

УДК 544.62

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ПЕРЕНОСА ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ЧЕРЕЗ МНОГОСЛОЙНУЮ КОМПОЗИТНУЮ ИОНООБМЕННУЮ МЕМБРАНУ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© 2022 г. А. Д. Горобченко<sup>а</sup> \*, В. В. Гиль<sup>а</sup>, В. В. Никоненко<sup>а</sup>, М. В. Шарафан<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, 350040 Россия

\*e-mail: gorobchenkoandrey@mail.ru

Поступила в редакцию 28.06.2022 г.

После доработки 23.07.2022 г.

Принята к публикации 08.08.2022 г.

Нанесение нескольких чередующихся анионообменных и катионообменных поверхностных слоев (метод “layer-by-layer”) является перспективным методом модифицирования ионообменных мембран, позволяющим существенно повысить их селективность в отношении однозарядных ионов. В данной работе представлена одномерная модель на основе уравнений Нернста–Планка–Пуассона, описывающая конкурентный перенос одно- и двухзарядных ионов через многослойную композитную ионообменную мембрану. Впервые обнаружено, что зависимость коэффициента специфической селективной проницаемости ( $P_{1/2}$ ) многослойной мембраны от плотности электрического тока, как и в ранее изученном случае двухслойной мембраны, проходит через точку максимума ( $P_{1/2}^{\max}$ ). Показано, что увеличение числа наноразмерных модифицирующих слоев ( $n$ ) приводит к росту  $P_{1/2}^{\max}$ , однако величина потока предпочтительно переносимого иона при этом снижается. Установлено, что  $P_{1/2}^{\max}$  достигается при допредельных плотностях тока при относительно невысоких значениях скачка потенциала. Полученные зависимости  $P_{1/2}^{\max}(n)$  качественно согласуются с известными из литературы экспериментальными и теоретическими результатами.

**Ключевые слова:** электродиализ, математическое моделирование, многослойная композитная ионообменная мембрана, конкурентный перенос, селективный перенос однозарядных ионов

DOI: 10.31857/S2218117222060049

### 1. ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день мембранные методы очистки, разделения и концентрирования являются наиболее экологичными и экономически перспективными. Одним из таких методов является электродиализ (ЭД), достаточно длительный опыт применения которого подтверждает его эффективность в промышленных масштабах [1–3].

Традиционное электродиализное обессоливание предполагает удаление любых ионов и тем самым снижение общей минерализации раствора [1]. Однако существуют и такие области применения, в которых важным является удаление ионов определенного вида. Так, при переработке грунтовых вод для орошения из них удаляют однозарядные ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ , что позволяет избежать засоления почвы. В то же время удаление многозарядных катионов жесткости и сульфат-анионов нежелательно, поскольку они необходимы для

оптимального роста растений [4]. Другим примером является молочная промышленность, где из молочной сыворотки удаляют  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  [5], а кальций и органические ионы остаются, поскольку являются ценными компонентами для питания.

Необходимость удаления однозарядных ионов в указанных и многих других областях послужила причиной создания нового вида электродиализа, известного в зарубежной литературе как селективный электродиализ (selectrodialysis) [6, 7]. Его суть заключается в использовании специальной конфигурации пакета ионообменных мембран (ИОМ), селективных для однозарядных ионов. Этот новый метод позволяет существенно улучшить разделение и извлечение фосфатов из сточных вод [8], повышает эффективность очистки рассолов промышленной переработки [7] и решает многие другие проблемы в области экологии, химической и пищевой промышленности [9–15]. Баромембранные процессы, такие как низконапор-

ный обратный осмос и нанофильтрация, также позволяют выделять однозарядные ионы из смеси с двухзарядными [16]. С точки зрения практики, различие этих методов состоит в том, что в процессе ЭД с мембранами, селективными к переносу однозарядных ионов, они удаляются из обессоливаемого раствора и могут концентрироваться в рассольной камере. При нанофильтрации, напротив, однозарядный ион удаляется из исходного раствора вместе со значительным потоком воды, двухзарядный ион остается в исходном растворе, который при этом концентрируется. При переработке растворов высокой концентрации баромембранные методы ограничены необходимостью использования очень высоких давлений, значения которых должно превосходить осмотическое давление раствора. В случае ЭД ограничения, связанные с высокой концентрацией, гораздо слабее. Кроме того, коэффициент разделения в случае ЭД может быть значительно больше, чем в случае баромембранных методов [6]. Весьма перспективным являются гибридные процессы, когда селекродиализ комбинируется с обратным осмосом [17]. Растущее применение мембран, проницаемость которых для однозарядных ионов значительно выше, чем для многозарядных, вызвало повышенный интерес к разработке таких ИОМ и пониманию механизма их специфической селективной проницаемости [14, 18–22].

Коэффициент специфической селективной проницаемости, характеризующий способность мембраны селективно переносить однозарядные ионы (ионы 1) по сравнению с двухзарядными (ионы 2),  $P_{1/2}$ , определяется через отношение их потоков  $J_i$ , парциальных плотностей тока  $j_i$  или их эффективных чисел переноса,  $T_i$  ( $T_i = j_i/j$  – доля тока, переносимого ионом  $i$  за счет диффузии и электромиграции,  $j$  – плотность тока) [23]:

$$P_{1/2} = \frac{J_1 c_2^0}{J_2 c_1^0} = \frac{j_1 c_2^0}{j_2 c_1^0} = \frac{T_1 C_2^0}{T_2 C_1^0}, \quad (1)$$

где  $c_i^0$  и  $C_i^0 = |z_i| c_i^0$  – соответственно молярная и эквивалентная концентрации иона сорта  $i$  в объеме раствора.

