

СРАВНЕНИЕ ЯЧЕЕЧНОЙ И ГОМОГЕННОЙ МОДЕЛЕЙ ПОРИСТОЙ ЗАРЯЖЕННОЙ МЕМБРАНЫ

А.Н.Филиппов

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

Выдвинута гипотеза о том, что гомогенная модель тонкопористой мембраны лучше соответствует гомогенным по структуре ионообменным мембранам (например, мембране МФ-4СК), а ячеечная модель в большей степени подходит к описанию свойств гетерогенных мембран (например, МК-40 или МА-41), что, однако, требует экспериментальной проверки.

Выражение для удельной электропроводности по гомогенной модели, как функция концентрации 1:1 электролита C_0 , впервые было применено нами к обработке экспериментальных данных для мембран МФ-4СК, поверхность которых была модифицирована нанотрубками галлуазита, а затем и для объемного модифицирования этих мембран [1]:

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

В случае ячеечной (гетерогенной) модели при переходе к пределу при $m_0 \rightarrow 0$, означающему отсутствие макроскопической пористости, как это формально предполагается и в гомогенной модели мембраны, имеем [2]:

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

Видно, что выражения (1) и (2) различаются только на величину $\rho_v^2 k_D / \mu^0$, представляющую собой вклад в электропроводность конвективного переноса электролита через зерна ионита ($\bar{\rho} = \rho_v / F$, ρ_v – объемная плотность фиксированных групп в матрице мембраны, F – число Фарадея, k_D – удельная проницаемость зерна (по Бринкману), μ^0 – динамическая вязкость раствора электролита). Если зерна непроницаемы, то $k_D = 0$ и формулы (1) и (2) совпадают, что определенным образом подтверждает достоверность

обеих моделей. В работе [1] была представлена новая методика нахождения физико-химических параметров гомогенной модели, основанная на одновременном использовании экспериментальных данных по диффузионной проницаемости, и электропроводности (1) для однослойных

$$P = \frac{1}{2} D_m \frac{\bar{\rho}}{C_0} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2C_0}{\bar{\rho}\gamma_m} \right)^2} - 1 - \frac{1 - v_m}{1 + v_m} \ln \left(\frac{1}{2} \left((1 + v_m) \sqrt{1 + \left(\frac{2C_0}{\bar{\rho}\gamma_m} \right)^2} + 1 - v_m \right) \right) \right) \quad (3)$$

мембран в зависимости от концентрации электролита. Здесь $D_m = 2D_{m-}D_{m+}/(D_{m-} + D_{m+})$ и γ_m – усредненные коэффициенты диффузии и равновесного распределения молекул электролита в порах мембраны, $v_m = D_{m-}/D_{m+}$ – отношение коэффициентов диффузии ионов в мембране, рассматриваемой как гомогенный объект. Таким образом, гомогенная модель имеет набор только из 3-х определяющих физико-химических параметров (D_m, v_m, γ_m или D_{m-}, D_{m+}, γ_m), первые два из которых невозможно прямо и точно измерить в независимом эксперименте. В случае ячеечной модели, используя результаты работы [2], при переходе к пределу при $m_0 \rightarrow 0$ можно получить формулу для чисел переноса воды:

$$t_w = \frac{1}{v_{H_2O} \bar{\rho}_0} \left[\frac{D_m}{D_+} \left(1 + \frac{1}{v_m} \right) \frac{(1 + v_m) \sqrt{1 + (2C_0/\bar{\rho}\gamma_m)^2} + (1 - v_m)}{4} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right]^{-1}, \quad (4)$$

где $v_{H_2O} = 18 \text{ см}^3$ – мольный объем воды, а $\bar{\rho}_0 = \mu^0 D_+ / (k_D RT)$ – характерная обменная емкость задачи (оценки показывают, что $\bar{\rho}_0 \gg \bar{\rho}$). Таким образом учет электроосмотического переноса воды в мембране приводит к появлению четвертого параметра ее гомогенной модели $\bar{\rho}_0$. Следовательно, имея экспериментальные зависимости $\kappa(C_0)$ и $t_w(C_0)$, можно описать их с приемлемой точностью с помощью теоретических кривых (2) и (4), как это проделано в работе [3] для экструзионной мембраны МФ-4СК и ряда 1:1 электролитов, имеющих общий анион: HCl, NaCl, KCl, LiCl и CsCl. Назовем эту модель мембраны, вытекающую из ячейной при отсутствии

