

7. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА В СИСТЕМАХ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

¹Никоненко В.В., ¹Письменская Н.Д., ²Pourcelly G., ³Larchet C.

¹Институт Мембран, Кубанский государственный университет

²Institut Européen des Membranes, Université de Montpellier 2, ENSCM,
CNRS, Montpellier, France

³Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, CNRS-Université Paris-Est
Créteil, Thiais, France

7.1. Основные механизмы переноса и подходы к описанию транспорта в мембранах

Процессы переноса в системах с ионообменными мембранами (ИОМ) определяются как транспортом внутри мембраны, так и в окружающем ее растворе. Структура мембраны такова, что она обеспечивает селективный перенос ионов определенного знака заряда (противоионов), а иногда и определенного сорта противоионов (специфическая селективность). Именно это свойство ИОМ определяет их применение в электродиализе, делая возможным увеличение концентрации электролита в одних камерах электродиализатора (ЭД) и его уменьшение в других. Явление формирования градиентов концентрации вблизи поверхности мембраны под действием электрического тока известно как концентрационная поляризация [1,2]. Появление концентрационных изменений в растворе не только лежит в основе процессов обессоливания и концентрирования, но и является причиной ограничений в скорости массопереноса в мембранных системах.

Таким образом, для понимания процессов переноса в системах с ИОМ необходимо иметь четкие представления о структуре ИОМ (см. главу 1), о механизмах переноса ионов и воды в мембранах, а также о закономерностях протекания кон-

центрационной поляризации. Математическое моделирование является важной компонентой, дополняющей экспериментальные знания. Моделирование позволяет формализовать определенные гипотезы о механизме переноса и получить их количественные подтверждения или опровержения. Можно сказать, что для того, чтобы те или иные положения утвердились в науке, необходимо как наличие убедительного эксперимента, так и модели, интерпретирующей результаты эксперимента на основе фундаментальных законов физики и химии.

Свойства ионообменных материалов являются функцией их структуры. Существенным процессом, определяющим структуру таких материалов, является самопроизвольное разделение фаз, происходящее уже в процессе синтеза и особенно значимое при набухании в воде или другом растворителе [3–6]. Гомогенная проводящая среда заключена внутри другой фазы, которая часто является гидрофобной и непроницаемой для ионов и воды. Такая геометрическая ситуация не только существенно изменяет физико-химическое поведение проводящей фазы, но и приводит к появлению новых транспортных свойств (например, электроосмотическому переносу), которые не наблюдаются в свободном растворе. Поведение мембраны существенным образом определяется размером как гидрофильных пор-каналов проводимости, так и областей, непроницаемых для переноса. В гетерогенных мембранах, помимо каналов проводимости, имеющих нанометровый размер, имеются макропоры (размером около микрометра), образованные в местах контакта ионообменного материала и непроводящего наполнителя, например, полиэтилена. Таким образом, ионообменные материалы являются структурно неоднородными в широком диапазоне размеров, от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Крайне значимыми в таких материалах оказываются явления, протекающие на границах раздела фаз.

В основе процессов переноса ионов в растворах и в ионообменных материалах лежат два механизма: диффузия в широком смысле и конвекция. Здесь имеется в виду, что движение иона под действием внешнего электрического поля тоже можно рассматривать как диффузионный процесс: миграция (положительного) иона по направлению поля происходит вследствие того, что частота перескоков иона в этом направлении больше, чем в противоположном [7,8]. Скорость протекания диффузионных процессов определяется произведением подвижности носителей тока на их концентрацию [9]. Оба сомножителя определяются природой подвижного иона и его окружения – фазы, в которой осуществляется перенос. Конвективный перенос определяется произведением скорости движения центра масс жидкости и концентрацией частиц, переносимых вместе с массой жидкости.

Описание переноса в мембранах основывается на двух подходах. В первом подходе применяются уравнения переноса термодинамики неравновесных процессов (ТНП). При формальном применении этих уравнений не требуется знания ни структуры мембраны, ни механизма переноса ионов и воды. Транспортные свойства мембраны описываются феноменологическими коэффициентами переноса, определить которые в рамках ТНП невозможно. Найти эти коэффициенты можно либо экспериментально, либо используя другие модели. Во втором подхо-

де в той или иной степени учитывается структура мембраны, что позволяет теоретически предсказывать изменение свойств мембраны в зависимости от изменения параметров структуры.

7.2. Описание переноса в мембранах с позиций термодинамики неравновесных процессов

7.2.1. Сопряжение сил и потоков. Уравнения Онзагера

Тот факт, что структурные параметры мембраны не входят в математическое описание переноса ионов и воды в рамках ТНП, определяет как сильные, так и слабые стороны этого подхода. Отсутствие необходимости знать структуру мембраны и механизмы переноса позволяет существенно упростить математический аппарат. Вместе с тем, данный подход приводит к достаточно общим уравнениям переноса, которые отражают связь между движущими силами и потоками, вызванными этими силами. Такие уравнения имеют большое практическое значение, так как дают возможность предсказывать поведение мембраны при изменении внешних условий, если ее статические и проводящие свойства предварительно охарактеризованы. Часто такого описания оказывается достаточно, если преследуются только инженерные цели по использованию мембраны в тех или иных приложениях. Конечно, термодинамический подход не позволяет установить связь «структура – свойства», но очень часто он является необходимым элементом при теоретическом описании: уравнения, связывающие свойства со структурой, являются в этом случае дополнительными к уравнениям переноса ТНП.

В состоянии равновесия электрохимический потенциал μ_i компонента i во всех точках мембраны (имеющей в общем случае сложную многофазную структуру) одинаков. При наличии ненулевых градиентов электрохимического потенциала $d\tilde{\mu}_i/dx$ (для простоты рассматривается одномерный перенос вдоль оси x перпендикулярно поверхности мембраны) в системе возникают потоки частиц i плотностью J_i . Величина $d\tilde{\mu}_i/dx$ (точнее, $-d\tilde{\mu}_i/dx$) может рассматриваться как термодинамическая сила, вызывающая поток частиц i . В случае малых отклонений от равновесия существует линейная связь между потоками и вызывающими их силами [10–12]. Если учесть, что сила $d\tilde{\mu}_j/dx$, действующая на частицы j , может вызвать перенос частиц i (например, электромиграция ионов вызывает перенос воды – электроосмос), то можно прийти к уравнению Онзагера:

$$J_i = -\sum_j L_{ij} d\tilde{\mu}_j / dx \quad (7.1)$$

Как указывалось выше, в ТНП не рассматривается конкретный механизм переноса частицы: линейная связь принимается как аксиома, которая может быть пояснена двумя соображениями. Во-первых, это простейшая форма зависимости одной величины от другой, и любая функция может быть аппроксимирована линейной в достаточно малой окрестности рассматриваемой точки (в ТНП – это со-

стояние равновесия). Во-вторых, линейная связь между потоком и силой может быть получена в рамках теории идеальных газов.

Уравнение (7.1) содержит прямые ($L_{ij}, i = j$) и перекрестные ($L_{ij}, i \neq j$) коэффициенты. Прямой коэффициент характеризует способность термодинамической силы, приложенной к частицам i и выраженной градиентом их электрохимического потенциала $d\tilde{\mu}_i/dx$, вызвать поток этих частиц: чем больше L_{ij} тем больше плотность потока J_i при одной и той же величине силы $d\tilde{\mu}_i/dx$. Перекрестные коэффициенты отражают влияние друг на друга потоков частиц i и j . Феноменологические коэффициенты переноса L_{ij} являются функцией структуры мембраны, механизма переноса частиц i и j (чем сильнее взаимодействие этих частиц, тем больше абсолютная величина L_{ij}) и концентрации «виртуального» электронейтрального раствора, с которым находится в равновесии рассматриваемый элемент объема мембраны. Понятие виртуального раствора, впервые введенное в рассмотрение Кедем и Качальским [13] в соответствии с принципом локального равновесия, принимаемого в ТНП, является весьма удобным, поскольку позволяет достаточно просто перейти от интегральных уравнений переноса к дифференциальным: уравнение, описывающее перенос через мембрану, и строго справедливое только при малом перепаде электрохимического потенциала, можно записать в той же форме для каждого тонкого слоя мембраны. При этом выражение для скачка электрохимического потенциала через разность концентраций и электрического потенциала в левом и правом растворах, прилегающих к мембране, заменяется на соответствующую разность в левом и правом виртуальных растворах, равновесных соответственно с левой и правой границами выбранного тонкого слоя мембраны. Виртуальный раствор может реально присутствовать в центральной части крупной поры либо мыслиться как гипотетический, если двойные слои в центре поры перекрываются. Если приложенные силы не слишком велики, на внутренних и внешних межфазных границах выполняется локальное равновесие. В этих условиях виртуальный раствор на внешней границе идентичен пограничному слою омывающего мембрану раствора.

Важно отметить, что коэффициенты переноса L_{ij} , в рамках линейного приближения, не зависят от приложенных сил.

Обобщенный электрохимический потенциал $\tilde{\mu}_i$ в уравнении (7.1) может быть выражен как функция концентрации c_i (или активности a_i) частиц i , электрического потенциала ϕ и давления p в виртуальном растворе:

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi + \bar{V}_i p \quad (7.2)$$

где z_i – заряд, и \bar{V}_i – парциальный мольный объем частиц i ; R , T и F – газовая постоянная, число Фарадея и абсолютная температура, соответственно.

Для придания большего физического смысла уравнению (7.1) отметим, что при переносе через плоскую мембрану транспорт в направлении, параллельном поверхности мембраны, отсутствует. Как следствие, электрохимический потенциал $\tilde{\mu}_i(x)$ принимает одно и то же значение во всех точках плоскости, параллель-

ной поверхности и характеризуемой координатой x , независимо от того, к какой фазе принадлежит данная точка (Рис. 7.1).

Величина dx в уравнении (7.1) может быть интерпретирована как расстояние между двумя параллельными плоскостями, перпендикулярными транспортной оси x , первая из которых соответствует электрохимическому потенциалу $\mu_i(x)$, а вторая – $\mu_i(x+dx)$ [4,14–16]. dx должно быть много меньше толщины мембраны d (чтобы оправдать применение дифференциальных уравнений), но заметно больше характерного размера элемента отдельной фазы, с тем, чтобы слой между плоскостями x и $x+dx$ был «представительным», то есть включал в себя все фазы мембраны и все особенности структуры. При таком выборе коэффициенты L_{ij} не должны изменяться скачком при небольшом увеличении толщины слоя или при переходе от данного слоя к соседнему. Понятно, что L_{ij} будут зависеть от свойств отдельных фаз, входящих в состав слоя, и от его морфологии (формы, размера и взаимного расположения фаз); L_{ij} будут непрерывно изменяться с изменением координаты x .

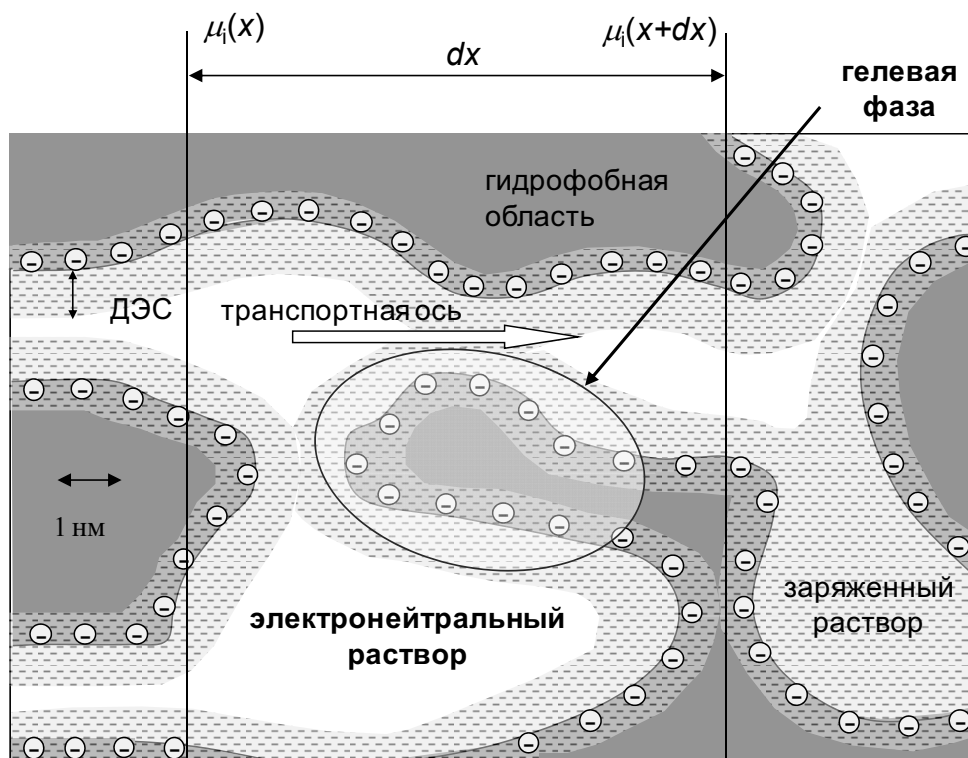


Рис. 7.1. Схематическое представление структуры ИОМ, включающей гидрофобную матрицу, фиксированные ионы (кружки со знаком «-»), двойные электрические слои (ДЭС) и электронейтральные области во внутреннем растворе. Гелевая фаза содержит фиксированные ионы совместно с полимерной матрицей и ДЭС в растворе. Адаптировано из [14]

Соотношения взаимности Онзагера

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (7.3)$$

позволяют уменьшить число независимых коэффициентов. В случае, когда во (внутреннем) растворе присутствует 3 частицы (противоионы, коионы и вода – как в ИОМ для электродиализа, или протонные носители заряда, вода и метанол – как в мембранах, используемых в топливных элементах), матрица коэффициентов L_{ij} содержит 9 элементов, из них 6 являются независимыми; соотношения взаимности (7.3) дают три дополнительные связи.

Прямые коэффициенты L_{ii} всегда положительны, перекрестные могут иметь любой знак, однако они всегда меньше по абсолютной величине и удовлетворяют условию

$$(L_{ij})^2 < L_{ii}L_{jj} \quad (7.4)$$

Экспериментальное определение концентрационной зависимости коэффициентов L_{ij} весьма трудоемко. Такие зависимости в случае мембраны Нафлон 120 и раствора NaCl были получены Нарбеской и др. [17,18]. В измененной форме, с другим набором сил и потоков эти зависимости представлены также в публикациях [5,19,20].

В уравнениях (7.1) потоки J_i определены как число молей частиц, переносимых за единицу времени через единицу площади; термодинамическая сила F_p , приложенная к частицам i , равна градиенту электрохимического потенциала этих частиц со знаком «минус». Выбор потоков и сопряженных с ними термодинамических сил в уравнениях переноса ТНП не является единственным. Можно выбрать альтернативные по сравнению с уравнениями Онзагера потоки и силы, как, например, в уравнениях Кедем-Качальского, рассматриваемых ниже. Соответственно, смысл и численные значения коэффициентов переноса при этом тоже изменятся. Однако в любой системе при правильном выборе J_i и F_i сумма произведений этих величин должна давать диссипативную функцию [10–13].

7.2.2. Уравнения Кедем-Качальского и практические коэффициенты переноса

Возможно, наибольший интерес для практического описания явлений переноса через мембраны представляет система уравнений Кедем-Качальского [13], использующая так называемые «практические коэффициенты переноса». В дифференциальной форме эти уравнения записываются в виде [20]:

$$J_v = -L_p \left(\frac{dp}{dx} - \sigma_s^* RT c_s v \frac{d \ln a_{\pm}}{dx} \right) + \beta^* i = -L_p \left(\frac{dp}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) + \beta i \quad (7.5)$$

$$J_i = -P^* \frac{dc_i}{dx} + \frac{it_i^*}{z_i F} - c_i L_p^* (1 - \sigma_s^*) \frac{dp}{dx} \quad (7.6)$$

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\frac{i}{\kappa^*} - \frac{RT}{F} \left(\frac{t_+^*}{z_+} \cdot \frac{d \ln a_+}{dx} + \frac{t_-^*}{z_-} \cdot \frac{d \ln a_-}{dx} - \beta^* c_s \nu F \frac{d \ln a_{\pm}}{dx} \right) - \beta^* \frac{dp}{dx} \quad (7.7)$$

где J_v , J_i и i – термодинамические потоки (плотность потоков объема и ионов i , а также плотность тока, соответственно); c_i и c_s – молярные концентрации ионов i и соли в виртуальном растворе в мембране; π и p – соответственно осмотическое и гидростатическое давление в виртуальном растворе; $\nu = \nu_+ + \nu_-$, ν_i – стехиометрическое число иона i , индексы «+» и «-» относятся, соответственно, к катиону и аниону; d – толщина мембраны.

Проводящие свойства мембраны характеризуются шестью локальными коэффициентами переноса:

- 1) удельной электропроводностью (κ^*);
- 2) диффузионной проницаемостью (P^*);
- 3) гидравлической проницаемостью (L_p^*);
- 4) числом переноса противоионов (t_+^*);
- 5) электроосмотической проницаемостью (β^*);
- 6) коэффициентом отражения Ставермана (σ_s^*): $\sigma_s^* = 1$, если мембрана полностью задерживает растворенное вещество при его переносе в конвективном потоке объема, и $\sigma_s^* = 0$, если задержки нет.

Физический смысл коэффициентов переноса достаточно очевиден и совпадает с их смыслом в классических линейных уравнениях переноса Фика, Ома и Дарси, обобщаемых системой уравнений (7.5)–(7.7).

В уравнениях (7.5)–(7.7) задействованы 3 термодинамические силы: механическая (dp/dx), электрическая ($d\varphi/dx$) и химическая. Последняя выражается через градиент концентрации или градиент осмотического давления, поскольку они связаны между собой: [4,21]

$$\nabla \pi = RT c_s \nu \nabla \ln a_{\pm} \quad (7.8)$$

где ∇ – среднеионная активность электролита, ∇ – оператор градиента (оператор набла). Отметим, что градиент осмотического давления может быть также выражен через градиент активности воды (или другого растворителя) (a_w) [22]:

$$\nabla \pi = -\frac{RT}{\bar{V}_w} \nabla \ln a_w \quad (7.9)$$

Эквивалентность уравнений (7.9) и (7.10) следует из уравнения Гиббса-Дюгема

$$c_w \nabla \mu_w + c_s \nabla \mu_s = \nabla p \quad (7.10)$$

и приближения $c_w \bar{V}_w \approx 1$. Она проверяется подстановкой представленных ниже выражений (7.11) и (7.12) для градиента химического потенциала воды и соли в уравнение (7.10)

$$\nabla\mu_w = RT\nabla \ln a_w + \bar{V}_w \nabla p \quad (7.11)$$

$$\nabla\mu_s = v_+ \nabla\mu_+ + v_- \nabla\mu_- = v RT \nabla \ln a_{\pm} + \bar{V}_s \nabla p \quad (7.12)$$

Здесь \bar{V}_w и \bar{V}_s – парциальные мольные объемы растворителя и соли, соответственно.

Попутно отметим, что известное уравнение Вант-Гоффа для раствора неэлектролита ($\pi = c_s RT$) получается из уравнения (7.9), если в качестве активности растворителя использовать его мольную долю X_w и применить приближения $\ln X_w = \ln(1 - X_s) \approx -X_s \approx -n_s / n_w$ и $V \approx n_w \bar{V}_w$. Здесь n_w и n_s – числа молей растворенного вещества и растворителя, соответственно, V – объем системы.

Основной интерес использования уравнений Кедем-Качальского в том, что коэффициенты проводимости в этих уравнениях те же самые, что применяются для характеристики проводящих свойств мембраны (по этой причине эти коэффициенты называют также практическими). Например, если в уравнении (7.6) положить плотность тока и перепад давления равными нулю, мы получим

$$(J_i)_{\substack{i=0 \\ \nabla p=0}} = -P^* \frac{dc_i}{dx} \quad (7.13)$$

Уравнение (7.13) представляет собой закон Фика, представленный в несколько необычной форме, удобной для описания диффузии в гетерогенной системе. Обычно уравнение Фика

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (7.14)$$

записывается для гомогенной среды, где коэффициент диффузии D_i характеризует подвижность ионов i в данной среде, где их концентрация равна c_i . Как пояснялось выше, c_i характеризует проницаемость многофазного слоя мембраны, тогда как c_i в уравнении (7.13) – концентрация ионов i в виртуальном растворе мембраны.

Согласно уравнению (7.13), P^* можно найти экспериментально, если измерить плотность потока ионов i через мембрану в условиях, когда плотность тока и перепад давления равны нулю:

$$P^* = - \frac{(J_i)_{\substack{i=0 \\ \nabla p=0}}}{dc_i / dx} \quad (7.15)$$

Аналогично можно получить выражения для удельной электропроводности мембраны (как коэффициента пропорциональности в законе Ома, вытекающем из уравнения (7.7), в котором только электрическая сила оставлена ненулевой), и для гидравлической проницаемости L_p^* (как коэффициента пропорциональности в законе Дарси, вытекающем из уравнения (7.5), в котором только механическая сила оставлена ненулевой).

Заметим, что применяется также другая форма уравнений Кедем-Качальского, содержащая другой набор практических коэффициентов проводимости [21]: вместо градиента давления в уравнениях (7.5) и (7.7) используется плотность потока объема. Это несколько изменяет смысл коэффициентов κ , P and t_+ [4,21]: при их измерении вместо нулевого перепада давления необходимо обеспечить нулевой поток объема через мембрану.

Тот факт, что уравнения (7.5)–(7.7) естественным образом обобщают известные линейные уравнения переноса и содержат практические коэффициенты проводимости, используемые в этих уравнениях, позволяет рассматривать уравнения (7.5)–(7.7) как теоретическую основу характеристики ИОМ [23–29].

Как мы отметили выше, уравнения Онзагера и Кедем-Качальского вытекают из одних и тех же физико-химических посылок. Можно перейти от одной системы уравнений к другой путем математических преобразований. Коэффициенты проводимости в обеих системах уравнений оказываются связанными между собой [20,30]. Здесь мы представим выражения для наиболее часто используемых свойств мембран κ^* , t_i^* и P^* [20] через коэффициенты Онзагера:

$$\kappa^* = (z_+^2 L_+ + z_-^2 L_-) F^2 \quad (7.16)$$

$$t_i^* = \frac{z_i^2 L_i}{z_+^2 L_+ + z_-^2 L_-} = \frac{z_i^2 L_i F^2}{\kappa}, \quad i=+, -, \quad (7.17)$$

$$P^* = \frac{2RTg}{c} \left[\frac{\kappa t_+ t_{+app}}{F^2} + (L_{+-} - m_s M_w L_{-w}) \right] \approx \frac{(z_+ L_+ t_- + |z_-| L_- t_+) RT}{c} \quad (7.18)$$

где

$$L_+ = L_{++} + (z_- / z_+) L_{+-}, \quad L_- = L_{--} + (z_+ / z_-) L_{+-} \quad (7.19)$$

коэффициенты проводимости катионов «+» и анионов «-», соответственно;

$$g = 1 + d \ln y_{\pm} / d \ln c \quad (7.20)$$

фактор активности для раствора [31], y_{\pm} – среднеионный коэффициент активности; m_s – моляльная концентрация соли в мембране; t_{+app}^* – кажущееся число переноса противоионов, $t_+^* = t_+^* - m M_w t_w$, M_w – молярная масса воды, $m = z_+ v_+ m_s$, t_w – число переноса воды в мембране.

Часто используемая аппроксимация в уравнении (7.18) (в правой части после знака « \approx ») получается, если положить $L_{+-} - m_s M_w L_{-w} = 0$, $g = 1$ и $t_{+app} = t_+$. Центральная часть этого уравнения записана для 1:1 электролита; $c = |z_i| c_i$ – концентрация электролита в виртуальном растворе, выраженная в экв л⁻¹. Аналогичные выражения для L_p , β и σ получены в [20].

Как отмечалось выше, для характеристики мембраны, находящейся в контакте с простым электролитом, необходимо знать 6 коэффициентов переноса ТНП. Это

могут быть 6 перечисленных выше коэффициентов Кедем-Качальского или 6 независимых коэффициентов Онзагера L_{ij} . Понятно, что определение полного набора коэффициентов является весьма деликатной и трудоемкой работой. Эта работа может быть облегчена, если ограничиться неполным набором (например, коэффициент отражения Ставермана σ^* редко используется при описании ИОМ), либо использовать дополнительные связи между коэффициентами. Такая дополнительная связь может быть получена [20] при условии, что разница между перекрестными коэффициентами, отражающими взаимодействие ионов с противоионами (L_{-+}) и с водой ($m_s M_w L_{-w}$) (в расчете на 1 моль компонента), мала по сравнению с диагональным коэффициентом L_{--} :

$$P^* = \frac{2RT\kappa^* t_{+app}^* g}{F^2 c} \quad (7.21)$$

Уравнение (21) является обобщением соотношения Нернста-Эйнштейна в случае, когда учитывается осмотический и электроосмотический перенос воды через мембрану. Это уравнение использовалось и проверялось рядом авторов [20,23,24,30,32] в разных условиях. В случае мембран Нафион 120 и МФ-4СК было отмечено [20] отклонение от уравнения (7.21), которое, следуя Кедем и Перри [23], можно интерпретировать как следствие относительной гидрофобности этих мембран.

Соотношение (7.21) и аналогичные соотношения [32] весьма плодотворно используются для характеристики ионообменных мембран [20,26,28,32,33]: число переноса t_i^* заметно проще рассчитать, зная сравнительно легко измеряемые и имеющие самостоятельный интерес κ^* и P^* , нежели находить его путем прямого измерения потоков ионов [34].

7.2.3. Другие подходы к описанию переноса в мембранах

Параллельно с уравнениями Онзагера и Кедем-Качальского в литературе рассматривается достаточно большое число других систем уравнений [35,15,36], учитывающих перекрестные эффекты. Уравнения Стефана-Максвелла могут быть рассмотрены как эвристическое обобщение уравнений переноса идеальных газов [37]. Их можно также вывести [37] из уравнений статистической механики в рамках микроскопического подхода.

Теория, часто именуемая «фрикционной» моделью, базируется на аналогии между движением частиц (ионов, молекул) в сплошной среде и движением тел в вязкой жидкости. Применительно к мембранам эта теория была разработана Шпиглером [15] и развита в работах других исследователей [38,39]. Другие приложения (перенос в ионных растворах и расплавах) были изучены в работах, описанных в книге Ньюмена [40].

Одна из основных идей, которые стимулировали разработку новых систем уравнений для описания переноса, выражалась в стремлении найти такие коэф-

коэффициенты переноса, которые бы, в отличие от коэффициентов Онзагера L_{ij} , не зависели (или слабо зависели) от концентрации ионов/электролита. В частности, такую цель преследовало введение линейной зависимости термодинамической силы от концентрации через фрикционные коэффициенты f_{ij} в работах Шпиглера [15]. Однако работы Мирса [38] и позже Наревской с соавторами [17, 18] показали, что фрикционные коэффициенты f_{ij} также зависят от концентрации, хотя и в несколько меньшей мере, чем L_{ij} . Поскольку фрикционные коэффициенты и коэффициенты диффузии D_{ij} , используемые в уравнениях Стефана-Максвелла, связаны между собой обратно пропорциональной зависимостью, то можно констатировать, что «идеальной» системы уравнений переноса с независимыми от концентрации коэффициентами не существует.

Вообще говоря, все упомянутые выше системы уравнений переноса являются математически эквивалентными [4] в том смысле, что от одной системы к другой можно перейти простой заменой переменных. Коэффициенты переноса, используемые в разных системах, оказываются таким образом связанными. Уравнения (7.16)–(7.18) дают пример такой связи в случае коэффициентов Онзагера и Кедем-Качальской. Уравнения связи фрикционных коэффициентов, коэффициентов диффузии в уравнениях Стефана-Максвелла и некоторых других коэффициентов переноса приведены в книге [4].

По нашему мнению, определенное преимущество среди других систем уравнений имеют уравнения Кедем-Качальского, поскольку используемые в них коэффициенты переноса могут быть найдены непосредственно в достаточно стандартных экспериментах. Полученные в такого рода экспериментах концентрационные зависимости могут быть непосредственно вставлены в дифференциальные уравнения переноса как функции локальной концентрации виртуального раствора при численном интегрировании дифференциальных уравнений Кедем-Качальского [16,27]. Другим подходом является возможность теоретического расчета концентрационных зависимостей этих коэффициентов, например, с помощью микрогетерогенной модели (см. [4,5,14,16] и раздел 7.3.4).

