v$  – объемная плотность фиксированного заряда пористого скелета. Для определенности примем заряд частицы отрицательным (моделируем катионообменную мембрану), тогда  $\rho_v > 0$ . Для удобства анализа используем те же безразмерные переменные и величины, что и в [2]:

$$\begin{aligned} \tilde{r} &= r/a, \quad \tilde{\mathbf{v}} = \mathbf{v}/U_0, \quad \tilde{p} = p/p_0, \quad \tilde{\sigma}_{r\theta} = \sigma_{r\theta}/p_0, \\ \tilde{\sigma}_{rr} &= \sigma_{rr}/p_0, \quad \tilde{C}_{\pm} = C_{\pm}/C_0, \quad \tilde{\phi} = \frac{\Phi F_0}{RT}, \quad \tilde{\mathbf{j}}_{\pm} = \frac{\mathbf{J}_{\pm}}{U_0 C_0}, \\ v_{\pm} &= D_0/D_{\pm}, \quad v_{m\pm} = D_0/D_{m\pm}, \quad \text{Pe} = \frac{aU_0}{D_0}, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{\rho_v}{F_0 C_0}, \quad p_0 = RTC_0, \quad U_0 = ap_0/\mu^o, \quad \delta = d/a, \\ m &= \mu^i/\mu^o, \quad s^2 = a^2 k/\mu^i, \quad s_0^2 = ms^2 = a^2/R_b^2, \end{aligned}$$

где  $R_b = \sqrt{\mu^o/k}$  – характерная толщина фильтрационного слоя (радиус Бринкмана),  $D_0$  – масштаб

коэффициентов диффузии,  $d = \left( \frac{C_0 F_0^2}{\epsilon \epsilon_0 RT} \right)^{-1/2}$  –

дебаевский радиус,  $\text{Pe}$  – число Пекле,  $F_0$  – постоянная Фарадея. В дальнейшем тильда над безразмерными переменными будет для удобства опущена. Предполагая дебаевский радиус исчезающе малым по сравнению с радиусом частицы, наличие двойных электрических слоев (ДЭС) эффективно заменим скачками электрического потенциала и концентраций ионов при переходе через геометрическую межфазную границу  $r = 1$  [2, 3]. При отсутствии внешних сил  $\Phi_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) каждая ячейка мембраны находится в состоянии

равновесия с окружающим ее покоящимся раствором электролита, т.е. скорости, давление и плотности потоков ионов в этом состоянии равны нулю. При этом в системе устанавливаются равновесные распределения концентраций ионов  $C_{e\pm}^o, C_{e\pm}^i$  и электрического потенциала  $\phi_e^o, \phi_e^i$ . Задача нахождения равновесных концентраций и потенциала была решена нами ранее (см. формулы (28)–(32) в [2]). Предполагая, что наложение внешнего поля приводит к малому отклонению искомых функций от их равновесных значений, и линеаризуя все уравнения и граничные условия краевой задачи на ячейке по этим малым отклонениям (имеют нижний индекс 1), приходим к справедливому всюду в ячейке уравнениям Лапласа для неизвестных потенциала и эквивалентной неравновесной концентрации электролита  $C_1 = Z_+ C_{1+} = Z_- C_{1-}$  [2]:

$$\Delta\phi_1 = 0, \quad \Delta C_1 = 0. \quad (5)$$

Общее решение уравнений (5) представлено в работе [2]:

$$\phi_1^o = \left( G^o r + \frac{H^o}{r^2} \right) \cos \theta, \quad C_1^o = \left( L^o r + \frac{M^o}{r^2} \right) \cos \theta \quad (6)$$

при  $1 < r \leq 1/\gamma$ ,

$$\phi_1^i = G^i r \cos \theta, \quad C_1^i = L^i r \cos \theta, \quad \text{при } 0 \leq r < 1, \quad (7)$$

где константы интегрирования  $G^{o,i}, L^{o,i}, H^o, M^o$  подлежат определению из граничных условий.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННОГО КОЭФФИЦИЕНТА

Сформулируем сначала граничные условия на единичной ячейке для этой краевой задачи. Линеаризация условий равенства электрохимических потенциалов ионов на межфазной границе позволяет записать [2, 3]:

$$C_1^o = \alpha^o (\phi_1^i - \phi_1^o), \quad C_1^i = \alpha^i (\phi_1^i - \phi_1^o) \quad \text{при } r = 1, \quad (8)$$

где

$$\alpha^o = \frac{Z_+ \beta_+ + Z_- \beta_-}{\sigma}, \quad \alpha^i = \frac{Z_+ + Z_-}{\sigma} \beta_+ \beta_-, \quad (9)$$

$$\beta_{\pm} = \frac{\exp(\mp Z_{\pm} \phi_e^i)}{\gamma_{\pm}},$$

а  $\gamma_{\pm}$  – коэффициенты равновесного распределения ионов в зерне ионита (геле),  $\phi_e^i$  – равновесный безразмерный электрический потенциал в нем, который находится из уравнения  $\beta_+ - \beta_- = \sigma$  [2].

На межфазной границе  $r = 1$  должны выполняться условия равенства радиальных составляющих потоков ионов, которые приводят к следую-

щей системе уравнений относительно неизвестных констант (см. (43а) в [2]):

$$\text{Re} u_{11} (\beta_+ - 1) = \frac{L^i + Z_+ \beta_+ G^i}{v_{m+}} - \frac{L^o - 2M^o + Z_+ (G^o - 2H^o)}{v_+}, \quad (10)$$

$$\text{Re} u_{11} (\beta_- - 1) = \frac{L^i - Z_- \beta_- G^i}{v_{m-}} - \frac{L^o - 2M^o - Z_- (G^o - 2H^o)}{v_-}.$$

Здесь, с учетом вида общего решения для радиальной компоненты скорости  $u_1$ , обозначено

$$u_{11} \equiv \frac{u_1|_{r=1}}{\cos \theta}. \quad (11)$$

Ячеечный градиент давления  $\Phi_1$  был ранее определен как  $\nabla p = -F/V$ , где  $V = 4\pi b^3/3$  – объем ячейки, а  $F = -4\pi B a \mu^o U_0$  – сила, действующая со стороны жидкости на пористую заряженную частицу [1, 2, 8, 9], что приводит к формуле

$$\nabla p = 3B\gamma^3 \frac{\mu^o U_0}{a^2}. \quad (12)$$

Ячеечный градиент электрического потенциала  $\Phi_2$  был определен в [3]:

$$\nabla \phi = \frac{RT}{aF_0} \frac{\phi_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=0} - \phi_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=\pi}}{2/\gamma}. \quad (13)$$

