

ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ ФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА ЧЕРЕЗ ЗАРЯЖЕННЫЙ ПОРИСТЫЙ СЛОЙ

А.Н. Филиппов

Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, Москва
filippov.a@gubkin.ru

Аннотация. В рамках термодинамики неравновесных процессов предложена ячеечная модель пористого слоя (ионообменной мембраны). Предполагается, что мембрана состоит из упорядоченной совокупности пористых заряженных частиц сферической формы, помещенных в сферические оболочки, заполненные раствором бинарного электролита. Поставлена задача определения всех кинетических коэффициентов матрицы Онзагера и получено общее решение краевой задачи на ячейке. Аналитически решена краевая задача для определения гидродинамической проницаемости такой мембраны в случае граничного условия Кувабары на поверхности ячейки.

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

Введение

Построение ячеечной модели гетерогенной ионообменной мембраны предполагает, в частности, замену реальной системы хаотически расположенных зерен ионита периодической решеткой одинаковых пористых заряженных шаров, заключенных в жидкие сферические ячейки. Действие со стороны соседних частиц учитывается с помощью задания специальных граничных условий на поверхности этих ячеек. В данной работе для изучения многообразия электрокинетических, электродиффузионных и диффузионно-кинетических процессов в упомянутых пористых системах используется аппарат термодинамики необратимых процессов. Преимущество указанного подхода состоит в том, что все входящие в уравнения переноса величины – термодинамические потоки и силы можно непосредственно измерить в экспериментах. Ячеечный метод в течение последнего полувека с успехом развивается и применяется для моделирования фильтрации ньютоновских и микрополярных жидкостей через незаряженные пористые среды и мембраны различной структуры [1, 2]. Однако применительно к пористым средам, несущим фиксированный заряд или ионообменным мембранам, имеется только несколько работ по вычислению кинетических коэффициентов для непористых частиц, формирующих такие структуры. Данная работа в некоторой степени восполняет указанный пробел.

Постановка задачи

В качестве независимых переменных, задаваемых в процессе проведения эксперимента, выберем термодинамические силы: градиенты давления $\nabla p = (p_{20} - p_{10})/h$, электрического потенциала $\nabla \varphi = (\varphi_{20} - \varphi_{10})/h$ и концентрации $\nabla C = (C_{20} - C_{10})/h$. Здесь h – толщина мембраны, а индексы «1» и «2» указывают на левую и правую стороны мембраны (пористого слоя), находящейся в измерительной ячейке, заполненной раствором бинарного электролита (рис. 1).

В качестве зависимых термодинамических параметров, определяемых в эксперименте, выберем плотности потоков: U – растворителя (воды), I – подвижных зарядов (плотность электрического тока), J – растворенного вещества (плотность диффузионного потока электролита). Тогда феноменологические транспортные уравнения могут быть записаны в следующем виде:

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

Кинетические коэффициенты L_{ik} могут быть определены как для дифференциальной гомогенной модели «тонкопористой мембраны» [3], так и для гетерогенной ячеечной модели, учитывающей неоднородную структуру пористого слоя [4]. В соответствии с теоремой взаимности Онзагера, матрица кинетических коэффициентов является симметричной: $L_{ik} = L_{ki}$ ($i \neq k$). Здесь мы будем обсуждать вычисление только коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны L_{11} , значение которого может быть найдено по формуле, следующей из (1):

$$L_{11} = - \left. \frac{U}{\nabla p} \right|_{\nabla\varphi=0, \nabla C=0}. \quad (2)$$

Соотношение (2) означает, что корректное измерение L_{11} возможно только при отсутствии перепадов концентрации и электрического потенциала на мембране (пористом слое) и заданном постоянном перепаде

давления $p_{20} - p_{10} = h\nabla p = \text{const}$. Будем моделировать этот слой (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: $\gamma^3 = (a/b)^3 = 1 - m_0$, где m_0 – порозность (пористость, доступная для фильтрации, или, другими словами, активная пористость), см. рис. 1.

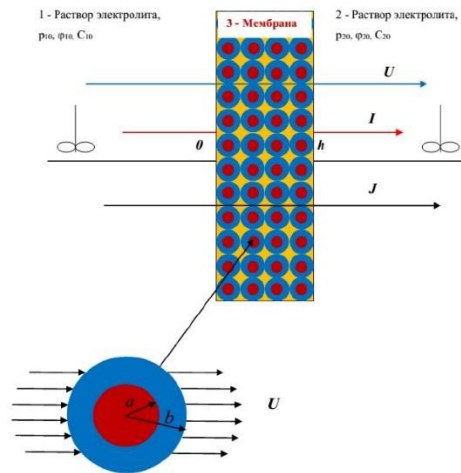


Рис.1. Ячейка для исследования неравновесных процессов: 1 и 2 – отдающая и принимающая камеры, 3 – мембрана.

