

ВЕРИФИКАЦИЯ ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ

А.Н. Филиппов¹, С.А.Шкирская²

¹Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, Москва

²Кубанский государственный университет, Краснодар

filippov.a@gubkin.ru

Аннотация. Основываясь на подходе Онзагера к неравновесным изотермическим процессам и ячеечном методе, впервые получена алгебраическая формула для определения электроосмотической проницаемости ионообменной мембраны. Ячеечная модель верифицирована на экспериментальных данных по электропроводности и электроосмотической проницаемости водного раствора соляной кислоты через чистую и модифицированную нанотрубками галлуазита и наночастицами платины и железа катионообменную мембрану МФ-4СК при постоянной плотности тока и заданной концентрации кислоты.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-08-01287) и Минобрнауки (грант № 14.Z50.31.0035).

Введение

Электроосмотическая проницаемость (ЭОП) ионообменных мембран является важным фактором, который существенно влияет на их использование, например, в топливных элементах (ТЭ). Чрезмерная потеря воды такой мембраной приводит к ее разрушению и возможному перегреву самого топливного элемента. Поэтому для эффективной работы ионообменных мембран в ТЭ необходимо, желательнее еще до проведения эксперимента, знать каким образом их электроосмотическая проницаемость будет меняться 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 ионообменной мембраны, учитывающую перенос воды или другого растворителя в гидратных/сольватных оболочках ионов [1]. В рамках этой модели были получены точные и приближенные формулы для электроосмотической проницаемости L_{12} и удельной электропроводности L_{22} заряженного пористого слоя (мембраны) [2]. В данной работе мы применили разработанную ячеечную модель к характеристике ранее полученных нами катионообменных мембран МФ-4СК в исходном (чистом) состоянии, а также модифицированных нанотрубками галлуазита, функционализированными наночастицами Pt или Fe [3] и помещенными в водный раствор HCl разной концентрации. Электроосмотическую проницаемость мембраны при постоянной плотности тока $D_1=L_{12}/L_{22}$ (м³/Кл) определяли объемным методом в двухкамерной ячейке с поляризующими хлорсеребряными электродами. Удельная электропроводность мембраны L_{22} (См/м) была рассчитана на основе измерения ее активного сопротивления.

Теоретическая часть

Формулы для L_{12} и L_{22} , полученные в общем случае неидеальной мембраны в работе [2], представляют собой довольно громоздкие выражения. Поэтому приведем здесь лишь формулы для L_{22} и $D_1=L_{12}/L_{22}$ в предельном случае идеально селективной катионообменной мембраны (случай исключенных коионов) и 1:1 электролита:

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

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

Здесь m_0 – макроскопическая порозность (активная 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), $\bar{\rho}_0 = \mu^0 D_+ / (k_D RT)$ – характерная обменная емкость задачи (оценки показывают, что $\bar{\rho}_0 \gg \bar{\rho}$), k_D – удельная (по Дарси) гидродинамическая проницаемость ионитового зерна (геля), μ^0 – динамическая вязкость раствора, R –

универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, C_0 – эквивалентная концентрация равновесного с мембраной раствора электролита. В силу идеальности в формулы (1)-(3) не входит коэффициент диффузии коиона в мембране D_{m-} и коэффициент равновесного распределения γ_m молекул электролита в порах мембраны [1, 2].

Несмотря на приближенность формул (1)-(2), они хорошо работают и для реальных мембран. Видно, что зависимость (2) электроосмотической проницаемости D_1 при постоянной плотности тока от концентрации раствора 1:1 электролита является гиперболической и монотонно убывает с ростом C_0 до нуля.