Аналогичным образом введем ячейный градиент химического потенциала  $\Phi_3$  на ячейке [10]:

$$\nabla \mu(C) = \frac{RTZ_0}{a} \frac{C_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=0} - C_1^o|_{r=1/\gamma; \theta=\pi}}{2/\gamma}, \quad (14)$$

где  $Z_0 = (Z_+ + Z_-)/Z_+ Z_-$ . При вычислении электродиффузионного коэффициента  $L_{23}$ , как это следует из (2а), градиенты электрического потенциала и давления на мембране должны отсутствовать, а градиент химического потенциала быть постоянным,

$$\Phi_3 = \frac{RTZ_0}{a} \text{const}_3, \quad (15)$$

Первое условие  $\Phi_2 = 0$  с учетом (13) приводит к обнулению электрического потенциала на поверхности ячейки:

$$\phi_1^o = 0 \quad \text{при } r = 1/\gamma. \quad (16)$$

Подставляя общее решение (6) для потенциала в уравнение (16), имеем

$$G^o = -\gamma^3 H^o. \quad (17)$$

Второе условие  $\Phi_1 = 0$  с учетом (12) дает  $B = 0$ , что позволяет из системы алгебраических уравнений (45а) и (47а), полученной в работе [2] при задании на поверхности ячейки условия Кувабары (отсутствия завихренности), определить часть констант, необходимых для построения решения гидродинамической задачи – см. соотношения (23), (24) в [2]:

$$A = B = D = E = 0, \quad C = F = -\frac{\sigma G^i}{ms^2} = u_{11}. \quad (18)$$

Третье условие (15) с учетом (14) дает граничное условие на концентрацию:

$$C_1^o|_{r=1/\gamma} = \frac{\text{const}_3}{\gamma} \cos \theta, \quad (19)$$

которое при подстановке в (6) приводит к соотношению

$$L^o = \text{const}_3 - \gamma^3 M^o. \quad (20)$$

Граничные условия (8), (17) и (19) с учетом вида решений (6) и (7) приводят к двум алгебраическим уравнениям для констант интегрирования:

$$\begin{aligned} G^i &= \frac{\text{const}_3}{\alpha^o} + (1 - \gamma^3)(H^o + M^o/\alpha^o), \\ L^i &= \frac{\alpha^i}{\alpha^o} (\text{const}_3 + (1 - \gamma^3)M^o). \end{aligned} \quad (21)$$

Подставляя (17), (18), (20) и (21) в систему (10), находим явные выражения для постоянных  $H^o$ ,  $M^o$ :

$$H^o = -\frac{3\text{const}_3}{\alpha^o \Delta_0} h^o, \quad M^o = -\frac{\text{const}_3}{\alpha^o \Delta_0} m^o,$$

где

$$\begin{aligned} h^o &= \frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} + \alpha^i \left( \frac{1}{v_- v_{m+}} - \frac{1}{v_+ v_{m-}} \right), \\ m^o &= (1 - \gamma^3) \left( \alpha^i \left( \frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) - \alpha^o \left( \frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right) + \\ &+ (2 + \gamma^3) \left( \frac{Z_- \delta_+}{v_-} - \frac{Z_+ \delta_-}{v_+} + \alpha^i \left( \frac{Z_+}{v_+ v_{m-}} + \frac{Z_-}{v_- v_{m+}} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\alpha^o}{v_+ v_-} (Z_+ + Z_-) \right), \end{aligned} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= (2 + \gamma^3)(1 - \gamma^3) \times \\ &\times \left( \frac{1}{\alpha^o} \left( \frac{Z_- \delta_+}{v_-} - \frac{Z_+ \delta_-}{v_+} \right) + \left( \frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right) + \\ &+ \frac{(Z_+ + Z_-)(2 + \gamma^3)^2}{v_- v_+} + \frac{\alpha^i}{\alpha^o} (1 - \gamma^3) \times \\ &\times \left( (1 - \gamma^3) \left( \frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) + (2 + \gamma^3) \left( \frac{Z_+}{v_+ v_{m-}} + \frac{Z_-}{v_- v_{m+}} \right) \right). \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь и далее обозначено:

$$\begin{aligned} \delta_{\pm} &= \frac{Z_{\pm} \beta_{\pm}}{v_{m\pm}} \pm \frac{\sigma \text{Pe} (\beta_{\pm} - 1)}{ms^2}, \quad v = \frac{Z_+ v_- + Z_- v_+}{v_+ - v_-}, \\ Z &= \frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-}. \end{aligned} \quad (24)$$

Плотность ячеечного электрического тока определим стандартным способом [3]:

$$I = C_0 F_0 U_0 \frac{i_{ir}^o|_{r=1/\gamma}}{\cos \theta}, \quad (25)$$

где  $i_{ir}^o = Z_+ j_{ir+}^o - Z_- j_{ir-}^o$  – радиальная компонента безразмерной локальной плотности электрического тока, которую на поверхности ячейки найдем из выражений (34а) для плотности потоков ионов, приведенных в работе [2], с учетом (6), (17) и (20):

$$\begin{aligned} \frac{i_{ir}^o|_{r=1/\gamma}}{\cos \theta} &= \frac{1}{\text{Pe}} \left( \left( \frac{1}{v_-} - \frac{1}{v_+} \right) \frac{\partial C_1^o}{\partial r} \Big|_{r=1/\gamma} - \left( \frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) \times \right. \\ &\times \left. \frac{\partial \Phi_1^o}{\partial r} \Big|_{r=1/\gamma} \right) = -\frac{Z}{\text{Pe}} \left( 3\gamma^3 \left( \frac{M^o}{v} - H^o \right) - \frac{\text{const}_3}{v} \right). \end{aligned} \quad (26)$$

Из соотношений (26), (15), (22), (23), (25) и (26) следует точная формула для электродиффузионного коэффициента:

$$L_{23} = \frac{C_0 F_0 D_0}{RT} \frac{1}{Z_0} \left( \frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \left( 1 + 3 \frac{\gamma^3}{\alpha^o \Delta_0} (m^o - 3v h^o) \right), \quad (27)$$

из которой видно, что он равен нулю при совпадающих коэффициентах диффузии ионов в бесконечно разбавленном растворе электролита.

### АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОДИФфуЗИОННОГО КОЭФФИЦИЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Переход к важным частным случаям позволяет упростить полученную точную формулу для электродиффузионного коэффициента (27), одинаково применимую как для пористой заряженной мембраны, так и для концентрированной дисперсии заряженных частиц. Этот коэффициент определяет величину электрического тока, воз-

никающего в системе при наложении на нее внешнего перепада концентраций, а также поток соли, возникающий при наложении внешнего перепада электрического потенциала. В случае высококонцентрированной дисперсии пористых заряженных частиц выражение для электродиффузионного коэффициента (27) существенно упрощается:

$$L_{23}|_{\gamma=1} = \frac{C_0 F_0 D_0}{RT Z_0} \left( \frac{\alpha^i}{\alpha^o} \left( \frac{1}{v_{m+}} - \frac{1}{v_{m-}} \right) + \frac{\delta_+ + \delta_-}{\alpha^o} \right) \quad (28)$$

или

$$L_{23}|_{\gamma=1} = \frac{C_0 F_0 D_0}{RT Z_0 (Z_+ \beta_+ + Z_- \beta_-)} \times \left( \frac{Pe \sigma^2}{ms^2} (\beta_+ - \beta_-) + \frac{Z_+ \beta_+}{v_{m+}} \left( \sigma + \beta_- \left( \frac{1}{v_{m+}} - \frac{1}{v_{m-}} \right) \right) + \frac{Z_- \beta_-}{v_{m-}} \left( \sigma + \beta_+ \left( \frac{1}{v_{m+}} - \frac{1}{v_{m-}} \right) \right) \right) \quad (29)$$

В случае 1 : 1-электролита и идеально селективных зерен ионита ( $\gamma_m = +\infty$ ) выражение (29) дает в размерном виде электродиффузионный коэффициент дисперсии, не зависящий от концентрации электролита:

$$L_{23}|_{\gamma=1} = \frac{D_{m+}}{2RT} \rho_V + \frac{k_D}{2\mu^o F_0} \rho_V^2, \quad (30)$$

где  $k_D = \mu^o/k$  – удельная гидродинамическая проницаемость ионитового зерна по Бринкману.

#### Симметричный 1 : 1-электролит

Это – наиболее интересный случай, так как в эксперименте чаще всего используют именно 1:1-электролит. Тогда из формул (32а) работы [2], соотношений (9) и (24) получим:

$$\alpha^o = \frac{\sqrt{\sigma^2 + 4/\gamma_m^2}}{\sigma}, \quad \alpha^i = \frac{2}{\sigma \gamma_m^2}, \quad v = \frac{v_+ + v_-}{v_+ - v_-},$$

$$Z = \frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-}, \quad \delta_{\pm} = \frac{\beta_{\pm} \pm \frac{\sigma Pe (\beta_{\pm} - 1)}{ms^2}}{v_{m\pm}}, \quad (31)$$

$$\beta_{\pm} = \frac{\sqrt{\sigma^2 + 4/\gamma_m^2} \pm \sigma}{2}.$$

Подставляя выражения (31) в формулу (27), с учетом определения (23) и (24) после преобразований, имея в виду обозначения (3) и (4), приходим к выражению

$$L_{23} = \frac{C_0 F_0 D_0}{RT} \frac{1}{2} \left( \frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \times \left( 1 + 3(1 - m_0) \frac{m^o - 3vh^o}{\alpha^o \Delta_0} \right), \quad (32)$$

где

$$m^o - 3vh^o = (3 - m_0) \times \left[ \frac{\delta_+}{v_-} - \frac{\delta_-}{v_+} + \alpha^i \left( \frac{1}{v_+ v_{m-}} + \frac{1}{v_- v_{m+}} \right) - \frac{2\alpha^o}{v_+ v_-} \right] - 3 \frac{v_- + v_+}{v_+ - v_-} \left( \frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} + \alpha^i \left( \frac{1}{v_- v_{m+}} - \frac{1}{v_+ v_{m-}} \right) \right) + m_0 \left[ \alpha^i \left( \frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) - \alpha^o \left( \frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right], \quad (33)$$

$$\alpha^o \Delta_0 = (3 - m_0) m_0 \left( \frac{\delta_+}{v_-} - \frac{\delta_-}{v_+} + \alpha^o \left( \frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right) + \frac{2\alpha^o (3 - m_0)^2}{v_- v_+} + \alpha^i m_0 \left( m_0 \left( \frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) + (3 - m_0) \left( \frac{1}{v_+ v_{m-}} + \frac{1}{v_- v_{m+}} \right) \right). \quad (34)$$

**Идеально селективная катионитовая мембрана (случай исключенных коионов).** В этом случае имеем

$$\gamma_m = +\infty, \quad \beta_- = 0, \quad \beta_+ = \sigma, \quad \alpha^o = 1, \quad \alpha^i = 0,$$

$$\delta_+ = \frac{\sigma}{v_{m+}} + \frac{\sigma Pe (\sigma - 1)}{s_0^2}, \quad \delta_- = \frac{\sigma Pe}{s_0^2}. \quad (31a)$$

При этом выражения (32)–(34) существенно упрощаются и дают в размерном виде следующую формулу для коэффициента  $L_{23}$ :

$$L_{23} = \frac{F_0 D_+ C_0}{RT (3 - m_0)} \left( m_0 \left( 1 - \frac{D_-}{D_+} \right) + \frac{\frac{9}{2} (1 - m_0) \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho}}{m_0 \bar{\rho} \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left( 3 - m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) C_0} \right), \quad (35)$$

где учтено, что  $\sigma Pe = \frac{s_0^2 \bar{\rho}}{v_+ \bar{\rho}_0}$ ,  $\bar{\rho} = \frac{\rho_V}{F_0}$ , а  $\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^o D_+}{k_D RT}$  – характерный масштаб обменной емкости. В отсутствие макропористости ( $m_0 = 0$ ) из (35) получаем постоянное значение для электродиффузионного коэффициента  $L_{23}|_{m_0=0} = \frac{F_0}{2RT} \left( D_{m+} + D_+ \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho}$ , совпадающее с (30).

Отметим, что выражение для удельной электропроводности, которое было получено для рассматриваемого случая в работе [3] (формула (34)), имеет структурно схожий с (35) вид:

$$L_{22} = \frac{F_0^2 D_+ C_0}{RT(3 - m_0)} \left( 2m_0 \left( 1 + \frac{D_-}{D_+} \right) + \frac{9(1 - m_0) \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho}}{m_0 \bar{\rho} \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left( 3 - m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) C_0} \right). \quad (36)$$

Выражение для электродиффузионного коэффициента (35), так же как и удельная электропроводность (36), состоит из двух слагаемых: первое определяет величину диффузионного тока, переносимого через макропоры за счет разности коэффициентов диффузии ионов электролита, а второе – диффузионный и конвективный токи, переносимые через гранулы ионита. Последнее хорошо видно из формулы (30) в случае, когда макропористость отсутствует.