Установившееся движение жидкости (раствора электролита) во внешней ($a < r < b$) области и внутри пористой частицы ($0 \leq r < a$) будем описывать уравнениями Стокса («ползущее течение») и Бринкмана, соответственно, дополненных пространственными электрическими силами:

$$\nabla p^o = \mu^o \Delta \mathbf{v}^o - \rho^o \nabla \varphi^o, \quad \nabla p^i = \mu^i \Delta \mathbf{v}^i - \rho^i \nabla \varphi^i - k \mathbf{v}^i, \quad (3)$$

где $\rho^{\alpha,i} = F_0 (Z_+ C_+^{\alpha,i} - Z_- C_-^{\alpha,i})$ представляет собой объемный подвижный электрический заряд, Z_{\pm} – модули зарядности катионов и анионов электролита, $C_{\pm}^{\alpha,i}$ – их концентрации во внешней (o) и внутренней (i) областях, F_0 – постоянная Фарадея, и условиями несжимаемости $\nabla \cdot \mathbf{v}^o = 0, \nabla \cdot \mathbf{v}^i = 0$. Здесь $p^{\alpha,i}$ – локальное давление, $\mathbf{v}^{\alpha,i}$ – вектор скорости жидкости, $\mu^{\alpha,i}$ – ее динамическая вязкость, $\varphi^{\alpha,i}$ – электрический потенциал, для которого в соответствующей области справедливо одно из двух уравнений Пуассона:

$$\Delta \varphi^o = -\frac{\rho^o}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad \Delta \varphi^i = -\frac{(\rho^i - \rho_v)}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (4)$$

Здесь ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – диэлектрическая постоянная, ρ_v – объемная плотность фиксированного заряда пористого скелета. Для определенности примем заряд частицы отрицательным (моделируем катионообменную мембрану), тогда $\rho_v > 0$. В общем случае стационарной электрогидродинамической задачи система уравнений (3)–(4) должна быть дополнена уравнениями сохранения зарядов $\nabla \cdot \mathbf{J}_{\pm}^{\alpha,i} = 0$, где $\mathbf{J}_{\pm}^{\alpha,i}$ – плотности потоков ионов, для которых применяется представление Нернста:

$$\mathbf{J}_{\pm}^o = \mathbf{v}^o C_{\pm}^o - D_{\pm} \left(\nabla C_{\pm}^o \pm Z_{\pm} C_{\pm}^o \nabla \varphi^o \frac{F_0}{RT} \right), \quad \mathbf{J}_{\pm}^i = \mathbf{v}^i C_{\pm}^i - D_{m\pm} \left(\nabla C_{\pm}^i \pm Z_{\pm} C_{\pm}^i \nabla \varphi^i \frac{F_0}{RT} \right). \quad (5)$$

Здесь $D_{\pm}, D_{m\pm}$ – коэффициенты диффузии ионов в свободном растворе и внутри частицы, соответственно, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, k – константа Бринкмана, обратно пропорциональная проницаемости частицы. Использование уравнения Бринкмана для описания течения внутри пористой частицы предполагает, что реальная частица мысленно заменяется эффективной жидкостью – «жидкостью Бринкмана» с коэффициентом вязкости μ^i , а влияние твердой фазы частицы учитывается входящей в баланс силой, пропорциональной скорости и действующей со стороны жесткого скелета на жидкость. Отметим, что для упрощения постановки и последующего решения задачи мы предположили в уравнениях Пуассона (4) равенство относительных диэлектрических проницаемостей жидкости и среды Бринкмана [4]. Это позволяет не принимать во внимание в граничных условиях максвелловский тензор напряжений, поскольку он в этом случае автоматически непрерывен в силу принятого условия непрерывности диэлектрической проницаемости электролита. Для замыкания системы уравнений (3)–(5) на межфазной границе $r = a$ ставятся условия непрерывности вектора скорости, тензора вязких напряжений и нормальной компоненты плотности потоков ионов. В пренебрежении толщиной двойных электрических слоев

$d = (C_0 F_0^2 / \varepsilon \varepsilon_0 R T)^{-1/2}$ по сравнению с радиусом частицы a , заменим их на геометрическую границу $r = a$, при переходе через которую концентрации ионов и электрический потенциал испытывают скачки [4], что позволяет не решать уравнения Пуассона (4); C_0 – эквивалентная равновесная концентрация электролита. На границе жидкой оболочки $r = b$ задается условие Кувабары (отсутствие завихренности и непрерывность нормальной компоненты скорости). Поставленная краевая задача была решена в аналитическом виде в приближении малых отклонений искомых плотностей потоков от своих равновесных значений при наложении внешних полей [4].