макропористости ($m_0 \rightarrow 0$), *расширенной гомогенной моделью*. На рис. 1 приведено сравнение теоретических и экспериментальных результатов для чисел переноса воды в случае хлорида цезия, которое показывает их удовлетворительное согласие. При этом определенные с помощью оптимизации значения $\bar{\rho}_0 = 120$ моль/л, $D_{m+} = 109$ мкм²/с близки к найденным по ячеечной модели для идеальной пермselectивной мембраны – 123 и 102, соответственно [3]. Таким образом, расширенная гомогенная модель наравне с ячеечной может успешно применяться для описания транспортных свойств гомогенных ионообменных мембран.

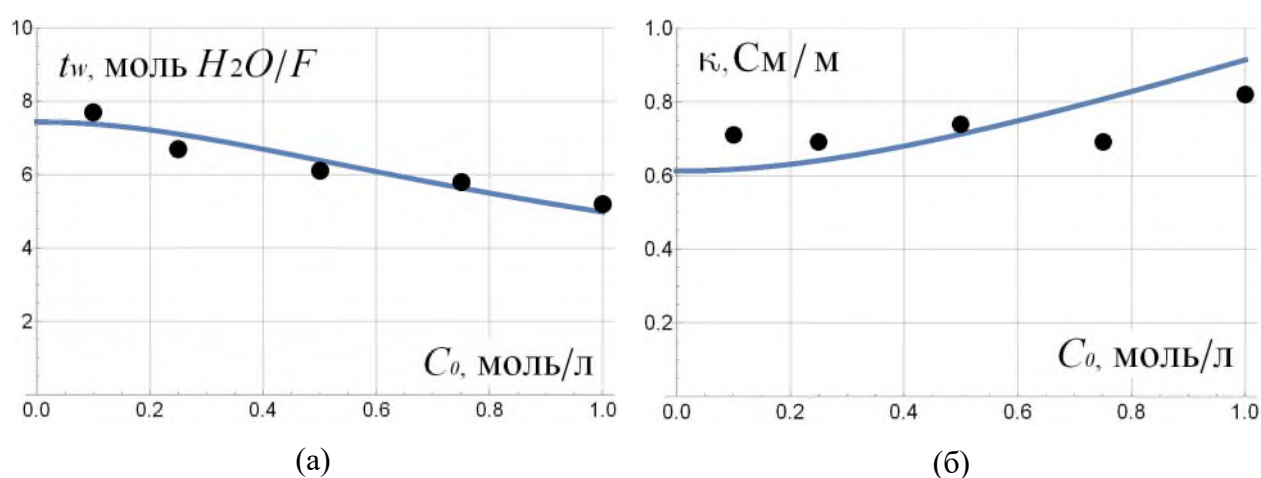


Рис. 1. Экспериментальные (точки) и теоретические (кривые) зависимости чисел переноса воды (а) и удельной электропроводности (б) экструзионной мембраны МФ-4СК от концентрации водного раствора электролита CsCl: $\bar{\rho} = 1.24$ моль/л, $\gamma_m = 0.83$, $D_+ = 2100$, $D_- = 2030$ мкм²/с.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (грант № 14.Z50.31.0035).

Литература

1. *Filippov A., Afonin D., Kononenko N., Lvov Y., Vinokurov V.* // Colloids Surf. A. 2017. V. 521. P. 251.
2. *Филиппов А.Н., Шкирская С.А.* // Коллоид. журн. 2019. Т. 81, № 5 (в печати).
3. *Филиппов А.Н., Шкирская С.А.* // Мембраны и мембр. технол. 2019. Т. 9, № 5 (в печати).