7.2.4. Уравнение Нернста-Планка. Учет конвективного переноса

Как уже отмечалось выше, из уравнений Кедем-Качальского вытекают линейные уравнения переноса Ома, Фика и Дарси. Можно также получить и уравнение Нернста-Планка. Однако проще это сделать, исходя из уравнений Онзагера [40]. Действительно, если пренебречь перекрестными феноменологическими коэффициентами переноса в уравнении (7.1) и использовать (7.2) при $p=\text{const}$, мы легко приходим к уравнению:

$$J_i = -L_i^* \frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} = -L_i^* \left(\frac{d \ln a_i}{dx} + z_i F \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (7.22)$$

где L_i^* – диагональный коэффициент проводимости в уравнении Онзагера; градиент электрохимического потенциала может быть выражен через активность ионов i (a_i) и электрический потенциал (φ) в любой из фаз, составляющих мембрану, но удобнее использовать виртуальный раствор, поскольку при этом a_i и φ не имеют скачков на внешних границах мембраны (если только выполняется условие квазиравновесности двойного электрического слоя на этих границах, что справедливо при допредельных плотностях тока [41–43]). L_i^* характеризует транспортные свойства мембраны в слое, локализованном между плоскостями x и $x+dx$.

В случае, когда уравнение (7.22) применяется для гомогенной фазы, вместо коэффициента L_i^* обычно используется коэффициент диффузии ионов i , D_i :

$$D_i = \frac{L_i RT}{c_i}, \quad (7.23)$$

где c_i – концентрации ионов в данной фазе. Подставляя уравнение (7.23) в (7.22) и пренебрегая зависимостью коэффициента активности от концентрации, получим [40]:

$$J_i = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + z_i c_i \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (7.24)$$

Уравнение (7.24) известно как уравнение Нернста-Планка. Оно широко используется в теории переноса в мембранных системах. Это уравнение заметно проще полных уравнений теории неравновесных процессов, однако учитывает две основные составляющие переноса: диффузию и электромиграцию. Это уравнение вытекает также из теории случайных блужданий [4,8], что позволяет отразить микроскопический аспект при описании переноса иона.

Если не рассматривать электрохимический потенциал как одну движущую силу (как это делается при выводе уравнений ТНП), то нет причины считать, что коэффициент пропорциональности между плотностью потока и градиентами концентрации и электрического потенциала должен быть одним и тем же. Тогда уравнение, связывающее плотность потока ионов с этими двумя силами, будет иметь вид [40]:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} + \frac{z_i}{|z_i|} u_i c_i \frac{d\varphi}{dx} \quad (7.25)$$

Здесь ионная подвижность u_i используется совместно с коэффициентом диффузии.

Уравнение (7.25) формально обобщает два линейных закона: Фика и Ома. Сравнивая между собой (7.24) и (7.25), мы получим соотношение

$$u_i = D_i \frac{|z_i| F}{RT} \quad (7.26)$$

известное как соотношение Нернста-Эйнштейна.

Как нетрудно видеть из вывода уравнения (7.24), пренебрежение перекрестными коэффициентами Онзагера автоматически приводит к соотношению Нернста-Эйнштейна. Это соотношение используется неявно каждый раз, когда применяется уравнение (7.24) или (7.22). Соотношение Нернста-Эйнштейна выполняется приближенно, когда взаимодействие потоков разных частиц не слишком велико. Отклонения от этого соотношения связаны с электроосмотическим [44] и/или электрофоретическим [45] вкладами в электрическую проводимость, а также с корреляционными эффектами при диффузии [4,7] и с другими эффектами [46].

Существует значительное число обобщений уравнения Нернста-Планка (в том числе описанные выше уравнения Онзагера и Кедем-Качальского). При учете конвективного переноса широко используется так называемое «расширенное» (extended) уравнение Нернста-Планка, содержащее конвективный член в явном виде [40]

$$\vec{J}_i = -D_i \left(g \nabla c_i + z_i c_i \frac{F}{RT} \nabla \varphi \right) + c_i \vec{V}, \quad (7.27)$$

где g – фактор активности (определенный выше); \vec{V} – линейная скорость переноса центра масс жидкости; концентрации и электрический потенциал относятся к локальному объему раствора или мембраны. При одномерном переносе через мембрану V рассчитывается как величина, пропорциональная градиентам электрического потенциала и гидростатического давления [44], либо находится из экспериментального определения потока объема через мембрану. Различие уравнения Кедем-Качальского для переноса ионов J_p , в котором явно присутствует плотность потока объема (см. замечание к системе уравнений Кедем-Качальского выше), и (7.27) заключается в том, что первое записывается для квазигомогенной пористой среды, где скорость конвективного переноса разных компонентов может быть разной, тогда как второе справедливо для раствора, в котором скорость конвективного движения всех частиц одинакова и равна скорости переноса центра масс жидкости. Формально уравнение (7.27) можно получить из уравнения Кедем-Качальского для J_i при $\sigma_s^* = 0$.

В случае, когда рассматривается раствор вне мембраны, уравнение (7.27) записывается в двумерной форме, и для расчета \vec{V} используются уравнения Навье-Стокса.

Конвективный перенос через мембрану очень важен в случае баромембранных процессов [47,48], при диализе через биологические или имитирующие их мембраны [49]. В случае ИОМ, конвективный вклад конвективного переноса в суммарный транспорт ионов через мембрану, выраженный слагаемым $c_i V$, достаточно мал. Тем не менее, этот перенос становится очень важным, если речь идет о применении мембран в топливных элементах (water management) или в электродиализе концентрированных растворов [4,50].

7.3. Структурно-кинетические модели заряженных мембран

7.3.1. Разделение фаз в мембране и описание переноса в отдельной фазе

Термодинамика неравновесных процессов дает удобный аппарат для формального описания процессов переноса в мембранах. Однако в этом подходе мембрана рассматривается как «черный ящик», что не позволяет связать статические и кинетические свойства мембран с параметрами их структуры.

Для получения математического описания, учитывающего параметры структуры мембраны, необходимо обращаться к моделям, в которых принимаются те или иные предположения относительно структуры мембраны. Такого рода модели можно разбить на две большие группы: *гетерофазные модели*, в которых мембрана рассматривается как многофазная система, и каждая фаза характеризуется своими собственными структурными и кинетическими параметрами; и *континуальные модели*, в которых свойства мембран непрерывно изменяются в рамках одной фазы. При этом в изучаемом материале могут присутствовать и другие фазы, но перенос в них обычно не рассматривается.

В последние годы значительные успехи в моделировании макроскопического поведения ИОМ достигнуты при использовании микроскопического подхода молекулярной динамики (МД), которую можно отнести еще к одному классу моделей. В этом случае рассматривается ансамбль атомов/молекул, состоящий от 100 до нескольких тысяч частиц. Для описания их движения применяется классическая механика – законы Ньютона. Силы межатомного взаимодействия представлены в форме классических потенциальных сил (как градиенты потенциальной энергии системы), или потенциалов. Описание межатомных взаимодействий представляет собой один из важнейших аспектов МД. Существуют различные способы описания этих взаимодействий, которые определяют различные направления МД [6,51–55].

Схематично структура мембраны представлена на рис. 7.1: заряженный раствор заполняет поры внутри гидрофобной матрицы, раствор и матрицу разделяют фиксированные ионы, обращенные внутрь раствора.

Радиус поры зависит от соотношения основных и боковых цепей полимера и от концентрации заряженных ионов. Он зависит также от парциального давления паров воды в атмосфере (P_{H_2O}), в которой находится мембрана. Как видно из рис. 7.2, с увеличением P_{H_2O} наблюдается рост влагосодержания мембраны, выражаемого как число молей воды на одну ионогенную группу (n); вместе с этим растет и радиус поры. Вблизи фиксированных групп ионы и вода ведут себя иначе, чем в свободном растворе. Хотя в большинстве случаев в ИОМ используются сильные легко диссоциирующие ионогенные группы, противоions в определенной мере локализуются вблизи фиксированных групп. Фиксированный ион может отделяться от противоions одной или большим числом молекул воды. Молекулы воды возле фиксированных групп структурируются и в значительной мере теряют

свою подвижность. При этом наблюдается уменьшение полярности и скорости релаксации, а также увеличение пространственного и ориентационного порядка по сравнению с объемной водой [6]. Изменения свойств воды выражаются в снижении диэлектрической проницаемости ϵ среды по мере приближения к фиксированному иону (рис. 7.2). С увеличением радиуса поры протяженность области, в которой происходит изменение концентрации ионов и диэлектрической проницаемости (толщина этой области близка к толщине плотной части ДЭС), практически не меняется, тогда как размер центральной области, где свойства воды близки к свойствам свободной воды, растет. Таким образом, с увеличением содержания воды в мембране все более четко происходит разделение фаз, и, согласно [6], начиная с $n=14$, можно говорить о наличии в мембране двух фаз: внутри поры вы-

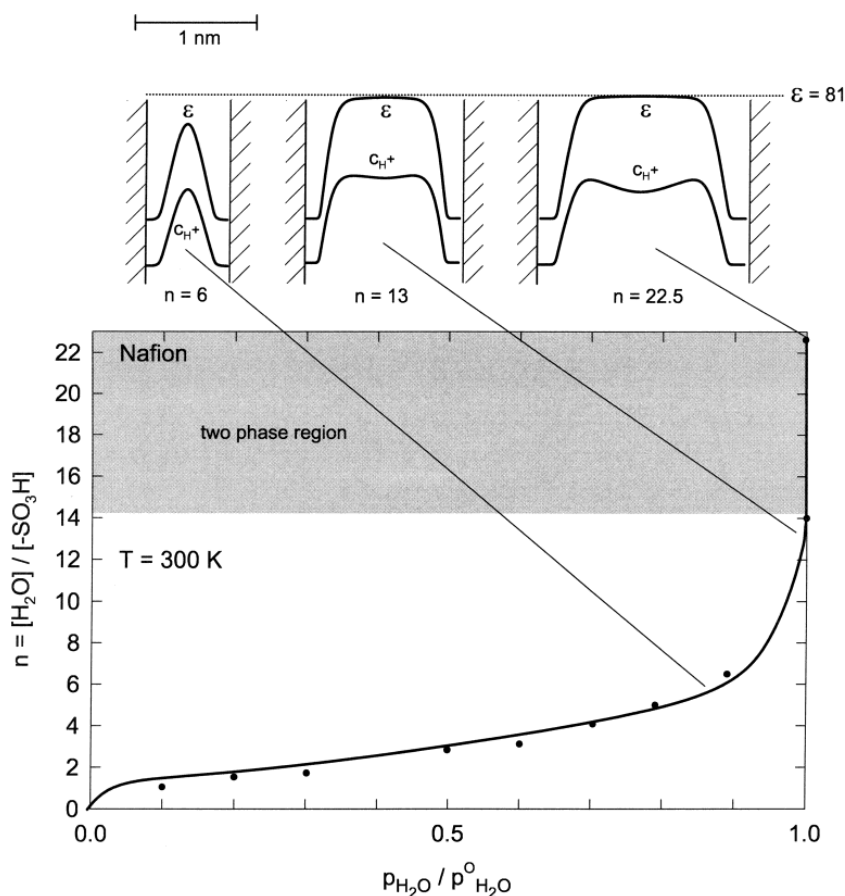


Рис. 7.2. Изотерма гидратации Nafion 117 (зависимость числа молей воды на ионогенную группу n от относительного парциального давления паров воды) и распределение диэлектрической проницаемости ϵ и концентрации носителей заряда C_{H^+} в гидратированном гидрофильном канале (поре) для 3-х значений n (адаптирован из [6])

деляется водный раствор, в котором свойства молекул воды идентичны их свойствам в свободном растворе.

Как видно из предыдущего, даже в объеме жидкости, заключенной внутри поры, свойства, определяющие способность частиц к переносу (их концентрация и подвижность) меняются по координате, что весьма усложняет задачу теоретического описания явлений переноса. Возникает вопрос: нельзя ли пренебречь неоднородным распределением компонентов в мембране? Насколько приемлемым будет математическое описание явлений переноса, основанное на таком упрощении?

Исторически первой моделью, успешно примененной для математического описания основных сорбционных и проводящих свойств заряженных мембран, была модель, развитая в 30-е годы прошлого века Теореллом [56] и Мейером и Сиверсом [57]. Эту модель часто называют моделью ТМС (TMS model). В модели ТМС вся мембрана рассматривалась как одна гомогенная фаза, в которой были равномерно распределены элементы матрицы, фиксированные и подвижные ионы, а также вода. Для описания переноса использовались уравнения Нернста-Планка, концентрации ионов внутри мембраны связывались условием электронейтральности, а их связь с концентрациями во внешнем растворе описывалась соотношениями Доннана. Существенное усовершенствование модели ТМС (учет переноса воды) и интегрирование уравнений переноса было выполнено Шлеглем [44]. Подробное описание модели ТМС и работ Шлегля можно найти в книге [22].

Модель ТМС предсказывала рост селективности переноса противоионов с уменьшением концентрации внешнего раствора, позволяла оценивать конкурентный перенос и давала правильное качественное описание поведения мембраны с изменением концентрации фиксированных ионов. Модель сыграла важную роль в углублении понимания явлений переноса в заряженных мембранах. Она вполне успешно применяется и сейчас [58]. Однако модель ТМС не учитывала различия в структуре различных мембран, а количественное описание концентрационных зависимостей удельной электропроводности, чисел переноса, диффузионной проницаемости и других свойств было недостаточно адекватным.

Рассмотрим далее основные подходы к описанию переноса в мембранах с учетом их структуры.

7.3.2. Континуальные модели

Континуальные модели можно разделить на три группы:

- 1) модели, представляющие мембрану как одну фазу (заряженный гель), в которой статические и кинетические параметры (концентрация фиксированных ионов, коэффициенты диффузии ионов и др.) могут непрерывно изменяться с координатой без явной связи с параметрами структуры [59–61];
- 2) капиллярные модели [62,63], более известные как модели заряженной поры

или «модели пространственного заряда» (space-charge models) [64–72], в которых перенос рассматривается внутри капиллярных пор с заряженными стенками;

- 3) модели [73–77], основанные на теории перколяции [78,79], в которых перенос ионов моделируется как течение жидкости через систему резервуаров, соединенных узкими каналами.

Модели заряженной поры дают детальную информацию о параметрах переноса и базируются на сведениях о строении мембран. Исторически эти модели были впервые развиты для описания электрокинетических явлений в микрокапиллярах с заряженными стенками [62]. Впоследствии [64–69] они были усовершенствованы и адаптированы для мембранных явлений переноса.

Уравнение переноса в поре, схематически изображенной на рис. 7.3, записывается в виде уравнения Нернста-Планка с конвективным членом (7.27) в проекции на продольную и поперечную координаты. Поперечное распределение локальной концентрации ионов в поре описывается с помощью уравнения Пуассона-Больцмана. Поверхностная плотность электрического заряда по оценкам [80] составляет $q = 110\text{--}440$ мКл/м²; радиус поры – от 0.5 до 5 нм. Распределение скорости течения жидкости внутри поры в общем случае рассчитывается с помощью уравнений Навье-Стокса.

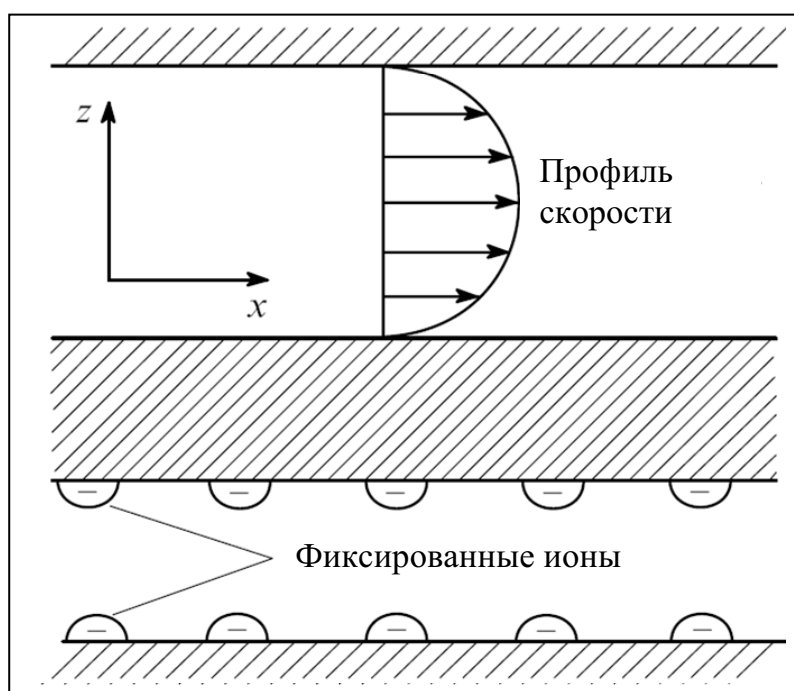


Рис. 7.3. Фрагмент мембраны, содержащий две цилиндрические параллельные поры с заряженными стенками

Область исследований, в которой основной акцент делается на перенос объема жидкости в узких каналах, только сравнительно недавно получил название «нанофлюидика», но на самом деле эта область имеет давнюю историю, например, в науке о мембранах [81].

Используя одну из версий капиллярной модели с заряженными стенками, Квирко и Карбонелл [82] и позже другие авторы [83] рассчитали коэффициенты проводимости Онзагера L_{ij} для мембраны Нафион 120, получив таким образом зависимость L_{ij} от структурных параметров мембраны: эффективного радиуса пор, фактора их извилистости, а также от концентрации фиксированных ионов. Сравнение результатов расчета [82] с экспериментальными значениями L_{ij} , определенными Наревской и др. [17], показало достаточно хорошее согласие. Таким образом удалось связать между собой структурно-кинетическое и феноменологическое описание переноса в мембранах.

При использовании континуальных уравнения Пуассона-Больцмана или уравнений Нернста-Планка-Пуассона ионы рассматриваются как точки, и противоположнонам разрешается слишком близко подходить к фиксированным ионам, что приводит к заметному завышению эффекта экранирования, если радиус поры меньше двух дебаевских длин [6]. В работах Айкерлинга, Корнышева и др. [84,85] используется модифицированное уравнение Пуассона-Больцмана, в котором учитываются конечные размеры протонных комплексов и реальное распределение заряда сульфогрупп. В этом случае расчет распределения протонов и кулоновских энергетических барьеров в поре мембраны хорошо согласуется с результатами моделирования методом молекулярной динамики [86].

7.3.3. Теория перколяции

Теория перколяции (протекания) хорошо адаптирована для описания переноса в системе с разветвленной сетью каналов, где часть каналов обладает высокой проводимостью по отношению к переносу ионов (к ним можно отнести кластеры, крупные поры), а другая часть низкой (межкластерные каналы в перфорированных мембранах). В рамках этой теории хорошо объясняется зависимость проводимости мембран от их влагосодержания (w) [3,74,75]. При низком влагосодержании кластеры и каналы слабо гидратированы, часть каналов является непроводящими, так что кластеры на левой и правой границах мембраны не имеют контактов друг с другом. По мере увеличения содержания воды все большее число кластеров соединяется друг с другом каналами, образуя единую сеть, охватывающую всю мембрану. Существует некоторое пороговое влагосодержание (порог перколяции w_0), соответствующее переходу изолятор – проводник: при $w < w_0$ проводимость мембраны равна нулю, а при $w > w_0$ она возрастает по степенному закону [3,76].

7.3.4. Гетерофазные модели. Микрогетерогенная модель

Как обсуждалось выше (раздел 7.3.1), в ионообменнике можно выделить области, для которых подходящим определением является «нанофаза» [87]. К одной из таких нанофаз можно отнести центральные части пор, где диэлектрическая проницаемость и другие свойства раствора приближаются к значениям в свободном растворе (рис. 7.2). В общем случае это электронейтральный раствор, заполняющий макроскопические дефекты структуры (макропоры, каверны, трещины), а также внутренние части мезопор; к последним, в частности, относятся кластеры в перфторированных мембранах. Вторая фаза, называемая гелем [22,88,89], образована ансамблем микропор и внешних частей мезопор: двойными электрическими слоями, содержащими фиксированные и подвижные ионы, воду, а также полимерные цепи. В составе гелевой фазы иногда выделяют третью, инертную гидрофобную фазу, образованную переплетением основных цепей полимера (как в случае перфторированных мембран) или инертным наполнителем, используемым для увеличения механической прочности (как в случае гетерогенных мембран МК-40 и МА-40).

На самом деле четкой границы между электронейтральным раствором в межгелевом пространстве и двойным электрическим слоем, принадлежащем гелевой фазе, не существует. Однако такое разделение является полезным, поскольку позволяет существенно упростить математическое описание. Мафе и др. [90] провели теоретически такое разделение в рамках континуальной модели типа пространственного заряда при расчете удельной электропроводности ионообменной мембраны.

Основная идея моделирования переноса в мембране, представленной как многофазная система, состоит в том, чтобы приписать каждой области определенные физико-химические свойства и затем описать свойства, характеризующие мембрану в целом, в виде функции свойств отдельных фаз. Рассмотрим макроскопический объем мембраны, представленный слоем, который содержит все ее фазы, находящиеся в равновесии между собой. Толщина этого слоя dx мала по сравнению с толщиной мембраны (рис. 7.1). Перенос вещества через этот слой можно записать в соответствии с уравнением (7.22). Задачу можно сформулировать как нахождение эффективного коэффициента L_i , характеризующего слой мембраны, как функции коэффициентов $L_i^{(k)}$, характеризующих отдельные фазы, а также геометрических параметров, описывающих форму и взаимное расположение фаз.

Такая формулировка соответствует методу эффективной среды (effective-medium approach [91]), интенсивно развиваемому в связи с изучением различных явлений переноса в микронеоднородных системах: электропроводности [92], диффузии [93], теплопереноса [94], оптических и других явлений [95,96]. Этот подход, по-видимому, берет начало в работах Максвелла [97], предложившего решение задачи проводимости в среде, содержащей проводящие шары, электропроводность которых отличается от электропроводности среды. Большое число ученых, включая Рэлея, Бруггемана, Ландау и Лифшица внесли вклад в развитие этого метода.

В случае ионообменных мембран задача нахождения эффективного коэффициента проводимости L_i^* успешно решается в рамках микрогетерогенной модели [98,16,25,29,32]. Отметим, что аналогичные модели развивались Наревской [99], Хсу и др. [100], Оклером и Ларше [101].

В микрогетерогенной модели связь между коэффициентами проводимости отдельных фаз и мембраны (L_i^*) выражается уравнением [16,98]

$$L_i^* = [f_1 \bar{L}_i^\alpha + f_2 L_i^\alpha]^{1/\alpha}, \quad (7.28)$$

где \bar{L}_i относится к фазе геля, а L_i – к фазе раствора; f_1 и f_2 – объемные доли гелевой фазы и межгелевых промежутков, заполненных равновесным раствором, соответственно; α – структурный параметр, характеризующий взаимное расположение фаз относительно транспортной оси: при параллельном расположении фаз он равен 1, при последовательном –1, а в промежуточных случаях $-1 < \alpha < 1$.

Величины \bar{L}_i и L_i можно выразить через коэффициенты диффузии ионов \bar{D}_i и D_i в соответствующих фазах: $L_i = D_i c_i / RT$, $\bar{L}_i = \bar{D}_i \bar{c}_i / RT$, а концентрации ионов в гелевой фазе \bar{c}_i – через их концентрации в фазе раствора c_i с помощью соотношения Доннана (для 1:1 электролита)

$$\bar{c}_A = f_1 \frac{K_D}{\bar{Q}} c_A^2, \quad (7.29)$$

и условия электронейтральности в гелевой фазе:

$$\bar{c}_1 = \bar{Q} + \bar{c}_A \quad (7.30)$$

где K_D – константа Доннана, характеризующая взаимодействие коионов с матрицей гелевой фазы; \bar{Q} – обменная емкость гелевой фазы (число молей фиксированных ионов в 1 дм³ этой фазы); индексы «1» и «А» относятся к противоиону и коиону, соответственно. Отметим, что уравнения (7.29) и (7.30) ничем не отличаются от соответствующих уравнений теории ТМС, но применяются не для всей мембраны, а только для ее гелевой фазы.

Эффективная концентрация коионов (= концентрации электролита) в мембране (число молей в 1 дм³ мембраны) является аддитивной величиной, определяемой суммой количества коионов в гелевой фазе и в электронейтральном растворе, заполняющем межгелевые промежутки:

$$c_A^* = f_1 \frac{K_D}{\bar{Q}} c_A^2 + f_2 c_A \quad (7.31)$$

Здесь первое слагаемое в правой части уравнения показывает вклад гелевой фазы, а второе – межгелевых промежутков, где концентрация ионов принимается такой же, как и в равновесном с данным объемом мембраны растворе. Несмотря на то, что f_2 обычно мало (менее 0.1 для гомогенных мембран и около 0.2 для гетерогенных), сорбция электролита межгелевыми промежутками является доминирующей в силу так называемого доннановского эффекта исключения коионов [22,4] из

микро- и мезопор, особенно в разбавленных растворах. По этой причине количество электролита, сорбируемого гелевой фазой, мало, и уравнение (7.29), которое является приближением уравнения Доннана в области разбавленных растворов, для обычных ИОМ выполняется до концентраций внешнего раствора 1–2 М.

Таким образом, мембрана, находящаяся в контакте с раствором бинарного электролита, характеризуется шестью параметрами: двумя термодинамическими (константа Доннана K_D и концентрация фиксированных ионов в фазе геля \bar{Q}), двумя кинетическими (коэффициенты диффузии ионов \bar{D}_i в гелевой фазе) и двумя структурными (f_1 и α). Коэффициенты диффузии в межгелевом растворе принимаются такими же, как и в свободном растворе, то есть считаются известными. Микрогетерогенная модель позволяет рассчитывать концентрации ионов и эффективные коэффициенты проводимости в мембране как функции концентрации электролита в межгелевом растворе.

Существенным достоинством модели является то, что с помощью одного набора перечисленных выше структурно-кинетических параметров можно описать статические и транспортные свойства мембраны, выражаемые коэффициентами проводимости в уравнениях Кедем-Качальского (см. уравнения (7.5)–(7.7)). Таким образом можно достаточно легко сформулировать двухуровневую модель [102,14,103] для расчета потоков ионов и воды в мембране, в которой интегрируются дифференциальные уравнения Кедем-Качальского, использующие локальные коэффициенты проводимости, рассчитываемые с помощью микрогетерогенной модели. Эта модель была использована для расчета встречных потоков обменивающихся через мембрану ионов [14] для описания хронопотенциограмм [14] и для описания переноса метанола через мембрану Nafion 117 [103].

Важным примером является возможность вычисления удельной электропроводности мембраны (κ_a^*) при протекании переменного тока. Для расчета κ_a^* из уравнения (7.28) можно получить приближенное соотношение (верное при $\alpha \rightarrow 0$) [4, 16]:

$$\kappa_a^* = \bar{\kappa}^{f_1} \kappa^{f_2} \quad (7.32)$$

согласно которому зависимость $\lg \kappa_a^* - \lg \kappa$ должна быть линейной с углом наклона f_2 (если принять, что удельная электропроводность гелевой фазы слабо зависит от концентрации внешнего раствора, что справедливо, поскольку вклад коионов в перенос заряда в гелевой фазе очень мал).

Как видно из рис. 7.4, уравнение (7.32) хорошо описывает экспериментальные данные, причем параметр f_2 принимает значения в промежутке от 0.01 для гомогенной перфторированной мембраны МФ-4СК до 0.20 для гетерогенной МК-40 и 0.45 для специальной макропористой мембраны, изготовленной на основе смолы КУ-23 [104]. Авторы [104,105] провели сравнение значений f_2 , найденных с помощью уравнения (7.37) и из других методов: сорбции электролита, контактной эталонной порометрии [106], дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Близкие значения этого параметра, найденные независимыми методами

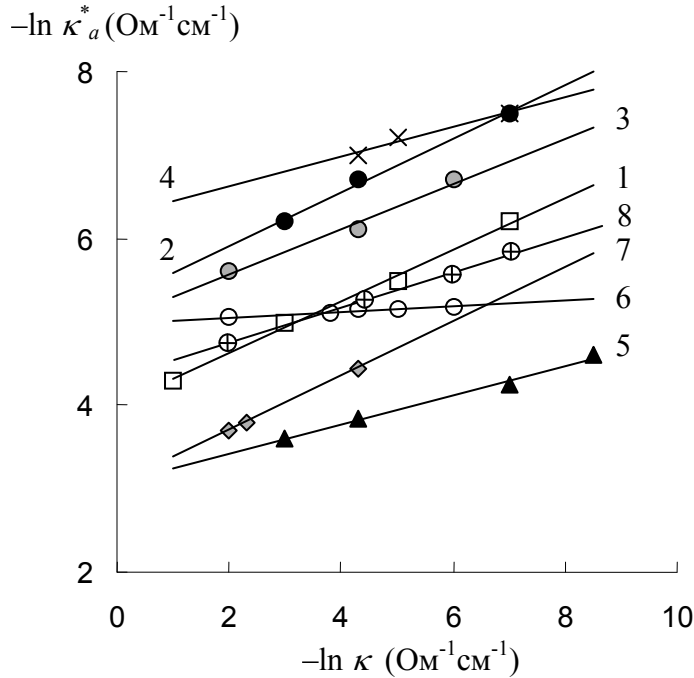


Рис. 7.4. Удельная электропроводность различных ИОМ, измеренная на переменном токе (κ_a^*) как функция удельной электропроводности раствора (κ) в билингарифмических координатах : 1 – С-60/65 в HCl; 2 и 3 – Amberplex C-1 в NaCl и KCl, соответственно; 4 – Amberplex A-1 в NaCl; 5 – AMF C-103 в NaCl; 6 – MF-4SK в NaCl; 7 – Nepton CR-61 в KCl; 8 – МК-40 в NaCl (адаптировано из [4])

(например, для мембраны МК-40 $f_2 = 0.17 \pm 0.02$ из электропроводности [104]; 0.1 ± 0.02 [105] и 0.26 ± 0.02 [104] из сорбции; 0.23 ± 0.05 из порометрии [104]; 0.21 из ДСК [104]) указывают на то, что микрогетерогенная модель верно отражает строение и законы переноса в ионообменных мембранах. Уравнение (7.32) и микрогетерогенная модель используются многими авторами [107-112] для характеристики степени гетерогенности органических ионообменных мембран.