На рис. 3 показаны характерные кривые поведения электродиффузионного коэффициента идеально селективной катионообменной мембраны. Все кривые имеют две прямолинейные асимптоты – при малых концентрациях электролита

$$L_{23}|_{C_0 \rightarrow 0} \approx \frac{F_0 D_+}{RT(3 - m_0)} \times \left( m_0 \left( 1 - \frac{D_-}{D_+} \right) + \frac{9(1 - m_0)}{2m_0} \right) C_0 \equiv b_0 C_0, \quad m_0 \neq 0 \quad (37)$$

и при больших концентрациях

$$L_{23}|_{C_0 \rightarrow \infty} \approx \frac{F_0 D_+}{RT(3 - m_0)} \left( \frac{9(1 - m_0) \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho}}{2 \left( 3 - m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right)} + m_0 \left( 1 - \frac{D_-}{D_+} \right) C_0 \right) \equiv a_\infty + b_\infty C_0. \quad (38)$$

Из выражений (37) и (38) видно, что тангенс угла наклона второй прямой всегда меньше, чем первой, т.е.  $b_0 > b_\infty$ , причем оба могут быть отрицательными. В частности, если коэффициент диффузии аниона больше коэффициента диффузии катиона, то асимптота (38) имеет отрицательный наклон (кривая 3), и в этом случае при больших концентрациях коэффициент  $L_{23}$  может стать отрицательным. В то же время величина  $a_\infty > 0$ , если  $\bar{\rho}/\bar{\rho}_0 < 3/m_0 - 1$  (кривая 1), и  $a_\infty < 0$ , если  $\bar{\rho}/\bar{\rho}_0 > 3/m_0 - 1 > 2$  (кривая 2).

Неидеальность ионообменной мембраны несколько “деформирует” зависимость  $L_{23}(C_0)$ , од-

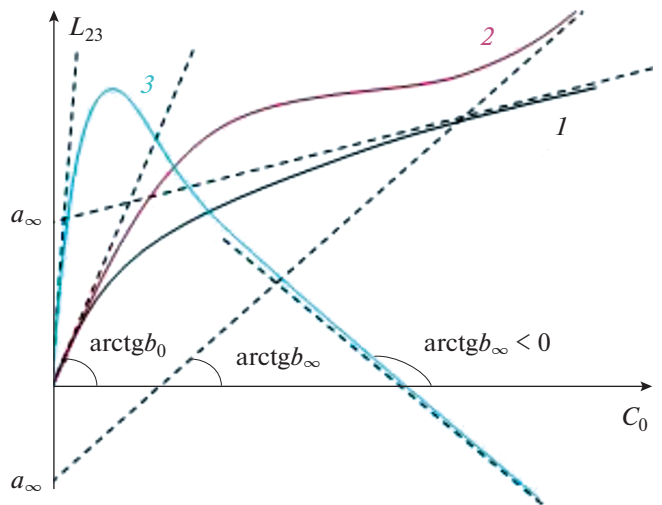


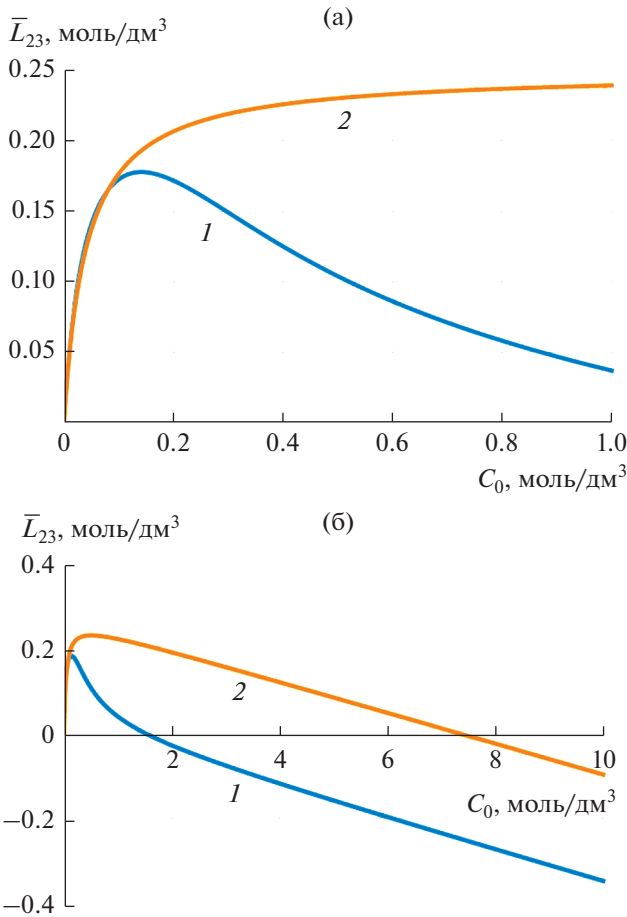
Рис. 3. Схематичное поведение электродиффузионного коэффициента идеально селективной катионообменной мембраны в зависимости от равновесной эквивалентной концентрации 1 : 1-электролита.

нако ее форма, представленная кривыми на рис. 3, остается неизменной. На рис. 4 показано поведение электродиффузионного коэффициента  $L_{23}(C_0)$ , вычисленного по точной формуле (32) (кривая 1,  $\gamma_m = 0.527$ ) и по приближенной формуле (35) (кривая 2,  $\gamma_m = +\infty$ ) для идеальной мембраны при одних и тех же значениях физико-химических параметров, характерных для мембраны МФ-4СК, исследованной в нашей недавней работе в растворе NaCl [11]:  $D_{m+} = D_{m-} = 23.68$  мкм<sup>2</sup>/с,  $\bar{\rho} = 1.08$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\bar{\rho}_0 = 2.18$  моль/дм<sup>3</sup>,  $m_0 = 0.2$ . Видно, что при  $C_0 = 1.5$  моль/дм<sup>3</sup> происходит смена знака электродиффузионного коэффициента (кривая 1). Это означает изменение направления диффузионного тока в системе при концентрациях электролита, превышающих указанную, что связано со значительным (в полтора раза) превышением подвижности аниона хлора над подвижностью катиона натрия. В то же время, если бы существовала такая же по свойствам идеально селективная мембрана, то падение  $L_{23}$  и выход его на отрицательные значения были бы существенно замедленными (кривая 2).

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИФFUЗИОННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КАТИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

При вычислении диффузионной проницаемости  $L_{33}$ , как это следует из (2б), градиенты электрического потенциала и давления также должны отсутствовать, а градиент химического потенциала поддерживаться постоянным. Это приводит к той же самой краевой задаче для ячейки, решение





**Рис. 4.** Расчетные зависимости приведенного электродиффузионного коэффициента  $\bar{L}_{23} = L_{23} RT / (F_0 D_+)$  (моль/дм<sup>3</sup>) для мембраны МФ-4СК от концентрации  $C_0$  (моль/дм<sup>3</sup>) водного раствора NaCl при  $\gamma = 0.527$  (1),  $\gamma = \infty$  (2) – идеальная катионообменная мембрана. Остальные параметры приведены в тексте.