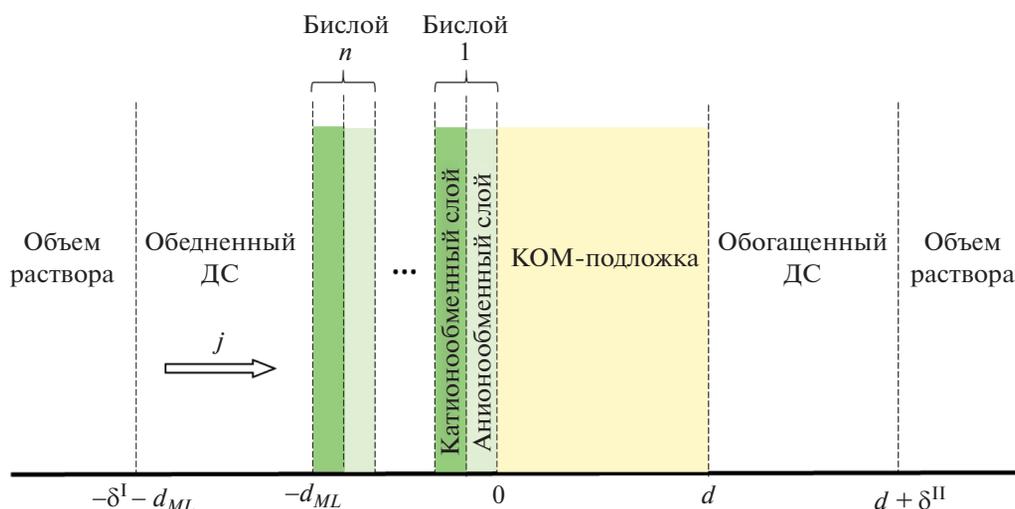
Общий принцип изготовления ИОМ, селективных к определенному типу ионов, заключается в формировании тонкого активного поверхностного слоя, служащего барьером для переноса ионов, являющихся противоионами в отношении мембраны-подложки [24]. Этот барьер создает лишь незначительное сопротивление для однозарядных ионов, но является серьезным препятствием для двух- и особенно трехзарядных ионов. Такой барьер может быть образован нанесением гидрофобной пленки [25], а также нанесением тонкого слоя, имеющего фиксированные ионы с зарядом, противоположным заряду мембраны-подложки

[21, 26–30]. Противоположно заряженный слой создает эффект электростатического выталкивания коионов (эффект исключения Доннана [31]), который является более существенным для многозарядных и менее существенным для однозарядных.

В работе [21] было впервые экспериментально и теоретически обнаружено, что для мембран, модифицированных тонким противоположно заряженным ионообменным слоем, зависимость  $P_{1/2}$  от плотности тока  $j$  имеет экстремальный характер. Моделирование процесса переноса [22] показало, что при малых токах лимитирующей стадией является перенос через катионообменную мембрану-подложку, селективную к двухзарядным катионам. С ростом тока кинетический контроль переходит к модифицирующему анионообменному слою, создающему высокий барьер для переноса двухзарядных катионов. В таком режиме с ростом тока увеличивается поток  $\text{Na}^+$ , тогда как поток  $\text{Ca}^{2+}$  близок к нулю, а  $P_{1/2}$  при этом растет. Однако, когда концентрация  $\text{Na}^+$  у поверхности мембраны приближается к нулю, поток этих ионов, а также величина  $P_{1/2}$  достигают максимума,  $P_{1/2}^{\max}$ . При дальнейшем увеличении скачка потенциала происходит рост потока ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и кинетический контроль переходит к диффузионному слою, а  $P_{1/2}$  снижается. Селективность переноса теряется при достижении предельной плотности тока,  $j_{\text{lim}}$ .

Перспективным является создание мембран с нанесением чередующихся анионообменных и катионообменных поверхностных слоев (метод layer-by-layer (LbL)) [14, 32–37]. Преимуществом этого метода является очень высокая селективность, достигаемая за счет последовательно повторяющегося эффекта доннановского исключения в каждом из слоев LbL. Этот экспериментальный факт был подтвержден результатами прямого численного моделирования на основе математической модели “ $E_n\text{PE}_n$ ”, разработанной Femmer и соавт. [38]. В работе White и соавт. [37] модифицирование коммерческой катионообменной мембраны Nafion 115 несколькими чередующимися слоями поли-4-стиролсульфоната/протонированного полиаллиламина позволило достичь селективности электродиализного разделения ионов  $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+} > 1000$ . Ding и соавт. [34] показали, что мембраны Nafion, покрытые несколькими пленками аналогичных модификаторов, могут разделять эквимольные смеси  $\text{K}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Li}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$  с получением на выходе 99.5% содержания однозарядных ионов. При этом, выход по току для такого разделения составляет примерно 70%.

Abdu и др. [36] исследовали изменение специфической селективности по ионам  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  коммерческой катионообменной мембраны CMX с многослойными пленками гиперразветвленного по-



**Рис. 1.** Схематическое изображение моделируемой системы, включая КОМ-подложку и  $n$  модифицирующих бислоев толщиной  $d$  и  $d_{ML}$ , соответственно; обедненный и обогащенный диффузионные слои толщиной  $\delta^I$  и  $\delta^{II}$  соответственно и объем раствора. Направление протекания электрического тока плотности  $j$  показано стрелкой.

лиэтиленимина/поли-4-стиролсульфоната натрия на поверхности. Авторы [36] показали, что коэффициент специфической селективной проницаемости модифицированной мембраны растет по мере увеличения числа бислоев,  $n$ , и данный эффект был наиболее выражен при  $n < 3$ . Однако при  $n > 10$  увеличения  $P_{1/2}$  уже не наблюдается.

В данной работе предлагается новая модификация ранее разработанной модели конкурентного переноса ионов через двухслойную мембрану [22]. В модели [22], в отличие от предложенных ранее математических описаний [32, 38], учитываются коэффициенты активности ионов, что позволяет корректно описать селективную сорбцию отдельных сортов ионов мембраной-подложкой. Известна также модель тонкопористой мембраны [39], в которой данные коэффициенты учтены; они используются в граничных условиях на межфазных границах. В данной модели применяется условие электронейтральности, что не позволяет ее применять для описания переноса ионов через многослойную мембрану, в которой имеются слои с толщиной близкой к толщине двойного электрического слоя (ДЭС).

В модели, представленной в данной работе, описывается селективный транспорт однозарядных ионов в системе с многослойной композитной ИОМ. Основываясь на результатах численного моделирования, мы впервые показываем, что зависимость  $P_{1/2}$  от плотности электрического тока проходит через точку максимума ( $P_{1/2}^{\max}$ ), как и в случае двухслойных мембран [21, 22]. Основное внимание в данной работе уделяется анализу зависимости

величины  $P_{1/2}^{\max}$  от числа модифицирующих слоев, нанесенных на поверхность мембраны-подложки.

## 2. ТЕОРИЯ

### 2.1. Математическая модель

Рассматривается многослойная система, состоящая из катионообменной мембраны (КОМ)-подложки,  $n$  модифицирующих ионообменных бислоев и двух диффузионных слоев (ДС), примыкающих к поверхности модифицированной мембраны (рис. 1). Общая толщина пленок LbL обозначена как  $d_{ML}$  на рис. 1. Каждый бислой состоит из анионообменного и катионообменного слоев, толщиной  $d_{AEL}$  и  $d_{CEL}$  соответственно. Исследуемую систему окружают два идентичных объема раствора, содержащих два вида катионов ( $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) и один анион ( $\text{Cl}^-$ ).