Интересные результаты дает сравнение результатов изучения наноструктурных параметров мембраны Нафион 117 с использованием микрогетерогенной модели и структурной модели Хаубольда и др. [113], построенной на основании малоуглового рентгеновского анализа. По результатам измерения удельной электропроводности Нафион 117 в смешанных водно-метанольных растворах LiCl было найдено [114,115], что объемная доля электронейтрального раствора f_2 в мембране уменьшается с ростом содержания метанола в растворе X_{MeOH} , по крайней мере при $X_{\text{MeOH}} < 60 \text{ vol.}\%$. Очень близкие численные значения f_2 были рассчитаны,

исходя из наноструктурных параметров, приведенных в [113] как функции X_{MeOH} . Тот факт, что f_2 уменьшается с увеличением X_{MeOH} , тогда как степень набухания мембраны растет, является достаточно неожиданным. Кажущийся парадокс объяснен [115] тем, что при набухании мембраны в метаноле происходит разворачивание боковых цепей и увеличение расстояния между ними [113]. Расстояние между основными цепями при этом почти не меняется, однако расстояние между сульфогруппами, находящимися на концах боковых цепей, прикрепленных к противоположным стенкам поры, уменьшается, что приводит к сближению противоположных «заряженных плоскостей» (проходящих через центры сульфогрупп), а, следовательно, и к уменьшению объема электронейтрального раствора. Интересно отметить, что при небольшом добавлении метанола в раствор содержание воды в мембране даже увеличивается [103]. По-видимому, в этом случае метанол не конкурирует с водой, а занимает те места, которые недоступны для воды (вблизи гидрофобных частей цепей полимера); это вызывает разворачивание цепей и приводит к появлению дополнительного пространства для воды.

В заключение данного раздела еще раз отметим, что как капиллярные, так и многофазные модели согласуются с феноменологическими макроскопическими уравнениями переноса ТНП (Онзагера или Кедем-Качальского). В этом смысле эти модели можно рассматривать как аппарат, позволяющий установить связь феноменологических коэффициентов переноса с параметрами структуры ИОМ.

7.4. Перенос ионов в мембранных системах в условиях концентрационной поляризации

При использовании мембран в реальных процессах в растворе неизбежно возникают концентрационные изменения; происходит концентрационная поляризация мембран. Изменения концентрации в растворе оказывают очень сильное влияние на характеристики мембранного процесса: увеличивается сопротивление переносу, снижается селективность, появляются дополнительные, в большинстве случаев паразитные, переносчики тока. Поэтому понимание и контроль концентрационной поляризации являются очень важными задачами для успешного применения мембранных процессов.

Термин «концентрационная поляризация» используется как в электро-, так и в баромембранных процессах [116]. В обоих случаях причиной возникновения концентрационных профилей является способность мембраны преимущественно пропускать через себя определенные сорта частиц по сравнению с другими: более «медленные» частицы концентрируются у межфазной границы, в то время как концентрация «быстрых» частиц уменьшается. Таким образом, *концентрационная поляризация является неотъемлемым свойством мембранных процессов разделения*. Заметим, что иногда под концентрационной поляризацией подразумевают [117] целый комплекс явлений, сопровождающих формирование индуцированных током градиентов концентрации у поверхности мембраны (электрода),

включая, в частности, явления сверхпредельного переноса. В электрохимии под концентрационной поляризацией электрода понимается сдвиг скачка потенциала на электроде, обусловленный сдвигом ионных концентраций у межфазной границы от их объемных значений [118].

В последующих разделах мы рассмотрим общую теорию переноса ионов через ионообменную мембрану в условиях концентрационной поляризации. Будут представлены результаты расчета вольтамперных, хронопотенциометрических кривых и спектров импеданса и проведено их сравнение с экспериментальными данными. Значительное внимание уделим сверхпредельному переносу, который мало описан в литературе.

7.4.1. Индуцированный протеканием тока градиент концентрации. Предельная плотность тока

Рассмотрим элементарное звено электродиализатора – так называемую парную камеру, состоящую из чередующихся катионо- и анионообменных мембран (рис. 7.5а), между которыми прокачивается раствор электролита.

Электрический ток направлен перпендикулярно поверхности мембран. При протекании постоянного электрического тока носителями тока в мембране в основном являются противоионы, в то время как в растворе вклады в массоперенос катионов и анионов являются сопоставимыми. Немедленно после включения тока, когда градиент концентрации и диффузионный перенос отсутствуют, миграционный поток противоионов в мембране значительно превышает их поток из ядра раствора к межфазной границе. В результате концентрация противоионов (и коионов) в прилегающем к мембране слое раствора у одной межфазной границы мембраны уменьшается, а у другой – увеличивается. Это приводит к появлению диффузионного потока ионов из объема раствора к поверхности мембраны. Таким образом, в общем случае поток ионов складывается из электромиграционного, диффузионного и конвективного. Традиционным подходом к описанию переноса ионов в растворе является использование «расширенного» уравнения Нернста-Планка (уравнения конвективной электродиффузии), включающего в себя слагаемые, отражающие вклад всех трех видов переноса. Уравнение (7.27) дополняется условием переноса тока (7.33), условием электронейтральности (7.34) и уравнением сохранения вещества (7.35):

$$\vec{i} = F \sum z_k \vec{J}_k \quad (7.33)$$

$$\sum z_k c_k = 0, \quad (7.34)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_k \quad (7.35)$$

здесь i – плотность тока, t – время.

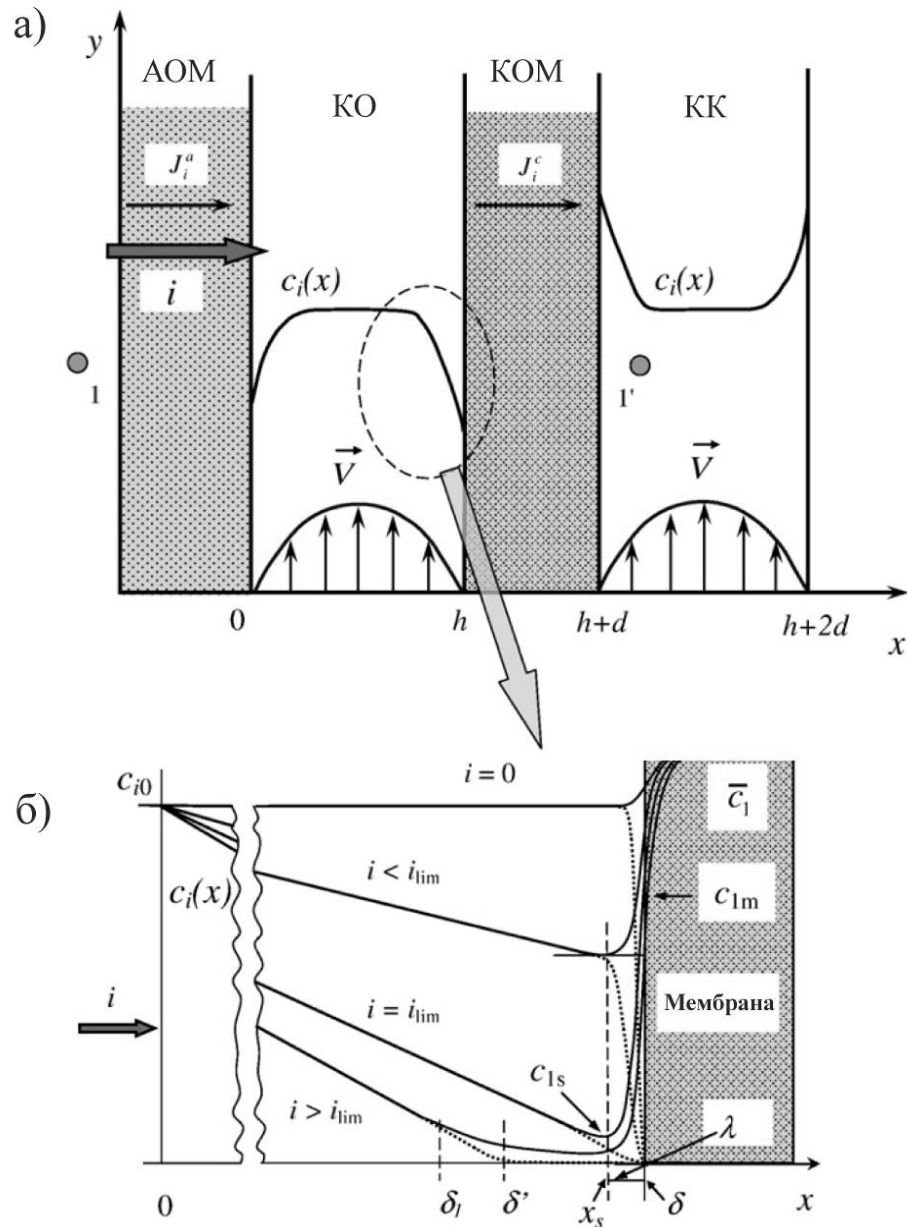


Рис. 7.5. Схема электродиализной ячейки, содержащей чередующиеся анионообменные (АОМ) и катионообменные (КОМ) мембраны; КО и КК – соответственно камеры обезсоливания и концентрирования. Точками 1 и 1' обозначено местоположение кончиков капилляров Лuggина (а); пересечение касательных к концентрационному профилю дает толщину нернстовского диффузионного пограничного слоя (ДПС) (а); на рис. б дано схематичное изображение концентрационных профилей противоионов (непрерывные линии) и коионов (пунктирные линии) соли в обедненном ДПС толщиной d

Вблизи поверхности мембраны (или электрода) вследствие замедления движения жидкости из-за взаимодействия с поверхностью вклад конвективной составляющей становится пренебрежимо мал. Отметим, что в гидродинамике на поверхности твердого тела обычно принимается условие прилипания ($\vec{V}(x=0, y) = 0$). Пренебрегая третьим слагаемым в уравнении (7.27) и рассматривая только нормальный к поверхности перенос (вдоль координаты x), получим одномерное уравнение Нернста-Планка (7.24).

Из уравнений (7.33), (7.34) и (7.24) можно выразить напряженность электрического поля $E = -(\partial\phi/\partial x)$. В случае бинарного электролита

$$E = \frac{RT}{F} \left[\frac{D_1 - D_2}{D_1 z_1 - D_2 z_2} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{i}{(D_1 z_1 - D_2 z_2) c F} \right], \quad (7.36)$$

где $c = z_1 c_1 = -z_2 c_2$ – концентрация (экв дм^{-3}) электролита; индекс «1» будем относить к противоиону, «2» – к коиону; по умолчанию будем рассматривать катионообменную мембрану, тогда «1» – катион, «2» – анион.

Подставляя уравнение (7.36) в (7.24), получим уравнение переноса в виде:

$$J_k = -D \frac{\partial c_k}{\partial x} + \frac{it_k}{z_k F} \quad (7.37)$$

где коэффициент диффузии электролита D и число переноса иона « t_k » в растворе выражаются, соответственно, формулами:

$$t_k = z_k D_k / (z_1 D_1 - z_2 D_2) \quad (7.38)$$

$$t_k = z_k D_k / (z_1 D_1 - z_2 D_2) \quad (7.39)$$

Уравнение (7.37) является частным случаем уравнения Кедем-Качальского (6), записанного для раствора: в этом случае диффузионная проницаемость P^* заменяется на D , конвективный перенос (третье слагаемое в (7.6)) не учитывается. Уравнение (7.37) удобно использовать для записи граничных условий и для вывода выражения для предельной плотности тока.

Развитие концентрационных профилей происходит в квазистационарных условиях на межфазной границе, когда потоки ионов меняются непрерывно при переходе через границу [119]:

$$(J_k)_s = \left(-D \frac{\partial c_k}{\partial x} + \frac{it_k}{z_k F} \right)_s = \frac{iT_k}{z_k F}, \quad (7.40)$$

где $(J_k)_s$ – плотность потока ионов k через межфазную границу (обозначаемую нижним индексом « s » – «surface»). Средняя часть уравнения (7.40) относится к

раствору, правая часть – к мембране: T_k – так называемое интегральное [22,120] или эффективное [1,4] число переноса ионов k в мембране. T_k определяется как доля тока, переносимого этими ионами через межфазную границу (или мембрану в стационарном состоянии) под действием всех приложенных сил:

$$T_k = \frac{z_k F (J_k)_s}{i} \quad (7.41)$$

Заметим, что T_k может отличаться от электромиграционного числа переноса в мембране, t_k^* из-за различных вкладов, отличных от миграционной составляющей переноса: диффузии и конвекции. Тем не менее, если концентрация раствора не слишком высока, T_k можно считать близким к t_k^* . Как правило, в разбавленных растворах серийно выпускаемые ИОМ высоко селективны к противоионам [27]: концентрация коионов в них много меньше, чем концентрация противоионов, а T_k и t_k^* близки к 1.

Изменения концентрации продолжают вплоть до того момента, когда увеличивающийся со временем диффузионный перенос, а также конвективный поток, растущий по мере удаления от мембраны, полностью не компенсируют разность миграционных потоков в растворе и мембране. Если рассматривать одномерный перенос по нормали (ось x на рис. 7.5) к поверхности мембраны, то при достижении стационарного состояния результирующая плотность потока ионов каждого сорта перестает изменяться по координате x в растворе и в мембране.

Если выразить производную концентрации противоионов по координате y поверхности мембраны из уравнения (7.40) и воспользоваться ее геометрическим смыслом, мы получим следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial x} \right)_s = -\frac{c_{10} - c_{1s}}{\delta} = -\frac{i(T_1 - t_1)}{z_1 F D} \quad (7.42)$$

где c_{10} и c_1 – значения концентрации противоионов в объеме раствора и у границы мембраны, соответственно δ – толщина пограничного диффузионного слоя Нернста в обедненном растворе. Согласно уравнению (42) и геометрическому смыслу производной δ – это расстояние от поверхности мембраны до точки пересечения касательных, проведенных к концентрационному профилю у межфазной границы и в объеме раствора (рис. 7.5а).

Как видно из уравнения (7.42), с ростом i стационарная концентрация электролита c_s у обедненной межфазной границы, а вместе с нею концентрации противоионов c_{1s} и коионов, c_{2s} уменьшаются (рис. 7.5б). Когда c_s приближается к нулю (точнее, становится много меньше концентрации электролита в ядре потока c_0), плотность тока достигает предельного значения (i_{lim}). Выражение для i_{lim} нетрудно получить из (7.42), если использовать условие $c_{1s} \ll c_{10}$:

$$i_{lim} = \frac{F D c_0}{\delta (T_1 - t_1)} \quad (7.43)$$

где $c_0 = z_1 c_{10} = -z_2 c_{20}$ – концентрация (экв дм^{-3}) электролита в ядре раствора.

Уравнение (7.43) впервые было получено Пирсом (Peers) в 1956 г. [121]. Оно выведено в предположении, что в системе выполняется условие локальной электронейтральности, и в ней нет никаких других переносчиков заряда, кроме катионов и анионов соли. Толщина диффузионного слоя δ является параметром уравнения: ее величину нужно находить экспериментально или путем решения другой системы уравнений. Отметим, что в качестве граничных мы использовали достаточно «мягкие» условия: граничная концентрация электролита не обязана обращаться в ноль, а должна быть только много меньше концентрации в объеме; мы фактически не использовали условие равенства нулю скорости течения жидкости в диффузионном слое: достаточно было предположить, что конвективное слагаемое пренебрежимо мало у межфазной границы. Никаких ограничений на форму концентрационного профиля не накладывалось. Выше сказанное означает, что уравнение (7.43) является достаточно общим и согласуется с другими моделями, в которых снимаются те или иные ограничения. Далее мы увидим, что это уравнение выполняется, если вместо условия электронейтральности использовать уравнение Пуассона и учесть локальное нарушение электронейтральности: в этом случае вместо полной толщины диффузионного слоя следует брать только его электронейтральную часть. Это уравнение сохраняется также и при переходе к двумерному описанию конвективной электродиффузии в мембранном канале. Если в системе присутствует более двух сортов ионов, уравнение (7.43) также сохраняется, но в несколько иной форме. Действительно, подставив в (7.43) выражение (7.38) для коэффициента диффузии электролита и (7.39) для числа переноса, и приняв $T_i=1$ (идеально селективная мембрана), получим

$$i_{\text{lim}} = \frac{2D_1 F c_{10}}{\delta} . \quad (7.44)$$

В случае, если перенос коионов через мембрану существенный, уравнение (44) трансформируется в уравнение для предельной плотности тока противоионов, в котором фигурирует также плотность тока коионов $i_{2\text{lim}}$, которая имеет место при протекании предельно тока [43]:

$$i_{1\text{lim}} = \frac{2D_1 F c_{10}}{\delta} - \frac{D_1}{D_2} i_{2\text{lim}} \quad (7.45)$$

Как видно из сравнения уравнений (7.44) и (7.45), предельная плотность тока противоионов растет с увеличением $i_{2\text{lim}}$ ($i_{2\text{lim}} < 0$, если $i_{1\text{lim}}$ положителен). Фактически мы имеем место с известным в классической электрохимии эффектом экзальтации предельного тока [122,123]: появление анионов (в случае катионообменной мембраны) вблизи поверхности мембраны изменяет электрическое поле таким образом, что поток катионов увеличивается. Другими словами можно сказать, что прошедшие через мембрану анионы притягивают к поверхности мембраны катионы из объема раствора. В частном случае, если таким анионом является

гидроксил OH^- , появившийся у поверхности мембраны вследствие диссоциации воды на межфазной поверхности [124,125], уравнение (7.44) принимает вид [123]:

$$i_{\text{lim}} = \frac{2D_1Fc_{10}}{\delta} - \frac{D_1}{D_w} i_w, \quad (7.46)$$

где индекс w относится к продуктам диссоциации воды, попадающим в раствор, – ионам OH^- в случае катионообменной мембраны. Для мембранных систем уравнение (7.46) впервые получено Ю.И. Харкацем [123]. Отметим, что поток ионов H^+ через мембрану в точности равен потоку ионов OH^- в обедненном диффузионном слое, если единственным источником этих ионов являются молекулы воды, диссоциирующие на межфазной границе.

В уравнении (7.46) принимается, что перенос коионов соли через мембрану пренебрежимо мал. Это обычно имеет место как раз в тех случаях, когда диссоциация воды является существенной – в разбавленных растворах. Если же есть необходимость учесть перенос коионов соли, в правой части уравнения (7.46) следует добавить слагаемое $(-\frac{D_1}{D_w} i_{2\text{lim}})$. Уравнения (7.44)–(7.46) обобщаются на случай псевдобинарной многоионной системы (содержащей только ионы двух значений заряда) [43]:

$$\sum_{k=1}^{n_1+n_2} \frac{i_{k\text{lim}}}{D_k} = \frac{F \sum_{k=1}^{n_1+n_2} c_{k0}}{\delta} \quad (7.47)$$

где n_1 и n_2 – числа различных сортов катионов и анионов, соответственно.

7.4.2. Скачок потенциала в мембранной системе

Если плотность тока через мембрану является мерой скорости электромембранного процесса разделения, то скачок потенциала характеризует энергозатраты на процесс: мощность, выделяемая при протекании тока плотностью i и скачке потенциала $\Delta\varphi$ в расчете на единицу площади мембраны, равна произведению $i\Delta\varphi$.

В электродиализных ячейках скачок потенциала $\Delta\varphi$ измеряют с помощью капилляров Луггина [126], подведенных примерно к середине изучаемых мембран (к мембранной паре, как показано на рис. 7.5, или с обеих сторон только одной мембраны). Кончик капилляра находится на расстоянии около 0.5 мм от поверхности мембраны. Раствор в капилляре соединен с Ag/AgCl электродом. Два таких электрода и служат для измерения разности потенциалов между точками раствора, отвечающими положению кончиков капилляров. В другом способе измерения $\Delta\varphi$ к поверхности мембраны подводят серебряные проволочки. Их поверхность изолирована, кроме кончиков (размером около 0.5 мм), покрытых AgCl .

Чтобы получить выражение для скачка потенциала в системе (рассмотрим случай одной мембраны), необходимо ввести некоторые дополнительные пред-

положения по сравнению с теми, которые мы использовали выше для получения уравнений Пирса и Харкаца. Будем считать, что на внешней границе диффузионного слоя (толщиной δ^I слева от мембраны и δ^{II} – справа) концентрация поддерживается постоянной. Для левого диффузионного слоя это условие, в соответствие с координатами, введенными на рис. 7.5б, запишется в виде:

$$c(x=0) = c_0 \quad (7.48)$$

На границах мембраны с раствором выполняется условие локального термодинамического равновесия, что позволяет выразить сумму межфазных скачков потенциала на левой и правой границах в соответствие с уравнением Доннана [22]:

$$\Delta\varphi_D = -\frac{RT}{F} \ln \frac{c_s^{II}}{c_s^I}, \quad (7.49)$$

где верхние индексы I и II относятся соответственно к обедненному левому и обогащенному правому ДПС, c_s^I и c_s^{II} – концентрация электролита у поверхности мембраны слева и справа от нее, соответственно.

Интегрирование уравнения (7.36) между точками, соответствующими положению кончиков капилляров Луггина с учетом граничных условий (7.48) и (7.49), дает следующее выражение для скачка потенциала в мембранной системе в случае 1:1 электролита [127]:

$$\begin{aligned} \Delta\varphi_{tot} = & -\frac{RT}{F} \left[(2t_1 - 1) \left(\ln \frac{c_s^I}{c_0} + \ln \frac{c_0}{c_s^{II}} \right) + \ln \frac{c_s^{II}}{c_s^I} \right] - \\ & - \frac{iRT}{(D_1 + D_2)F^2} \left(\int_0^{\delta^I} \frac{dx}{c} + \int_0^{\delta^{II}} \frac{dx}{c} \right) - iR_{s+mb} \quad (7.50) \end{aligned}$$

где R_{s+mb} – сумма омического сопротивления мембраны (R_{mb}) и слоя раствора, находящегося между кончиками измерительных электродов и внешними границами ДПС (R_{sol}).

Уравнение (7.50) справедливо для стационарных и нестационарных процессов. Диффузионные скачки потенциала (пропорциональные $\ln \frac{c_s^I}{c_0}$ для левого и $\ln \frac{c_0}{c_s^{II}}$ для правого ДПС), также как и доннановские скачки, уравнение (49), не

зависят от формы концентрационного профиля. Омические скачки потенциала пропорциональны плотности тока i и омическому сопротивлению, выраженному интегралами в уравнении (7.50). Омическое сопротивление зависит от формы профиля. Для нахождения последнего требуется решение полной краевой задачи.

При этом возникают уже более существенные математические трудности, особенно в нестационарном режиме или в случае необходимости учета отклонения от локальной электронейтральности.

7.5. Интенсивные токи. Нарушение локальной электронейтральности

В рамках указанных выше условий (локальной электронейтральности и отсутствия дополнительных переносчиков заряда) при $i \rightarrow i_{lim}$ концентрация электролита у обедненной поверхности мембраны C_s^I стремится к нулю, а скачок потенциала на мембране и двух прилегающих к ней диффузионных слоях стремится к бесконечности. Однако в реальных мембранных и электродных системах предельная плотность тока может быть превышена в несколько раз (рис. 7.6) вследствие развития сопряженных с протеканием тока эффектов.

Заметим, что на ранних стадиях развития в практике электродиализа преимущественно использовали допредельные токовые режимы [1,129]. Однако в настоящее время сверхпредельные токовые режимы широко применяются при обессоливании и деионизации разбавленных растворов [128,130–132]. Кроме электродиализа, сверхпредельные токовые режимы используются во многих устройствах, таких как электрокинетические микронасосы [133, 134], в сверхбыстром электрофорезе и других приложениях [135,136]. В этих случаях нередкой целевой задачей является не рост переноса ионов, а обеспечение движения жидкости под действием электрического тока. Сопряжение переноса электрического заряда и объема жидкости занимает значительное место в новом направлении науки и техники – микро- и наноплюидике. Если, согласно Scopus, число публикаций, в которых использовались термины «microfluidics» или «nanofluidics» в 1996 г. равнялось 3, к концу 2011 г. было опубликовано уже более 22 000 статей; с 2004 г. издается журнал «Microfluidics and Nanofluidics». Примерно 20% публикаций из общего указанного выше числа посвящено сопряжению переноса объема и ионов. Практический интерес к интенсивным токовым режимам в мембранных системах является мощным стимулом развития исследований в этой области.

7.5.1. Задача Рубинштейна

В 50-х и 60-х годах прошлого века теория переноса при плотностях тока, близких или равных предельному, вызывала интерес многих электрохимиков. Левич показал, что структура двойного электрического слоя на границе электрод/раствор остается квазиравновесной и при протекании тока [137]). Аналогичные результаты получили Духин и Шилов [138], Графов и Черненко [139], МакГилливрей [140]. Смирл и Ньюмен [141] нашли, что при протекании предельной плотности тока в структуре ДЭС появляются особенности и толщина ее резко увеличивается. Однако только в работе Рубинштейна и Штильмана [142] было обнаружено, что

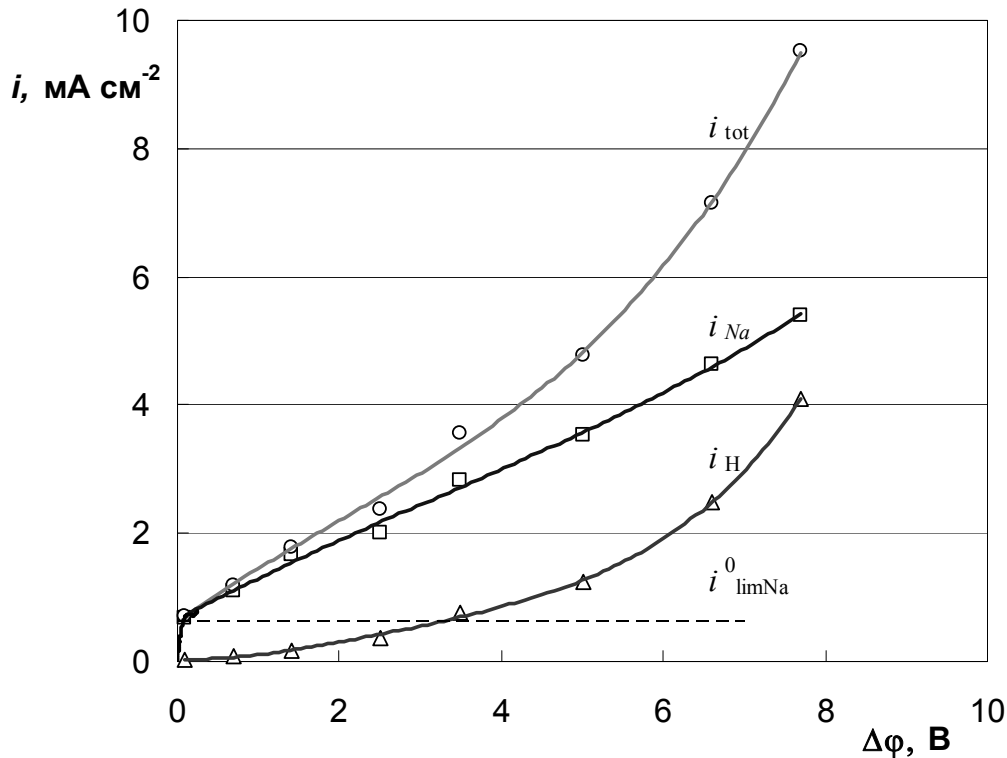


Рис. 7.6. Вольтамперные характеристики канала обессоливания, образованного катионообменной мембраной МК-40 и анионообменной мембраной МА-40, с площадью активной мембранной поверхности 3×3 см² и межмембранным расстоянием 1 мм. Средняя линейная скорость 0.002 М NaCl раствора в канале обессоливания составляет 1.6 см с⁻¹. На рисунке показаны суммарный ток (i_{tot}) и парциальные токи ионов Na⁺ (i_{Na}) и H⁺ (i_H) через катионообменную мембрану МК-40, а также предельная плотность тока ионов натрия (i_{limNa}^0); i_{tot} , i_{Na} и i_H – экспериментальные данные [128], i_{limNa}^0 найден по уравнению (7.74). Адаптировано из [43]

рост толщины области пространственного заряда (ОПЗ) в обедненном растворе на границе с ионообменной мембраной может быть настолько большим, что это приводит к заметному сокращению эффективной толщины диффузионного слоя и сверхпредельному росту тока. По сути дела, было показано, что предельного тока (понимаемого как верхний предел плотности потока противоионов соли через мембрану или электрод) нет, а есть предельное состояние, в котором происходит смена механизма переноса. Позже было установлено, что расширенная ОПЗ (ее толщина может достигать 1–2 микрон при электродиализе разбавленных растворов [43]) инициирует развитие электроосмоса – электроосмоса второго

рода, согласно терминологии Духина и Мищук [143, 144]: внешнее электрическое поле приводит в движение жидкость в области пространственного заряда, созданной этим же самым полем. В случае электроосмоса первого рода в движение приходит жидкость внутри ДЭС, который существует независимо от того, есть внешнее электрическое поле или нет.

