

УДК 31.15.37;27.35.25

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ПРОТИВОИОНОВ В ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ ЗАРЯЖЕННОЙ МЕМБРАНЫ

© 2023 г. А. Н. Филиппов*

Губкинский университет, Ленинский проспект, 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: filippov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 06.05.2023 г.

После доработки 29.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

В работе предложены точные формулы для вычисления электромиграционных, диффузионных и конвективных чисел переноса противоионов в ячеечной модели заряженной мембраны в зависимости от физико-химических параметров и равновесной концентрации электролита. Ячеечная модель была ранее развита для вычисления всех кинетических коэффициентов матрицы Онзагера и установлена асимметрия перекрестных коэффициентов. Подробно исследован предельный случай идеально-селективной мембраны, для которого получены приближенные формулы для чисел переноса. Полученные зависимости проиллюстрированы графиками на примере катионообменной мембраны МК-40 после кондиционирования при комнатной температуре. Предложенная методика расчета чисел переноса применима любым однослойным мембранам в растворах бинарного электролита.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, числа переноса, ячеечная модель

DOI: 10.31857/S2218117223050036, **EDN:** HGYMPA

ВВЕДЕНИЕ

Числа переноса противоионов (ЧПП) являются важными характеристиками ионообменных мембран, обычно определяемыми в процессе их исследования и паспортизации. В этой связи прогнозирование поведения ЧПП в зависимости от концентрации используемого электролита и других физико-химических характеристик мембраны представляет собой интересную как с фундаментальной, так и с практической точек зрения задачу. Знание аналитической зависимости чисел переноса противоионов от 6 физико-химических параметров и равновесной концентрации электролита позволяет с помощью модификации мембраны целенаправленно изменять эти параметры с тем, чтобы достичь ее лучшей пермиселективности.

Экспериментальное определение чисел переноса проводят потенциометрическим методом, основанным на измерении мембранных потенциалов (ЭДС), или электроаналитически (метод Гитторфа) с помощью фиксации концентрационных изменений в растворах электролитов в примембранных камерах при протекании через систему известного количества электричества [1, 2]. При этом числа переноса, полученные методом ЭДС, являются “кажушимися”, поскольку они не учитывают перенос воды с противоионами [2, 3]. Электромиграционные (“истинные”) числа переноса ионов в мембране можно рассчитать с ис-

пользованием экспериментальных данных по кажущимся числам переноса ионов и числам переноса воды с помощью уравнения Скачарда, а также с использованием экспериментальных данных по концентрационным зависимостям удельной электропроводности и диффузионной проницаемости мембран [3]. Хорошо зарекомендовавшая себя трехпроводная модель [4] в своем расширенном варианте также дает возможность рассчитать истинные числа переноса ионов на основании явно используемой экспериментальной зависимости удельной электропроводности от концентрации [5].

В данной работе получены точные и приближенные формулы для электромиграционных, диффузионных, конвективных и эффективных чисел переноса противоионов через катионообменную мембрану, основываясь на ячеечной модели заряженной мембраны [6], содержащей

6 физико-химических параметров: m_0 , $\bar{\rho} = \frac{\rho_V}{F}$ – макроскопическую пористость и обменную емкость, D_{m+} , D_{m-} – коэффициенты диффузии ионов электролита в матрице мембраны, γ_m – коэффициент равновесного распределения молекул электролита в порах мембраны и характерную обменную емкость $\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^0 D_+}{k_D RT}$. Последний параметр появляется естественным образом при решении

задачи и является комплексом, объединяющим динамическую вязкость раствора μ^0 , коэффициент диффузии противоиона в разбавленном растворе (в данном случае катиона D_+) и удельную гидродинамическую проницаемость зерна ионита (геля) — k_D . Фактически $\bar{\rho}_0$ это обратная гидродинамическая проницаемость зерна ионита (константа Дарси), которую трудно определить в эксперименте. Ячеечная модель позволяет прогнозировать поведение чисел переноса на основании единого подхода, позволяющего на базе упомянутых 6 физико-химических параметров, извлеченных из экспериментальных данных по концентрационным зависимостям любой пары транспортных характеристик: (1) диффузионной проницаемости и электропроводности мембранной системы [7], или (2) электроосмотической проницаемости и электропроводности [8], или же (3) осмотической и электроосмотической проницаемости [9]. При этом поведение остальных транспортных характеристик мембраны при росте концентрации может быть воспроизведено аналитически без проведения отдельного эксперимента. Отметим, что из 6 параметров, перечисленных выше, три могут быть определены в независимых экспериментах — это обменная емкость $\bar{\rho}$ [10], макроскопическая пористость m_0 — методом эталонной контактной порометрии [11] и коэффициент равновесного распределения γ_m — титрованием [12]. Остальные три параметра — коэффициенты диффузии ионов D_{m+} , D_{m-} в мембране и характерная обменная емкость $\bar{\rho}_0$ могут быть найдены подгонкой упомянутых пар теоретических кривых к экспериментальным значениям транспортных характеристик мембраны в зависимости от равновесной концентрации электролита C_0 . Определение коэффициентов диффузии D_{m+} , D_{m-} в ионообменных мембранах представляет собой сложную задачу. В частности, с помощью ЯМР можно косвенно определить значения коэффициентов самодиффузии противоионов с довольно большим разбросом в зависимости от модификации метода [13]. Во всяком случае считается, что эти коэффициенты в мембране на один-два порядка ниже своих значений в разбавленном растворе электролита. Что касается характерной обменной емкости $\bar{\rho}_0$, то ее значение можно определить, поставив эксперимент по барофильтрации растворителя (дистиллированной воды) через ионообменную мембрану.