Основные допущения в постановке задачи аналогичны используемым в работах [22, 40]:

- подложка и модифицирующие слои рассматриваются как однородные среды, в которых равномерно распределены фиксированные заряженные группы;
- предполагается, что поток растворителя через мембрану пренебрежимо мал, поэтому явления осмоса и электроосмоса не учитываются;
- влияние конвективного переноса в растворе учитывается неявно через толщину диффузионного слоя, которая считается независимой от приложенного напряжения;
- градиенты температуры, давления и плотности раствора не учитываются;

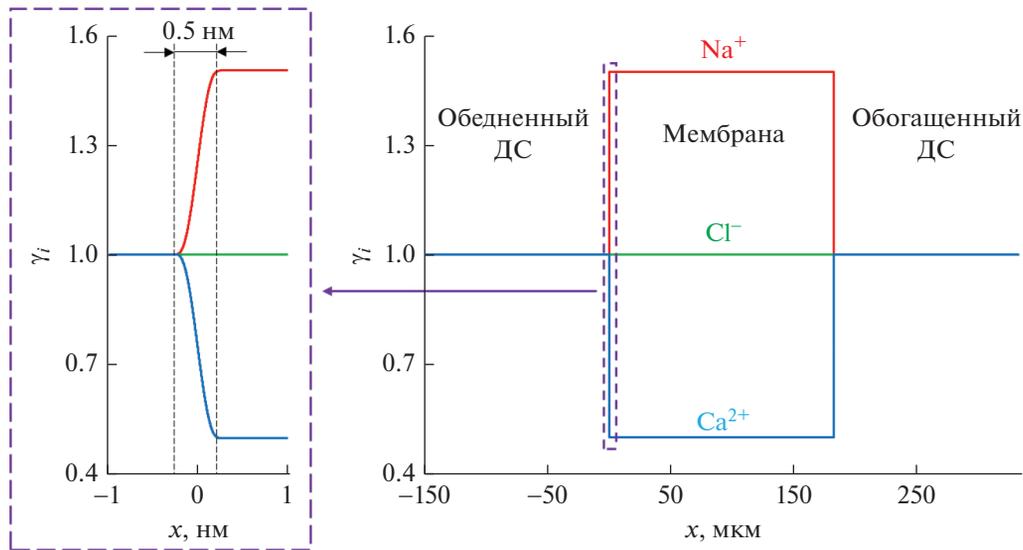


Рис. 2. Профиль распределения коэффициентов активности ионов в исследуемой системе.

– диссоциация воды и электроконвекция не учитываются.

*Система уравнений*

Стационарный перенос ионов в исследуемой системе описывается уравнениями Нернста–Планка, Пуассона и материального баланса:

$$J_i = -D_i \left( \left( 1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln c_i} \right) \frac{dc_i}{dx} - z_i c_i E \right), \quad (2)$$

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{dE}{dx} = F \left( \sum_{i=1}^3 z_i c_i + \bar{z} \bar{Q} \right), \quad (3)$$

$$\frac{dJ_i}{dx} = 0, \quad (4)$$

где  $J_i$ ,  $c_i$ ,  $D_i$ ,  $z_i$ , и  $\gamma_i$  – плотность потока, молярная концентрация, коэффициент диффузии, зарядовое число и коэффициент активности иона сорта  $i$ , где  $i = 1$  и  $i = 2$  – противоионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  соответственно,  $i = 3$  – коион  $\text{Cl}^-$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $F$  – константа Фарадея;  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $E = -\frac{d\phi}{dx}$  – напряженность электрического поля;  $\phi$  – электрический потенциал;  $\bar{z}$  и  $\bar{Q}$  – зарядовое число и концентрация фиксированных групп мембраны.

Уравнения (2)–(4) одинаково справедливы для ДС, мембраны-подложки и для модифицирующих слоев. Однако параметры  $\bar{z}$  и  $\bar{Q}$  зависят от координаты: в диффузионных слоях  $\bar{z}$  и  $\bar{Q}$  принимаются

равными нулю; в анионообменных и катионообменных модифицирующих слоях  $\bar{z} = z_{AEL}$ ,  $\bar{Q} = Q_{AEL}$  и  $\bar{z} = z_{CEL}$ ,  $\bar{Q} = Q_{CEL}$ , соответственно; в мембране-подложке  $\bar{z} = z_m$  и  $\bar{Q} = Q_m$ . Аналогичным образом изменяются и коэффициенты диффузии ионов,  $D_i$ : в ДС  $D_i = D_i^s$ ; в модифицирующих слоях  $D_i = D_i^{ML}$ ; внутри мембраны-подложки  $D_i = D_i^m$ .  $D_i^m$  рассчитывались из экспериментальных данных по определению электропроводности коммерческой гомогенной катионообменной мембраны Neosepta CMX (производство Astom, Tokuyama Soda, Япония); поскольку электропроводность модифицирующих слоев не может быть измерена, значение  $D_i^{ML}$  задается в  $\tau$  раз меньше, чем в растворе,  $\tau = 3$  для всех рассмотренных ионов и случаев. Этот параметр можно интерпретировать как коэффициент извилистости. Коэффициенты активности ионов,  $\gamma_i$ , в диффузионных и модифицирующих слоях приняты равными единице, тогда как в мембране они принимают значения  $\gamma_i = \gamma_i^m$ , где  $\gamma_i^m$  может отличаться от единицы. Для более плавного изменения этих параметров на границах соответствующих слоев используется весовая функция вохсаг (прямоугольная волна), а толщина всех межфазных переходных областей выбрана равной 0.5 нм, что близко к толщине плотной части двойного электрического слоя [41] (рис. 2).

Плотность тока,  $j$ , в системе включает вклады всех ионов в перенос заряда:

$$j = F \sum_i z_i J_i. \quad (5)$$

### Граничные условия

Толщины обедненного и обогащенного ДС равны  $\delta^I$  и  $\delta^{II}$  соответственно; все расчеты выполнены для  $\delta^I = \delta^{II} = \delta$ . Начало координат устанавливается на границе мембрана-подложка/модифицирующий слой (рис. 1). Предполагается, что концентрации компонентов в объеме раствора являются известными константами; электрический потенциал равен нулю на левой границе системы и значению  $\varphi_0$  на правой границе (потенциостатический электрический режим):

$$c_i(x = -\delta^I - d_{ML}) = c_i(x = d + \delta^{II}) = c_i^0, \quad (6)$$

$$\varphi(x = -\delta^I - d_{ML}) = 0, \quad (7)$$

$$\varphi(x = d + \delta^{II}) = \varphi_0, \quad (8)$$

где  $d$  и  $d_{ML}$  – толщины мембрана-подложки и модифицирующих слоев соответственно. В расчетах значение  $\varphi_0$  варьировалось от 0 до 3 В с шагом в 0.005 В.