Работа Рубинштейна и Штильмана [142] явилась ключевой для понимания феномена сверхпредельного тока. В данном разделе рассмотрим ее математическую постановку и некоторые следствия, в частности, структуру обедненного диффузионного слоя с учетом ОПЗ.

Уравнения переноса включают в себя уравнение Нернста-Планка (7.24), условие протекания тока (7.33) и уравнение Пуассона, которое используется вместо уравнения электронейтральности (7.34):

$$\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial E}{\partial x} = F(z_1 c_1 + z_2 c_2) \quad (7.51)$$

где ε и ε_0 – относительная диэлектрическая проницаемость раствора электролита и диэлектрическая проницаемость вакуума, соответственно.

Для теоретического анализа уравнение Пуассона удобно переписать в безразмерной форме (случай 1:1 электролита):

$$\tilde{\varepsilon} \frac{\partial \tilde{E}}{\partial X} = C_1 - C_2 \quad (7.52)$$

где $\tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 RT}{F^2 c_0 \delta^2} = 2 \left(\frac{L_D}{\delta} \right)^2$ – малый параметр, принимающий значения в диапазо-

не $10^{-10} - 10^{-4}$ в электродиализных системах (например, для системы, описанной в подписи к рис. 7.2, $\tilde{\varepsilon} = 7$ нм, $\delta = 70$ мкм, и $\tilde{\varepsilon} = 2 \cdot 10^{-8}$); $X = x/\delta$ – безразмерная нормальная к мембране координата, $C_1 = c_1/c_0$ и $C_2 = c_2/c_0$ – концентрации противоионов и коионов, нормированные на концентрацию электролита в объеме раство-

ра; $\tilde{E} = \frac{F\delta}{RT} E$ – безразмерная напряженность электрического поля.

В качестве граничных условий взято условие непроницаемости мембраны для коионов, постоянство концентрации электролита в объеме раствора, где выполняется локальная электронейтральность (7.48) и специальное условие, задающее значение C_{1m} концентрации противоионов у поверхности мембраны внутри ДЭС (рис. 7.5б):

$$C_1(\delta) = C_{1m} \quad (7.53)$$

В модели Рубинштейна концентрации ионов изменяются непрерывно, в том числе при переходе через границу раствор/мембрана, поэтому величина C_{1m} должна быть между минимальным значением концентрации противоионов в растворе

C_{1s} и значением их концентрации в объеме мембраны, примерно равному обменной емкости мембраны.

В работе [142] задача решена численно. В дальнейшем было получено несколько других численных [145–147] и аналитических решений [41, 148–152].

Задача Рубинштейна легко обобщается на трехслойную область, включающую в себя мембрану и два прилегающих к ней диффузионных слоя [147, 43]. В этом случае суммарный скачок потенциала включает в себя дополнительное слагаемое, отвечающее вкладу ОПЗ:

$$\Delta\varphi_{tot} = -\frac{RT}{F} \left\{ \left[(2t_1 - 1) \left(\ln \frac{c_s^I}{c_0} + \ln \frac{c_0}{c_s^{II}} \right) + \ln \frac{c_s^{II}}{c_s^I} \right] - \frac{i}{(D_1 + D_2)F} \left(\int_0^{\delta^I} \frac{dx}{c} + \int_0^{\delta^{II}} \frac{dx}{c} \right) - \frac{3\tilde{\epsilon}}{8} \left(\frac{2i}{i_{lim}} \right)^2 \left(\frac{c_0}{c_{1s}^I} \right)^3 \right\} - \bar{i}R_{s+mb} \quad (7.54)$$

В работах [43, 153] задача решена для случая, когда в переносе тока участвуют ионы H^+ и OH^- – продукты диссоциации воды на межфазной границе.

По-видимому, наиболее интересным и важным результатом, вытекающим из решения задачи Рубинштейна, является структура ОПЗ на границе мембрана/раствор. Знание этой структуры необходимо для понимания природы сопряженных явлений, возникающих при приближении плотности тока к своему предельному значению, и обуславливающих механизм переноса тока в сверхпредельном режиме (диссоциация воды, гравитационная конвекция, электроконвекция).

7.5.2. Структура области пространственного заряда. Условие квазиравномерного распределения плотности заряда (КРЗ)

Схематично структура обедненного диффузионного пограничного слоя у поверхности ионообменной мембраны при различных плотностях тока представлена на рис. 7.5б; на рис. 7.7 представлено распределение напряженности электрического поля, концентраций ионов и плотности пространственного заряда, найденное из численного решения уравнений Нернста-Планка и Пуассона (НПП) [43]. Численные и аналитические решения [41, 42, 117, 154] показывают, что при протекании сверхпредельного тока внутри диффузионного слоя находятся четыре области. Квазиэлектронейтральная область толщиной δ_1 примыкает к ядру потока раствора, протекающего между мембранами. Она отделена от мембраны областью пространственного заряда. В этой области концентрация противоионов превышает концентрацию коионов, причем последняя чрезвычайно мала. ОПЗ, которую можно рассматривать как расширенный неравновесный двойной электрический слой [41], разделяется на три зоны: промежуточную зону, отделяющую ее от электронейтральной области, миграционную зону (толщиной δ_2) и квазиравновесный

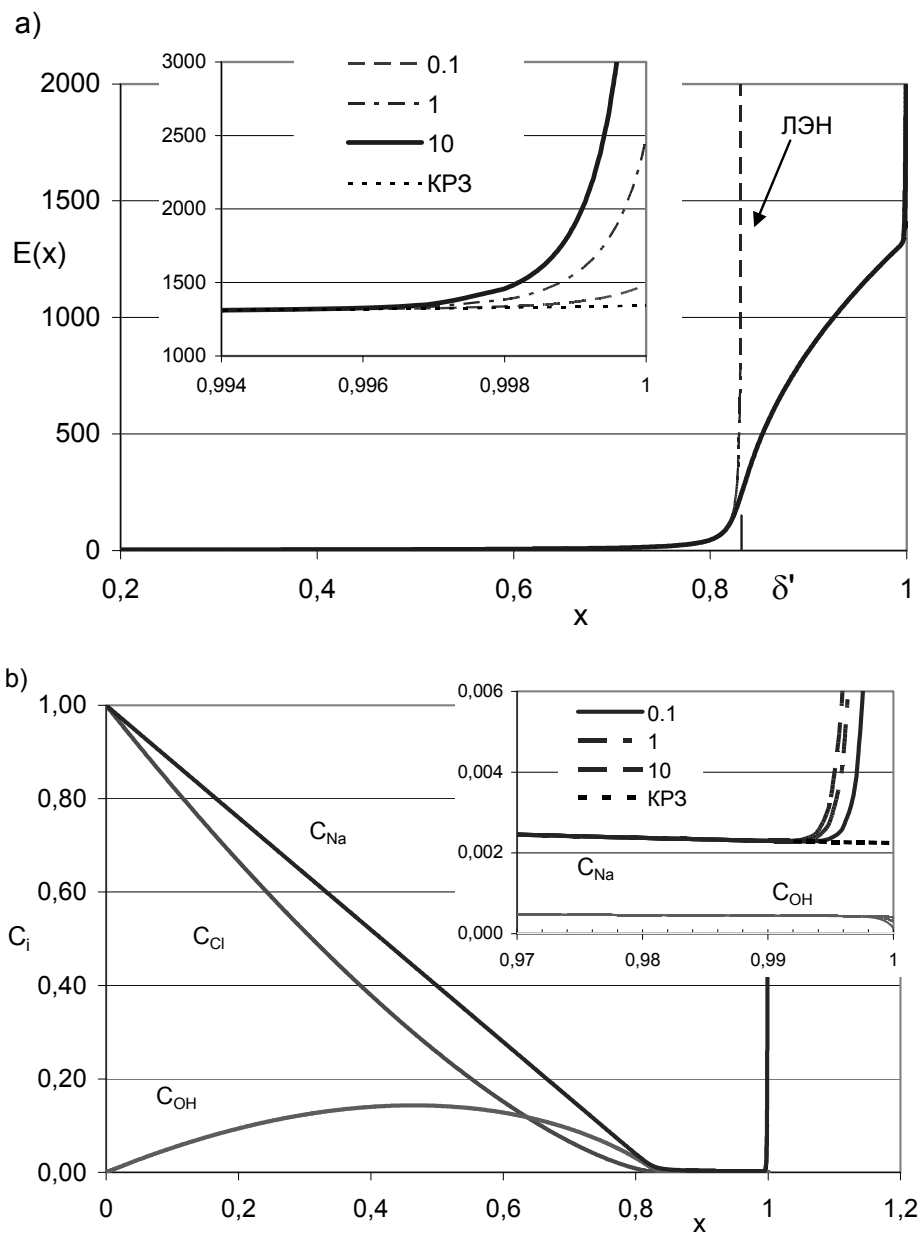


Рис. 7.7. Распределение напряженности электрического поля $E(x)$ (а), противоионов Na^+ (c_{Na}) и коионов Cl^- (c_{Cl}), ионов OH^- (c_{OH}) (б) и плотности пространственного заряда $\rho(x)$ (в) в ДПС вблизи катионообменной мембраны, найденное численным решением уравнений НПП для системы, описанной на рис. 7.2 для плотности тока $i = 9.52 \text{ mA cm}^{-2}$, $\Delta\varphi_{tot} = 7.7 \text{ V}$, $\delta = 14.2 \text{ мкм}$. Прерывистой линией – поле, найденное с использованием условия КРЗ – пунктиром (а); $c_{Na}(x)$ и $\rho(x)$, найденные с использованием условия КРЗ, показаны пунктиром на рис. (б) и (в), соответственно. Адаптировано из [43]

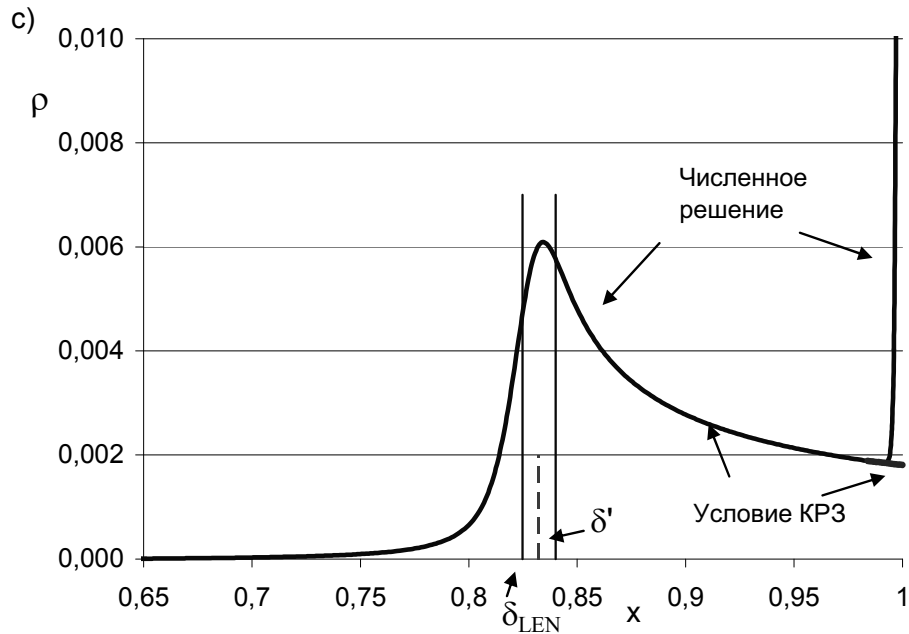


Рис. 7.7. (подолжение)

пограничный слой (толщиной δ_3 , обозначенный на рис. 7.5б как λ). В миграционной зоне (которая отсутствует при $i < i_{lim}$) вклад диффузионной составляющей в поток противоположно ионов незначителен по сравнению с вкладом электромиграции.

Толщина квазиравновесной зоны близка к дебаевской длине, определяемой минимальной концентрацией противоположно ионов в обедненном ДПС c_{1s} (рис. 7.1а). Она обратно пропорциональна $\sqrt{c_{1s}}$ и, соответственно, растет с увеличением плотности тока, так как c_{1s} уменьшается. Толщина переходной зоны примерно равна $2\delta\tilde{\epsilon}^{1/3}$ [42,43]. Эта зона появляется при протекании предельной плотности тока [141] и слабо зависит от тока. При высокой поляризации мембранной системы миграционная зона дает основной вклад в ОПЗ – как в плане ее толщины, так и скачка потенциала. Например, при скачке потенциала около 8 В на парную камеру мембранной системы, представленной на рис. 7.2, вследствие развития интенсивной сопряженной конвекции (по всей вероятности, электроконвекции), эффективная толщина ДПС уменьшается примерно до 12 мкм, толщина миграционной зоны составляет около 2.2 мкм, толщина переходной и квазиравновесной зон – соответственно 0.2 и 0.1 мкм. Переходная зона играет важную роль при токах, близких к предельному: толщина равновесного ДЭС, как отмечалось выше, для данной системы равна примерно 7 нм. Поэтому рост толщины ОПЗ от 7 до 200 нм (толщина

переходной зоны) при небольшом увеличении плотности тока (при переходе от допредельного к предельному состоянию) является весьма существенным и резко меняет поведение системы: механизм электроосмоса переходит от первого рода ко второму. При дальнейшем росте ОПЗ электроконвекция становится доминирующим механизмом доставки ионов к поверхности, обеспечивающим более чем пятикратный рост скорости массопереноса в условиях электродиализа, описанных в подписи к рис. 7.6.

Из уравнений НПП в рамках задачи Рубинштейна следует, что безразмерная напряженность электрического поля удовлетворяет уравнению [43]:

$$\tilde{\varepsilon} \frac{d^2 \tilde{E}}{dX^2} = \frac{\tilde{\varepsilon}}{2} \tilde{E}^3 - (IX - \alpha) \tilde{E} - I, \quad (7.55)$$

где безразмерная плотность тока $I = 2i/i_{\text{lim}}$, $\alpha = 2 - \tilde{\varepsilon} I^3 / 8 \approx 2$.

Как видно из уравнения Пуассона (7.52), левая часть уравнения (7.55) представляет собой производную безразмерной плотности пространственного заряда по координате:

$$\tilde{\varepsilon} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial X^2} = \frac{d(C_1 - C_2)}{dX} = \frac{d\tilde{\rho}_e}{dX} \quad (7.56)$$

Если принять, что в силу малости параметра $\tilde{\varepsilon}$ член в левой части уравнения (7.55) мал по сравнению с остальными членами этого уравнения, вместо дифференциального уравнения второго порядка мы получим достаточно простое алгебраическое уравнение:

$$\frac{\tilde{\varepsilon}}{2} \tilde{E}^3 - (IX - \alpha) \tilde{E} - I = 0 \quad (7.57)$$

Численные расчеты Уртенова [145] показывают (рис. 7.7а), что уравнение (7.57) хорошо аппроксимирует решение полного уравнения (7.55) во всей области диффузионного слоя, кроме квазиравновесной части ОПЗ. Если решение уравнения (7.57) подставить в уравнение Нернста-Планка (7.24), то нетрудно найти распределение концентрации ионов. Полученные таким образом концентрационные профили, как и в случае функции $\tilde{E}(x)$, являются очень хорошей аппроксимацией полному численному решению (рис. 7.7б). Аналогично обстоит дело и с расчетом плотности пространственного заряда (рис. 7.7в).

Математическое условие, с помощью которого можно получить уравнение (7.57) и вытекающие из него аппроксимации, можно сформулировать в виде:

$$\frac{d\tilde{\rho}_e}{dX} \ll 1 \quad (7.8)$$

Это условие было названо [155] условием квазиравномерного распределения плотности пространственного заряда (КРЗ). Это условие ненамного сложнее, чем обычно используемое условие локальной электронейтральности (которое более

строго следует записывать в виде $\sum_i z_i c_i \ll 1$), однако позволяет точно описывать распределение напряженности поля, концентраций и плотности заряда в диффузионном слое, включая ОПЗ, кроме его квазиравновесной части. На рис. 7.7а видно, что значения напряженности поля, найденные при использовании условия КРЗ, совпадают с численным расчетом всюду, кроме квазиравновесной зоны ОПЗ. Применение приближения локальной электронейтральности (ЛЭН) позволяет проводить расчет напряженности поля и концентраций только в электронейтральной области (рис. 7.7а). Замечательно также то, что численное значение концентрации противоионов на внутренней границе ДЭС обедненного раствора C_{1m} , которое выполняет роль граничного условия на правой границе в задаче Рубинштейна, не оказывает никакого влияния на распределение функций $\tilde{E}(x)$, $C_i(x)$, $\tilde{\rho}(x)$ вне квазиравновесной части ОПЗ. Это позволяет существенно снизить математические трудности при решении уравнений НПП, особенно если воспользоваться приближенным, но достаточно точным уравнением для расчета скачка потенциала в квазиравновесной зоне ОПЗ включая двойной слой внутри мембраны:

$$\Delta\varphi_D^I \approx -\frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{c}_1}{c_{1s}^I} \quad (7.59)$$

где \bar{c}_1 – концентрация противоионов в объеме мембраны, c_{1s}^I – минимальная концентрация противоионов в обедненном ДПС (рис. 7.5а). Поскольку уравнение (7.59) записывается для квазиравновесной области, оно ничем не отличается от известного уравнения Доннана (за исключением смысла концентрации c_{1s}^I). Складывая скачки потенциала на обеих границах мембраны, мы получим уравнение (7.59), справедливое как при использовании условия электронейтральности, так и КРЗ.

Тот факт, что ДПС четко разделяется на электронейтральную область и область пространственного заряда, позволяет получить ряд достаточно простых соотношений и, в частности, обобщить приведенные выше уравнения Пирса и Харкаца. Введем в рассмотрение эффективную толщину ДПС δ' . Геометрически – это расстояние от внешней границы диффузионного слоя ($x = 0$ на рис. 7.5б) до точки, отсекаемой на оси x экстраполяцией на эту ось прямолинейного участка концентрационного профиля противоионов в электронейтральной области. Точка $x = \delta'$ лежит внутри переходной области и приблизительно можно записать: $\delta = \delta' + \delta_{scr}$, где δ_{scr} – толщина области пограничного заряда. Если экстраполировать решения, полученные в области электронейтральности до этой точки (хотя на самом деле они перестают выполняться примерно при $x > \delta'$, рис. 7.5б), то в $x = \delta'$ концентрации противоионов и коионов должны обратиться в ноль (если, конечно, $i \geq i_{lim}$). Интегрирование уравнений Нернста-Планка в области $0 \leq x \leq \delta'$ при $i \geq i_{lim}$, при условии, что при $x = \delta'$ концентрации всех участвующих в массопереносе ионов являются незначительными по сравнению с c_{i0} (рис. 7.5б), приведет нас к

уравнениям Пирса и Харкаца, с той лишь разницей, что вместо полной толщины ДПС δ в новых уравнениях будет присутствовать величина δ' :

$$i_{\text{lim}} = \frac{2D_1Fc_{10}}{\delta'} - \frac{D_1}{D_w}i_w \quad (7.60)$$

$$i_{\text{lim}} = \frac{2D_1Fc_{10}}{\delta'} - \frac{D_1}{D_w}i_w \quad (7.61)$$

7.6. Зависимость эффективной толщины диффузионного слоя от плотности тока

По-видимому, наиболее простым способом оценки эффективной толщины ДПС δ' является использование обобщенного уравнения Харкаца (7.61) применительно к экспериментальным парциальным вольт-амперным характеристикам (ВАХ) когда определяется не только суммарная плотность тока через мембрану, но и плотности токов отдельных противоионов, ионов Na^+ и H^+ , как показано на рис. 7.6. Подстановка численных значений плотности тока ионов Na^+ (i_{lim}) и H^+ , i_w , в уравнение (31) позволяет рассчитать δ' как единственную неизвестную. Результаты такого нахождения δ' представлены на рис. 7.8. Видно, что δ' уменьшается от примерно 63 мкм при допредельных токах до 12 мкм при плотности тока, превышающей предельный ток почти в 10 раз.

Аналогичные результаты получены путем обработки экспериментальных ВАХ и при использовании трехслойной одномерной модели сверхпредельного переноса ионов, основанной на задаче Рубинштейна [156]. Величину δ' можно найти также из экспериментальных данных по хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии [157, 158]. В основе используемых при этом математических описаний лежит модель Рубинштейна и уравнение (7.54). Поскольку физико-математическая основа описания перечисленных выше электрохимических методов одна и та же, то и результаты определения величины δ' достаточно близки [158]. Показано, что при допредельных плотностях тока эффективная толщина диффузионного слоя слабо зависит от i ; δ' убывает с ростом тока при превышении предельной плотности тока (рис. 7.9). Если не рассматривать высокие напряжения (6-8 В, как для данных, представленных на рисунках 7.7 и 7.8), то толщина асширенной ОПЗ не превосходит 1 мкм и различием между величинами δ и $\delta' = \delta - \delta_{\text{SCR}}$ можно пенебречь. Замечательным является тот факт, что для некоторых мембран (МК-40, Нафийон) в растворах NaCl толщина ДПС δ меньше своего теоретического значения, найденного из теории конвективной диффузии (раздел 7.7), уже в области допредельных токов. В случае анионообменной мембраны АМХ при допредельных токах δ отвечает своему теоретическому значению. Причины такого поведения мембран мы разберем далее в разделах 7.8-7.10. Здесь только отметим, что объяснением уменьшения δ и соответствующего роста сверхпредельного тока

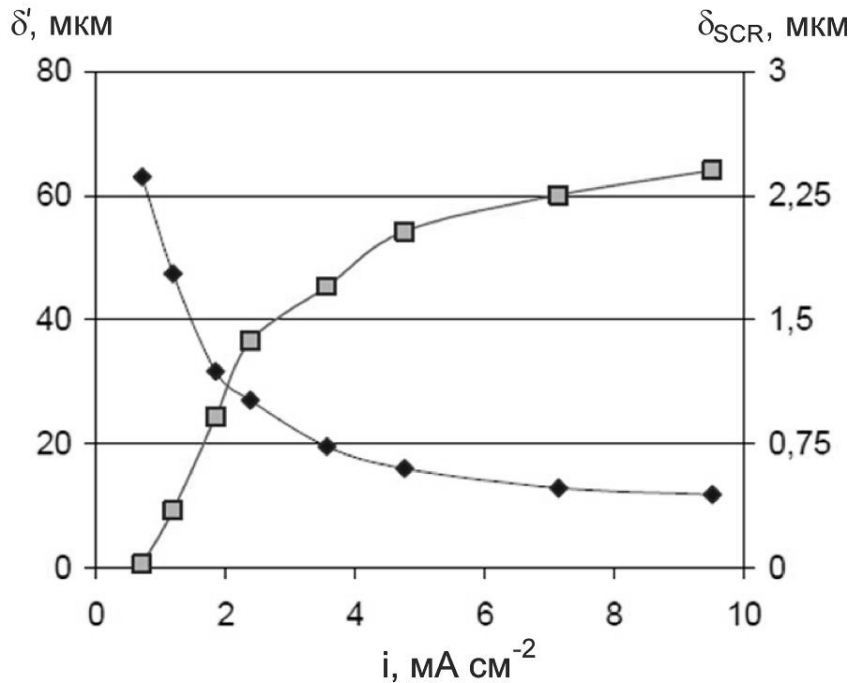


Рис. 7.8. Эффективная толщина ДПС (δ') и толщина области пространственного заряда (δ_{SCR}) как функции плотности тока в мембранной системе, описанной в подписи к рис. 7.6. Адаптировано из [43]

является развитие сопряженной конвекции раствора (гравитационной конвекции и/или электроконвекции). Микроконвективные вихри, порождаемые протеканием тока, обеспечивают дополнительную, по сравнению с диффузией и миграцией, доставку электролита к поверхности мембраны. Поскольку в используемых моделях интенсивность конвективного переноса неявно учитывается толщиной диффузионного слоя, то увеличение сопряженной конвекции отражается в уменьшении δ .

В.А. Шапошник, В.И. Васильева и др. [159,160] визуализировали концентрационные профили в ЭД ячейке при помощи лазерной интерферометрии. Они показали [160], что толщина обедненного ДПС изменяется как в допредельных, так и в сверхпредельных токовых режимах. Причем толщина слоя Нернста (найденная по пересечению касательных к концентрационному профилю у границы раздела фаз и в ядре потока) возрастает с увеличением плотности тока, если $i < i_{lim}$; однако этот рост слабо выражен или отсутствует при $i > i_{lim}$.