которой было найдено выше при вычислении коэффициента  $L_{23}$  и которым теперь можно воспользоваться для вычисления коэффициента  $L_{33}$ . Плотность ячеечного потока соли определим стандартным способом [10]:

$$J = C_0 U_0 \frac{j_{ir}^o|_{r=1/\gamma}}{\cos \theta}, \quad (39)$$

$$L_{33}|_{\gamma=1} = \frac{D_0 C_0}{RT} \frac{1}{\alpha^o Z_0^2} \left[ \frac{\text{Pe} \sigma Z_0}{ms^2} + (\alpha^o - 1) \left( \frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) + \frac{1}{(Z_+ + Z_-)} \left( \frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \right. \\ \left. \left( \delta_+ v_+ + \delta_- v_- + \alpha^i \left( \frac{v_+}{v_{m+}} - \frac{v_-}{v_{m-}} \right) \right) + \left( \frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) \right. \\ \left. \frac{1}{\alpha^o (Z_+ + Z_-)} \left( (Z_- \delta_+ v_+ - Z_+ \delta_- v_-) + \alpha^i \left( \frac{Z_+ v_-}{v_{m-}} + \frac{Z_- v_+}{v_{m+}} \right) \right) \right]. \quad (42)$$

где  $j_{ir}^o = \frac{1}{Z_0} (j_{ir+}^o + j_{ir-}^o)$  – радиальная компонента безразмерной локальной плотности потока соли, которую на поверхности ячейки найдем из выражений (34а) для плотности потоков ионов, приведенных в работе [2], с учетом (6), (11), (17), (18), (20) и (21):

$$\frac{j_{ir}^o|_{r=1/\gamma}}{\cos \theta} = u_{11} - \frac{1}{\text{Pe}} \left( \left( \frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) \frac{\partial C_1^o}{\partial r} \right)_{r=1/\gamma} + \\ + \left( \frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \frac{\partial \Phi_1^o}{\partial r} \bigg|_{r=1/\gamma} = - \frac{\sigma}{ms^2} \left( \frac{\text{const}_3}{\alpha_0} + (1 - \gamma^3) \times \right. \\ \left. \times \left( \frac{M^o}{\alpha_0} + H^o \right) \right) - \frac{1}{Z_0 \text{Pe}} \left( 3\gamma^3 H^o \left( \frac{1}{v_-} - \frac{1}{v_+} \right) + \right. \\ \left. + (\text{const}_3 - 3\gamma^3 M^o) \left( \frac{1}{v_- Z_-} + \frac{1}{v_+ Z_+} \right) \right). \quad (40)$$

Из соотношений (26), (15), (22), (23), (39) и (40) следует точная формула для диффузионной проницаемости:

$$L_{33} = \frac{D_0 C_0}{RT} \frac{1}{\alpha^o Z_0^2} \times \\ \times \left[ \frac{\text{Pe} \sigma Z_0}{ms^2} + \alpha^o \left( \frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) - \right. \\ \left. - 3 \frac{h^o}{\Delta_0} \left( (1 - \gamma^3) \frac{\text{Pe} \sigma Z_0}{ms^2} - 3\gamma^3 \left( \frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \right) - \right. \\ \left. - \frac{m^o}{\alpha^o \Delta_0} \left( (1 - \gamma^3) \frac{\text{Pe} \sigma Z_0}{ms^2} - 3\gamma^3 \left( \frac{1}{v_+ Z_+} + \frac{1}{v_- Z_-} \right) \right) \right]. \quad (41)$$

Перейдем теперь к важным частным случаям, что позволит несколько упростить формулу (41), одинаково применимую как для пористой заряженной мембраны, так и для концентрированной дисперсии пористых заряженных частиц. Коэффициент диффузионной проницаемости определяет величину плотности потока соли, возникающей в системе при наложении на нее внешнего перепада химического потенциала (концентрации электролита). В случае высококонцентрированной дисперсии пористых заряженных частиц выражение (41) принимает вид



В случае 1 : 1-электролита из (42) получаем

$$L_{33}|_{\gamma=1} = \frac{D_0 C_0}{4RT} \frac{1}{\alpha^0} \times \left[ \frac{2Pe\sigma}{ms^2} + (\alpha^0 - 1) \left( \frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) \right] \times \left[ \delta_+ v_+ + \delta_- v_- + \alpha^i \left( \frac{v_+}{v_{m+}} - \frac{v_-}{v_{m-}} \right) + \left( \frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) \right] \times \left[ \frac{1}{2\alpha^0} \left( (\delta_+ v_+ - \delta_- v_-) + \alpha^i \left( \frac{v_-}{v_{m-}} + \frac{v_+}{v_{m+}} \right) \right) \right]$$

Если, к тому же, зерна ионита (гель) идеально селективны ( $\gamma_m = +\infty$ ) выражение (42) с учетом (31а) дает в размерном виде диффузионную проницаемость дисперсии, не зависящую от концентрации электролита:

$$L_{33}|_{\gamma=1} = \frac{1}{4RT} \left( D_{m+} + D_+ \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \bar{\rho} = \frac{1}{4RTF_0} \rho_V + \frac{1}{4\mu^0 F_0^2} \rho_V^2. \quad (43)$$

Таким образом, выражения (22), (23) (41) позволяют найти явно коэффициент диффузионной проницаемости  $L_{33}$  катионообменной мембраны по любому бинарному электролиту, в том числе несимметричному. В данной работе для вычисления  $L_{23}$  и  $L_{33}$  мы снова использовали граничное условие Кувабары на поверхности жидкой оболочки, поскольку исследователями указывалось [12], что эта модель больше подходит при изучении электрокинетических явлений. Другие граничные условия (Хаппеля, Квашнина и Мехты–Морзе/Каннингэма) на поверхности ячейки в случае течения неэлектролитов неоднократно обсуждались ранее, например в [9], и дают не сильно различающиеся между собой результаты, кроме модели Мехты–Морзе/Каннингэма с самым “жестким” граничным условием.