Функции  $\gamma_i c_i(x)$  и  $\varphi(x)$  непрерывны во всей многослойной системе (между  $x = -\delta^I - d_{ML}$  и  $x = d + \delta^{II}$ ), включая границы раствор/модифицирующие слои и модифицирующие слои/мембрана-подложка.

Введение в рассмотрение коэффициентов активности в уравнении (2) и учет их непрерывного распределения в слоях системы позволяет описать селективную сорбцию отдельных сортов ионов мембраной-подложкой. В этом основное отличие данной модели от разработанных ранее [32, 38].

Система уравнений (2)–(4) с граничными условиями (6)–(8) представляет собой краевую задачу для обыкновенных дифференциальных уравнений, численное решение которой получено с помощью коммерчески доступного пакета программ COMSOL Multiphysics 5.6.

### 2.2. Параметры модели

Все расчеты проводились с входными параметрами, представленными в табл. 1.

#### Параметры мембрана-подложки и модифицирующих слоев

Толщина  $d$  и концентрация фиксированных групп  $Q_m$  мембрана-подложки приняты такими же, как у коммерческой гомогенной катионообменной мембраны Neosepta CMX [42]. Данная мембрана содержит сульфонатные фиксированные группы и является предпочтительно проницаемой для многозарядных катионов [43].

Концентрация фиксированных групп в катионообменных модифицирующих слоях,  $Q_{CEL} = 1.1$  моль/л, была взята такой же, как у коммерче-

ской катионообменной мембраны Nafion 117 [44]. Austing и соавт. [45] показали, что толщина пленок Nafion при модификации поверхности методом layer-by-layer может достигать приблизительно нескольких десятков нанометров. В нашей модели толщина катионообменных модифицирующих слоев,  $d_{CEL}$ , принята равной 50 нм. Толщина анионообменных модифицирующих слоев,  $d_{AEL}$ , принимается равной 5 нм, что примерно сопоставимо с толщиной слоя ионов  $Ca^{2+}$ , адсорбированных на поверхности ионообменных мембран [46]. Такой слой имеет заряд противоположного знака в отношении мембрана-подложки и потенциально способен повысить ее селективность к переносу однозарядных ионов. Поскольку концентрацию ионогенных групп такого слоя,  $Q_{AEL}$ , достаточно точно оценить невозможно, то в нашей модели она принимается как параметр, варьируемый в пределах 5–10 моль/л порового раствора (доля порового пространства, заполненного заряженным раствором, составляет около 1/3, а следовательно концентрация фиксированных групп в расчете на 1 л объема мембраны умножается на 3). Нижний предел (5 моль/л) был оценен из экспериментальных данных по определению дзета-потенциала,  $\zeta$ , поверхности мембраны CMX, на которой адсорбировались ионы  $Ca^{2+}$  [46]. Согласно этим данным, после 12 ч проработки мембраны в растворе  $CaCl_2$ ,  $\zeta$  меняется с  $-28.3$  до  $+48$  мВ, что свидетельствует не только об изменении знака заряда, но и существенном приросте заряда поверхности по абсолютной величине. Для указанного роста  $\zeta$  необходимо, чтобы плотность заряда адсорбированных ионов  $Ca^{2+}$  была почти в 3 раза больше плотности заряда фиксированных ионов  $SO_3^-$  в мембране-подложке CMX, обменная емкость которой равна 1.86 моль/л. Однако вследствие неравномерной адсорбции ионов  $Ca^{2+}$  могут образовываться локальные участки, где прирост плотности положительного заряда еще выше. Поэтому в качестве верхнего предела варьирования  $Q_{AEL}$  было выбрано значение 10 моль/л.

Как упоминалось ранее, коэффициенты диффузии ионов в мембране-подложке  $D_i^m$  рассчитывались исходя из электропроводности и диффузионной проницаемости мембраны Neosepta CMX [42]. В модифицирующих слоях коэффициенты диффузии берутся в 3 раза меньше, чем в растворе ( $\tau = 3$ ). Это значение выбрано из тех соображений, что обычно слой модификации не такой плотный, как мембрана-подложка, поэтому коэффициенты диффузии в нем лишь ненамного меньше, чем в растворе [32, 38].

**Таблица 1.** Входные параметры модели, используемые при расчетах

Параметр	Значение	Описание
$C^0$	0.02 моль-экв/л	Концентрация электролита в объеме раствора
$Q_m$	1.86 моль/л	Концентрация фиксированных групп в мембране-подложке
$Q_{CEL}$	1.1 моль/л	Концентрация фиксированных групп в катионообменных модифицирующих слоях
$Q_{AEL}$	5–10 моль/л	Концентрация фиксированных групп в анионообменных модифицирующих слоях
$D_1^s$	$1.33 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	Коэффициенты диффузии ионов в растворе
$D_2^s$	$7.96 \times 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	
$D_3^s$	$2.04 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	
$D_1^m$	$6.57 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$	Коэффициенты диффузии ионов в мембране-подложке
$D_2^m$	$2.50 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$	
$D_3^m$	$2.89 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$	
$\tau$	3	Фактор извилистости
$\gamma_1^m$	1.5	Коэффициенты активности ионов в мембране-подложке
$\gamma_2^m$	0.5	
$\gamma_3^m$	1	
$\delta^I$	150 мкм	Толщина обедненного ДС
$\delta^{II}$	150 мкм	Толщина обогащенного ДС
$d$	183 мкм	Толщина мембраны-подложки
$d_{AEL}$	5 нм	Толщина анионообменных модифицирующих слоев
$d_{CEL}$	50 нм	Толщина катионообменных модифицирующих слоев
$n$	0–5.5	Количество модифицирующих бислоев
$\bar{K}_{21}$	20	Коэффициент ионообменного равновесия

**Определение коэффициентов активности ионов**

Связь между коэффициентами активности противоионов в растворе и мембране следует из условия непрерывности активностей и электрического потенциала на границе раздела раствор/мембрана, что приводит к уравнению ионообменного равновесия (также называемому уравнением Нильского [47]):

$$K_{21} = \left( \frac{c_1}{\bar{c}_1} \right)^{1/|z_1|} \left( \frac{\bar{c}_2}{c_2} \right)^{1/|z_2|}, \quad (9)$$