Видимое противоречие в результатах определения δ из данных электрохимических методов и лазерной интерферометрии объясняется тем, что одномерные

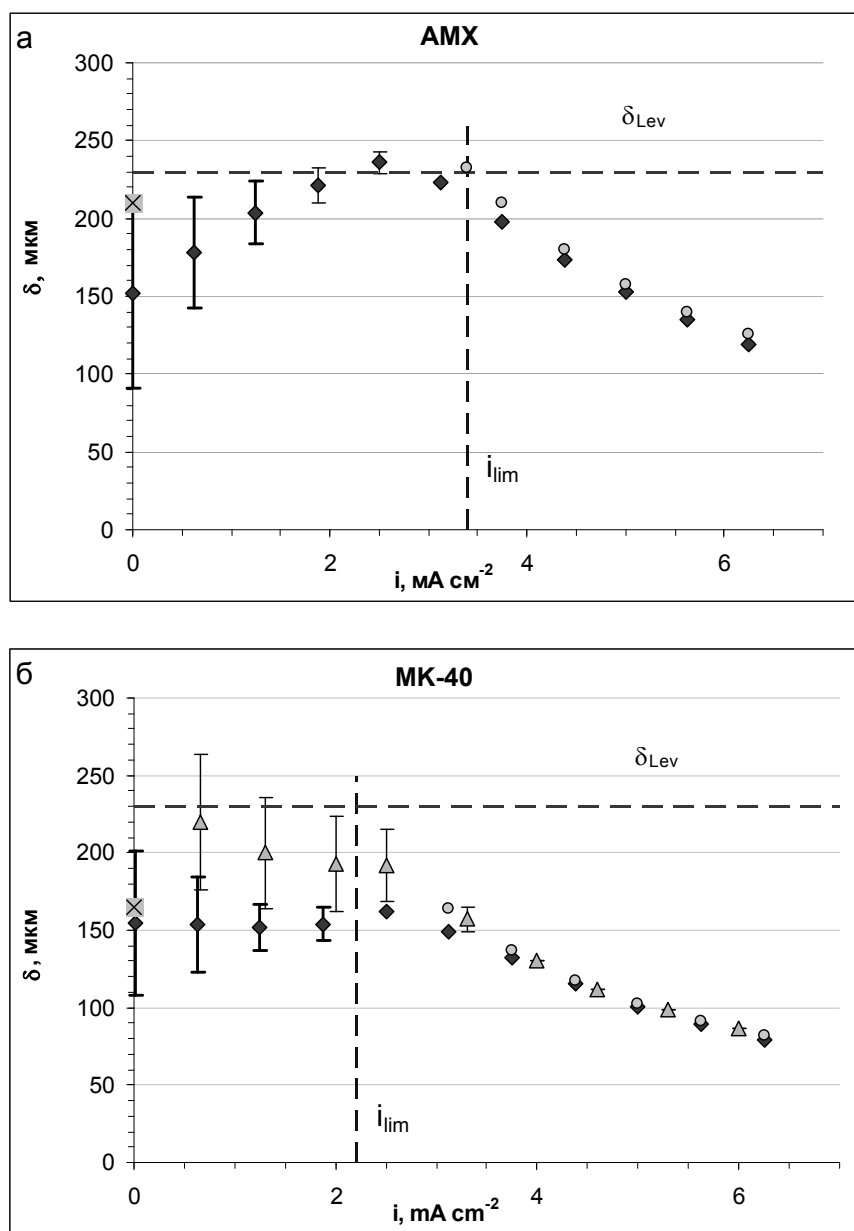


Рис. 7.9. Зависимость толщины ДПС δ от плотности постоянного тока i для мембран AMX (а), МК-40 (б), Nafion-117 (в). Данные получены обработкой результатов измерений ВАХ (треугольники), импеданса (ромбики), плотности тока в сверхпредельном режиме и применения уравнения Пирса (43) (кружочки), а также совместного применения ВАХ и хронопотенциометрии [157,158] (крестик). Показаны значения предельной плотности тока и толщины диффузионного слоя (δ_{SCR}), рассчитанные с помощью уравнения Левека [уравнение (7.74)] и Пирса

модели, использующие концепцию нернстовского диффузионного слоя, не вполне адекватно трактуют механизм переноса вблизи поверхности мембраны. Действительно, концепция Нернста предусматривает, что внутри диффузионного слоя конвективный перенос пренебрежимо мал, а увеличение конвекции отражается уменьшением δ . Если в уравнении переноса учесть сопряженный конвективный перенос противоионов внутри диффузионного слоя [вместо уравнения (7.37) использовать уравнение с конвективным слагаемым (7.27)], то вклад диффузионной составляющей переноса ионов уменьшится: поскольку сумма всех вкладов определяется плотностью тока, то рост одного из вкладов означает снижение другого. Это также означает, что уменьшится абсолютная величина градиента концентрации на границе мембрана/раствор. Тогда касательная, проведенная к концентрационному профилю на границе с мембраной, будет более пологой, а точка пересечения с другой касательной, проведенной в объеме раствора, будет дальше отстоять от мембраны, то есть величина δ , определенная по точке пересечения касательных, станет больше. Для корректного сравнения расчетных и экспериментальных концентрационных профилей необходимо решать двумерную краевую задачу с учетом эффектов сопряженной конвекции.

7.7. Описание концентрационной поляризации в рамках двумерных моделей

7.7.1. Предельная плотность тока и толщина ДПС. Уравнения Левека

Двумерная геометрия и учет конвективного переноса позволяют более адекватно подойти к описанию переноса ионов в мембранных системах. Согласно теории конвективной диффузии, плотность потока ионов определяется не только диффузионной и миграционной составляющими, представленными в уравнении Нернста-Планка (7.24), но также и конвективной составляющей. В векторной форме уравнение конвективной электродиффузии удобно представить в виде, эквивалентном расширенному уравнению Нернста-Планка в случае электронейтрального бинарного электролита:

$$\vec{J}_i = -D\nabla c_i + \frac{\vec{it}_i}{z_i F} + c_i \vec{V} \quad (7.62)$$

В классическом подходе [40,161] считается, что вблизи поверхности мембраны (или электрода) вклад конвективной составляющей становится пренебрежимо мал и уравнение (7.62) можно заменить на уравнение (7.37). (Выше мы уже отметили, что это приближение необходимо пересматривать, если имеет место сопряженная конвекция. Оно также не выполняется при течении в капиллярах с гидрофобными стенками.) На поверхности твердого тела принимается условие прилипания: $\vec{V}(x = h, y) = 0$, $\vec{V}(x = h, y) = 0$, где x – поперечная, а y – продоль-

ная координаты в соответствие с рис. 7.5а. При этих допущениях производная концентрации по x у поверхности мембраны определяется уравнением (42) и явно

не зависит от конвективного переноса. Величина $\frac{\partial c_i}{\partial x}$ при $x=0$ и $x=h$ достигает

максимального значения. Однако по мере удаления от поверхности мембраны конвективный вклад возрастает и становится доминирующим в ядре канала, где

$\frac{\partial c_i}{\partial x} = 0$. Таким образом, при движении от поверхности мембраны к ядру канала

наклон концентрационного профиля изменяется от некоторого максимального значения, определяемого уравнением (7.42), до 0.

Это означает, что профиль всегда имеет выпуклость вверх.

Если в уравнениях Пирса (7.43) и Харкаца (7.46), полученных из граничного условия (7.42) простой заменой производной на отношение конечных разностей (одной из которых является нернстовская толщина ДПС), δ является параметром, который надо находить из других соображений, то в моделях конвективной диффузии величину δ можно рассчитать. Простейшей является постановка задачи, справедливой для предельного состояния системы. В этом случае используется граничное условие

$$c(0, y)_{y>0} = 0 \quad (7.63)$$

согласно которому концентрация электролита на межфазной границе равна 0 на всей поверхности мембраны, кроме входа в канал ($y=0$). На входе в канал концентрация электролита при всех значениях поперечной координаты x равняется c_{0in} , что дает начальное условие

$$c(x, 0) = c_{0in} \quad (7.64)$$

Течение жидкости считается ламинарным и установившимся. В этом случае решение уравнения Навье-Стокса с граничными условиями прилипания приводит к параболическому распределению скорости по поперечной координате, известному как распределение Пуазейля [36,40]:

$$V_y(x) = 6V_0 \left(\frac{x}{h} - \frac{x^2}{h^2} \right) \quad (7.65)$$

где V_0 – средняя скорость течения жидкости между мембранами.

Для нахождения дивергенции плотности потока ионов, выраженного уравнением (7.62), и использования закона сохранения (7.35), необходимо записать проекции уравнения (7.62) на поперечную и продольную координаты. В этом случае принимается, что нормальная составляющая скорости равна нулю, а продольная диффузия и миграция пренебрежимо малы по сравнению с конвективным переносом:

$$j_{ix} = -D \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{it_i}{z_i F} \quad (7.66)$$

$$j_{iy} = c_i V(x) \quad (7.67)$$

Применение операции дивергенции ($\text{div} \vec{j}_i = \frac{\partial j_{ix}}{\partial x} + \frac{\partial j_{iy}}{\partial y}$) к уравнениям (7.66)

и (7.67) для стационарного переноса ($\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$) дает [162,163]:

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = V(x) \frac{\partial c}{\partial y} \quad (7.68)$$

Здесь для простоты обозначений продольная проекция скорости используется без индекса « y », поскольку поперечная проекция нулевая, c – концентрация электролита. Коэффициент диффузии электролита и число переноса ионов считаются постоянными величинами, плотность тока не меняется по координате x .

После приведения к безразмерному виду задача (7.63)–(7.68) имеет следующий вид :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} = 6(X - X^2) \frac{\partial C}{\partial Y}, \quad (7.69)$$

$$C(X, 0) = 1, \quad (7.70)$$

$$C(0, Y) = C(1, Y) = 0, \quad (7.71)$$

где

$$C = \frac{c}{c_0}; \quad X = \frac{x}{h}; \quad \tilde{V} = \frac{V}{V_0}; \quad Y = \frac{yD}{V_0 h^2}, \quad (7.72)$$

Поставленная задача (7.69)–(7.71) имеет приближенное аналитическое решение. Впервые оно получено Левеком [40,164]. В случае двух параллельных пластин в интервале ($0 < Y < 0.01$) хорошее приближение дают двучленные уравнения

$$i_{\text{lim}loc} = \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left[0.978 \left(\frac{h^2 V_0}{yD} \right)^{1/3} - 0.2 \right] \quad (7.73)$$

$$i_{\text{lim}} = \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{h^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} - 0.2 \right] \quad (7.74)$$

соответственно для локальной ($i_{lim\,loc}$) и средней по длине L (i_{lim}) плотности тока,

$$i_{lim} = (1/L) \int_0^L i_{lim\,loc}(y) dy.$$

Обычно пользуются одночленными приближениями (слагаемое 0.2 опускается) [165]. Допускаемая в этом случае ошибка составляет не более 3% (при $Y=0.01$, ошибка уменьшается с уменьшением длины канала), что несущественно, если речь идет о сравнении с экспериментальным значением i_{lim} , ошибка определения которого редко бывает меньше 5%.

Численное решение задачи (7.69)–(7.71) позволяет найти толщину нернстовского диффузионного слоя (путем проведения касательных к концентрационному профилю) как функцию длины канала [166]. При $Y < 0.01$

$$\delta_{loc} \approx 1.06 h Y^{1/3} \quad (7.75)$$

Уравнение (7.75) получается аппроксимацией расчетных значений δ_{loc} в координатах $\delta_{loc} - Y^{1/3}$.

Подстановка выражения (7.45) с учетом смысла безразмерного Y в уравнение Пирса (7.43) дает следующую зависимость локальной плотности тока от продольной координаты по длине канала y :

$$i_{lim\,loc} = 0.94 \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 V_0}{yD} \right)^{1/3} \quad (7.76)$$

Интегрирование уравнения (76) по длине канала позволяет найти среднюю предельную плотность тока:

$$i_{lim} = 1.41 \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} \quad (7.77)$$

Приравняв правые части уравнений (77) и (43), нетрудно получить выражение для средней (или эффективной) на длине L толщины диффузионного слоя [166]:

$$\delta_{av} = 0.71 h Y^{1/3} = 0.71 h \left(\frac{LD}{h^2 V_0} \right)^{1/3} \quad (7.78)$$

Имеется очень хорошее (отличие в долях процента) согласие между полученными из численного решения уравнений (7.76) и (7.77) и двучленных уравнений Левека (7.73) и (7.74). Уравнения (7.76) и (7.77) имеют тот же вид, что и одночленные уравнения Левека, но отличаются коэффициентами. Если зависимость δ_{loc} от длины канала получать путем комбинации одночленного уравнения (7.73) и уравнения Пирса, мы получим коэффициент 1.02 [4], а не 1.06 как в уравнении (7.75).

Зависимость локальных значений $y^{1/3}$ и $Y^{1/3}$ от длины канала вида $const Y^{1/3}$ обуславливает ту же форму и для средних значений этих величин. При интегри-

ровании локальной плотности тока появляется множитель $3/2$, так что среднее значение плотности тока в канале длиной L в $3/2$ раз больше значения $i_{\text{lim}loc}$ при $y=L$. Аналогично, среднее значение толщины в канале длиной L в $3/2$ раз меньше величины δ_{loc} при $y=L$.

7.7.2. Учет зависимости коэффициента диффузии от концентрации

В общем случае коэффициент диффузии электролита D , входящий в уравнение Пирса (7.43), является функцией концентрации. Известно, что величина D имеет максимальное значение при бесконечном разбавлении раствора электролита. При увеличении концентрации D уменьшается, достигает минимума в области концентраций $0.1-0.2$ моль л⁻¹, а затем начинает расти и в некоторых случаях, например, LiCl, превосходит свое значение при бесконечном разбавлении [31]. При достижении предельного состояния концентрация в диффузионном слое меняется от некоторого значения c_0 в объеме раствора до значения c_s у поверхности мембраны, причем c_s близко к нулю. Таким образом, на разных участках диффузионного слоя подвижность иона не одинакова, она меняется по координате, и возникает проблема, какое же значение D нужно использовать в уравнении (7.43)? Имеются работы, в которых при расчете предельной плотности тока значение D отнесено к бесконечно разбавленному раствору [167,168], а также работы [169,170], в которых D отнесено к концентрации перемешиваемого раствора.

При более внимательном анализе вывода этих соотношений становится понятно, что ключевым является использование граничного условия (7.42), связывающего производную по координате у поверхности мембраны и произведение плотности тока на разность чисел переноса, а также замена производной на отношение разности концентраций к толщине нернстовского диффузионного слоя. Поскольку производная берется у поверхности мембраны, а в предельном состоянии локальная концентрация здесь близка к нулю, то становится понятно, что D должно быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору. И тогда проблема переходит в другую плоскость: каким должно быть значение δ , чтобы уравнение Пирса оставалось корректным и в том случае, когда D заметно меняется с изменением концентрации/координаты?

Попытка решения этой задачи предпринята в работе [166] в рамках численного решения сформулированной выше задачи (7.69)–(7.71). Учет зависимости коэффициента диффузии электролита от концентрации осуществляется с использованием уравнения Нернста-Хартлея [31]:

$$D = D_0 g \quad (7.79)$$

где D_0 – коэффициент диффузии электролита при бесконечном разбавлении, g – фактор активности, определяемый уравнением [31]:

$$g = 1 + d(\ln y_{\pm}) / d(\ln \tilde{c}), \quad (7.80)$$

Y_{\pm} – среднеионный молярный коэффициент активности, \tilde{c} – молярная концентрация электролита. Рассматриваются только 1:1 электролиты, для которых молярная и эквивалентная концентрации численно равны: $\tilde{c} = c$.

При использовании уравнения (7.79) изменится вид уравнения конвективной диффузии (7.69): поправочный коэффициент $g(c)$ появится как множитель перед производной концентрации по поперечной координате [166]:

$$\frac{\partial}{\partial X} \left[g(c) \frac{\partial C}{\partial X} \right] = 6(X - X^2) \frac{\partial C}{\partial Y}, \quad (7.81)$$

В нормировке безразмерной продольной координаты вместо D нужно будет использовать D_0 . При выводе уравнения (81) зависимость числа переноса в растворе t_i от концентрации не учитывается: поскольку t_i зависит от отношения коэффициентов диффузии, а они меняются с изменением концентрации симбатно, то t_i зависит от концентрации гораздо слабее, чем D .

В работе [166] рассмотрены три электролита: KCl, NaCl и LiCl. Коэффициент g представлен в виде полиномиальной функции. В случае KCl изменения функции $g(c)$ наиболее существенные, эта функция имеет вид [14]:

$$g(c) = 0.1097c^2 - 0.4277c^{3/2} + 0.7346c - 0.4766c^{1/2} + 0.9972 \quad (7.82)$$

Далее использован описанный выше подход: величина δ_{loc} найдена численно как функция Y . Представление данных в координатах $\delta_{loc} - Y^{1/3}$ позволило получить зависимости вида $\delta_{loc} = k h Y^{1/3}$, где коэффициент k принимал разные значения в зависимости от значения входной концентрации электролита.

Для расчета δ в диапазоне концентраций от 0 до 0.5 М KCl получена аппроксимация [14]

$$\delta_{loc} = h (0.0206 c_{0in}^2 + 0.0094 c_{0in}^{3/2} - 0.1537 c_{0in} + 0.184 c_{0in}^{1/2} + 1.064) Y^{1/3} \quad (7.83)$$

где c_{0in} – концентрация KCl на входе в канал (в моль/дм³).

В силу того, что вообще говоря $g(c)$ слабо зависит от концентрации, δ_{loc} также не намного отличается от случая, когда не учитывается зависимость D от концентрации. В случае KCl функция $g(c)$ изменяется сильнее всего по сравнению с другими рассмотренными электролитами, но и в этом случае ее минимальное значение (достигаемое при $c = 0.2$ моль/дм³) только на 10% меньше ее значения в бесконечно разбавленном растворе, равного 1. Соответственно, коэффициент k в уравнении $\delta_{loc} = k h Y^{1/3}$ не очень сильно отличается от величины 1.06, отвечающей бесконечному разбавлению: при $c = 0.2$ моль/дм³ $k = 1.12$, а при $c = 0.5$ моль/дм³ $k = 1.13$. Предельная плотность тока (при $Y < 0.01$) рассчитывается по уравнению

$$i_{lim} = \frac{FD_0 c_0}{\delta(T_1 - t_1)} \quad (7.84)$$

где D_0 – коэффициент диффузии электролита при бесконечном разбавлении, δ – толщина ДПС, рассчитываемая по уравнению типа (7.83). В случае КС1 следует пользоваться этим уравнением, для других 1:1 электролитов можно полагать (с ошибкой меньше 10%), что $\delta_{loc} = 1.06 h Y^{1/3}$.

Хотя численные поправки, связанные с учетом зависимости коэффициента диффузии от концентрации электролита, и невелики, проведенный анализ представляется важным, так как устраняет определенные затруднения в трактовке уравнения Пирса и дает более полное понимание смысла толщины нернстовского диффузионного слоя.

7.7.3. Случай длинных электродиализных каналов

Рассмотренные в предыдущем разделе уравнения относились к сравнительно коротким каналам ($Y \leq 0.01$), не содержащим спейсеров. При безразмерной длине $Y = 0.01$ локальная толщина ДПС достигает $0.23h$, средняя толщина ОПЗ – $0.15h$; степень обессоливания в предельном состоянии системы равна 10-13% (она зависит от типа электролита). Эти значения характерны для коротких каналов в ячейках, обычно используемых для электрохимического исследования ионообменных мембран. В длинных каналах, используемых в практике ЭД, степень обессоливания равна не менее 50%, что соответствует $Y \approx 0.1$. Для таких каналов полученные выше приближения не выполняются. Понятие диффузионного слоя как пограничного теряет смысл, так как концентрационные изменения затрагивают не только пограничную область раствора, но весь объем канала. Форма концентрационного профиля близка к параболической. Если формально определить толщину ДПС по точке пересечения касательных к концентрационному профилю, то δ будет равна примерно третьей части межмембранного расстояния. Далее можно весьма приближенно оценить величину предельной плотности тока с помощью уравнения Пирса. Необходимо иметь в виду, что концентрация электролита в ядре канала $c(x=0.5h)$ не равна концентрации на входе в канал: заметное отклонение $c(x=0.5h)$ от c_{0in} начинается при $Y \approx 0.02$.

7.7.4. Допредельные режимы ЭД

Рассмотренные выше задачи относились к случаю протекания предельного тока, когда концентрация у поверхности одной из мембран (всюду, кроме входного участка) становится много меньше ее значения в ядре канала. Упрощение в постановке математической задачи позволило получить простые аналитические выражения для расчета предельной плотности тока и толщины диффузионного слоя. Забегая вперед, скажем, что толщина нернстовского ДПС, согласно численным расчетам [127] с использованием конвективно-диффузионной модели [162], очень слабо зависит от скачка потенциала в системе.

Разработка двумерных моделей электродиализа, позволяющих рассчитывать поведение мембранной системы при разных плотностях тока/напряжениях важно как для более полного понимания процесса, так и для проведения оптимизационных инженерных расчетов [171,172]. Важно отметить, что электрический режим, обеспечивающий минимальный расход электроэнергии лежит в допредельной области токов. Другое дело, что этот режим может не быть оптимальным с точки зрения минимизации себестоимости конечного продукта. Например, при производстве чистой воды ЭД аппараты должны работать в сверхпредельном токовом режиме, иначе для получения заданного количества воды потребуется несопоставимо большое количество мембран и аппаратов, что приведет к резкому удорожанию продукта. Можно сказать, что чем выше концентрация обрабатываемого раствора, тем меньше должно быть отношение i/i_{lim} . При переработке морской воды плотность тока должна быть однозначно ниже предельной [172].

При постановке двумерной задачи обычно принимаются следующие условия. Любая плоскость, параллельная мембранам, является эквипотенциальной: скачок потенциала в системе не зависит от продольной координаты. Плотность тока направлена строго перпендикулярно плоскости мембраны и не меняется по поперечной координате, но является функцией продольной координаты: она уменьшается с увеличением длины канала, так как снижение концентрации в камере обессоливания по мере продвижения раствора от входа к выходу обуславливает рост сопротивления всей системы.

Для выражения скачка потенциала на парной камере электродиализатора используется уравнение, идентичное или аналогичное уравнению (7.50).

Впервые задача такого рода была поставлена и решена Сониным и Пробстеном [173] для случая идеально-селективных мембран. В серии работ [162,174,175] получено численное решение и ряд приближенных аналитических выражений для расчета предельной плотности тока (числа Шервуда) и толщины диффузионного слоя для случая, когда каждая мембрана характеризуется своим эффективным числом переноса противоионов. Шапошник и сотрудники [163,176] учли изменения концентрации в камерах концентрирования, которыми пренебрегалось в работах [162,174,175]. В работах [177,178] учтено наличие в каналах обессоливания проводящих или непроводящих спейсеров. Большая работа выполнена Шапошником, Васильевой и др. [159,179–181] по верификации двумерных моделей с помощью визуализации концентрационных профилей в ЭД каналах методом лазерной интерферометрии.

7.7.5. Описание ЭД в сверхпредельных токовых режимах. Электроконвективные вихри

Учет сопряженной конвекции раствора проведен в работах [117,128,182,183]. Ургеновым и др. [128,182,145] проведен расчет стационарных электроконвективных вихрей при заданном распределении плотности пространственного заряда и

объемной электрической силы. Это распределение получено из приближенного решения уравнений НПП для мембраны с электрически неоднородной поверхностью. Расчет распределения скоростей течения жидкости в канале обессоливания получен путем решения уравнений Навье-Стокса в предположении, что распределение объемной силы не зависит от электроконвективного течения жидкости.

Рубинштейн и Зальцман [117] провели расчет вихревого движения жидкости в растворе, заключенном между двумя мембранами, в условиях отсутствия вынужденной конвекции. Уравнения Навье-Стокса решены совместно с уравнениями Нернста-Планка и условием электронейтральности. Для учета воздействия внешнего электрического поля на расширенный пространственный заряд, индуцируемый в обедненном растворе на границе с одной из мембран, было использовано специальное граничное условие (условие скольжения):

$$V_y|_{x=0} = -\frac{1}{8}(\Delta\varphi)^2 \frac{\frac{\partial^2 c}{\partial x \partial y}}{\frac{\partial c}{\partial x}} \Big|_{x=0} = -\frac{1}{8}(\Delta\varphi)^2 \frac{\partial}{\partial x} \ln \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (7.85)$$

где $V_y|_{x=0}$ – скорость тангенциального скольжения на границе рассматриваемой области ($x = 0$), в которой решаются уравнения Навье-Стокса – Нернста-Планка; $\Delta\varphi$ – скачок потенциала в системе (примерно равный скачку потенциала в расширенной области пространственного заряда).

Условие скольжения выведено Рубинштейном и Зальцманом [184] с использованием асимптотической теории неравновесного ДЭС, развитой ранее Листовничим [149].

Авторы [117] теоретически вывели возможность существования трех различных режимов электроконвекции, которые были в дальнейшем экспериментально подтверждены в работе [165]. Режим 1 достигается после преодоления некоторого порогового значения скачка потенциала ($\Delta\varphi_1$) и соответствует переходу от устойчивости к неустойчивости: при превышении $\Delta\varphi_1$ любое малое возмущение скорости или концентрации приводит к формированию парных вихрей у поверхности мембраны. Эти вихри после некоторого количества осцилляций и реорганизации в форме и размере становятся стационарными. Со временем осцилляции скачка потенциала, вызванные колебаниями вихрей, затухают, и $\Delta\varphi$ более не меняется во времени. В режиме 2, который имеет место после превышения второго порогового значения скачка потенциала ($\Delta\varphi_2$), скачок потенциала не становится постоянным, а испытывает регулярные колебания. В режиме 3, достигаемом при еще больших значениях $\Delta\varphi \geq \Delta\varphi_3$, колебания скачка потенциала становятся хаотическими, а их амплитуда возрастает. Размер вихрей увеличивается с ростом плотности тока / скачка потенциала; они все более интенсивно перемешивают раствор вблизи границы с мембраной. Следствием такого перемешивания является более эффективная доставка свежего раствора к поверхности мембраны, что можно интерпретировать как уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя.

В работе [185] предпринято численное решение уравнений Навье-Стокса совместно с уравнениями НПП. Показано, что электроконвекция возникает в канале с гладкими мембранами без спейсера, что качественно согласуется с результатами Рубинштейна и Зальцмана [117]. Обнаружено, что с ростом скорости вынужденного течения раствора в канале электроконвективные вихри появляются при все больших значениях скачка потенциала: интенсивная вынужденная конвекция препятствует развитию электроконвекции – аналогично, как и в случае гравитационной конвекции [183].

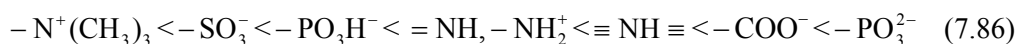
7.8. Механизмы сверхпредельного массопереноса

Рассмотренные выше модели дают общие закономерности концентрационной поляризации, в том числе в сверхпредельном токовом режиме. В данном разделе мы рассмотрим экспериментальные результаты, позволяющие раскрыть основные механизмы сверхпредельного массопереноса, и связать эти механизмы со свойствами поверхности мембран и с условиями протекания процесса переноса.

В настоящее время в литературе [41,119,128,131,159,165] обсуждается четыре механизма, объясняющих сверхпредельный массоперенос (рис. 10). Два из них связаны с генерацией H^+ (OH^-) ионов [124,125,129] на границе мембрана/раствор. Два других – с сопряженной (индуцированной протеканием электрического тока) конвекцией, обусловленной градиентом плотности раствора (гравитационная конвекция) и/или появлением области пространственного заряда (электроконвекция).

7.8.1. Каталитическая генерация ионов H^+ и OH^- , эффект экзальтации предельного тока

Обзоры, посвященные *каталитической генерации H^+ (OH^-) ионов* в мембранных системах, можно найти в работах [124,125,169,172,186]. В соответствии с современными представлениями, H^+ и OH^- ионы генерируются внутри поверхностного двойного электрического слоя [187] монополярной мембраны в ходе реакций протонирования и депротонирования, в которых участвуют фиксированные ионогенные группы, как каталитические центры, и молекулы воды [124,125]. Каталитическая активность фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды растет в ряду [124,125]:



Скорость генерации H^+ , OH^- ионов экспоненциально зависит от напряженности электрического поля на границе мембрана/раствор [188]. Экспоненциальный вид зависимости определяется вторым эффектом Вина, который проявляется в «растягивании» связи между анионом кислоты и протоном (или катионом основания и



Рис. 7.10. Схема механизмов переноса в сверхпредельных токовых режимах [119]

ионом гидроксила) и способствует такому ориентированию молекул воды, при котором снижается энергия, необходимая для их диссоциации [189,190]. В результате константа скорости реакции диссоциации воды увеличивается, при этом скорость реакции рекомбинации остается неизменной [191]. Простые выражения для учета зависимости константы скорости реакции диссоциации воды от напряженности электрического поля получены В.И. Заболоцким, Н.В. Шельдешовым и др.

Важно подчеркнуть, что в течение длительного времени считалось, что появление дополнительных переносчиков электрического заряда, H^+ и OH^- ионов является основной, если не единственной причиной сверхпредельной проводимости [129]. Вместе с тем, этот эффект вызывает другой, менее очевидный механизм сверхпредельного переноса – *эффект экзальтации предельного тока*, впервые изученный Ю.И. Харкацем [123]. Появление H^+ или OH^- ионов в растворе у поверхности мембраны влияет на распределение электрического поля (см. также раздел 7.4.1.). Так, ионы OH^- , генерированные в обедненном диффузионном слое у поверхности катионообменной мембраны, притягивают катионы соли из объема раствора к межфазной границе, и таким образом вызывают рост (экзальтацию) переноса ионов соли.

Если принять, что толщина диффузионного слоя не зависит от плотности тока и равна его значению δ_0 , определяемому из комбинации уравнения Левека (7.74) и уравнения Пирса (7.43), то весь прирост тока в сверхпредельном режиме будет обусловлен только эффектом экзальтации. Плотность тока противоионов, равная сумме предельного тока (определяемого величиной δ_0) и тока экзальтации, была названа током Харкаца [43]. Величина этого тока, рассчитанная по уравнению (7.61) при условии $\delta' = \text{const} = \delta_0$, обычно существенно меньше экспериментальных значений тока, переносимого противоионами соли. Действительно, нетрудно видеть, что вклад эффекта экзальтации в сверхпредельное увеличение плотности потока противоионов, как правило, невелик из-за небольшого значения отноше-

ния D_1/D_w : это отношение равно 0.25, если «1» – это ионы Na^+ , а «w» – это ионы OH^- . Для данных, приведенных на рис. 7.2, вклад эффекта экзальтации в сверхпределный прирост тока ионов Na^+ не превышает 15%.

7.8.2. Сопряженная конвекция раствора

Гравитационная конвекция и электроконвекция обеспечивают дополнительное по сравнению с вынужденной конвекцией перемешивание обедненного раствора у поверхности мембраны. Это перемешивание обусловлено возникновением локальных вихрей в результате действия объемных сил.