#### Симметричный 1 : 1-электролит

Как правило, в эксперименте используют именно 1 : 1-электролит. Тогда из формулы (41) с учетом (31а) и (3), а также  $\frac{\sigma Pe}{ms^2} = \frac{\bar{\rho}}{v_+ \bar{\rho}_0}$ ,  $\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^0 D_+}{k_D RT}$ ,

$k_D = \frac{\mu^0}{k}$  после преобразований, имея в виду обозначения (4), приходим к выражению для диффузионной проницаемости:

$$L_{33} = \frac{D_0 C_0}{RT} \frac{1}{4\alpha^0} \times \left[ \frac{2Pe\sigma}{ms^2} \left( 1 - \frac{m_0}{\Delta_0} \left( 3h^0 + \frac{m^0}{\alpha^0} \right) \right) + \alpha^0 \left( \frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) + \right. \quad (44) \\ \left. + 3 \frac{(1-m_0)}{\Delta_0} \left( 3h^0 \left( \frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) + \frac{m^0}{\alpha^0} \left( \frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) \right) \right]$$

Здесь использованы следующие обозначения для сокращения записи:

$$3h^0 + \frac{m^0}{\alpha^0} = m_0 \frac{\alpha^i}{\alpha^0} \left( \frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) + 3\alpha^i \left( \frac{1}{v_- v_{m+}} - \frac{1}{v_+ v_{m-}} \right) + (3-m_0) \left( \frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) + \frac{1}{\alpha^0} \left( \frac{\delta_+}{v_-} - \frac{\delta_-}{v_+} \right) + \frac{\alpha^i}{\alpha^0} \left( \frac{1}{v_+ v_{m-}} + \frac{1}{v_- v_{m+}} \right) - \frac{2}{v_+ v_-}, \quad (45)$$

$$3h^0 \left( \frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) + \frac{m^0}{\alpha^0} \left( \frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) = \left( 3 \frac{\delta_+}{v_-} + 3 \frac{\delta_-}{v_+} + 3\alpha^i \left( \frac{1}{v_- v_{m+}} - \frac{1}{v_+ v_{m-}} \right) \right) \left( \frac{1}{v_+} - \frac{1}{v_-} \right) + \left( \frac{1}{v_+} + \frac{1}{v_-} \right) \times \quad (46) \\ \times \left[ m_0 \left[ \frac{\alpha^i}{\alpha^0} \left( \frac{\delta_+}{v_{m-}} + \frac{\delta_-}{v_{m+}} \right) - \left( \frac{\delta_+}{v_-} + \frac{\delta_-}{v_+} \right) \right] + (3-m_0) \right] \\ \times \left[ \frac{1}{\alpha^0} \left( \frac{\delta_+}{v_-} - \frac{\delta_-}{v_+} \right) + \frac{\alpha^i}{\alpha^0} \left( \frac{1}{v_+ v_{m-}} + \frac{1}{v_- v_{m+}} \right) - \frac{2}{v_+ v_-} \right],$$

$$\alpha^0 = \sqrt{1 + \frac{4}{\sigma^2 \gamma_m^2}} > 1, \quad \alpha^i = \frac{2}{\sigma \gamma_m^2}, \quad (47)$$

а другие параметры могут быть найдены из формул (31), (34).

**Идеально селективная катионитовая мембрана (случай исключенных коионов).** В этом случае формулы (44)–(47) с учетом (31а) дают простое выражение

$$L_{33} = \frac{D_+ C_0}{RT (3-m_0)} \left[ \frac{m_0}{2} \left( 1 + \frac{D_-}{D_+} \right) + \frac{3m_0 \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} + \frac{9(1-m_0)}{4} \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right)}{m_0 \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left( 3-m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}}} \right]. \quad (48)$$

Из формулы (48) видно, что зависимость  $L_{33}(C_0)$  является возрастающей от нуля монотонной функцией, асимптотически приближающейся к прямой, имеющей положительный наклон:

$$L_{33}^{\infty} = \frac{D_+}{RT(3 - m_0)} \left[ \frac{m_0}{2} \left( 1 + \frac{D_-}{D_+} \right) C_0 + \frac{3m_0\bar{\rho} + \frac{9(1 - m_0)}{4} \left( \bar{\rho}_0 \frac{D_{m+}}{D_+} + \bar{\rho} \right) \bar{\rho}}{\left( 3 - m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \bar{\rho}_0} \right].$$

Характер поведения функции  $L_{33}(C_0)$  в целом аналогичен характеру поведения удельной электропроводности  $L_{22}(C_0)$ , исследованному в нашей работе [3] и для краткости здесь не обсуждается.

При отсутствии макроскопической пористости из выражения (48) получаем постоянное, не зависящее от концентрации электролита значение диффузионной проницаемости:

$$L_{33}|_{m_0=0} = \frac{\bar{\rho}}{4RT} \left( D_{m+} + D_+ \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right), \quad (49)$$

которое отражает диффузионный характер переноса катионов через зерна ионита.

**Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости.** В экспериментах по определению характеристик мембран традиционно принято измерять так называемый *интегральный коэффициент*  $P$  диффузионной проницаемости при задании постоянного перепада концентрации электролита на мембране и отсутствии электрического тока [13], который следующим образом выражается через кинетические коэффициенты матрицы Онзагера:

$$P = \frac{RT}{C_0} \left( L_{33} - \frac{L_{23}^2}{L_{22}} \right). \quad (50)$$

В общем случае неидеальной мембраны в выражение (50) следует подставить формулы для электродиффузионного коэффициента (27) и диффузионной проницаемости (41), а для удельной электропроводности  $L_{22}$  использовать формулы (27) и (29) из работы [3].

Для того, чтобы провести предварительную верификацию упомянутой точной формулы для коэффициента интегральной диффузионной проницаемости, мы использовали собственные экспериментальные данные для чистой мембраны МФ-4СК, отлитой из раствора полимера по методу, описанному в нашей работе [11], в растворах соляной кислоты разной концентрации. Минимизация расхождения между экспериментальными и теоретическими значениями интегральной диффузионной проницаемости  $P$  проводилась автоматически по трем параметрам ( $D_{m+}, D_{m-}, \bar{\rho}_0$ ) при ручном подборе коэффициента равновесного

распределения  $\gamma_m$ . Значение обменной емкости  $\bar{\rho} = 1.08$  моль/дм<sup>3</sup> было известно из независимого эксперимента, а макроскопическая пористость  $m_0 = 0.107$  была определена ранее методом эталонной контактной порометрии [14]. В результате расчетов были получены следующие значения физико-химических параметров системы:  $\bar{\rho}_0 = 75.1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $D_{m+} = 2189$  мкм<sup>2</sup>/с,  $D_{m-} = 292.5$  мкм<sup>2</sup>/с,  $\gamma_m = 0.089$ . На рис. 5 кружками показаны экспериментальные значения коэффициента  $P$ , а кривыми – рассчитанные зависимости  $P(C_0)$ . Видно, что имеется хорошее соответствие теории и эксперимента. Неожиданным является резкий рост проницаемости в области малых концентраций ( $C_0 < 0.1$  М) при ее стремлении к нулю. При этом наблюдается значительный максимум на кривой  $P(C_0)$  в области очень малых концентраций электролита ( $C_0 < 0.01$  М) (рис. 5б). Это, с одной стороны, может быть связано с ограничениями модели, которая надежно работает только при  $C_0 > 0.1$  М. С другой стороны, подобное поведение интегральной диффузионной проницаемости наблюдалось и другими исследователями. Например, монотонно убывающие с ростом концентрации экспериментальные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран, в том числе АМХ и МА-41, в случае гидротартрата калия и натриевых солей угольной и фосфорной кислот ( $\text{NaHCO}_3$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) приведены в недавней статье Письменской с соавторами [15].