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА В ЯЧЕЕЧНОЙ МОДЕЛИ МЕМБРАНЫ

На основе подхода Онзагера и ячейочной модели [6] рассчитаем числа переноса ионов через катионообменную мембрану. В рамках этой модели мембрана представляется как упорядоченная совокупность пористых заряженных сферических ча-

стиц радиуса a , заключенных в концентрическую сферическую жидкую оболочку бинарного электролита радиуса b , выбираемого так, чтобы макроскопическая пористость модели $m_0 = 1 - (a/b)^3$ равнялась активной пористости реальной мембраны (рис. 1). Взаимовлияние соседних частиц учитывается заданием специальных граничных условий на поверхности жидких оболочек [6]. Предполагается также, что внешние градиенты давления, электрического и химического потенциалов совпадают с их ячейочными аналогами. Известно, что согласно линейной неравновесной термодинамике скорость потока растворителя U , плотность электрического тока I и плотность потока соли J через мембрану выражаются линейным образом через градиенты давления $\nabla p \approx (p_{20} - p_{10})/h$, электрического $\nabla \varphi \approx (\varphi_{20} - \varphi_{10})/h$ и химического $\nabla \mu \approx RT(C_{20} - C_{10})/(C_0 h)$ потенциалов:

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

Здесь C_0 — эквивалентная концентрация равновесного с мембраной электролита, μ_0 — стандартный химический потенциал, h — толщина мембраны. Электрокинетические коэффициенты L_{ij} , входящие в систему (1) были вычислены в работах автора [6, 14–16]. Позже было показано [17], что при таком выборе потоков и внешних сил, матрица Онзагера L_{ij} не является симметричной. Это обстоятельство будем иметь в виду при вычислении чисел переноса в данной работе.

Поскольку поток соли J определяется в ячейочной модели через плотности потоков индивидуальных ионов по формуле $J = \frac{J_+ + J_-}{Z_0}$, где

$$Z_0 = \frac{1}{Z_+} + \frac{1}{Z_-}, \quad Z_{\pm} > 0 \text{ — зарядовые числа ионов}$$

[14, 15], а плотность тока равна $I = F(Z_+J_+ - Z_-J_-)$, где F — постоянная Фарадея, то для числа переноса катионов получаем выражение:

$$n_+ = \frac{Z_+J_+F}{I} = \frac{Z_+}{Z_+ + Z_-} + F \frac{J}{I}. \quad (2)$$

Известно [4], что *электромиграционные числа переноса* вычисляют при отсутствии градиентов давления и концентрации на мембране и постоянном градиенте электрического потенциала, поэтому из системы (1) имеем $I = -L_{22}\nabla\varphi$, $J = -L_{32}\nabla\varphi$, откуда

$$\left(\frac{J}{I}\right)_{\substack{\nabla\varphi=\text{const.} \\ \nabla p=\nabla\mu=0}} = \frac{L_{32}}{L_{22}} \text{ и, соответственно,}$$