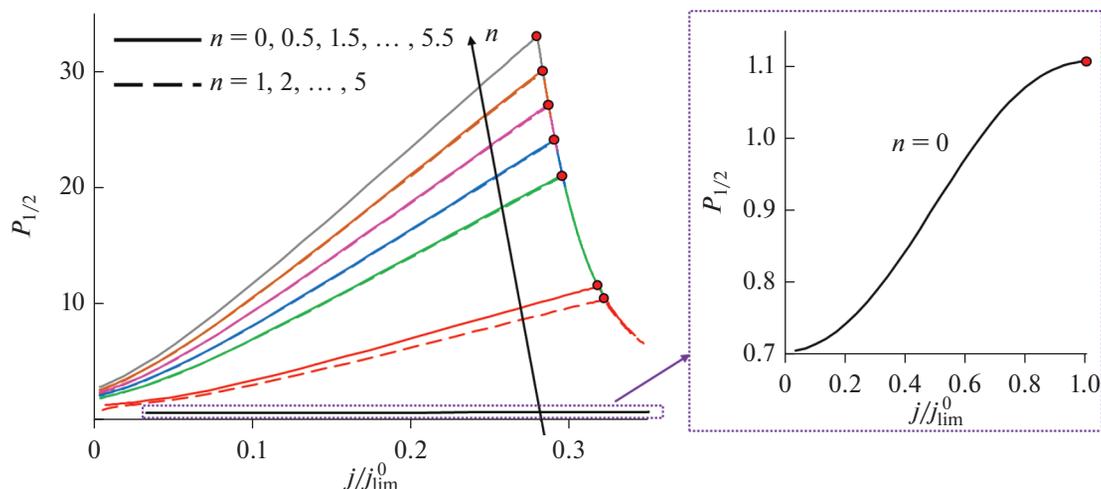
где  $c_i$  и  $\bar{c}_i$  – молярные концентрации иона сорта  $i$  в растворе и мембране соответственно; нижний

индекс 1 соответствует однозарядному иону, а 2 – двухзарядному.

Константу термодинамического равновесия  $K_{21}$  можно выразить через коэффициенты активности ионов [31]:

$$K_{21} = \left( \frac{\gamma_1^m}{\gamma_1} \right)^{1/|z_1|} \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_2^m} \right)^{1/|z_2|}. \quad (10)$$

При рассмотрении закономерностей ионного обмена для фаз мембраны и раствора целесообразно в качестве единиц концентрации выбирать эквивалентные доли ионов, т.к. только в этом случае коэффициенты активности компонентов в



**Рис. 3.** Зависимости коэффициента специфической селективной проницаемости мембраны от плотности тока при наличии  $n$  модифицирующих бислоев;  $n = 0$  относится к исходной мембране-подложке. Концентрация фиксированных групп анионообменного слоя  $Q_{AEL} = 10$  моль/л. Красными точками с черным контуром обозначены точки максимума коэффициента специфической селективной проницаемости,  $P_{1/2}^{\max}$ , для каждого из рассмотренных случаев. Сплошными и прерывистыми линиями обозначены случаи, соответствующие нечетному и четному числу модифицирующих слоев соответственно.

растворе всегда равны единице [31]. Тогда уравнение (9) принимает вид:

$$\frac{\bar{\theta}_2^{1/|z_2|}}{\bar{\theta}_1^{1/|z_1|}} = \bar{K}_{21} \frac{\theta_2^{1/|z_2|}}{\theta_1^{1/|z_1|}}, \quad (11)$$

где  $\bar{\theta}_i = \frac{|z_i| \bar{c}_i}{|z_m| Q_m}$  и  $\theta_i = \frac{|z_i| c_i}{|z_3| c_3}$  – эквивалентные доли иона сорта  $i$  в мембране и растворе, соответствен-

но;  $\bar{K}_{21} = K_{21} \left( \frac{|z_m| Q_m}{|z_3| c_3} \right)^{1/|z_1| - 1/|z_2|}$  – коэффициент равновесия ионного обмена. Для ионообменников с сульфонатными группами  $\bar{K}_{21} > 1$  [31].

Как указывалось ранее, коэффициенты активности ионов в растворе и в модифицирующих слоях принимаются равными единице; коэффициенты активности противоионов в мембране-подложке,  $\gamma_i^m$ , подбирались таким образом, чтобы эквивалентная доля  $\text{Ca}^{2+}$  в мембране-подложке примерно в 20 раз превышала долю  $\text{Na}^+$  ( $\bar{K}_{21} \approx 20$ ) (при равных эквивалентных концентрациях этих ионов в равновесном растворе 0.02 моль-экв/л), что отвечает известным экспериментальным данным для сульфокатионообменных материалов [48].

#### Предельная плотность тока

Поскольку в данной работе рассматривается достаточно низкая концентрация раствора электролита (0.02 моль-экв/л), то переносом коионов

через мембрану можно пренебречь. Предельная плотность тока для системы с немодифицированной ( $n = 0$ ) мембраной,  $j_{\text{lim}}^0$ , была рассчитана по уравнению (12), полученному для случая непроницаемой для коионов мембраны [49]:

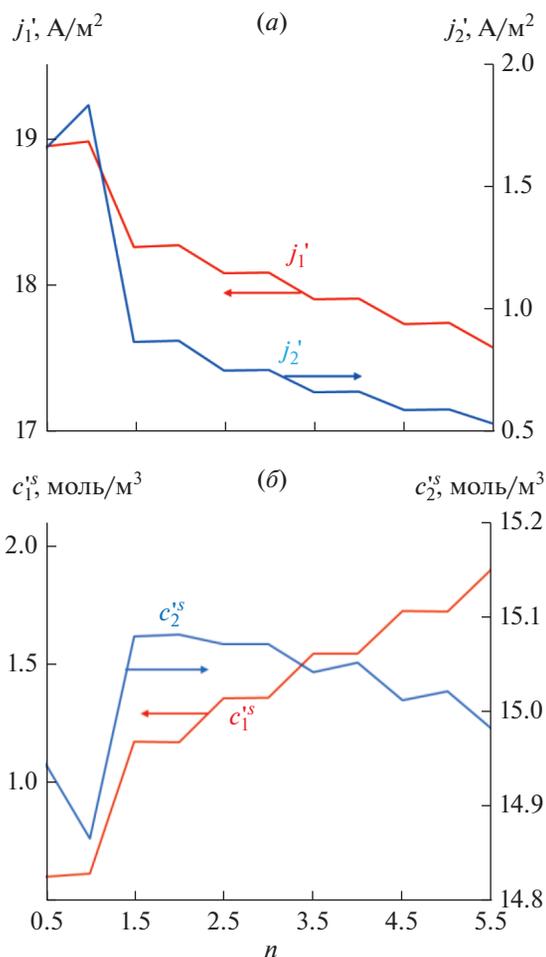
$$j_{\text{lim}}^0 = \frac{F}{\delta} \sum_{i=1}^2 \left( (1 - z_i/z_3) D_i^s z_i c_i^0 \right). \quad (12)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во введении было отмечено, что для мембран, модифицированных тонким противоположно заряженным ионообменным слоем, зависимость  $P_{1/2}(j)$  имеет экстремальный характер. Результаты численного расчета показывают, что аналогичная зависимость наблюдается и при наличии нескольких слоев с чередующимся знаком заряда фиксированных групп (рис. 3).