Гидродинамическая проницаемость мембраны

Коэффициент гидродинамической проницаемости мембраны $L_{11} = U / (F / V)$ получен в явном виде в работе [4] в результате вычисления силы F , действующей на частицу в ячейке со стороны фильтрационного потока, где $V = 4\pi b^3 / 3$ – объем ячейки. На рис.2 показано поведение безразмерной проницаемости пористого слоя в зависимости от приведенной объемной плотности отрицательного заряда ρ_V / F_0 . Налицо проявление электровязкостного эффекта – падения проницаемости с ростом этого параметра. Рост концентрации электролита, наоборот, ведет к росту гидродинамической проницаемости пористой системы и может быть использовано для увеличения нефтеотдачи разрабатываемого пласта.

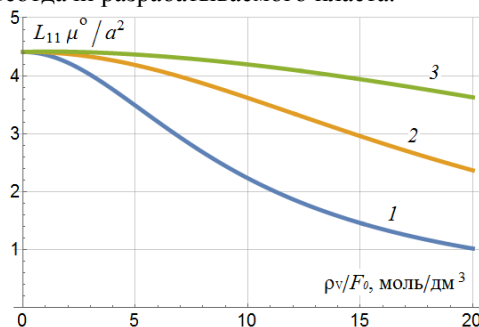


Рис. 2. Зависимость гидродинамической проницаемости катионообменной перфторированной мембраны МФ-4СК от приведенной объемной плотности фиксированного заряда ρ_V / F_0 при концентрации водного раствора HCl $C_0 = 0.1$ (1), 0.5 (2), 2 моль/дм³ (3). Остальные параметры взяты из работы [5].

Заключение

В данной работе в рамках термодинамики неравновесных процессов предложена ячеечная модель ионообменной мембраны (пористого заряженного пласта). Мембрана рассматривается как упорядоченная совокупность пористых заряженных частиц сферической формы, помещенных в сферические оболочки, заполненные раствором бинарного электролита. Поставлена задача определения кинетических коэффициентов матрицы Онзагера при действии внешних градиентов давления, электрического потенциала и концентрации, и получено общее решение краевой задачи на ячейке. Рассмотрение ведется в рамках малого отклонения параметров системы от равновесных значений при наложении упомянутых внешних полей. Аналитически решена краевая задача для определения гидродинамической проницаемости такой мембраны в случае граничного условия Кувабары на поверхности ячейки. Течение в пористой частице описывается уравнениями Бринкмана, а вне ее – уравнениями Стокса с учетом пространственной электрической силы. Исследованы различные предельные случаи, часть из которых была получена автором ранее для незаряженной мембраны [1]. Показано, что гидродинамическая проницаемость (прямой кинетический коэффициент L_{11}) катионообменной мембраны растет с увеличением концентрации электролита, стремясь к своему предельному значению, и падает с ростом обменной емкости зерна ионита.

Результаты данного исследования, помимо процессов электродиализа и электрофильтрации на заряженных мембранах, могут найти применение также для расчета нефтеотдачи пласта при закачке раствора электролита (кислоты) для образования гидроразрыва. Разработанная модель применима также к любым мембранам, несущим объемный заряд (в частности, обратноосмотическим, нано-, ультра- и микрофильтрационным).

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

Литература

1. S. Deo, A.N. Filippov, A. Tiwari, S.I. Vasin and V.M. Starov // Adv. Coll. Interface Sci. 2011. V.164(1). P. 21-37.
2. Д.Ю. Ханукаева, А.Н. Филиппов // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 1. С. 17-40.
3. А.Н. Филиппов, С.А. Шкирская // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 4. С. 254-260.
4. А.Н. Филиппов // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 6. С. 745-757, С. 758-768.
5. A. Filippov, D. Afonin, N. Kononenko, Y. Lvov, V. Vinokurov // Colloids and Surfaces A. 2017. V. 521. P. 251-259.