$$n_+^{\text{em}} = \frac{Z_+}{Z_+ + Z_-} + F \frac{L_{32}}{L_{22}}. \quad (3)$$

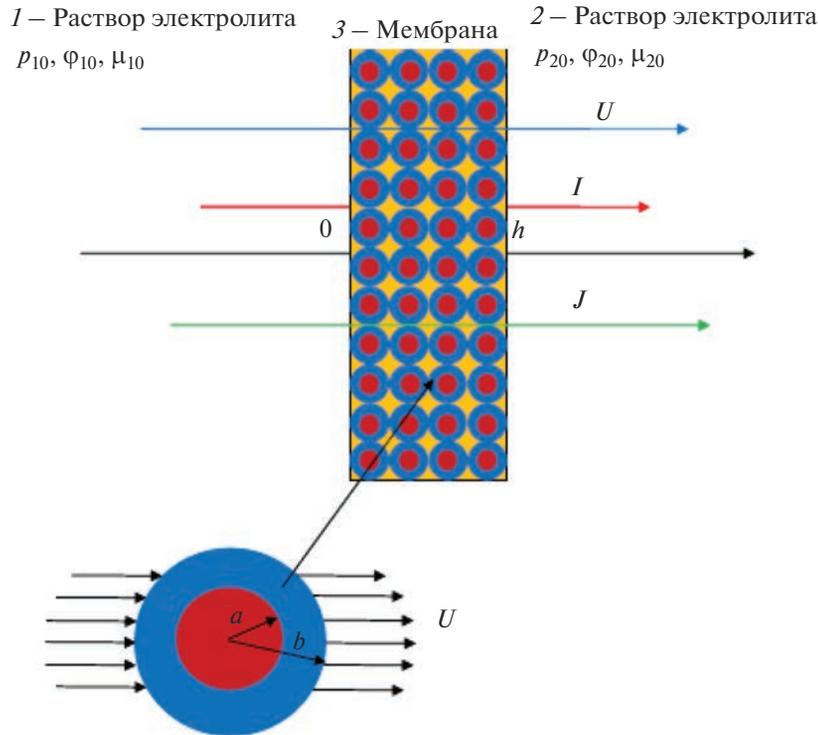


Рис. 1. Мембранный слой и единичная ячейка и для исследования неравновесных процессов: 1 и 3 – отдающая и принимающая камеры; 2 – мембрана.

В частности, для 1 : 1 электролита получаем:

$$n_+^{em} = 0.5 + F \frac{L_{32}}{L_{22}}. \quad (3a)$$

Для идеально-селективной отрицательно заряженной мембраны в случае баромембранного разделения раствора 1 : 1 электролита концентрации C_0 , подставляя выражения L_{22} [14] и L_{32} [17] в формулу (3a), имеем:

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

В формулу (4) входят кроме перечисленных выше физико-химических параметров ячейечной модели [6–9, 14–17] также и коэффициенты диффузии индивидуальных ионов электролита в разбавленном растворе D_{\pm} . При этом выполняется неравенство $\bar{\rho}_0 > \bar{\rho}$. Как видно, формула (4) не содержит еще один важный параметр ячейечной модели – коэффициент $\gamma_m = \exp(\Phi/kT)$ равновесного распределения молекул электролита в порах мембраны (Φ – потенциал взаимодействия молекул электролита со стенками мембранных пор в единицах $k_B T$, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Для идеально селективной мембраны (полностью задерживающей ионы)

этот безразмерный коэффициент принимает высокие значения (в случае обратноосмотической мембраны он достигает сотен единиц), поэтому в формуле (4) положен равным бесконечности. При возрастании концентрации электролита электромиграционное число переноса противоиона, как это следует из (4), стремится к своему асимптотическому значению:

$$\lim_{C_0 \rightarrow \infty} n_+^{em} = \frac{D_+ (3 - m_0) \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right)}{(D_+ + D_-) \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0}\right)\right)}. \quad (4a)$$

Совершенно аналогично *диффузионные числа переноса ионов* вычисляются при отсутствии градиентов давления и электрического потенциала на мембране и постоянном градиенте химического потенциала (концентрации), поэтому $I = -L_{23}\nabla\mu$, $J = -L_{33}\nabla\mu$, откуда $\left(\frac{J}{I}\right)_{\substack{\nabla\mu=\text{const.} \\ \nabla p=\nabla\varphi=0}} = \frac{L_{33}}{L_{23}}$ и, соответственно, получаем:

$$n_+^{\text{dif}} = \frac{Z_+}{Z_+ + Z_-} + F \frac{L_{33}}{L_{23}}. \quad (5)$$

Отметим, что кинетические коэффициенты L_{33} и L_{23} вычислены в работе автора [15]. Для идеально-селективной отрицательно заряженной мембраны в случае раствора 1 : 1 электролита концентрации C_0 , подставляя выражения L_{23} и L_{33} из [15] в формулу (5), где $Z_{\pm} = 1$, имеем:

$$n_+^{\text{dif}} = 1 - \frac{m_0 \frac{D_-}{D_+} \left(m_0 \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}} \right) + 3m_0 \frac{C_0}{\bar{\rho}_0}}{m_0 \left(\frac{D_-}{D_+} - 1 \right) \left(m_0 \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) + \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right) \frac{C_0}{\bar{\rho}} \right) - \frac{9(1-m_0)}{2} \left(\frac{D_{m+}}{D_+} + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right)}. \quad (6)$$

При возрастании концентрации электролита диффузионное число переноса противоиона, как это следует из (6), также стремится к своему асимптотическому значению, которое может быть отрицательным в случае, когда коэффициент диффузии коиона превосходит коэффициент диффузии противоиона:

$$\lim_{C_0 \rightarrow \infty} n_+^{\text{dif}} = \frac{D_+ (3 - m_0) \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right)}{(D_+ - D_-) \left(3 - m_0 \left(1 + \frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}_0} \right) \right)}. \quad (6a)$$

И, наконец, *конвективные числа переноса ионов* вычисляются при отсутствии градиентов электрического и химического потенциала (концентрации) на мембране и постоянном градиенте давления, поэтому $I = -L_{21}\nabla p$, $J = -L_{31}\nabla p$, откуда $\left(\frac{J}{I}\right)_{\substack{\nabla p=\text{const.} \\ \nabla\mu=\nabla\varphi=0}} = \frac{L_{31}}{L_{21}}$ и, соответственно,

$$n_+^{\text{conv}} = \frac{Z_+}{Z_+ + Z_-} + F \frac{L_{31}}{L_{21}}. \quad (7)$$

Коэффициент L_{31} вычислен в работе автора [16], а L_{21} для идеально-селективной мембраны – в работе [17]. Конвективные числа переноса противоионов могут достигать высоких значений (десятки и сотни единиц) и связано это с тем, что потоки катионов и анионов сонаправлены в случае конвективного переноса раствора при действии только градиента внешнего давления на мембране. В этом случае числа переноса коионов будут формально отрицательными и также являются большими по абсолютной величине. При этом плотность тока течения может быть невысокой.