Такой характер зависимости для многослойных мембран объясняется теми же причинами, что и в случае бислоев: переход кинетического контроля над потоками одно- и двухзарядных ионов от мембраны-подложки к модифицирующему слою, а затем к обедненному ДС [22].

Из рис. 3 видно, что увеличение числа модифицирующих бислоев,  $n$ , приводит к росту значения  $P_{1/2}^{\max}$ . Это связано с тем, что рост  $n$  вызывает более значительное относительное снижение парциальной плотности тока ионов  $\text{Na}^+$  по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$  (рис. 4а): уменьшение тока  $\text{Na}^+$  при перехо-



**Рис. 4.** Зависимости парциальных плотностей тока ионов  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ ,  $j_i'$  (а), а также концентраций этих ионов у поверхности модифицированной мембраны,  $c_i^s$  (б), соответствующих точкам  $P_{1/2}^{max}$ , от числа модифицирующих бислоев.

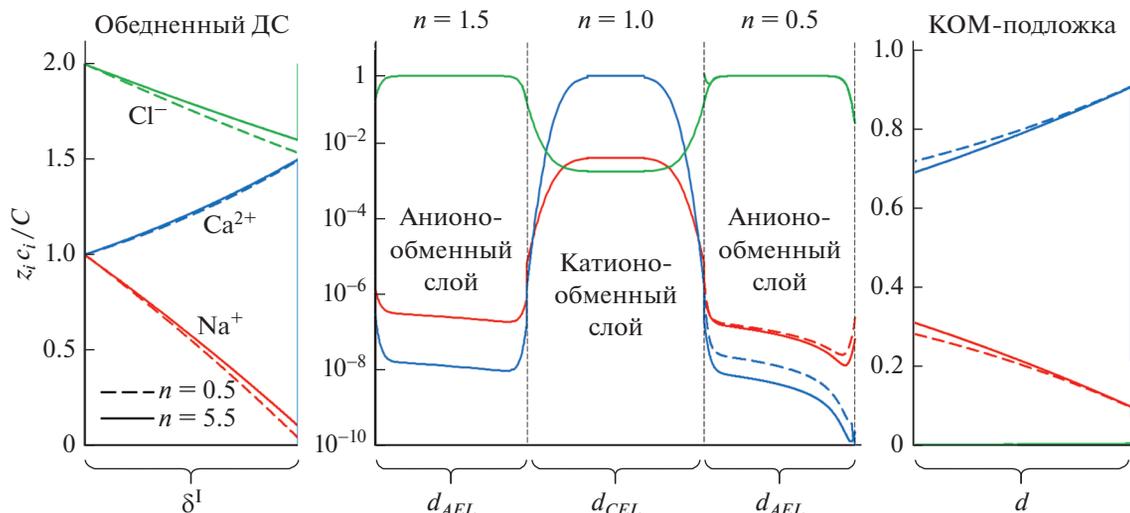
де от  $n = 0.5$  (один анионообменный модифицирующий слой) к  $n = 5.5$  составляет примерно 7% (рис. 4а), в то время как ток  $Ca^{2+}$  снижается на 68%. Согласно уравнению (1), такое изменение токов приводит к росту  $P_{1/2}^{max}$ . Причиной снижения плотности тока ионов  $Na^+$ , достигаемой в точке максимума кривой  $P_{1/2}(j)$ ,  $j_1'$  (штрих обозначает, что величина относится к точке  $P_{1/2}^{max}$ ), является то, что при увеличении суммарной толщины модифицирующего слоя перепад концентрации  $Na^+$  в этом слое увеличивается. Это увеличение обусловлено тем, что точка максимума на кривой  $P_{1/2}(j)$  достигается, когда концентрация ионов  $Na^+$  на поверхности мембраны-подложки становится близкой к нулю (рис. 5). При этом концентрация ионов  $Na^+$  на поверхности внешнего модифицирующего слоя,  $c_1^s$ , растет (рис. 4б). Соответственно, уменьшается величина  $j_1'$  (рис. 4а). Что касается ионов

$Ca^{2+}$ , рост суммарной толщины модифицирующего слоя также вызывает снижение их тока, который мал в точке максимума  $P_{1/2}(j)$  уже при  $n = 0.5$ .

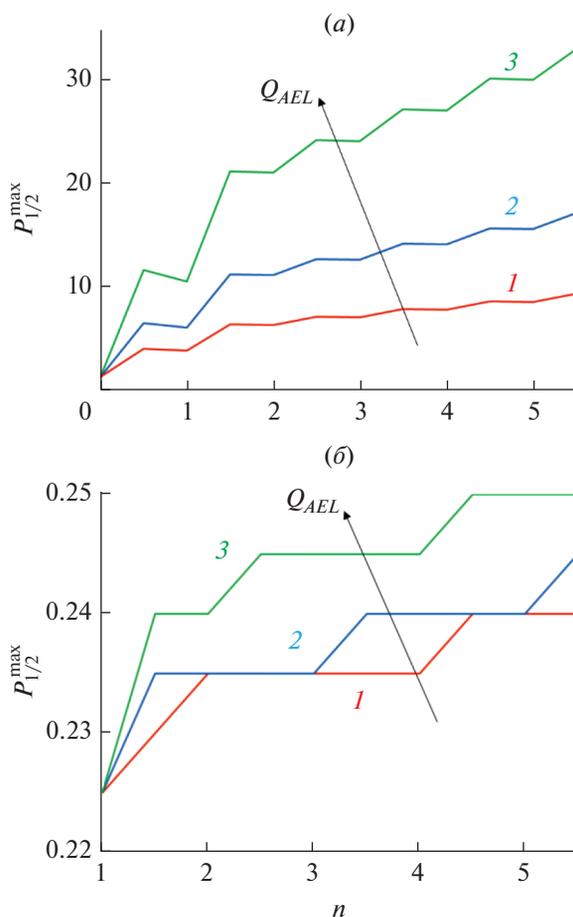
Снижение  $j_2'$  с ростом  $n$  мало по абсолютному значению, но относительное уменьшение этой величины, как указано выше, очень существенное.