Отметим, что при расчете приведенных на рис. 4 и 5 кривых были использованы взятые из монографии [16] коэффициенты диффузии ионов электролитов NaCl и HCl в разбавленном растворе:  $D_{\text{Na}^+} = 1350$  мкм<sup>2</sup>/с,  $D_{\text{H}^+} = 9610$  мкм<sup>2</sup>/с,  $D_{\text{Cl}^-} = 2030$  мкм<sup>2</sup>/с.

Требуется обсуждения вопрос существования однозначного набора параметров задачи  $D_{m+}, D_{m-}, \bar{\rho}_0, \gamma_m$  при минимизации расхождения между экспериментальными значениями и теоретическими кривыми диффузионной проницаемости. При значительном наборе экспериментальных точек и наличия на зависимости изучаемой величины хотя бы одного экстремума проблема решается довольно успешно. В случае же монотонного поведения исследуемой зависимости и/или небольшого набора экспериментальных значений (в сравнении с количеством определяющих параметров) могут возникнуть ситуации, когда в пределах ошибки измерения существуют несколько наборов определяющих параметров, при которых описание экспериментальных данных является адекватным и примерно одинаковым. В этом случае требуется либо уменьшить количество параметров, либо одновременно оптимизировать по

тем же параметрам зависимость другой физической величины. Коэффициенты диффузии ионов в мембране невозможно определить надежно экспериментальными методами, удельную гидродинамическую проницаемость зерна ионита – тоже. Можно экспериментально определить коэффициент равновесного распределения  $\gamma_m$ , как это было сделано в нашей работе [17], – при этом число параметров уменьшится до трех. Второй метод был успешно применен нами в работе [4], в которой предложен алгоритм одновременной оптимизации удельной электропроводности и электроосмотической проницаемости по формулам

ячеечной модели. Что касается диффузионной проницаемости, то здесь также можно осуществить одновременную с ней минимизацию отклонения теоретической зависимости электропроводности или электроосмотической проницаемости от их экспериментальных значений. Это предполагается сделать в следующей работе.

В случае идеальной катионитовой мембраны и 1:1-электролита выражение для интегрального коэффициента диффузионной проницаемости получается при подстановке в формулу (50) выражений (35), (36) и (48), что приводит к следующему результату:

$$P = \frac{m_0 D_+}{(3 - m_0)} \left[ \frac{2 \frac{D_-}{D_+} + \frac{3 \bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}}{m_0 \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left( 3 - m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}}} - \frac{4 m_0 \left( \frac{D_-}{D_+} \right)^2 \left[ m_0 \left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left( 3 - m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}} \right]}{\left( \frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \left[ 2 m_0^2 \left( 1 + \frac{D_-}{D_+} \right) + 9(1 - m_0) \right] + 2 m_0 \left( 1 + \frac{D_-}{D_+} \right) \left[ 3 - m_0 \left( 1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right] \frac{C_0}{\bar{\rho}}} \right]. \quad (51)$$

Отметим, что формула (51) справедлива только при ненулевой макропористости ( $m_0 > 0$ ). Если же в (51) положить  $m_0 = 0$ , то автоматически получаем тождество  $P \equiv 0$ , чего быть не может, исходя из физического смысла задачи: даже при нулевой макропористости в пористых зернах ионита (геля) остаются каналы переноса электролита. Обнаруженный математический эффект связан с наличием особой точки функции  $P(C_0, m_0)$  в нуле. А она есть следствие вырождения краевой задачи, так как при  $m_0 = 0$  пропадает слой электролита, окружающий пористую частицу ( $a = b$ ). Действительно, полагая в формуле (51)  $C_0 = 0$ , получим для интегрального коэффициента диффузионной проницаемости следующую зависимость от макропористости:

$$P|_{C_0=0} = \frac{D_+}{(3 - m_0)} \left[ \frac{3 \bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} + \frac{2(2m_0^2 + 9(1 - m_0)) \frac{D_-}{D_+}}{2m_0^2 \left( 1 + \frac{D_-}{D_+} \right) + 9(1 - m_0)} \right], \quad (52)$$

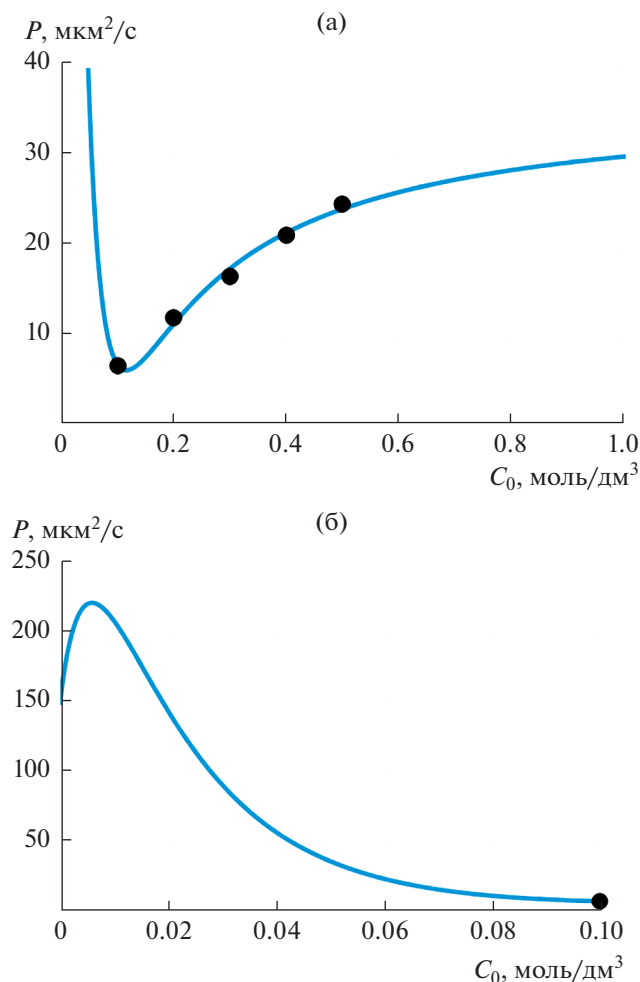
которая дает ненулевое значение этого коэффициента при  $m_0 = 0$ :

$$P|_{C_0=0, m_0=0} = \frac{D_+}{1 + \frac{D_{m+} \bar{\rho}_0}{D_+ \bar{\rho}}} \neq 0 = P|_{m_0=0, C_0=0}. \quad (53)$$