Что касается *эффективных чисел переноса противоионов*, когда не накладывается никаких ограничений на градиенты давления, электрического потенциала и концентрации, то формула для них содержит шесть кинетических коэффициентов:

$$n_+^{\text{eff}} = \frac{Z_+}{Z_+ + Z_-} + F \frac{L_{31}\nabla p + L_{32}\nabla\varphi + L_{33}\nabla\mu}{L_{21}\nabla p + L_{22}\nabla\varphi + L_{23}\nabla\mu} = \frac{L_{21}n_+^{\text{conv}}\nabla p + L_{22}n_+^{\text{em}}\nabla\varphi + L_{23}n_+^{\text{dif}}\nabla\mu}{L_{21}\nabla p + L_{22}\nabla\varphi + L_{23}\nabla\mu}, \quad (8)$$

а также градиенты внешних полей.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Отметим, что поскольку сопряженные коэффициенты L_{23} и L_{32} , а также L_{12} и L_{21} не равны (в ячейке модели мембраны нарушается принцип взаимности Онзагера [16, 17]), то в формулах (3) и (5) нельзя заменить L_{32} на L_{23} и наоборот. Это хорошо видно из рис. 2, построенного на основе обработки экспериментальных данных для гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в водном растворе NaCl после кондиционирования в течение 50 ч при 20°C, опубликованных в работах [18, 19]. Кривая 1 на рис. 2 показывает зависимость $n_+^{\text{em}}(C_0)$, вычисленную по формуле (3а), а кривая 2 – отношение коэффициентов $\eta_{232} = L_{23}/L_{32}$ в зависимости от концентрации электролита C_0 , т.е. степень асимметрии электродиффузионных коэффициентов. Как видно, $L_{23} < L_{32}$ и отношение этих коэффициентов наиболее существенно изменяется при невысоких концентрациях электролита $C_0 < 0.1$ М. Отметим, что для приведенных здесь всех расчетов использовались точные значения кинетических коэффициентов, формулы для которых здесь не представлены ввиду их громоздкости.

Что касается числа переноса противоионов $n_+^{\text{em}}(C_0)$, то из рис. 2 видно, что оно резко падает при низких концентрациях NaCl (< 0.05 М), а затем остается практически постоянным.

На рис. 3 для сравнения представлено поведение электромиграционного и диффузионного чисел переноса противоионов для уже упомянутой

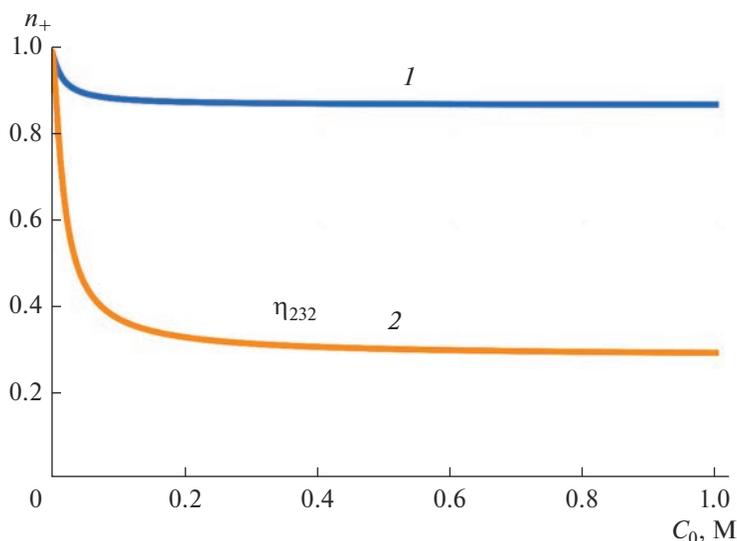


Рис. 2. Теоретические зависимости электромиграционного числа переноса катионов $n_+^{em}(C_0)$ – кривая 1 и коэффициента асимметрии электродиффузионных коэффициентов $\eta_{232} = L_{23}/L_{32}(C_0)$ – кривая 2 для гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в водном растворе NaCl после кондиционирования при 20°C: $\gamma = 0.014$, $D_{m-} = 84$ мкм²/с, $D_{m+} = 140$ мкм²/с, $\rho = 1.52$ М, $\rho_0 = 31.86$ М, $m_0 = 6.5\%$, $D_+ = 1350$ мкм²/с, $D_- = 2030$ мкм²/с.