Следует отметить, что рост  $P_{1/2}^{max}$ , сопровождающийся уменьшением плотности потока предпочтительно переносимого иона, согласуется с принципом компромисса (trade-off) между селективностью и проницаемостью мембраны [15, 18]. Краткая формулировка этого принципа звучит следующим образом [18]: “высокопроницаемые мембраны не обладают высокой селективностью и наоборот”.

Влияние числа бислоев на величину  $P_{1/2}^{max}$  и скачок потенциала в мембранной системе при разных  $Q_{AEL}$  показано на рис. 6. Рисунок 6а показывает, что при нечетном числе слоев ( $n = 0.5, 1.5, \dots, 5.5$ ), т. е. когда слой, граничащий с обед-



**Рис. 5.** Теоретические концентрационные профили ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  в обедненном ДС, модифицирующих слоях и КОМ-подложке при  $n = 0.5$  (прерывистые линии) и  $n = 5.5$  (сплошные линии). Показаны только мембрана-подложка и три модифицирующих слоя; в случае ионов  $\text{Cl}^-$ , профили при  $n = 0.5$  и  $n = 5.5$  накладываются друг на друга. Профили соответствуют точке максимума коэффициента специфической селективной проницаемости ( $P_{1/2}^{\max}$ ).  $C$  – характерная концентрация в рассматриваемом слое: в обедненном ДС  $C = C^0$ , в анионообменном слое  $C = Q_{AEL}$  (в данном случае 10 моль/л), в катионообменном слое  $C = Q_{CEL}$  (1.1 моль/л).



**Рис. 6.** Зависимости максимальных значений коэффициента специфической селективной проницаемости,  $P_{1/2}^{\max}$  (а) и скачков потенциала,  $\Delta\varphi$  (б), соответствующих  $P_{1/2}^{\max}$ , от количества модифицирующих бислоев,  $n$ , при концентрациях фиксированных групп анионообменных слоев: 5 М (кривая 1), 7 М (кривая 2), 10 М (кривая 3).

ненным ДС, является анионообменным, специфическая селективность модифицированной мембраны заметно увеличивается. При этом наибольший прирост  $P_{1/2}^{\max}$  наблюдается при переходе от  $n = 0.5$  до  $n = 1.5$ . В то же время при переходе от нечетного числа слоев к ближайшему четному числу (когда с обедненным ДС граничит катионообменный слой), селективность немного уменьшается. Такие зависимости качественно согласуются с известными экспериментальными [36] и теоретическими [38] данными.

Из рис. 6а также видно, что увеличение концентрации фиксированных групп анионообменных модифицирующих слоев приводит к значительному росту  $P_{1/2}^{\max}$ .

Следует заметить, что таким высоким значениям селективности соответствуют довольно низкие значения скачка потенциала (рис. 6б). Это связано с тем, что модифицирующие слои создают не слишком высокое дополнительное сопротивление в системе, в силу своих малых (нанометровых) толщин. При переходе от нечетного  $n$  к четному происходит добавка слоя, знак заряда фиксированных групп которого такой же, как у мембраны-подложки. Поэтому прирост скачка потенциала при этом переходе является несущественным (рис. 6б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках разработанной 1D-модели на основе уравнений Нернста–Планка–Пуассона показано, что зависимость специфической селективной проницаемости многослойной композитной ионообменной мембраны от плотности электрического тока проходит через максимум, так же, как и в случае мембран, модифицированных одним тонким противоположно заряженным слоем.

Результаты моделирования качественно подтверждают тенденцию роста специфической селективности мембраны с увеличением числа модифицирующих слоев, обнаруженную ранее в известных теоретических и экспериментальных исследованиях. Показано, что если толщина модифицирующего слоя с противоположным (относительно подложки) знаком заряда порядка 10 нм, то увеличение числа слоев сопровождается незначительным приростом скачка потенциала в точке максимума  $P_{1/2}^{\max}$ . Рост  $P_{1/2}^{\max}$  при увеличении  $n$  сопровождается уменьшением плотности потока предпочтительно переносимого иона, что согласуется с принципом компромисса (trade-off) между селективностью и проницаемостью мембраны.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н-21.1/22.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Strathmann H.* // *Desalination*. 2010. V. 264. № 3. P. 268–288.
2. *Ran J., Wu L., He Y., Yang Z., Wang Y., Jiang C., Ge L., Bakangura E., Xu T.* // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 522. P. 267–291.
3. *Al-Amshawee S., Yunus M.Y.B.M., Azoddein A.A.M., Hassell D.G., Dakhil I.H., Hasan H.A.* // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 380. P. 122231.
4. *Cohen B., Lazarovitch N., Gilron J.* // *Desalination*. 2018. V. 431. P. 126–139.
5. *Bazinet L., Geoffroy T.R.* // *Membranes*. 2020. V. 10. № 9. P. 221.
6. *Zhang Y., Paepen S., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B.* // *Sep. Purif. Technol.* 2012. V. 88. P. 191–201.
7. *Reig M., Valderrama C., Gibert O., Cortina J.L.* // *Desalination*. 2016. V. 399. P. 88–95.
8. *Zhang Y., Desmidt E., Van Looveren A., Pinoy L., Meesschaert B., Van der Bruggen B.* // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. № 11. P. 5888–5895.
9. *Van Soestbergen M., Biesheuvel P.M., Bazant M.Z.* // *Phys. Rev. E*. 2010. V. 81. № 2. P. 021503.
10. *Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T.* // *Chinese J. Chem. Eng.* 2017. V. 25. № 11. P. 1606–1615.
11. *Van der Bruggen B.* // *Fundamental Modelling of Membrane Systems*. Elsevier. 2018. P. 251–300.
12. *Nir O., Sengpiel R., Wessling M.* // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 346. P. 640–648.
13. *Lemay N., Mikhaylin S., Mareev S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 603. P. 117878.
14. *Luo T., Abdu S., Wessling M.* // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 555. P. 429–454.
15. *Stenina I., Golubenko D., Nikonenko V., Yaroslavtsev A.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 15. P. 5517.
16. *Somrani A., Hamzaoui A.H., Pontie M.* // *Desalination*. 2013. V. 317. P. 184–192.
17. *Chen B., Jiang C., Wang Y., Fu R., Liu Z., Xu T.* // *Desalination*. 2018. V. 442. P. 8–15.
18. *Park H.B., Kamcev J., Robeson L.M., Elimelech M., Freeman B.D.* // *Science*. 2017. V. 356. № 6343. P. 1138–1148.
19. *Ji Y., Luo H., Geise G.M.* // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 563. P. 492–504.
20. *Dong T., Yao J., Wang Y., Luo T., Han L.* // *Desalination*. 2020. V. 488. P. 114521.
21. *Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B.* // *J. Membr. Sci.* 2021. V. 635. P. 119466.
22. *Gorobchenko A., Mareev S., Nikonenko V.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. № 9. P. 4711.
23. *Sata T., Sata T., Yang W.* // *J. Membr. Sci.* 2002. V. 206. № 1–2. P. 31–60.