Гравитационная конвекция развивается благодаря неравномерному распределению плотности раствора, в результате чего возникает объемная Архимедова сила [192,193] (Рис. 7.11). Рассмотрим канал обессоливания с вертикально расположенными мембранами. У поверхности мембраны, обращенной в канал обессоливания, раствор является более разбавленным, чем в ядре потока. Кроме того, температура в обедненном пограничном слое, имеющем высокое электрическое сопротивление, повышается благодаря Джоулеву разогреву. В результате у поверхности мембраны действие Архимедовой силы, направленной вертикально вверх, может приводить к вихревому движению жидкости в некотором пространстве у поверхности мембраны [183,194]: более легкие слои жидкости у поверхности мембраны поднимаются вверх, тогда как более плотные слои жидкости в центре канала опускаются вниз (рис. 7.11).

Электроконвекция возникает в результате воздействия электрического поля на пространственный электрический заряд в приповерхностном слое обедненно-

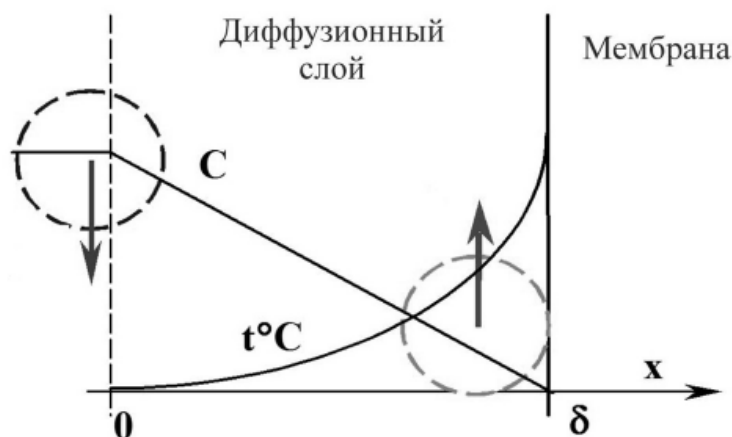


Рис. 7.11. Схематическое изображение гравитационной конвекции. Стрелками показано направление движение жидкости

го раствора [41,117]. Механизм образования парных вихрей вблизи устья заряженной поры показан на рисунке рис. 7.12. Возникновение вихрей происходит в результате взаимодействия электрического поля с индуцированным этим полем неравновесным пространственным зарядом на обедненной границе мембраны. Такой механизм получил название электроосмоса 2-го рода [195,144], в отличие от электроосмоса 1-го рода, когда пространственный заряд находится в квазиравновесном ДЭС на поверхности мембраны. Действие электрического поля на ОПЗ вызывает повышение давления в этой области. Под действием избыточного давления жидкость выдавливается в соседние области, в которых пространственный заряд отсутствует или существенно меньше. Набегание жидкости на неподвижные слои и вызывает появление вихрей.

Протекание явления электроконвекции, изображенного на рис. 7.12, возможно на разных масштабах. В общем случае поверхность ионообменной мембраны является электрически неоднородной, хорошо и плохо проводящие участки поверхности могут иметь размер от нескольких нанометров (устье поры) до десятков микрометров (частичка ионита на поверхности гетерогенной мембраны).

Генерация электроконвективных вихрей возможна и вблизи гомогенной поверхности [117,185]. В общем случае необходимым условием является ненулевой ротор объемной электрической силы, приложенной к заряженному раствору [182].

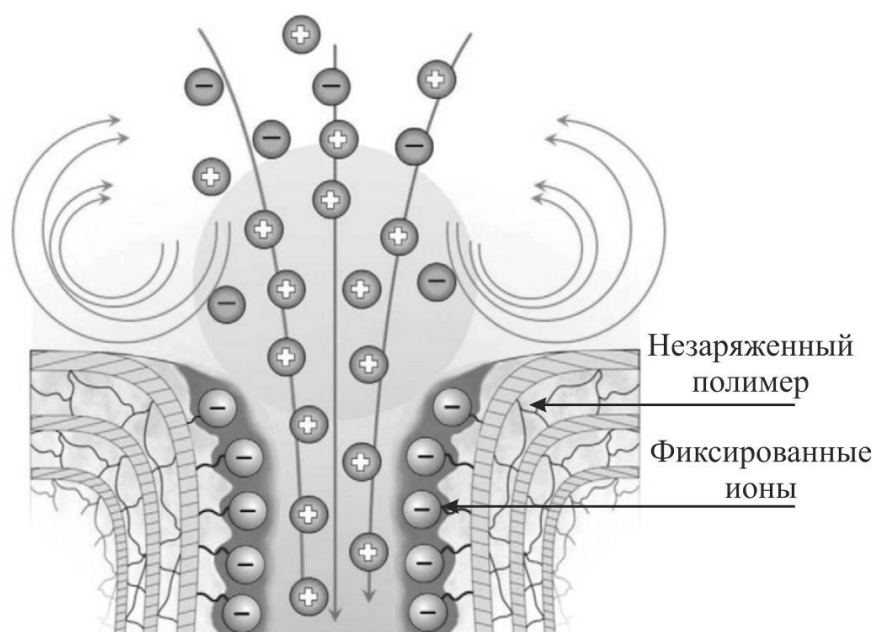


Рис. 7.12. Схема возникновения электроконвекции у входа в заряженную нанопору ионообменной мембраны: взаимодействие электрического поля с индуцированным этим полем неравновесным пространственным зарядом вызывает локальное увеличение давления, что приводит к генерации парных вихрей. Адаптировано из [119]

Это условие выполняется уже потому, что объемная сила всегда неравномерно распределена по нормали к поверхности мембраны. Кроме того, неравномерность возникает из-за того, что концентрация электролита у поверхности мембраны и толщина диффузионного слоя распределены неравномерно по длине мемbrane. Наконец, неравномерность появляется вследствие случайных флуктуаций скорости течения раствора или его концентрации. Далее возможны несколько сценариев развития событий: флуктуации рассасываются или же служат причиной возникновения еще более сильных отклонений от стабильного состояния и перехода к нестабильному гидродинамическому режиму. И. Рубинштейн и Б. Зальцман [117] теоретически показали, что возможны три разных режима электроконвективного вихревого движения возле гомогенной мембраны; в работе Беловой и др. [165] эти режимы были выявлены экспериментально.

Прямые эксперименты по визуализации в электродиализной ячейке неравновесных электроосмотических вихрей, проводимые параллельно с регистрацией ВАХ в сверхпредельных токовых режимах, были реализованы С. Рубинштейном и соавторами [196] (рис. 7.13). Для наблюдения за этими вихрями они использо-

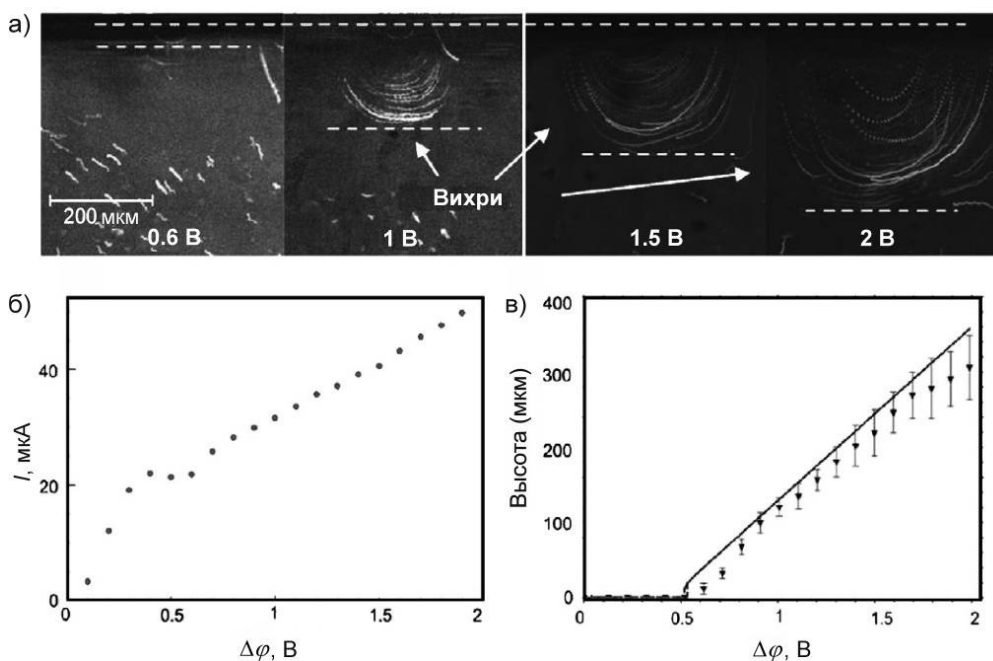


Рис. 7.13. Моментальные фотографии сечения экспериментальной ЭД ячейки: мембрана находится сверху, медный электрод – снизу, квазистационарные линии тока жидкости визуализированы частицами оптического индикатора; значения заданного скачка потенциала (в вольтах) указаны на фото (а), ВАХ, соответствующая сделанным снимкам (б). Найденные по фото размеры вихревых структур, появляющихся при превышении предельной плотности тока (в). Адаптировано из [196]

вали оптические индикаторы и прозрачную ЭД ячейку. Мембрана была помещена горизонтально и отделена от обратимого медного анода 0.005 М CuSO_4 . Были созданы условия, препятствующие появлению гравитационной конвекции: при наложении электрического тока обедненный ДПС формировался под горизонтально расположенной мембраной, а более тяжелый обогащенный диффузионный слой находился над нею.

7.8.3. Условия развития гравитационной конвекции и электроконвекции

Вклад гравитационной конвекции в сверхпредельный массоперенос становится заметным при достаточно большой разнице в плотностях раствора у поверхности мембраны и в центре ЭД канала (шириной h) при условии, что скорость течения раствора (V) невелика. В противном случае, когда h и плотность тока (i) малы, а V – велика, гравитационная конвекция становится незначительной. При протекании предельной плотности тока разность плотностей раствора в объеме и у поверхности мембраны в первом приближении пропорциональна концентрации электролита в ядре канала (c^0), поэтому роль гравитационной конвекции возрастает с ростом c^0 . В общем случае представление о вкладе гравитационной конвекции может быть получено из анализа значений критериальных чисел Рэлея ($Ra = GrSc$) [192,193,197] и Ричардсона ($Ri = Gr/Re^2$) [183,198] (Gr , Sc , Re – соответственно числа Грасгофа, Шмидта и Рейнольдса). В вертикальном положении мембраны гравитационная конвекция развивается в беспороговом режиме. В горизонтальном положении имеется определенный порог. Если выполняется условие $Ra < Ra_{cr} = 1708$, гравитационная конвекция не развивается (в качестве характерного размера выбирается полная толщина диффузионного слоя [197,199]). Гравитационная конвекция может возникнуть, если $Ra > Ra_{cr}$, более легкий обедненный слой раствора находится над мембраной и вынужденная конвекция не слишком велика. Величина Ri характеризует конкуренцию между гравитационной и вынужденной конвекцией: при $Ri > 1$ преобладает гравитационная конвекция, а при $Ri < 1$ преобладает вынужденная конвекция.

Эксперименты [200] показывают, что вклад этого типа сопряженной конвекции становится незначительным в случае, если $h < 1$ мм, $c^0 < 0.02$ М NaCl и $V > 0.07$ см с^{-1} (характерные условия в ЭД аппарате) или $h < 7$ мм, $c^0 < 0.05$ М NaCl и $V > 0.4$ см с^{-1} (условия, характерные для измерительных ячеек). В обоих случаях скачок потенциала не должен превышать 3 В [119,199]. О величине вклада гравитационной конвекции можно судить по разнице в ВАХ, полученных в вертикальном и горизонтальном положении исследуемой мембраны (рис. 7.14). В вертикальном положении гравитационная конвекция развивается в беспороговом режиме. В горизонтальном положении ячейка ориентируется таким образом, что обедненный диффузионный слой находится под мембраной, то есть создаются условия, когда гравитационная конвекция не возникает.

В противоположность гравитационной конвекции, электроконвекция более интенсивна в разбавленных растворах, так как ДЭС, так же как и область нерав-

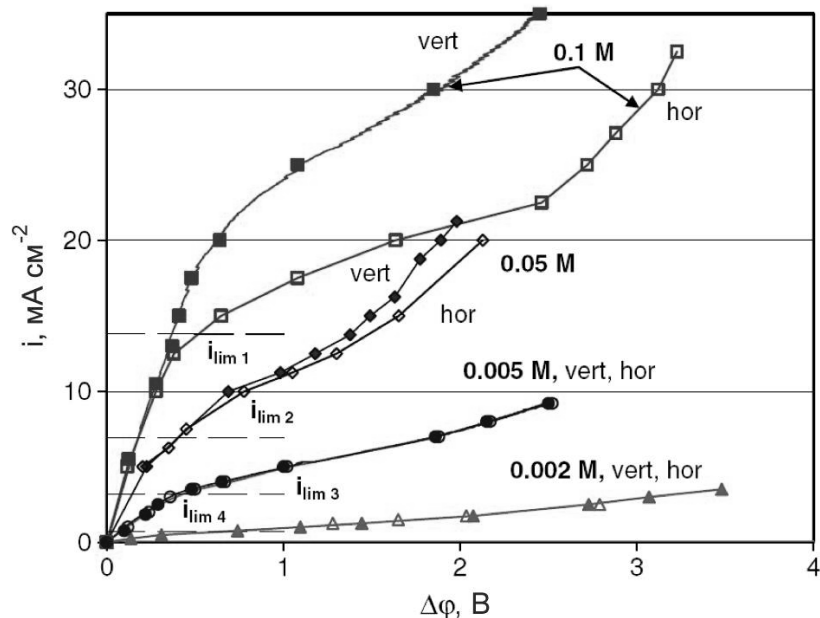


Рис. 7.14. Вольтамперные характеристики мембраны AMX в 0.1 М (1), 0.05 М (2), 0.02 М (3) и 0.005 М (4) растворах NaCl. Индекс «vert» соответствует вертикальной позиции мембраны; «hor» – горизонтальной позиции, когда более легкий обедненный диффузионный слой находится под исследуемой мембраной (то есть сверху заключенного между мембранами слоя раствора). Предельная плотность тока i_{lim} вычислена с использованием уравнения Левека (7.74). 1, 2, 4: $h = 7.0$ мм, $V = 0.32$ см c^{-1} ; 3: $h = 5.8$ мм, $V = 0.39$ см c^{-1}

новесного пространственного заряда, в этих условиях расширяются [117]. Этим условиям удовлетворяет эксперимент, результаты которого представлены на рис. 7.6. На рис. 7.8, наряду с эффективной толщиной обедненного диффузионного слоя, рассчитанной с использованием уравнения (7.61), показаны значения толщины расширенной ОПЗ (δ_{SCR}), найденной из решения одномерных уравнений Нернста-Планка-Пуассона и сопоставления расчетной и экспериментальной ВАХ [43]. Видно, что при высоких напряжениях (8 В на парную камеру) δ_{SCR} расширяется почти до 2 мкм и становится много больше равновесной дебаевской длины λ , составляющей несколько нанометров.

Из предложенной М.Х. Уртевым и соавторами 2D модели [4,182] следует, что, как и в случае гравитационной конвекции, интенсивная вынужденная конвекция ослабляет или даже исключает индуцированную током конвекцию, протекающую в данном случае как электроосмос второго рода. Однако систематические экспериментальные исследования этого явления пока, видимо, не проводились. Вместе с тем, экспериментально обнаружено, что вклад электроконвекции в мас-

соперенос, регистрируемый в ячейке с использованием мембранного диска, вращающегося с высокими скоростями (100 и более оборотов в минуту) [201], заметно меньше этого вклада, найденного для тех же ионообменных мембран при ламинарных режимах течения раствора в проточных ячейках типа фильтр-пресс [128]. Другой причиной низкого вклада сопряженной конвекции в ячейках с вращающейся мембраной может быть более равномерное, чем в фильтр-прессной ячейке, распределение толщины диффузионного слоя, плотности тока и концентрации у поверхности мембраны. Более равномерное распределение этих параметров обуславливает и более равномерное распределение плотности объемного заряда, а, следовательно, меньшее значение ротора объемной электрической силы.

7.9. Взаимосвязь между электрохимическим поведением мембран и свойствами их поверхности. Свойства, определяющие интенсивность развития электроконвекции

В настоящее время коммерчески доступным является большое количество (около 50 марок) ионообменных мембран [202-204]. В зависимости от процессов, в которых они применяются, мембраны должны обладать различными свойствами, сохраняя, однако, во всех случаях высокую селективность по отношению к переносу противоионов. Так, для мембран, применяемых в топливных элементах, главные характеристики – это высокая электрическая проводимость, слабо зависящая от содержания в мембране воды, низкая газопроницаемость, низкая проницаемость к переносу растворителя, а также высокая термическая стабильность ионообменного материала [6,205]. В случае предельного концентрирования электролитов методом электродиализа наиболее существенным свойством является низкий перенос воды. В то же время применительно к электродиализному обессоливанию разбавленных растворов наибольший интерес представляет способность мембран обеспечивать интенсивный массоперенос в сверхпредельном токовом режиме. Так как предельная плотность тока пропорциональна концентрации раствора, то с его разбавлением скорость электродиализа в допредельных токовых режимах становится слишком малой. Поскольку в области разбавленных растворов гравитационная конвекция незначительна, эффект экзальтации мал (и он не должен быть большим, поскольку необходимо минимизировать диссоциацию воды на межфазной границе), от мембран требуется повышенная способность генерировать электроконвекцию.

В данном разделе мы рассмотрим основные характеристики мембранных систем, которые определяют интенсивность генерации H^+ и OH^- ионов и степень развития электроконвекции при интенсивных токовых режимах, и проанализируем известные способы управления электроконвекцией путем воздействия на нано- и микроструктуру поверхности мембран.

7.9.1. Гидрофильно/гидрофобный баланс поверхности

Согласно классической физико-химической гидродинамике [161], толщина ДПС и, следовательно, предельная плотность тока, определяемая уравнениями (7.73) и (7.74), не зависят от степени гидрофобности поверхности мембран. Это связано с использованием условия прилипания жидкости у твердой поверхности, согласно которому $V=0$ независимо от свойств поверхности мембран. Справедливость этого условия подтверждена рядом экспериментов в электрохимических ячейках с относительно большими расстояниями между поверхностями массообмена (более 1 мм) при использовании невысоких плотностей тока [40]. Однако в тех случаях, когда объем жидкости, протекающей в узких каналах, мал, влияние поверхностных явлений возрастает, и учет скольжения жидкости на межфазной границе становится весьма существенным [206,207]. Заметим, что граничное условие скольжения жидкости в форме [206]

$$u_{\text{slip}} = b \left(\partial V_y / \partial n \right)_{x=\delta} \quad (7.87)$$

было введено еще Навье. Он связал тангенциальную скорость жидкости u_{slip} у поверхности и скорость деформации сдвига $\partial V_y / \partial n$ через длину скольжения b ; скорость движения поверхности считалась равной нулю. В случае, когда $b=0$, выполняется условие прилипания; u_{slip} увеличивается с ростом b . Скорость скольжения сильно зависит от степени гидрофобности поверхности: если поверхность гидрофобная, то молекулы воды отталкиваются от нее, что облегчает скольжение жидкости вдоль поверхности [208, 209].

Скорость скольжения жидкости, как в случае гидрофильных, так и гидрофобных поверхностей, была измерена с использованием различных экспериментальных методов [208,210]. Установлено, что длина скольжения жидкости может составлять от нескольких нанометров [209] до нескольких десятков микрометров [210,211]. Например, М. Мажумдер и соавторы [210] нашли, что при продавливании воды через закрепленные в мембране и ориентированные в одном направлении многостенные углеродные нанотрубки («лес» нанотрубок) $b=25$ мкм. Приведенная к перепаду давления в 1 бар скорость течения воды через нанотрубки составила $25 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, что на 4–5 порядков больше значения, прогнозируемого законом Хагена-Пуазейля.

Гидрофобность и, следовательно, длина скольжения могут быть существенно увеличены при наличии шероховатости поверхности, например, при наличии на ней нанопузырьков воздуха [212]. Анализ обширной научной литературы, посвященной разработке супергидрофобных поверхностей (например, обзорные статьи [213,214]), позволяет говорить о двух основных составляющих гидрофобно-гидрофильного баланса. Первая из них – это химическая природа поверхности: полярные группы полимеров являются гидрофильными, а неполярные – гидрофобными. Вторая, не менее значимая составляющая, – это микро- и нано- рельеф межфазной границы [206,212,213]). В соответствии с теорией Вензеля (Wenzel)

[213,215], шероховатость может усиливать гидрофобность, если контактный угол смачивания водой того же материала, но с идеально гладкой поверхностью, больше 90 град, и, напротив, усиливать гидрофильность, если соответствующий угол меньше 90 град.

Очевидно, скольжение жидкости у гидрофобной поверхности имеет место и в случае ионообменных мембран. На рис. 7.15 представлены результаты численного расчета распределения линий тока жидкости в ЭД канале при наличии вынужденного и индуцированного током электроконвективного течения. Объемная электрическая сила оценена из решения одномерных уравнений Нернста-Планка

$$\text{и Пуассона } f_{\max} = (\rho E)_{\max} \approx F c_{1s} E \approx \frac{RT}{D_1 F} i \quad [4, \text{ с. } 336], \text{ где } \rho - \text{плотность про-}$$

странственного заряда, E – напряженность поля, D_1 и c_1 – коэффициент диффузии и минимальная концентрация противоионов в диффузионном слое. Распределение объемной силы имеет трапецевидную форму: сила имеет постоянное значение над проводящей областью мембраны, равна нулю над непроводящей и меняется линейно на переходных участках. Вихри зарождаются именно на переходных участках, где ротор силы достигает своего максимального значения. Расчет распределения скоростей получен из численного решения уравнений Навье-Стокса

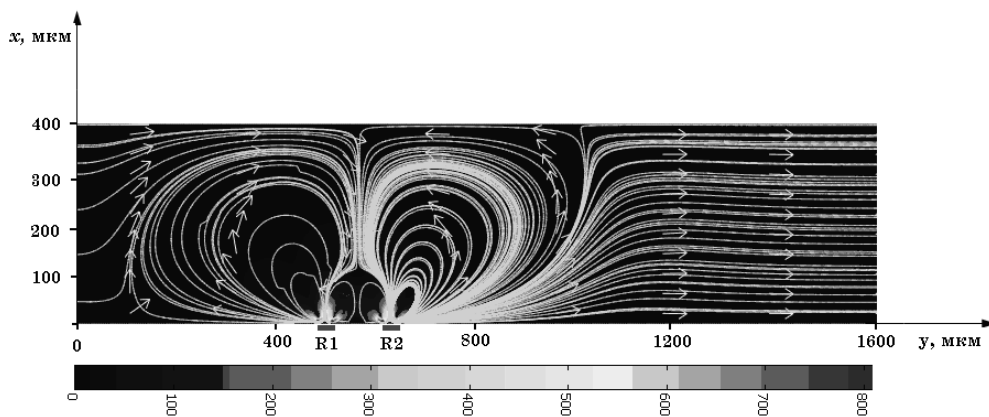


Рис. 7.15. Линии тока и векторы скорости течения жидкости в мембранном канале шириной $H=400$ мкм и длиной $L = 2200$ мкм (на рисунках показана часть канала), максимальная скорость вынужденного течения раствора $V_{\max} = 500$ мкм/с, $Re = \frac{V_{\max} H}{\nu} = 0.2$. Имеется два проводящих участка длиной 32 мкм, показанных на рис. (а) прямоугольниками R1 и R2. Участки включают в себя область ионообменного материала (30 мкм) и две переходные зоны каждая протяженностью 1 мкм. Остальная часть поверхности непроводящая. Объемная электрическая сила направлена по нормали к поверхности и равна f_{\max} над ионообменным материалом в зоне ОПЗ толщиной 10 мкм и линейно убывает до нуля в переходных областях. $f_{\max} = 250$ Н/см³, что соответствует локальной плотности тока 1 мА/см². Адаптировано из [216]

с условием прилипания. Важным результатом является то, что скорость вращения вихря достигает своего максимального значения внутри ОПЗ, на расстоянии от поверхности мембраны, равном несколько десятых долей толщины ОПЗ. Таким образом, если толщина ОПЗ составляет около 1 мкм, то максимум скорости вращения вихря достигается расстояниях порядка 100 нм от поверхности. В этом случае изменение такого параметра, как длина скольжения от нескольких нанометров для гидрофильных поверхностей до нескольких десятков нанометров для гидрофобных должно существенно повлиять на распределение скоростей вблизи границы раздела фаз. Необходимо обратить внимание на то, что форма вихрей вообще говоря отличается от круговой. Поскольку в области пространственного заряда воздействие электрической силы на заряд создает избыточное давление, вихри слегка смещены в стороны от ОПЗ, и скольжение жидкости в значительной мере происходит над непроводящей (или плохо проводящей) сравнительно гидрофобной поверхностью.

Рост скорости скольжения с увеличением гидрофобности поверхности как раз и есть причина, которая объясняет результаты, представленные на рис. 7.16. Нами обнаружена устойчивая корреляция между предельной (сверхпредельной) плот-

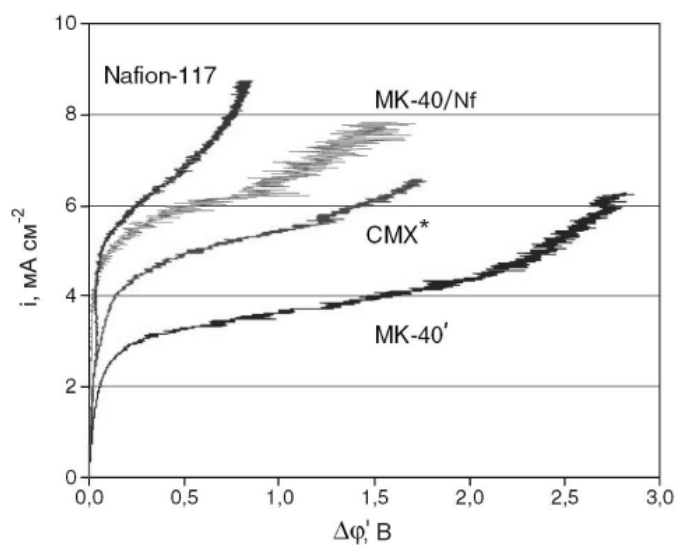


Рис. 7.16. Вольт-амперные характеристики серийно выпускаемых мембран МК-40', СМХ*, Nafion-117 и мембраны МК-40/Nf (мембрана МК-40 с нанесенной на нее пленкой Nafion; толщина пленки 19 мкм). Мембраны находились в горизонтальном положении, обедненный ДПС располагался под мембранами. СМХ* длительное время эксплуатировалась в сверхпредельных токовых режимах. МК-40' имеет сравнительно высокую долю ионообменного материала на поверхности (0.35 ± 0.03). Данные получены в 0.02 М растворе NaCl; $h = 5,4$ мм; $V = 0,42$ cm^{-1} ; $S = 2 \times 2$ cm^2 . Скачок потенциала измерен с помощью капилляров Луггина в ячейке, описанной в [165]; $\Delta\phi'$ – «приведенный» скачок потенциала, за вычетом омической составляющей [165,217]. Предельная плотность тока, вычисленная с использованием уравнения Левека, равна $i_{\text{lim}} = 2.7$ mA cm^{-2}

ностью тока и углом смачивания поверхности исследованных катионообменных сульфированных мембран (гетерогенной МК-40' (Щекиноазот, Россия), гомогенной СМХ (Tokuyama Soda, Япония), перфторуглеродной Nafion 117 (Du Pont de Nemours, США) и МК-40 с нанесенной на ее пленкой Нафион, МК-40/Nf) [119] (рис. 7.16, табл. 7.1). Действительно, контактный угол смачивания, который является мерой гидрофобности поверхности, растет в ряду: МК-40' < СМХ < МК-40/Nf < Nafion-117 (табл.). В том же ряду растет и предельный ток, а также сверхпредельный массоперенос. Независимые эксперименты показывают, что генерация ионов H^+ и OH^- на этих мембранах в условиях проведения эксперимента чрезвычайно мала и, следовательно, вклад в предельный и сверхпредельный массоперенос эффекта экзальтации предельного тока пренебрежимо мал. При проведении экспериментов обедненный ДПС находился под горизонтально расположенной исследуемой мембраной, то есть были созданы условия, когда гравитационная конвекция отсутствует. Таким образом, рост предельного и сверхпредельного тока в рассматриваемых системах указывает на усиление электроконвекции с повышением гидрофобности поверхности мембран.