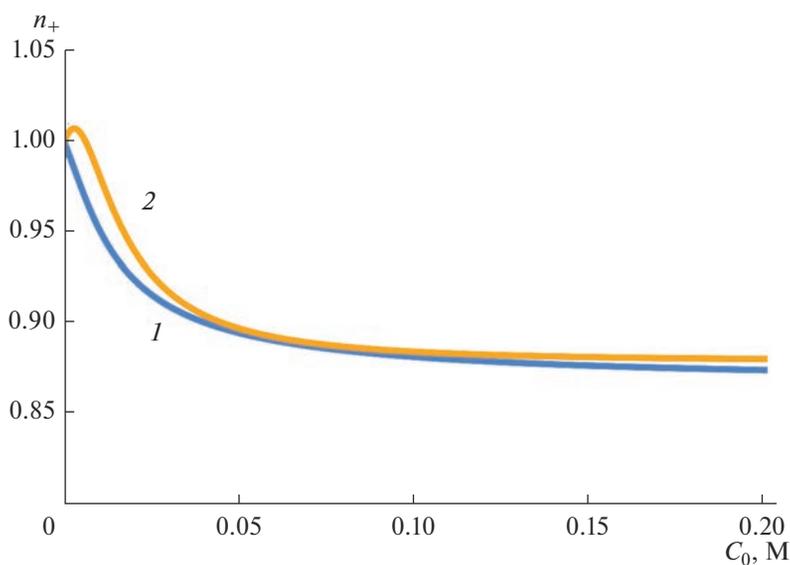


Рис. 3. Теоретические зависимости электромиграционного $n_+^{em}(C_0)$ (кривая 1) и диффузионного $n_+^{dif}(C_0)$ (кривая 2) чисел переноса катионов для гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в водном растворе NaCl после кондиционирования при 20°C. Параметры те же, что и на рис. 2.

мембраны МК-40 в водном растворе NaCl. Из рис. 3 следует, что зависимости электромиграционного и диффузионного чисел переноса отличаются особенно заметно при $C_0 < 0.05$ М, причем диффузионное число переноса больше электромиграционного и в малой окрестности нулевой концентрации принимает значения больше единицы, т.е. направления потоков индивидуальных ионов совпадают. Кривые на рис. 3 построены на основании значений физико-химических пара-

метров ячейечной модели, извлеченных при минимизации ошибки отклонения теоретических данных по интегральной диффузионной проницаемости мембраны МК-40,

$$P = \frac{RT}{C_0} \left(L_{33} - \frac{L_{23}L_{32}}{L_{22}} \right),$$

от их экспериментальных значений – кривая и точки на рис. 4 соответственно.

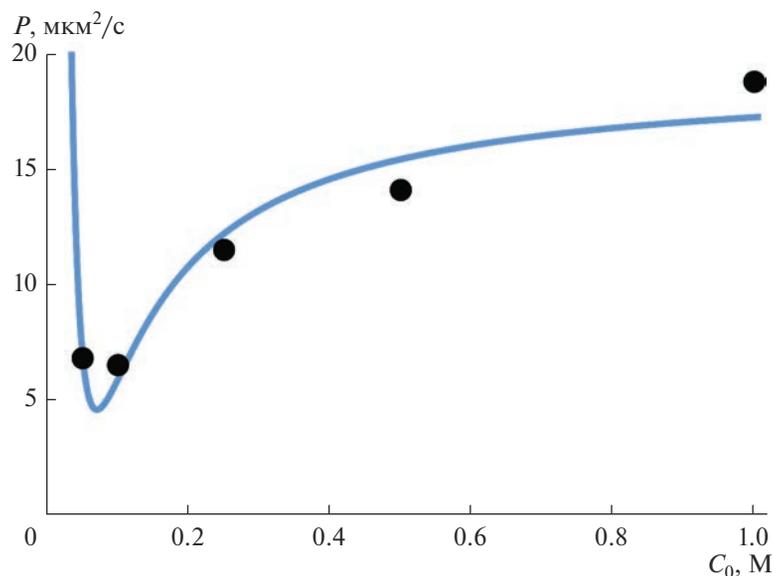


Рис. 4. Результат подгонки (кривая) параметров ячеечной модели по экспериментальным данным (точки) для диффузионной проницаемости гетерогенной катионообменной мембраны МК-40 в водном растворе NaCl после кондиционирования при 20°C.