24. *Sata T.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. № 5. P. 1063–1080.
25. *Pang X., Yu X., He Y., Dong S., Zhao X., Pan J., Zhang R., Liu L.* // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 270. P. 118768.
26. *Golubenko D.V., Karavanova Y.A., Melnikov S.S., Achoh A.R., Pourcelly G., Yaroslavtsev A.B.* // J. Membr. Sci. 2018. V. 563. P. 777–784.
27. *Roghmans F., Evdochenko E., Martí-Calatayud M.C., Garthe M., Tiwari R., Walther A., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 600. P. 117854.
28. *Zabolotsky V.I., Achoh A.R., Lebedev K.A., Melnikov S.S.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 608. P. 118152.
29. *Achoh A., Petriev I., Melnikov S.* // Membranes. 2021. V. 11. № 12. P. 980.
30. *Jiang C., Zhang D., Muhammad A.S., Hossain M.M., Ge Z., He Y., Feng H., Xu T.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 580. P. 327–335.
31.  *Helfferich F.* Ion Exchange. N.Y.: McGraw-Hill, 1962. 624 p.
32. *Evdochenko E., Kamp J., Femmer R., Xu Y., Nikonenko V.V., Wessling M.* // J. Membr. Sci. 2020. V. 611. P. 118045.
33. *Tsygurina K., Rybalkina O., Sabbatovskiy K., Kirichenko E., Sobolev V., Kirichenko K.* // Membranes. 2021. V. 11. P. 145.
34. *Ding D., Yaroshchuk A., Bruening M.L.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 647. P. 120294.
35. *Rijnaarts T., Reurink D.M., Radmanesh F., de Vos W.M., Nijmeijer K.* // J. Membr. Sci. 2019. V. 570–571. P. 513–521.
36. *Abdu S., Martí-Calatayud M.-C., Wong J.E., García-Gabaldón M., Wessling M.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 3. P. 1843–1854.
37. *White N., Misovich M., Yaroshchuk A., Bruening M.L.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 12. P. 6620–6628.
38. *Femmer R., Mani A., Wessling M.* // Sci. Rep. 2015. V. 5. № 1. P. 11583.
39. *Филиппов А.Н.* // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 386–395. [*Filippov A.N.* // Colloid J. 2016. V. 78. № 3. P. 397–406.]
40. *Gorobchenko A., Mareev S., Nikonenko V.* // Membranes. 2021. V. 11. № 2. P. 115.
41. *Danielli F.J., Cadenhead D.A., Rosenberg M.D.* Progress in surface and membrane science. Volume 7. N.Y.: Academic Press, 2016. 350 p.
42. *Titorova V.D., Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Gil V.V., Nikonenko V.V., Sabbatovskii K.G., Pismenskaya N.D.* // J. Membr. Sci. 2021. V. 624. P. 119036.
43. *Sarapulova V., Shkorkina I., Mareev S., Pismenskaya N., Kononenko N., Dammak L., Nikonenko V.* // Membranes. 2019. V. 9. № 7. P. 84.
44. *Koter S.* // J. Membr. Sci. 1999. V. 153. № 1. P. 83–90.
45. *Grosse Austing J., Nunes Kirchner C., Komsysiaka L., Wittstock G.* // J. Membr. Sci. 2016. V. 510. P. 259–269.
46. *Titorova V.D., Moroz I.A., Mareev S.A., Pismenskaya N.D., Sabbatovskii K.G., Wang Y., Xu T., Nikonenko V.V.* // J. Membr. Sci. 2022. V. 644. P. 120149.
47. *Scholz F.* // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. № 1. P. 67–68.
48. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
49. *Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П.* // Электрохимия. 1980. Т. 16, № 4. С. 556–564. [*Nikonenko V.V., Zabolotskii V.I., Gnusin N.P.* // Sov. Electrochem. 1980. V. 16, № 4. P. 472–479.]

## Mathematical Modeling of Selective Transport of Monovalent Ions Through Multilayer Composite Ion-Exchange Membrane During Electrodialysis

A. D. Gorobchenko<sup>1, \*</sup>, V. V. Gil<sup>1</sup>, V. V. Nikonenko<sup>1</sup>, and M. V. Sharafan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, Krasnodar, 350040 Russia

\*e-mail: gorobchenkoandrey@mail.ru

The deposition of several alternating anion- and cation-exchange surface layers (layer-by-layer method) is a promising method for modifying ion-exchange membranes, which makes it possible to significantly increase their selectivity towards singly charged ions. In this paper, 1D model based on the Nernst–Planck–Poisson equations that describes the competitive transport of singly and doubly charged ions through the multilayer composite ion-exchange membrane has been presented. It has been found for the first time that the dependence of specific permselectivity coefficient ( $P_{1/2}$ ) of the multilayer membrane on the electric current density passes through the maximum ( $P_{1/2}^{\max}$ ), as in the previously studied case of a bilayer membrane. It has been shown that an increase in the number of nanosized modifying bilayers ( $n$ ) leads to an increase in  $P_{1/2}^{\max}$ , however, the value of the flux of the preferentially transported ion decreases. It has been established that the value of  $P_{1/2}^{\max}$  is achieved at underlimiting current densities with relatively low values of the potential drop. The  $P_{1/2}^{\max}(n)$  dependences obtained qualitatively agree with the experimental and theoretical results known from the literature.

**Keywords:** electrodialysis, mathematical modeling, multilayer composite ion-exchange membrane, competitive ion transport, selective transport of monovalent ions