Сравнение теории и эксперимента

Определение параметров ячеечной модели (D_{m+} , m_0 , $\bar{\rho}_0$) проводилось на основании экспериментальных зависимостей $D_1(C_0)$ и $L_{22}(C_0)$, минимизируя ошибку отклонения специально построенной целевой функции от ее экспериментальных значений при разных концентрациях электролита,

$$f(C_0) = D_1(C_0) \cdot H(C_1 - C_0) + L_{22}(C_0 + C_1) \cdot H(C_0 - C_1) \cdot H(C_2 - C_0). \quad (3)$$

Здесь $H(x)$ – единичная функция Хэвисайда, а C_1 , C_2 – так подобранные значения концентраций, зависящие от диапазона экспериментальных данных, чтобы электроосмотическая проницаемость и электропроводность не накладывались друг на друга. В нашем случае при использовании экспериментальных данных работы [3] полагалось $C_1 = 1$, $C_2 = 2$ моль/л и применялись формулы (1)-(2) для идеально селективной катионитовой мембраны. Результаты для немодифицированной (чистой) перфторированной мембраны МФ-4СК показаны для примера на рис. 1, который демонстрирует удовлетворительное согласие теории и эксперимента.

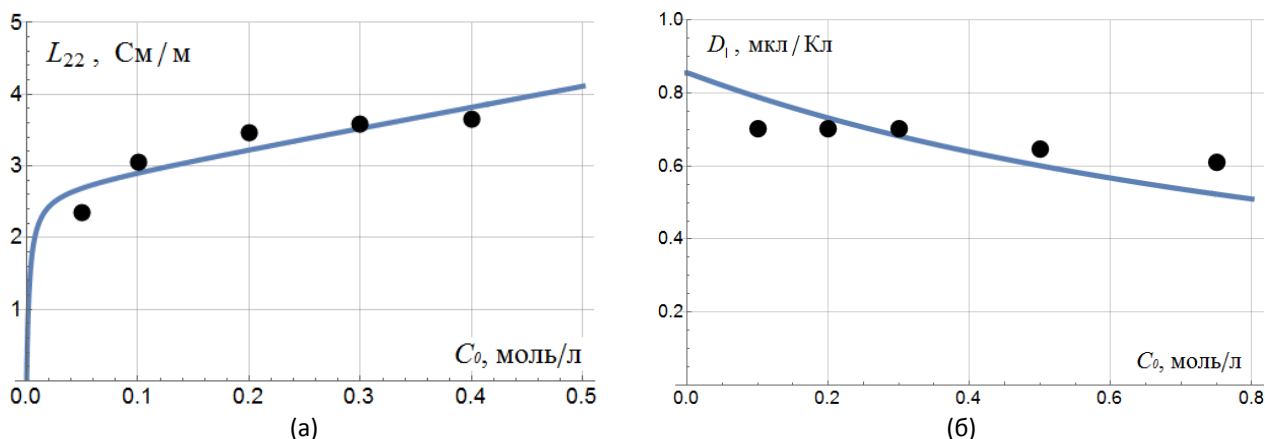


Рис. 1. Сравнение экспериментальных (точки) и теоретических (кривые) значений удельной электропроводности (а) и электроосмотической проницаемости при постоянной плотности тока (б) мембраны МФ-4СК,

$$D_{m+} = 586 \text{ мкм}^2 / \text{с}, m_0 = 9.6\%, \bar{\rho}_0 = 106 \text{ моль} / \text{дм}^3.$$

Заключение

В данной работе в рамках термодинамики неравновесных процессов на основе ячеечной модели ионообменной мембраны (пористого заряженного слоя) определены 2 кинетических коэффициента матрицы Онзагера: электроосмотическая проницаемость и удельная электропроводность. Мембрана рассматривается как упорядоченная совокупность пористых заряженных частиц сферической формы, помещенных в сферические оболочки, заполненные раствором бинарного электролита. На основе полученных методом наименьших квадратов найдены физико-химические параметры модели, которые позволили удовлетворительно описать имеющиеся экспериментальные результаты для чистой и модифицированных нанотрубками галлуазита с платиной или железом катионообменные мембраны МФ-4СК.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-08-01287) – теоретическая часть и Минобрнауки РФ (грант № 14.Z50.31.0035) – обработка экспериментальных результатов.

Литература

1. А.Н. Филиппов // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 6. С. 745-757.
2. А.Н. Филиппов // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 6. С. 758-768.
3. A. Filippov, D. Afonin, N. Kononenko, Y. Lvov, V. Vinokurov // Colloids and Surfaces A. 2017. V. 521. P. 251-259.