Отметим, что контролируемая в процессе подгонки физико-химических параметров зависимость чисел переноса от концентрации $n_+(C_0)$ помогает отбрасывать физически неприемлемые варианты параметров. Множественность наборов физико-химических характеристик мембраны возникает в силу большого количества подгоночных параметров (максимальное их число равно 5) и недостатка экспериментальных данных или их несогласованности. В качестве примера можно привести данные по электропроводности, измеренные с помощью разностного метода с использованием пинцетной ячейки (метода “прищепки”) [20]. В этом случае одновременная подгонка по диффузионной проницаемости и электропроводности на основе ячеечной модели не всегда представляется корректной. На рис. 4 показаны результаты подгонки и приведены найденные значения физико-химических параметров ячеечной модели: коэффициента равновесного распределения $\gamma_m = 0.014$ (потенциал взаимодействия отрицателен $-\Phi = -4.27kT$, т.е. наблюдается положительная сорбция ионов из раствора в теле катионообменной мембраны), коэффициентов диффузии катионов $D_{m+} = 140$ мкм²/с и анионов $D_{m-} = 84$ мкм²/с в мембране, макроскопической пористости $m_0 = 6.5\%$, характерной обменной емкости модели $\bar{\rho}_0 = 31.86$ М. Значение обменной емкости было определено в независимом эксперименте $\rho = 1.52$ М, а значения коэффициентов диффузии катионов натрия $D_+ = 1350$ и анионов хлора $D_- = 2030$ мкм²/с были взяты из

монографии [21]. Интересно отметить, что полученное подгонкой значение коэффициента диффузии иона натрия равно 140 мкм²/с в гетерогенной мембране МК-40 попадает в самую середину интервала $80\text{--}200$ мкм²/с, полученного методами ЯМР в недавней работе [13] для гомогенной мембраны Nafion-117.

Из рис. 4 видно, что имеется хорошее соответствие теории и эксперимента. Особенностью является резкий рост коэффициента интегральной диффузионной проницаемости в области малых концентраций ($C_0 < 0.1$ М) при ее стремлении к нулю, как и для перфторированной гомогенной мембраны МФ-4СК, отмеченный ранее [15]. Подобное поведение диффузионной проницаемости наблюдалось и другими исследователями: монотонно убывающие с ростом концентрации экспериментальные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости анионообменных мембран АМХ и МА-41, в случае гидротартрата калия и натриевых солей угольной и фосфорной кислот (NaHCO_3 и NaH_2PO_4) приведены в статье [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа посвящена выводу точных и приближенных расчетных формул для чисел переноса противоионов в случае катионообменной мембраны с помощью определенных из сравнения теории и эксперимента физико-химических параметров ячеечной модели: коэффициентов диффузии ионов в матрице мембраны, коэффициента равновесного распределения молекул электролита

в мембране, характерной обменной емкости и макроскопической пористости — всего 5 параметров. Предполагается, что 6-й параметр ячеечной модели — истинная обменная емкость мембраны известна из независимого эксперимента. Для определения названных пяти параметров могут использоваться пары концентрационных зависимостей коэффициента интегральной диффузионной проницаемости и электропроводности, или электропроводности и электроосмотической проницаемости, или же осмотической и электроосмотической проницаемостей. Представлены также явные формулы для расчета чисел переноса в предельном случае идеально-селективной мембраны, имеющей бесконечно большой коэффициент равновесного распределения — при этом число физико-химических параметров сокращается до трех. Несмотря на то, что матрица кинетических коэффициентов является несимметричной в рассматриваемом случае выбора плотностей ячеечных потоков и обобщенных внешних сил, все измеряемые величины в общем случае зависят от 6 физико-химических параметров модели, три из которых (обменная емкость, макроскопическая пористость и коэффициент равновесного распределения) могут быть определены в независимых экспериментах. В качестве наглядного примера представлены результаты расчетов электромиграционного и диффузионного чисел переноса для гетерогенной мембраны МК-40 после кондиционирования при температуре 20°C. Экспериментальные данные для этой мембраны взяты из работы [18], а параметры модели определены из зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости от концентрации электролита и известных из независимого эксперимента обменной емкости и макроскопической пористости.

Таким образом впервые выведены аналитические формулы для расчета чисел переноса противоионов при известных из эксперимента параметрах модели. Мы показали ранее [16, 17], что в случае ячеечной модели мембраны принцип взаимности Онзагера нарушается. Известно, что Онзагер в 1931 году и позднее не привел феноменологического доказательства справедливости своей гипотезы и ссылался на то, что экспериментальные данные могут быть мерилем состоятельности принципа взаимности [23]. В 2003 г. М.М. Мамедов такое доказательство представил и показал, что принцип Онзагера строго выполняется только для систем с нулевыми обобщенными потоками при ненулевых обобщенных силах, т.е. фактически в состоянии равновесия, что существенно снижает его значимость [24]. В этой связи следует аккуратно относиться к определению транспортных характеристик мембран, зависящих от перекрестных кинетических коэффициентов в силу возможной несимметричности последних.