Еще одним примером влияния степени гидрофобности поверхности на предельный и сверхпредельный перенос ионов соли является эволюция электрохимических свойств мембраны СМХ в процессе ее длительной эксплуатации при интенсивных токовых режимах [220]. Электрохимическая деструкция матрицы ионообменного полимера и обогащение границы мембрана/раствор поливинилхлоридом приводит к росту контактного угла смачивания поверхности с 32 ± 2 («свежая» мембрана) до 49 ± 3 град (мембрана, проработавшая в электродиализаторе не менее 25 часов). Гидрофобизация поверхности мембраны СМХ облегчает возникновение электроконвекции и является причиной роста на 40% экспериментально определяемого предельного тока и сверхпредельного переноса ионов Na^+ по сравнению исходной мембраной, имеющей более гидрофильную поверхность.

Следует упомянуть также ряд работ, результаты которых косвенно свидетельствуют о влиянии гидрофильно/гидрофобного баланса поверхности на электрохимические характеристики мембранных систем при интенсивных токовых режимах. Так, в работах Березиной и сотрудников [29,221] показано, что нанесение на поверхность ионообменных мембран МК-40, МА-41 некоторых органических соединений, например, камфоры (которая должна увеличить гидрофобность поверхности), влечет за собой рост определяемого из ВАХ предельного тока и активизацию регистрируемых с помощью лазерной интерферометрии [222] микроконвективных течений у ее поверхности. Весслинг и соавторы [131] отмечают, что длина участка плато ВАХ мембран S-PEEKS зависит от того, была ли исследуемая поверхность мембраны в процессе полимеризации обращена к воздушной атмосфере или к стеклу. Наблюдаемую асимметрию в свойствах они объясняют различной гетерогенностью поверхности, формируемой в процессе изготовления мембраны, а удлинение плато в процессе хранения мембран в водных растворах или при увеличении степени сульфирования ионообменного полимера связывают с обогащением поверхности гидрофильными сульфогруппами, которые «обеспе-

Таблица 7.1

Контактные углы смачивания различных мембран* [218, 219]

Мембрана	Некоторые характеристики поверхности	Контактный угол, град проверить
МК-40	Доля ионообменного материала на поверхности $\bar{S} = 0.22 \pm 0.03$, характерный размер шероховатости поверхности – несколько микрометров	54±3
МК-40'	Серия мембран с высоким значением $\bar{S} = 0.35 \pm 0.03$, характерный размер шероховатости поверхности – несколько микрометров	39±5
МК-40*	Шерохованная мембрана; снижена доля полиэтилена на поверхности; характерный размер шероховатости поверхности – несколько десятков микрометров	32±3
СМХ Неиспользованная мембрана после стандартной подготовки	Поверхность гладкая [220]	32±2
СМХ* Мембрана после длительной эксплуатации в интенсивных токовых режимах	Поверхность подвержена электрохимической эрозии, обогащена гидрофобным поливинилхлоридом и содержит большое число микрокаверн [220]	49±3
Nafion-117	Мембрана, прошедшая окислительно-термическую подготовку, высушена при температуре 85°C	64±4
МК-40*/Nf	На поверхности МК-40* сформирована пленка нанесением раствора СПТФЭ в органических растворителях	64±4
МК-40*/Nf+УМ	На поверхности МК-40* сформирована пленка нанесением раствора СПТФЭ в органических растворителях, затем поверхность была смазана раствором СПТФЭ и нанесен углеродный материал	39±5
Nafion/Nf+УНТ	Углеродные нанотрубки на границе раздела мембрана/раствор покрыты пленкой ионообменного полимера	50±3
Nafion/Nf+УНТ* Мембрана после длительной эксплуатации в интенсивных токовых режимах	На границе раздела мембрана/раствор пленка ионообменного полимера на поверхности углеродных нанотрубок частично разрушена	80±3

*углы смачивания измерены К.А. Шевцовой и А.В. Небавским через 60 секунд после нанесения капли дистиллированной воды на поверхность предварительно набухшей в воде мембраны (перед нанесением капли поверхность промокали фильтровальной бумагой) [219]. Перед измерениями все образцы прошли солевую подготовку.

чивают более гомогенную проводимость» («give more homogeneous conductivity») [131]. Вместе с тем следует обратить внимание на то, что обогащение поверхности полярными сульфогруппами вследствие переориентации полимера при контакте с водным раствором или вследствие увеличения в нем доли ионогенных групп должно способствовать гидрофилизации поверхности, а, следовательно, ухудшению условий для развития электроконвекции. Напротив, экранирование полярных ионогенных сульфогрупп на поверхности мембраны более гидрофобными молекулами камфоры должно способствовать проскальзыванию воды и развитию микроконвективных течений.

7.9.2. Электрическая неоднородность поверхностного слоя мембраны

Результаты математического моделирования с использованием одномерных [117] и двумерных математических моделей [119,117,128,182], базирующихся на решении уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, показывают, что чередование участков ионообменного материала и диэлектрика на поверхности может способствовать возникновению электроконвекции, так как вызывает неоднородное распределение пространственного заряда на границе мембрана/раствор. Размеры электроконвективных вихрей, возникающих у поверхности мембраны, сопоставимы с размерами этих участков [117,223].

С другой стороны, из теоретических работ [117,41,224] следует: если электрическое поле действует на пространственный заряд у криволинейной проводящей поверхности и является тангенциальным к поверхности, электроконвективный перенос много интенсивнее, чем в случае гладкой границы мембрана/раствор. Этот эффект прогнозируется даже в случае небольшого искривления границы мембрана/раствор на слабо волнистой поверхности [117]. Действительно, в условиях, когда гравитационная конвекция подавлена, а генерация H^+ и OH^- ионов пренебрежимо мала, в разбавленных (0.002–0.02 М) растворах NaCl нами обнаружен рост на 40–70% сверхпредельного переноса ионов Na^+ через катионообменную мембрану СМХ в процессе ее длительной эксплуатации в сверхпредельных токовых режимах [220,225]. Как уже упоминалось в предыдущем разделе, в первые несколько часов эксплуатации этой мембраны электрохимическая деструкция ионообменного полимера приводит к гидрофобизации поверхности вследствие ее обогащения гидрофобным поливинилхлоридом. В последующем гидрофобность границы мембрана/раствор остается неизменной, но на поверхности мембраны появляются каверны. Причем количество этих каверн и их линейные размеры растут в процессе эксплуатации мембраны.

Роль каверн, появляющихся на поверхности СМХ вследствие ее электрохимической деструкции, проиллюстрирована на рис. 7.17. Поскольку основание каверны находится на некотором расстоянии от возвышающейся над ней плоской поверхности мембраны, локальная предельная плотность тока на дне каверны ниже, чем на основной поверхности. Как следствие, условия, необходимые

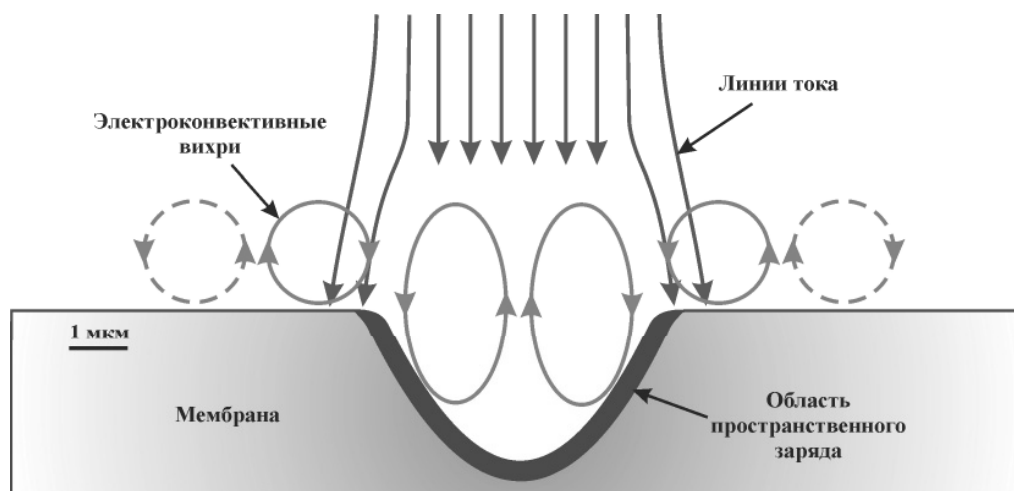


Рис. 7.17. Возможный механизм появления парных электроконвективных вихрей на шероховатой поверхности мембраны

для возникновения электроконвекции (появление расширенной ОПЗ), на дне каверны, достигаются при меньших скачках потенциала по сравнению с возвышающейся поверхностью. Тангенциальные электрические силы, действующие на ОПЗ на стенках каверны вызывают парные вихри, обеспечивающие доставку «свежего» (более концентрированного) раствора из объема к границе мембрана/раствор. Благодаря вязкому трению, эти вихри могут способствовать развитию другой пары вихрей на гладкой части поверхности, как это показано на рис. 7.17. Возникновение вихрей на «плоскогорье» облегчается в случае, если поверхность является достаточно гидрофобной.

По-видимому, вращение вихрей внутри каверны не только способствует росту массопереноса, но и облегчает удаление из нее продуктов деструкции полимера, что приводит к увеличению линейных размеров каверн до микрометрических масштабов.

В случае гетерогенных мембран (МК-40), на интенсификацию сверхпредельного массопереноса за счет развития электроконвекции, по всей вероятности, действуют оба эффекта: и электрическая неоднородность поверхности, и ее криволинейность.

7.9.3. Роль стоковского радиуса противоионов

Интенсивность электроконвекции должна зависеть не только от заряда и от направления приложенной электрической силы, но и от радиуса Стокса противоио-

нов, формирующих ОПЗ. (Стоксовский радиус иона – это радиус твердой сферы, гидравлическое сопротивление которой равно гидравлическому сопротивлению гидратированного иона). Логично предположить, что чем больше стоксовский радиус противоиона, тем большее количество воды, находящейся в гидратных оболочках ионов электролита, вовлекается в движение при переносе иона под действием электрических сил [165,199,167]. Чой и соавторы [167] обратили внимание на этот факт. Путем сравнения ВАХ, полученных в растворах различных электролитов, они обнаружили, что сверхпредельный перенос растет с увеличением радиуса Стокса противоионов и связали это явление с ростом электроконвекции у поверхности исследованных мембран.

Одним из следствий данного эффекта является более высокое приращение сверхпредельного тока на катионообменных мембранах (КОМ) по сравнению с анионообменными (АОМ), наблюдаемое во многих экспериментах при обессоливании раствора NaCl [199]. Причиной является меньший стоксовский радиус Cl⁻ иона (противоиона для АОМ) по сравнению с ионом Na⁺ (противоиона для КОМ) [31].

Другое следствие того же эффекта выражается в ослаблении электроконвекции при интенсивной генерации H⁺ и OH⁻ ионов на границе мембрана/раствор. Дело в том, что ионы H⁺ и OH⁻ имеют небольшой радиус Стокса вследствие преимущественно гроттусовского (Grotthus) механизма их движения: они переносят заряд «туннельно» от одной молекулы воды к другой без приведения в движение объема жидкости. Кроме того, образовавшиеся на границе мембрана/раствор H⁺ (OH⁻) ионы, попадая в ОПЗ как коионы, снижают ее заряд [119,226].

Результаты, полученные В. Васильевой и др. [227] с использованием метода лазерной интерферометрии [159] (рис. 7.18), иллюстрируют факт ослабления электроконвективного перемешивания раствора в сверхпредельных токовых режимах с увеличением каталитической активности фиксированных групп исследованных мембран по отношению к реакции диссоциации воды.

Вследствие того, что диссоциация воды обычно более интенсивно протекает на поверхности анионообменных мембран (исключение составляет мембрана МК-41, Щекиноазот, с фосфорноокислотными группами) [116,128,226], роль H⁺ (OH⁻) ионов в снижении электроконвекции у их поверхности выше, чем в случае катионообменных мембран, которые, как правило, содержат сульфокислотные группы с низкой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды. Причиной является наличие в анионообменных мембранах вторичных и третичных ионогенных аминогрупп, обладающих высокой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды [124,125]. Даже в том случае, если изначально в анионообменной мембране присутствуют только четвертичные аммониевые основания, каталитическая активность которых невелика [124,125], при эксплуатации мембран в интенсивных токовых режимах эти группы трансформируются во вторичные и третичные аминогруппы. Такой пример, в частности, описан в работе Чоя и Муна [228] применительно к мембране AMX (Tokuyama Soda, Япония). Анализ данных, приведенных в этой работе, показывает: вызванное протеканием реакции Гофмана появление в мембране вторичных и

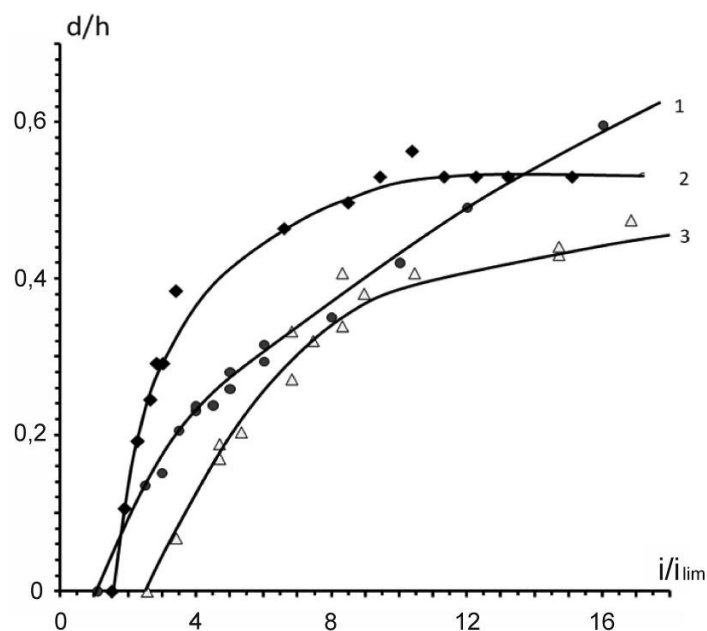


Рис. 7.18. Зависимость нормированной на межмембранное расстояние (h) толщины области конвективной неустойчивости обедненного раствора (d) от отношения плотности тока к его предельному значению для различных ионообменных мембран: МА-41(1), МК-40 (2), МК-41 (3). $C_{NaCl} = 0.01$ М, $V = 1.34 \cdot \text{мм} \cdot \text{с}^{-1}$, $h = 2$ мм, $L = 2.7$ см. Обедненный диффузионный слой находится под горизонтально расположенными мембранами. Адаптировано из [227]

третичных аминогрупп сопровождается удлинением участка плато ВАХ, что свидетельствует об ослаблении электроконвекции.

Случай катионообменной мембраны МК-41 является особым. Ее фосфорно-кислотные группы, имеющие высокую каталитическую активность в отношении диссоциации воды, провоцируют весьма интенсивную генерацию H^+ (OH^-) ионов, что и является причиной низкой электроконвекции возле этой мембраны.

7.10. Управление предельным и сверхпредельным массопереносом путем модифицирования поверхности мембран

Долгие годы модифицирование ионообменных мембран в основном было направлено на увеличение их селективности к определенному типу ионов или на снижение процесса осадкообразования. Сага [229] классифицировал и обобщил методы придания мембранам свойств специфической селективности. Мы же рас-

смотрим несколько примеров модифицирования поверхности мембран для придания им свойств, наиболее привлекательных в электродиализе разбавленных растворов. Заметим, что близкими свойствами должны обладать ионообменные материалы, применяемые в микрофлюидных устройствах.

7.10.1. Ослабление генерации ионов H^+ и OH^-

1.

Генерацию H^+ и OH^- ионов на анионообменных мембранах можно снизить, обработав их поверхность бифункциональным полиэлектролитом, содержащим некоторое количество карбоксильных групп и алифатические цепи с четвертичными аммониевыми основаниями, как это показано на примере мембраны МА-40, серийно производимой ОАО Щекиноазот [230-232]. На рис. 7.19а,б приведены результаты измерений рН раствора на выходе из канала обессоливания, образованного исходной МА-40 или модифицированной мембраной МА-40М в паре с сульфокислотной катионообменной мембраной МК-40. При условиях, когда предельное состояние на мембране МК-40 уже превышено, а на МА-40 только начинается генерация H^+ , OH^- ионов, возможна ситуация, когда раствор на выходе из КО, образованного парой МК-40//МА-40 слегка подщелачивается (рис. 7.19а). При интенсивных токовых режимах скорость генерации H^+ , OH^- ионов у поверхности немодифицированной мембраны МА-40 заметно выше, чем у поверхности МК-40. Количество H^+ ионов, поступающих в раствор от поверхности мембраны МА-40, больше, чем количество OH^- ионов, доставляемых от МК-40, и обессоленный раствор сильно подкисляется (рис. 7.19б). Замена мембраны МА-40 на МА-40М приводит к подщелачиванию обессоленного раствора (рис. 7.19а,б). Это свидетельствует о том, что скорость генерации H^+ , OH^- ионов у поверхности МК-40 становится выше, чем у поверхности МА-40М. Аналогичные результаты, указывающие на снижение генерации H^+ , OH^- ионов на мембране МА-40М по сравнению с исходной мембраной МА-40, получены с применением метода вращающегося диска [201].

Низкая скорость генерации H^+ и OH^- ионов на поверхности мембраны МА-40М обусловлена заменой вторичных и третичных ионогенных аминогрупп в пограничном слое мембраны МА-40 четвертичными аминами. В соответствии с рядом каталитической активности (7.87), способность к генерации H^+ , OH^- ионов у этих групп много меньше, чем у сульфокислотных групп катионообменных мембран. В результате проведенной модификации число переноса OH^- ионов через мембрану МА-40М снижается, а число переноса Cl^- ионов растет по сравнению с исходной мембраной (рис. 7.19в). Рост чисел переноса ионов Cl^- может быть обусловлен и более интенсивным развитием электроконвекции. Действительно, на тех же модифицированных мембранах получены хронопотенциограммы [165] (рис. 7.20), форма которых совпадает с предсказанной Рубинштейном [233] для разных стадий развития электроконвекции. Заметим, что в случае мембраны МА-40, на поверхности которой идет интенсивная генерация H^+ , OH^- ионов, осцилля-

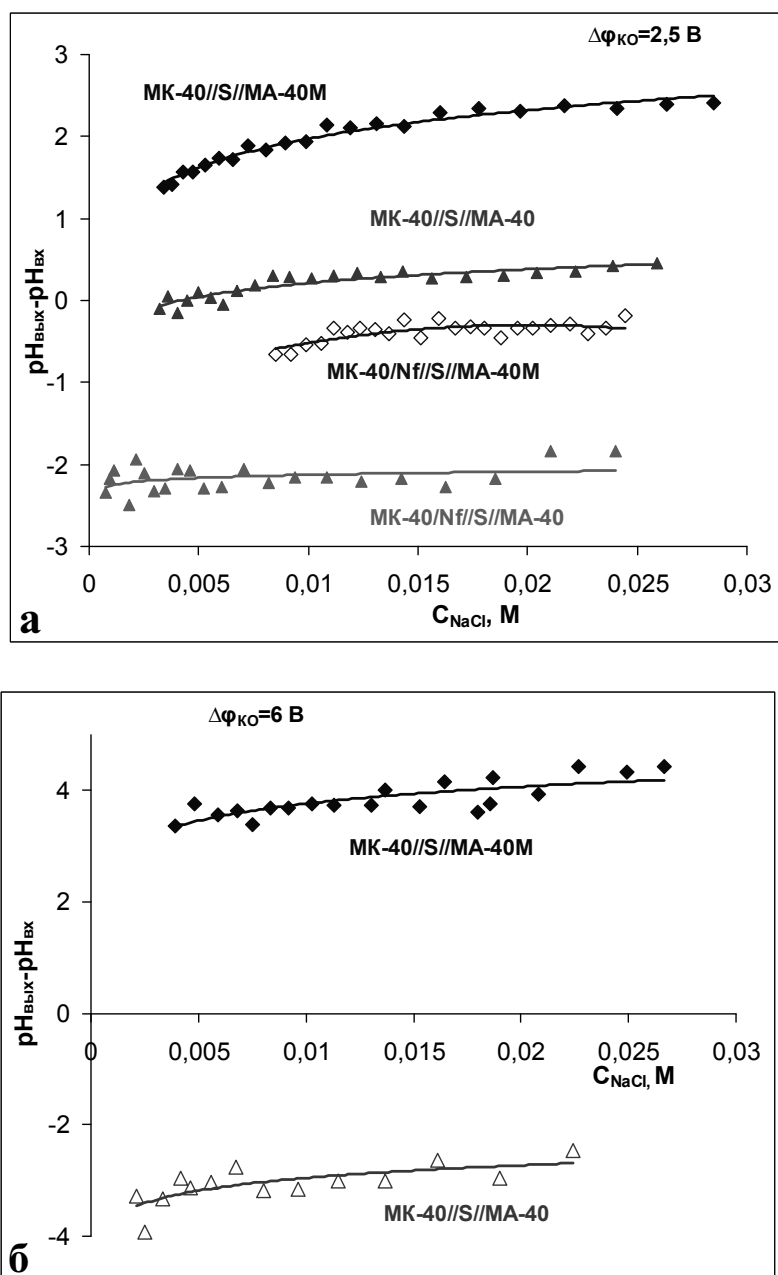


Рис. 7.19. Зависимость разности рН на выходе и входе канала обессоливания, образованного катионообменной мембраной МК-40 или МК-40/Nf и анионообменной мембраной МА-40 или МА-40М (а,б), и числа переноса ионов OH^- и Cl^- в анионообменных мембранах этих каналов (в). $L = 10 \text{ см}$, $h = 1 \text{ мм}$, $V = 2.5 \text{ см/с}$. Скачок потенциала на парной камере (канал обессоливания + канал концентрирования) $\Delta\varphi$ равен 2.5 В (а) или 6 В (б,в). Канал содержит крупноячеистый спейсер (S)

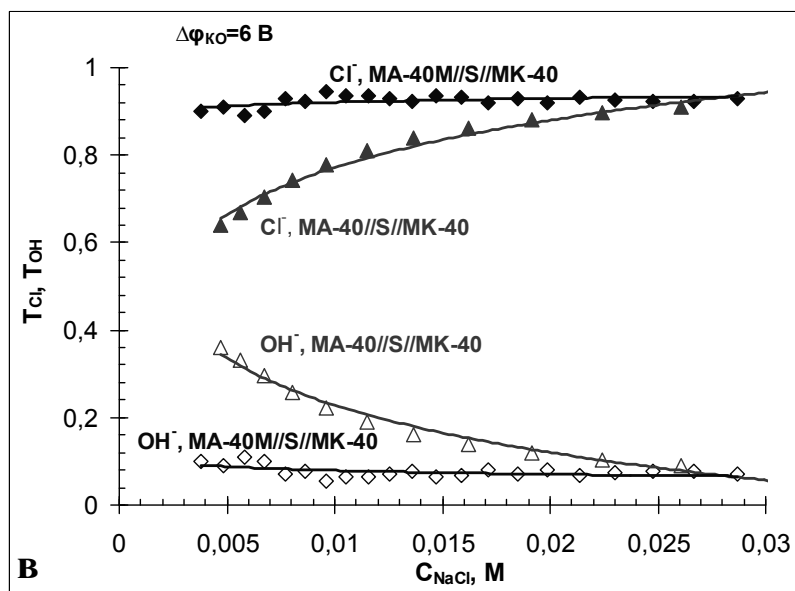


Рис. 7.19 (подолжение)

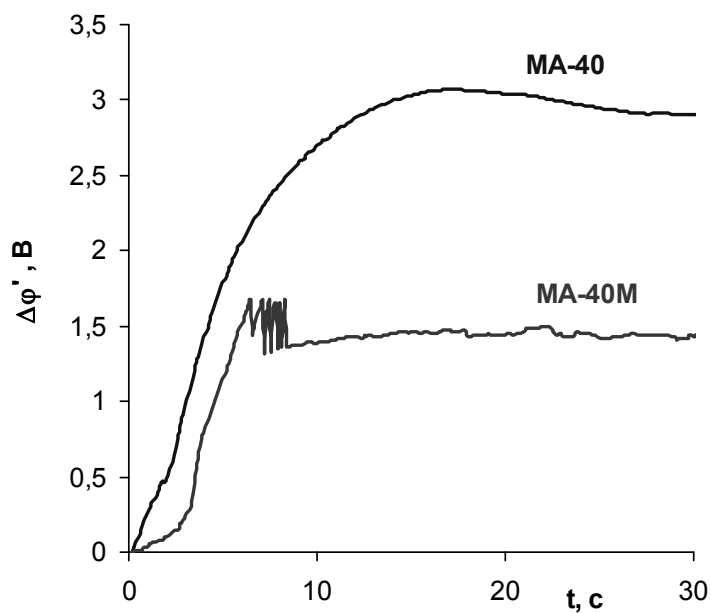


Рис. 7.20. Хронопотенциограммы мембран MA-40 и MA-40M в растворе NaCl при $i/i_{\text{lim}} = 3,8$, $C_{\text{NaCl}} = 0,005 \text{ M}$, $i = 2,5 \text{ mA cm}^{-2}$, $h = 7 \text{ мм}$, $L = 2 \text{ см}$, $V = 0,3 \text{ cm}^3 \text{ c}^{-1}$ [165]

ции скачка потенциала, свидетельствующие о наличии микроконвективных вихрей у границы мембрана/раствор, отсутствуют.

Заметим, что характеристики модифицированной мембраны МА-40М остаются стабильными по крайней мере в течение 300 часов ее непрерывной эксплуатации [230]. Придание границе мембрана/раствор новых свойств важно не только для увеличения сверхпредельного переноса ионов Cl^- , но и для предотвращения осадкообразования при переработке рН-чувствительных электролитов.

7.10.2. Варьирование степени гидрофобности и электрической неоднородности поверхности

На рис. 7.21 представлены хронопотенциограммы серийно выпускаемых мембран МК-40, Nafion-117 и мембраны МК-40/Nf. Характеристики мембраны МК-40/Nf имеют особый интерес. Эта мембрана изготовлена нанесением тонкой (7–20 мкм) пленки сульфированного политетрафторэтилена на поверхность гетерогенной мембраны МК-40. Пленка придает поверхности модифицированной

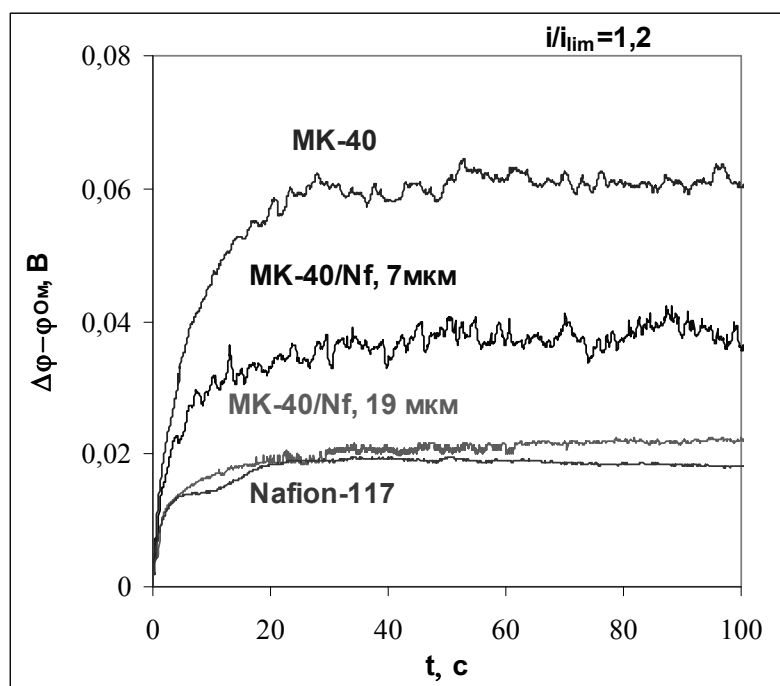


Рис. 7.21. Хронопотенциограммы мембран МК-40, Nafion-117 и мембраны МК-40/Nf с толщиной модифицирующей пленки 7 и 19 мкм, полученные в проточной ячейке, описанной в [165], когда обедненный ДПС находится под мембраной. $C_{NaCl} = 0,02$ М, $h = 5,8$ мм, $S = 2 \times 2$ см², $V = 0,42$ см³·с⁻¹, $i/i_{lim} = 1,2$

мембраны гидрофобные свойства (табл. 7.1). Кроме того, она обеспечивает снижение генерации H^+ и OH^- ионов [201,234] благодаря гомогенизации распределения линий тока у поверхности МК-40/Nf. При определенных условиях результатом этого снижения может стать более заметное подкисление раствора на выходе из КО, образованного парой МК-40/Nf//МА-40, по сравнению с парой МК-40//МА-40 (рис. 7.19а). В случае пары МК-40/Nf//МА-40М раствор на выходе из КО слабо подкисляется, в то время как пара МК-40//МА-40М обеспечивает подщелачивание раствора. Причиной является снижение количества OH^- ионов, доставляемых от катионообменной мембраны в раствор, и менее полная рекомбинация с ними ионов H^+ , поступающих в раствор от поверхности анионообменной мембраны.