Таким образом, из неравенства (53) следует, что предельное значение  $P$  в нуле зависит от траектории достижения этой особой точки в первом квадрате координатной плоскости  $(C_0, m_0)$ , и поэтому, исходя из физического смысла задачи, следует пользоваться формулой (53), что подтверждается также и формулой (49). Переходя в формуле (51) к пределу при больших концентрациях электролита, получаем, что интегральный коэффициент диффузионной проницаемости идеально селективной катионообменной мембраны стремится к постоянному значению, не зависящему от обменной емкости:

$$P|_{C_0 \rightarrow \infty} = \frac{m_0}{(3 - m_0)} D = P|_{\bar{\rho}=0}, \quad (54)$$

где  $D = 2D_+D_-/(D_+ + D_-)$  – коэффициент диффузии молекул электролита при бесконечном разбавлении раствора. Таким образом, при росте концентрации электролита интегральный коэффициент диффузионной проницаемости идеально селективной катионообменной мембраны с нулевой макропористостью будет изменяться от значения (53) до нуля. Т.е., на этой кривой возможно появление максимума, что подтверждается его наличием на теоретической зависимости



**Рис. 5.** Расчетные и экспериментальные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости  $P = \frac{RT}{C_0} \left( L_{33} - \frac{L_{23}^2}{L_{22}} \right)$  литой мембраны МФ-4СК от концентрации  $C_0$  водного раствора HCl:  $\bar{\rho} = 1.08$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\bar{\rho}_0 = 75.1$  моль/дм<sup>3</sup>,  $D_{m+} = 2189$  мкм<sup>2</sup>/с,  $D_{m-} = 292.5$  мкм<sup>2</sup>/с,  $\gamma_m = 0.089$ ,  $m_0 = 0.107$ .

$P(C_0)$  при очень малых концентрациях электролита (рис. 5б).

Следует подчеркнуть, что при очень малых значениях концентрации электролита, когда толщины внешнего и внутреннего ДЭС, примыкающих к межфазной границе, становятся сравнимыми с радиусом зерен ионита, формулы, полученные здесь и ранее для кинетических коэффициентов  $L_{ij}$ , могут давать неточные результаты. В нашем исследовании мы пренебрегали толщинами ДЭС на зернах ионита ввиду сложности аналитического решения математической задачи для отдельной ячейки. Такой подход вполне оправдан при анализе работы ионообменной

мембраны в допредельных токовых режимах, когда концентрация электролита вблизи межфазной границы не является предельно низкой. В случае проведения электролиза в интенсивных токовых режимах, когда внутри диффузионного слоя возникает область пространственного заряда и необходимо учитывать сопряженные эффекты электроконвекции и диссоциации молекул воды, задача в точной постановке может быть решена только численно.

Отметим также, что для того чтобы получить формулы для электродиффузионного коэффициента и диффузионной проницаемости анионообменной мембраны, необходимо в формулах для этих величин заменить знак  $\sigma$  (или  $\bar{\rho}$ ) на противоположный.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе в рамках термодинамики необратимых процессов, на основе разработанной нами ранее ячеечной модели ионообменной мембраны, рассчитаны ее электродиффузионный коэффициент и диффузионная проницаемость. Мембрана рассматривается как упорядоченная совокупность пористых заряженных частиц сферической формы, помещенных в сферические оболочки, заполненные раствором бинарного электролита. Рассмотрение ведется в рамках малого отклонения параметров мембранной системы от их равновесных значений при наложении внешнего электрического поля и поля давления. На поверхности жидких ячеек ставится граничное условие Кувабары (отсутствие завихренности жидкости). Течение в пористой частице описывается уравнением Бринкмана, а вне ее — уравнением “ползущего течения” Стокса с учетом пространственной электрической силы.

Исследованы различные предельные случаи, в частности случаи симметричного 1 : 1-электролита и идеально селективной катионообменной мембраны. Показано, что электродиффузионный коэффициент может расти с ростом концентрации электролита, причем форма этой кривой зависит от соотношения физико-химических параметров, а может и достигать максимума, уменьшаясь с ростом концентрации и достигая отрицательных значений. Последняя ситуация имеет место, когда подвижность противоиона превышает подвижность коиона. Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости в зависимости от коэффициента равновесного распределения молекул электролита в порах и разницы между отношениями коэффициентов диффузии ионов в разбавленном растворе и мембране может монотонно расти или увеличиваться с выходом на плато, или достигать максимума при росте концентрации электролита. Возможны варианты, когда этот коэффициент имеет кроме мак-

симум и минимум, а затем снова начинает расти с концентрацией.

Результаты данного исследования могут быть использованы не только для анализа процессов электродиализа и электрофильтрации на заряженных мембранах, но также и для учета переноса воды в топливных элементах, который определяет продолжительность работы этих устройств. Разработанная модель применима к любым мембранам, несущим объемный заряд (в частности, обратноосмотическим, нано-, ультра- и микрофильтрационным).

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-08-00661 – теоретические исследования, грант № 19-08-00925 – расчеты с использованием экспериментальных данных).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ханпель Д., Бреннер Г.* Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
2. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 745.
3. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 758.
4. *Филиппов А.Н., Шкирская С.А.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. С. 650.
5. *Филиппов А.Н., Шкирская С.А.* // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 325.
6. *Brinkman H.C.* // Appl. Sci. Res. A1. 1947. P. 27.
7. *Saffman P.G.* // Stud. Appl. Math. 1971. V. 50. P. 93.
8. *Васин С.И., Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. С. 32.
9. *Vasin S.I., Filippov A.N., Starov V.M.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2008. V. 139. P. 83.
10. *Жарких Н.И., Борковская Ю.Б.* // Коллоид. журн. 1981. Т. 43. С. 652.
11. *Filippov A., Petrova D., Falina I., Kononenko N., Ivanov E., Lvov Y., Vinokurov V.* // Polymers. 2018. V. 10. Article 366.
12. *Zholkovskiy E.K., Shilov V.N., Masliyah J.H., Bondarenko M.P.* // Can. J. Chem. Eng. 2007. V. 85. P. 701.
13. *Filippov A.N., Shkirskaya S.A.* // Petrol. Chem. 2018. V. 58. P. 774.
14. *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.
15. *Pismenskaya N., Sarapulova V., Nevakshenova E., Kononenko N., Fomenko N., Nikonenko V.* // Membranes. 2019. V. 9. Article 170.
16. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
17. *Filippov A.N., Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B.* // J. Membr. Sci. 2014. V. 471. P. 110.