В заключение отметим, что микрогетерогенная модель ионообменной мембраны для случая бинарного электролита также содержит 6 “входных” параметров: два термодинамических (объемную емкость мембраны и константу Доннана), два кинетических — коэффициенты диффузии в гелевой фазе и два структурных — объемную долю гелевой фазы и параметр α , отвечающий за “взаимное расположение” фаз. Перечисленные входные параметры могут быть найдены с помощью экспериментально определяемой обменной емкости и концентрационных зависимостей электропроводности и диффузионной проницаемости [25]. Таким образом, микрогетерогенная и ячеечная модели имеют практически совпадающие первые 4 из перечисленных параметров (константа Доннана и коэффициент распределения достаточно близки, но не совпадают по физическому смыслу). В обеих моделях присутствует по паре коэффициентов диффузии. Но, если в ячеечной модели они для каждого сорта ионов являются усредненными по всей матрице мембраны (эффективными), то в микрогетерогенной модели относятся к гелевой фазе только и к молекуле электролита в целом. Таким образом, основное различие моделей заключается в структурных параметрах. Если макроскопическую пористость m_0 ячеечной модели можно связать с объемной долей геля или межге-

ля f_i , то характерная обменная емкость $\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^{\circ} D_+}{k_D RT}$ ячеечной модели существенно отличается от имеющего смутный физический смысл параметра α (взаимного расположения фаз) микрогетерогенной модели. Как уже было отмечено выше, параметр $\bar{\rho}_0$, который обратно пропорционален удельной гидродинамической проницаемости k_D (константе Дарси) зерна ионита (геля), может быть найден в отдельном эксперименте по фильтрации дистиллированной воды через мембрану под давлением.

Отметим также, что в последней процитированной работе [25] содержится большой обзор теоретических моделей, описывающих транспорт ионов и воды через ионообменные мембраны, а также современные представления об их структуре.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

Латинские символы

a	радиус пористой частицы (зерна ионита), м
b	радиус ячейки, содержащей пористую частицу, м
C_0	эквивалентная концентрация равновесного электролита, М
D	коэффициент диффузии, м ² /с
F_0	постоянная Фарадея

h	толщина мембраны, м
I	плотность электрического тока, А/м ²
J	плотность диффузионного потока, моль/(м ² с)
k_B	постоянная Больцмана, Дж/К
k_D	удельная гидродинамическая проницаемость ионитового зерна по Дарси, м ²
L_{ij}	кинетические коэффициенты матрицы Онзагера
$m = \mu^i / \mu^o$	отношение вязкостей жидкости в пористой среде Бринкмана и чистой жидкости
$m_0 = 1 - \gamma^3$	макроскопическая пористость мембраны
n_+^{dif}	диффузионное число переноса катиона
n_+^{em}	электромиграционное число переноса катиона
n_+^{conv}	конвективное число переноса катиона
n_+^{eff}	эффективное число переноса катиона
p	давление, Па
R	универсальная газовая постоянная
$R_b = \sqrt{k_D}$	радиус Бринкмана (ширина зоны фильтрации в пористой среде), м
$s_0^2 = a^2 / R_b^2$	безразмерный параметр
T	абсолютная температура, К
U	скорость потока растворителя (воды), м/с
Z_{\pm}	зарядовые числа ионов (без знака)

Греческие символы

$\gamma = a/b$	безразмерный параметр
$\gamma_m = \exp(\Phi/k_B T)$	безразмерный коэффициент равновесного распределения молекул электролита в матрице мембраны
$\eta_{232} = L_{23}/L_{32}$	степень асимметрии электродиффузионных коэффициентов
μ^o	вязкость чистой жидкости, Па с
μ^i	вязкость жидкости в пористой среде Бринкмана, Па с
μ	химический потенциал, Дж/моль
φ	электрический потенциал, В
ρ_V	объемная плотность фиксированного заряда пористого скелета (катионообменника), Кл/м ³
$\bar{\rho} = \frac{\rho_V}{F_0}$	обменная емкость ионитового зерна (абсолютная величина), М
$\bar{\rho}_0 = \frac{\mu^o D_+}{k_D RT}$	характерная обменная емкость, М
Φ	энергия взаимодействия молекулы электролита со стенками пор мембраны, Дж

Индексы и операторы

“01” и “02”	указывают на левую и правую стороны мембраны, находящейся в измерительной ячейке (рис. 1)
“o”	указывает на величину, относящуюся к жидкой оболочке ячейки
“i”	указывает на величину, относящуюся к пористой частице в ячейке
m	указывает на величину, относящуюся к мембране
±	указывает на величину, относящуюся к катионам/анионам
∇	оператор набла, 1/м

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда – грант № 23-19-00520.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Березина Н.П.* Электрохимия мембранных систем. Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2009.
2. *Акберова Э.М.* Структурно-обусловленные эффекты термохимической модификации гетерогенных ионообменных мембран. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж. гос. ун-т, 2015.
3. *Конonenко Н.А., Демина О.А., Лоза Н.В., Фалина И.В., Шкирская С.А.* Мембранная электрохимия: лабораторный практикум. Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2015.
4. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996.
5. *Фалина И.В.* Система характеристики ионообменных материалов с использованием модельных подходов. Автореферат дис. ... д-ра хим. наук. Кубан. гос. ун-т, 2020.
6. *Filippov A.N.* A Cell Model of an Ion-Exchange Membrane. Hydrodynamic Permeability // Colloid J. 2018. V. 80. P. 716.
7. *Filippov A.N., Kononenko N.A., Loza N.V., Kopitsyn D.S., Petrova D.A.* Modelling of transport properties of perfluorinated one- and bilayer membranes modified by polyaniline decorated clay nanotubes // Electrochimica Acta. 2021. V. 389. Article 138768.
8. *Filippov A.N., Shkirsкая S.A.* Approbation of the Cell Model of a Cation-Exchange Membrane on 1:1 Electrolytes // Membranes and Membrane Technologies. 2019. V. 1. P. 278.
9. *Filippov A., Shkirsкая S.* Theoretical and Experimental Study of Joint Osmotic and Electroosmotic Water Transfer through a Cation-Exchange Membrane // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. Article 12778.
10. ГОСТ 17552–72: Мембраны ионообменные. Методы определения полной и равновесной обменной емкости // <https://docs.cntd.ru/document/1200018368>
11. *Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S., Sosenkin V.E., Blinov I.A.* The standard contact porosimetry // Col-

- loids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. V. 187–188. P. 349.
12. *Filippov A.N., Safronova E. Yu., Yaroslavtsev A.B.* Theoretical and experimental investigation of diffusion permeability of hybrid MF-4SC membranes with silica nanoparticles. *J. Membr. Sci.* 2014. V. 471. P. 110.
 13. *Volkov V.I., Slesarenko N.A., Chernyak A.V., Avilova I.A., Tarasov V.P.* Hydration and Mobility of Alkaline Metal Cations in Sulfonic Cation Exchange Membranes // *Membranes.* 2023. V. 13. Article 518.
 14. *Filippov A.N.* A Cell Model of the Ion-Exchange Membrane. Electrical Conductivity and Electroosmotic Permeability // *Colloid J.* 2018. V. 80. P. 728.
 15. *Filippov A.N.* A Cell Model of an Ion-Exchange Membrane. Electrodifusion Coefficient and Diffusion Permeability // *Colloid J.* 2021. V. 83. P. 387.
 16. *Filippov A.N.* A Cell Model of an Ion-Exchange Membrane. Capillary-Osmosis and Reverse-Osmosis Coefficients // *Colloid J.* 2022. V. 84. P. 332.
 17. *Филиппов А.Н.* Диссимметрия кинетических коэффициентов в ячеечной модели заряженного пористого слоя (мембраны) // *Пермские гидродинамические научные чтения. Сб. статей по материалам VIII Всероссийской конференции.* Пермь: ПГНИУ, 2022. С. 26.
 18. *Васильева В.И., Акберова Э.М., Демина О.А., Кононенко Н.А., Мальхин М.Д.* Влияние термохимического воздействия на электропроводность и механизм прохождения тока в сульфокатионитовой мембране МК-40 // *Электрохимия.* 2015. Т. 51. С. 711.
 19. *Васильева В.И., Письменная Н.Д., Акберова Э.М., Небавская К.А.* Влияние термохимического воздействия на морфологию и степень гидрофобности гетерогенных ионообменных мембран // *Журн. физ. хим.* 2014. Т. 88. С. 1114.
 20. *Карпенко Л.В., Демина О.А., Дворкина Г.А., Паршиков С.Б., Ларше К., Оклер Б., Березина Н.П.* Сравнительное изучение методов определения удельной электропроводности ионообменных мембран // *Электрохимия.* 2001. Т. 37. С. 328.
 21. *Мелвин-Хьюз Э.А.* *Физическая химия.* Т. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1962.
 22. *Pismenskaya N., Sarapulova V., Nevakshenova E., Kononenko N., Fomenko N., Nikonenko V.* Concentration Dependencies of Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes in Sodium Hydrogen Carbonate, Monosodium Phosphate, and Potassium Hydrogen Tartrate Solutions // *Membranes.* 2019. V. 9. Article 170.
 23. *Onsager L.* Reciprocal Relations in Irreversible Processes I. *Physical Review.* 1931. V. 37. P. 405.
 24. *Мамедов М.М.* Феноменологический вывод соотношений взаимности Онзагера // *Письма в Журн. Технической Физики.* 2003. Т. 29. Вып. 16. С. 39.
 25. *Mareev S., Gorobchenko A., Ivanov D., Anokhin D., Nikonenko V.* Ion and Water Transport in Ion-Exchange Membranes for Power Generation Systems: Guidelines for Modeling // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. Article 34.

Counterion Transference Numbers in the Cell Model of a Charged Membrane

A. N. Filippov*

Gubkin University, Leninsky Prospect, 65, building 1, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: filippov.a@gubkin.ru*

The paper suggests exact formulae for calculating the electromigration, diffusion and convective numbers of counterion transport in the cell model of a charged membrane depending on the physicochemical parameters and the equilibrium concentration of the electrolyte. The cell model was previously developed to calculate all the kinetic coefficients of the Onsager matrix and the asymmetry of the cross coefficients was established. The limiting case of an ideally selective membrane is studied in detail, for which approximate formulae for transference numbers are obtained. The obtained dependences are illustrated by graphs using the example of the МК-40 cation-exchange membrane after conditioning at room temperature. The proposed method for calculating the transference numbers is applicable to any single-layer membranes in binary electrolyte solutions.

Keywords: ion-exchange membrane, transference numbers, cell model