С другой стороны, нанесение на гетерогенную поверхность гомогенной ионообменной пленки увеличивает линейные размеры «входных ворот», через которые противоионы проникают в объем мембраны (рис. 7.22). Результатом этого увеличения (и изменения распределения и направления линий тока) является рост электроконвективных вихрей (рис. 7.22б), что выражается в уменьшении скачка потенциала (рис. 7.21) и сокращении эффективной толщины диффузионного слоя (рис. 7.23) при заданной плотности тока, а также росте сверхпредельного массопереноса (рис. 7.16 и 7.24).

Важно отметить, что увеличение толщины модифицирующей гомогенной ионообменной пленки ведет к усилению описанного выше эффекта (рис. 7.21). В то же время уменьшение гидрофобности поверхности (табл. 7.1) за счет увеличения

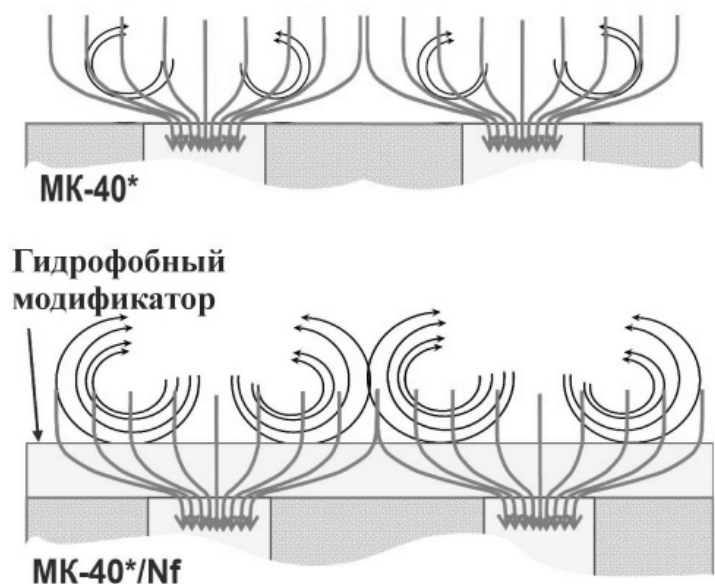


Рис. 7.22. Схематичное изображение линий тока и электроконвективных вихрей у поверхности мембран МК-40 (а) и МК-40/Nf (б)

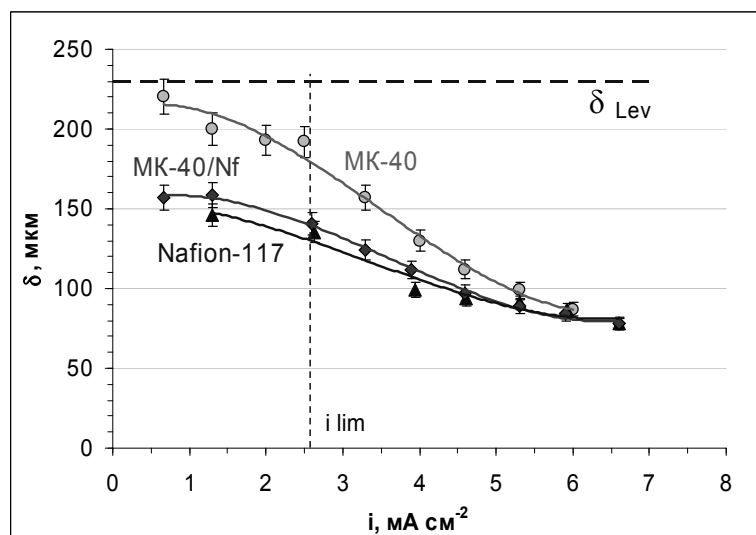


Рис. 7.23. Зависимость толщины диффузионного слоя от плотности тока в системах с различными мембранами в растворе NaCl, рассчитанная из ВАХ с использованием метода, развитого в [157]

на ней доли гидрофильного ионообменного материала (МК-40*) приводит к снижению предельного тока, удлинению плато ВАХ [218] и уменьшению массопереноса (рис. 7.24) вследствие ослабления электроконвекции.

7.10.3. Профилирование поверхности мембран

Идеи модифицирования поверхности мембраны путем создания на ней всевозможных профилей (волнистая поверхность, впадины и выступы различных конфигураций) развиваются достаточно давно и получили широкое распространение [131,236–239]. Однако только в последнее время стали понятны механизмы увеличения скорости массопереноса при использовании таких мембран. Во-первых – это увеличение активной поверхности мембран, доступной для осуществления массопереноса. Во-вторых – это интенсификация перемешивания жидкости у границы мембрана/раствор за счет улучшения гидродинамической ситуации. В-третьих – это создание более благоприятных условий для развития электроконвекции благодаря увеличению тангенциальной компоненты электрической объемной силы [117]. В-четвертых – это снижение генерации H^+ и OH^- ионов за счет ослабления концентрационной поляризации на развитой поверхности профилированной мембраны. Все эти четыре эффекта оказывают синергетическое

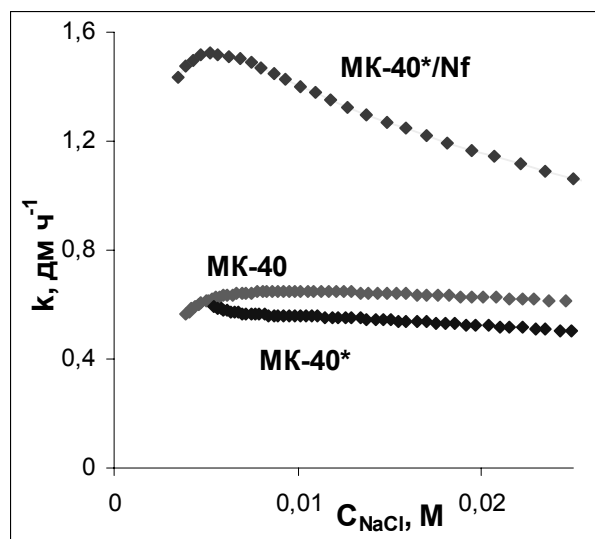


Рис. 7.24. Концентрационная зависимость коэффициента массопереноса для различных катионообменных мембран: серийно выпускаемой МК-40 (Таблица) и модифицированных мембран МК-40* (шерохованной МК-40) и МК-40/Nf (МК-40*, покрытая пленкой Nafion). Данные получены по методике, описанной в [220,235]. $C_{\text{NaCl}} = 0,02 \text{ М}$, $h = 5,8 \text{ мм}$, $S = 2 \times 2 \text{ см}^2$, $V = 0,42 \text{ см/с}$

влияние на увеличение массопереноса. В результате, в случае использования в канале обессоливания анионообменной мембраны с профилированной поверхностью (рис. 7.25) коэффициент массопереноса, растущий с разбавлением раствора, может почти в 10 раз превысить тот, который достигается в канале обессоливания (при концентрации обессоливаемого раствора NaCl меньше 0,001 М) с гладкой мембраной и стандартным инертным спейсером (рис. 7.26) [240].

7.10.4. Пути совершенствования ИОМ для обессоливания разбавленных растворов

Анализ современного состояния знаний о концентрационной поляризации и сверхпредельном переносе в мембранных системах показывает, что наиболее значимым механизмом является электроконвекция. Это существенно неравновесное явление, индуцированное протеканием тока и реализующееся как электроосмотическое скольжение второго рода. Интенсивность протекания электроконвекции в значительной степени определяется свойствами поверхности ионообменных мембран, а именно, степенью ее гидрофобности, а также характером ее электрической

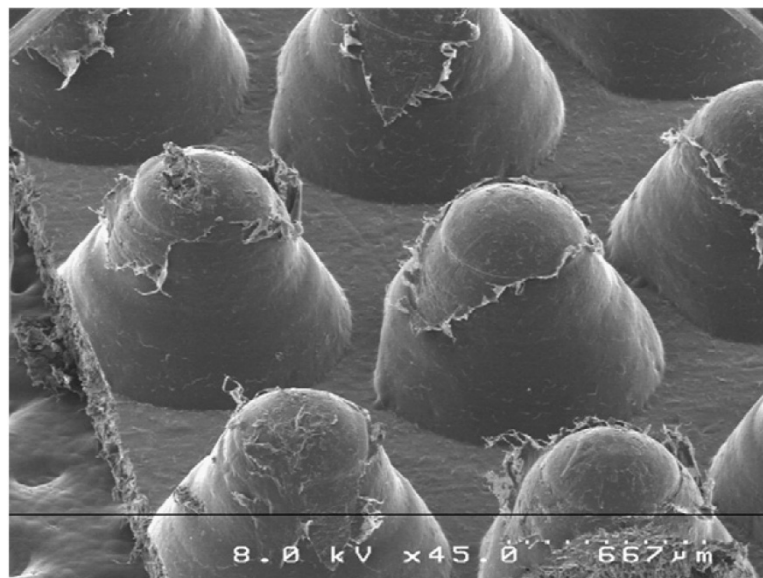


Рис. 7.25. Микрофотографии профилированной [237] поверхности мембраны МА-40П [241]

и геометрической неоднородности. Электроконвекция сопряжена с другими поверхностными явлениями, такими как генерация H^+ и OH^- ионов на межфазной границе, она зависит от стоковского радиуса противоионов, а также от скорости вынужденного течения раствора.

Знание закономерностей протекания электроконвекции позволяет предложить некоторые пути улучшения массообменных характеристик серийно выпускаемых ионообменных мембран путем их поверхностной модификации. Наиболее перспективным представляется воздействие на свойства мембраны через контроль химической природы фиксированных групп в поверхностном слое для ослабления их каталитической активности по отношению к реакции диссоциации воды; гидрофобизацию поверхности и дизайн электрической неоднородности границы мембрана/раствор для создания условий, способствующих интенсивному развитию электроконвекции.

Применение в качестве модифицирующих агентов бифункциональных полиэлектролитов, формирование на поверхности мембран гидрофобных ионопроводящих пленок и профилирование поверхности мембраны позволяют подавить генерацию H^+ и OH^- ионов и существенно увеличить сверхпредельный массоперенос ионов соли за счет оптимизации распределения области пространственного заряда и линий тока у межфазной границы, а также облегчения скольжения жидкости вдоль поверхности мембраны.

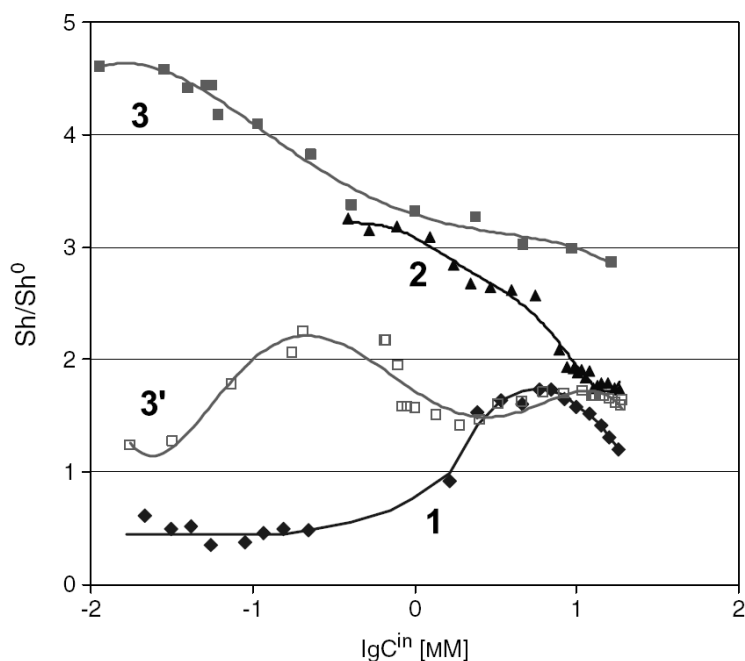


Рис. 7.26. Отношение числа Шервуда Sh к Sh^0 (вычисленного для канала обессоливания, образованного гладкими мембранами без спейсера и с тем же межмембранным расстоянием, что и изучаемый канал) как функция концентрации раствора NaCl на входе в камеры обессоливания различных электродиализаторов. Камеры обессоливания (все одинаковой длины 2 дм) были образованы: мембранами МК-40 и МА-40 с инертным сетчатым спейсером между ними (1); монослоем смеси ионообменных смол КУ-2/АВ-17 (2); профилированной мембраной МА-40П (вместо МА-40) (3, 3'). 1, 2, 3: скорость протока обессоливаемого раствора, приведенная к ширине КО, равной 1 дм, w , составляет около $3 \text{ дм}^3 \text{ч}^{-1} \text{дм}^{-1}$; 3': $w = 7.5 \text{ дм}^3 \text{ч}^{-1} \text{дм}^{-1}$. Все измерения проведены при скачке потенциала на парной камере 2.5 В [240].

Работа выполнена в рамках научного сотрудничества в российско-французской лаборатории «Ионообменные мембраны и процессы». Авторы благодарят НЦНИ, Франция и РФФИ (Россия) за финансовую поддержку этой работы, гранты №№ 09-08-96529-р_юг_а, 09-08-96523-р_юг_а, 11-08-93107-НЦНИЛ_а, 11-08-00599-а, 11-08-96511-р_юг_ц. Работа поддержана 7-й рамочной программой Евросоюза, проект № 269135 CoTraPhen. Выражаем благодарность А.Э. Козмаю за подготовку рисунков.

Литература

1. Хванг Т., Каммермейер С. Мембранные процессы разделения. М.: Химия. 1981. 464 с.
2. Koros W.J., Ma Y.H., Shimidzu T. // *Pure Appl. Chem.* 1996. V.68. P.1479.
3. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия. 1988. 240 с.
4. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука. 1996. 390 с.
5. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. // *Успехи химии.* 2003. Т.72. С.438.
6. Kreuer K.D., Paddison S., Spohr E., Schuster M. // *Chem. Rev.* 2004. V.104. P. 4637.
7. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия. 1980. 232 с.
8. Buck R.P. // *J. Membr. Sci.* 1984. V.17. P.1.
9. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. М.: Наука. 1986. 172 с.
10. Пригожин И, Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002. 460 с.
11. Кеплен С.Р., Эссиг Э. Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов (стационарное состояние). М.: Мир. 1986. 384 с.
12. Konturri K., Murtomäki L., Manzanares J.A. *Ionic transport processes in electrochemistry and membrane science.* N-Y., Oxford University Press. 2008. 304 с.
13. Kedem O., Katchalsky A. // *J. Gen. Physiol.* 1961. V.45. P.143.
14. Larchet C., Nouri S., Auclair B., Dammak L., Nikonenko V. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 139. P. 45.
15. Spiegler K.S. // *Trans. Faraday. Soc.* 1958. V.54. P.1408.
16. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V. // *J. Membr. Sci.* 1993. V.79. P.181.
17. Narebska A., Koter S., Kujawsky W. // *Desalination.* 1984. V.51. P.3.
18. Narebska A., Koter S., Kujawsky W. // *J. Membr. Sci.* 1985. V.25. P.15.
19. Spiegler K.S., Kedem O. // *Desalination.* 1966. V.1. P.311.
20. Auclair B., Nikonenko V., Larchet C., Métayer M., Dammak L. // *J. Membr. Sci.* 2002. V.195. P.89.
21. Kedem O., Katchalsky A. // *Trans. Faraday. Soc.* 1963. V.59. P.1918.
22. Helfferich F G. *Ion Exchange.* Mineola, New York. 1995. 624 p.
23. Kedem O., Perry M. // *J. Membr. Sci.* 1983. V.14. P.249.
24. Narebska A., Koter S. // *Electrochim. Acta.* 1993. V.38. P.815.
25. Gnusin N.P., Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. // *J. Membr. Sci.* 2004. V.243. P.301.
26. Larchet C., Auclair B., Nikonenko V. // *Electrochim. Acta.* 2004, V.49, P.1711.
27. Larchet C., Dammak L., Auclair B., Parchikov S., Nikonenko V. // *New J. Chem.* 2004. V.28. P.1260.
28. Koter S., Kujawski W., Koter I. // *J. Membr. Sci.* 2007. V.297. P.226.
29. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V.139. P.3.
30. Paterson C.R., Gardner C.R. // *J. Chem. Soc. A.* 1971. P.2254.

31. Робинсон Р., Стокс Р. М.: Иностранная лит-ра 1963, С.647.
32. Гнусин Н.П., Кононенко Н.А., Паршиков С.Б. // *Электрохимия*. 1993. Т.29. С.757.
33. Lebrun L., Da Silva E., Pourcelly G., Métayer M. // *J. Membr. Sci.* 2003. V.227. P.95.
34. Lteif R., Dammak L., Larchet C., Auclair B. // *Europ. Polymer J.* 2001. V.37. P.627.
35. Mason E.A., Lonsdale H.K. // *J. Membr. Sci.* 1990. V.51. P.1.
36. Берд Р., Стьюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия. 1974. 688 с.
37. Mason E.A., Viehland L.A. // *J. Chem. Phys.* 1978. V.68. P.3562.
38. Meares P., Thain J.F., Dawson D.G. // *Membranes A series of Advances*. 1972. V.1. P.55.
39. Tanimura S., Nakao S.-I., Kimura S. // *J. Membr. Sci.* 1993. V.84. P.79.
40. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир. 1977. 463 с.
41. Zaltzman B., Rubinstein I. // *J. Fluid Mech.* 2007. V.579. P.173.
42. Chu K.T., Bazant M.Z. *SIAM J. Appl. Math.* 2005, V.65, P.1485.
43. Urtenov M.A.-K., Kirillova E.V., Seidova N.M., Nikonenko V.V. // *J Phys Chem*. 2007. V.111. P.14208.
44. Schlögl R. *Stofftransport durch Membranen*. Darmstadt. Steinkopff-Verlag. 1964. 123 p.
45. Turq P., Barthel J., Chemla M. *Transport, relaxation, and kinetic processes in electrolyte solutions*. Berlin. Springer – Verlag. 1992. 206 p.
46. Pourcelly G., Sistat Ph., Chapotot A., Gavach C., Nikonenko V. // *J. Membr. Sci.* 1996. V.110. P.69.
47. Bandini S., Bruni L. // *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. 2010. V.2. P.67.
48. Jonsson G., Macedonio F. // *Comprehensive Membrane Science and Engineering*. 2010. V.2. P.1.
49. Caputo M., Cametti C. // *J. Theor. Biol.* 2008. V.254. P.697.
50. Шельдешов Н.В., Чайка В.В., Заболоцкий В.И. // *Электрохимия*. 2008. V. 44. P.1.
51. Khalatur P.G., Talitskikh S.K., Khokhlov A.R. // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2002. V. 11. P.566.
52. Kornyshev A.A., Spohr E. // *Topics in Applied Physics*. 2009. V.113. P.349.
53. Galperin D., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Topics in Applied Physics*. 2009. V.113. P.453.
54. Habenicht B.F., Paddison S.J., Tuckerman M.E. // *J. Mater. Chem.* 2010. V.20. P. 6342.
55. Komarov P.V., Veselov I.N., Chu P.P., Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // *Chemical Physics Letters* 2010. V.487. P.291.
56. Teorell T. // *Proc. Soc. Expt. Biol. Med.* 1935. V.33. P.282.
57. Meyer K.H., Sievers J.F. // *Helv. Chim. Acta.* 1936. V.19. P.649.
58. Tanaka Y. // *Membr. Sci. and Techn.* 2007. V.12. P.59.
59. Selvey C., Reiss H. // *J. Membr. Sci.* 1985. V.23. P.11.
60. Manzanares J.A., Mafé S., Pellicer J. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V.88. P.2355.

61. Moya A.A. // *ElectrochimicaActa*.2010 . V.55. P.2087.
62. Dresner L.// *J. Phys. Chem.* 1967. V.67. P.1635.
63. Garcia-Morales V., Cervera J., Manzanares J.A. // *J. Electroanal. Chem.* 2007. V.599. P.203.
64. ВольфковичЮ.М. // *Электрохимия*. 1984.Т.20.С.665.
65. ДухинС.С., СидороваМ.П., ЯрощукА.Э. *Электрохимия мембрани обратный осмос*. Л.:Химия. 1991. 192 с.
66. Koter S. // *J. Membr. Sci.* 2000. V.166. P.127.
67. Guzmán-García A.G., Pintauro P.N., Verbrugge M.V. // *AIChE J.* 1990. V.36. P.1061.
68. Yaroshchuk A.E. // *Colloids and Surfaces, A.* 1998. V.140. P.169.
69. Cervera J., Manzanares J.A., Mafe S. // *J. Membr. Sci.* 2001. V.191. P.179.
70. Yaroshchuk A., Boiko Y., Makovetskiy A. // *Langmuir*.2009. V.25. P.9605.
71. Yang Y, Pintauro P N. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. V. 43. P.2957.
72. Szymczyk A., Zhu H.C., Balanec B. // *J. Phys. Chem.B.* 2010. V.114. P.10143.
73. Hsu W.Y., Berkley J.R., Meakin P. // *Macromolecules*. 1980. V.13. P.198.
74. Gavach C., Pamboutzoglou G., Nedyalkov M., Pourcelly G. // *J. Membr. Sci.* 1989. V.45. P.37.
75. Pourcelly G., Oikonomou An., Gavach C., Hurwitz H.D. *J. Electroanal. Chem.* 1990, V.287, P.43.
76. Berezina N.P., Karpenko L.V. // *Rus. Colloid J.* 2000. V.62. P.676.
77. Devanathan R., Venkatnathan A., Rousseau R., Dupuis M., Frigato T., Gu W., Helms V. // *J. Phys. Chem. B.* 2010.V.114.P.13681.
78. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. *Многофазные процессы в пористых средах*. М.:Химия. 1982. 320 с.
79. Zallen R. *The physics of amorphous solids*. N-Y..John Wiley & Sons. 1983. 304 p.
80. ВольфковичЮ.М., ДрейманН.А., БеляеваО.Н., БлиновИ.А. // *Электрохимия*.1988.Т.24.С.352.
81. J. deJong, R.G.H. Lammertink, M. // *Wessling. Lab Chip.* 2006. V.6. P.1125.
82. Cwirko E.H., Carbonell R.G. // *J. Membr. Sci.* 1992. V.67. P.227.
83. Szymczyk A., Fievet P., Aoubiza B., Simon C., Pagetti J. // *J. Membr. Sci.* 1999. V.161. P.275.
84. Eikerling M., Kornyshev A. A. // *J. Electroanal. Chem.* 2001. V.502. P.1.
85. Eikerling M., Kornyshev A.A., Kuznetsov A.M., Ulstrup J., Walbran S. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V.105. P.3646.
86. Commer P., Cherstvy A., Spohr E., Kornyshev A.A. // *Fuel Cells.* 2003.V.2. P.127.
87. Mauritz K.A., Mountz D.A., Reuschle D.A., Blackwell R.I. // *ElectrochimicaActa.* 2004. V.50. P.565.
88. ГнусинН.П., ГребенюкВ.Д. *Электрохимия гранулированных ионитов*. Киев, Наукова думка, 1972, 180 С.
89. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. *Электрохимия ионитов*. Новосибирск: Наука. 1972. 200 с.
90. Mafé S., Manzanares J.A., Ramirez P. // *Phys. Chem.* 2003. V.5. P.376.
91. Rojo A.G., Roman H.E. // *Phys. Rev.* 1988. V.37. P.3696.

92. Duan H.L., Karihaloo B.L., Wang J., Yi X. // *Phys. Rev. B*. 2006. V.73. P.174203.
93. Starov V.M., Zhdanov V.G. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V.137. P.2.
94. Pal R. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. V.498. P.135.
95. Zhdanov M. // *Geophysics*. 2008. V.73. P.197.
96. Vasin S.I., Filippov A.N., Starov V.M. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V.139. P.83.
97. Maxwell J.C. *Treatise on Electricity and Magnetism*. Oxford. Clarendon Press. 1873. V.1. P.464.
98. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Мешечкова А.И. // *Журн. физ. химии* 1980. Т.54. С.1518.
99. Wodzki R., Narebska A. // *Angew. Macromol.Chem.* 1980. V.88. P.149.
100. Hsu W.Y., Gierke T.D., C.J. // *Molnar. Macromolecules*. 1983. V.16. P.1945.
101. Belaid N.N., Dammak L., Ngom B., Larchet C., Auclair B. // *Eur. Polym. J.* 1999. V.35. P.879.
102. Huguet P, Kiva T, Noguera O, Sistas P, Nikonenko V. // *New J Chem*. 2005. V.29. P.955.
103. Chaabane L., Dammak L., Grande D., Larchet C., Huguet P., Nikonenko S., Nikonenko V. // *J. Membr. Sci.* 2011. V.377. P.54.
104. Брык М.Т., Заболоцкий В.И., Агаманенко И.Д., Дворкина Г.А. // *Химия и технол. воды*. 1989. Т.11. С.491.
105. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Костенко О.Н., Ельникова Л.Ф. // *Журн. физ. химии*. 1993. Т.67. С.2423.
106. Volkovich Yu.M., Bagotzky V.S., Sosonkin V.E., Blinov I.A. // *Colloids Surf. A. Physicochem Eng Asp.* 2001. V.349. P.187.
107. Elattar A., Elmidaoui A., Pismenskaia N., Gavach C., Pourcelly G. // *J. Membr. Sci.* 1998. V.143. P.249.
108. Choi J.-H., Kim S.-H., Moon S.-H. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2001. V.241. P.120.
109. Xu T., Yang W., He B. // *Chem. Engineering Sci.* 2001. V.56. P.5343.
110. Tuan L.X., Verbanck M., Buess-Herman C., Hurwitz H.D. // *J. Membr. Sci.* 2006. V.284. P.67.
111. Villaluenga J.P.G, Barragán V.M., Izquierdo-Gil M.A., Godino M.P., Seoane B., Ruiz-Bauzá C. // *J. Membr. Sci.* 2008. V.323. P.421.
112. Kumar M., Singh S., Shahi V.K. // *J. Phys. Chem. B*. 2010. V.114. P.198.
113. Haubold H.G., Vad T., Jungbluth H., Hiller P. // *Electrochim. Acta*. 2001. V.46. P.1559.
114. Chaabane L., Dammak L., Nikonenko V.V., Bulvestre G., Auclair B. // *J. Membr. Sci.* 2007. V.298. P.126.
115. Chaabane L., Bulvestre G., Larchet C., Nikonenko V., Deslouis C., Takenouti H. // *J. Membr. Sci.* 2008. V.323. P.167.
116. Strathmann H. *Ion-exchange membrane separation processes. Membrane Science and Technology. Ser. 9.* Amsterdam : Elsevier. 2004. 348 p.
117. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Phys. Rev. E*. 2000. V. 62. P. 2238.
118. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия. М.:Химия*. 2001. 623 с.

119. Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sistas P., Huguet P., Pourcelly G., Larchet C. // *Advances Colloid Interface Sci.* 2010. V. 160. P. 101.
120. Manzanares J., Kontturi K. Diffusion and migration. In: *Encyclopedia of Electrochemistry. V. 2. Interfacial Kinetics and Mass Transport.* / A.J. Bard, M. Stratmann, E.J. Calvo Eds. VCH: Wiley. Weinheim. 2003. P.81.
121. Peers A.M. // *Disc. Faraday Soc.* 1956. V. 21. P. 124.
122. Heyrovsky J., Kuta J. *Principles of Polarography.* N-Y. Academic Press. 1966. 581 с.
123. Харкац Ю.И. // *Электрохимия.* 1985. Т.21. С.974.
124. Simons R. // *Electrochim Acta.* 1984. V. 29. P. 151.
125. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. // *Успехи химии.* 1988. Т.57. С.1403.
126. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. *Введение в электрохимическую кинетику.* М.: Высшая школа. 1983. 400 с.
127. Sistas P., Pourcelly G., Kozmai A., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C. // *Electrochim. Acta.* 2008. V.53. P. 6380.
128. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Laktionov E.V., Urtenov M.K., Strathmann H., Wessling M., Koops G.H. // *Sep. Pur. Tech.* 1998. V. 14. P. 255.
129. Forgacs C., Ishibashi N., Leibovitz J., Sinkovic J., Spiegler K.S. // *Desalination.* 1972. V. 10. P.181.
130. Davis T.A., Grebenyuk V., Grebenyuk O. *Membrane technology in chemical industry.* / S.P. Nunes. K-V. Peinemann, Eds. VCH :Wiley. Weinheim. 2001.
131. Balster J., Yildirim M.H., Stamatialis D.F., Ibanez R., Lammertink R.G.H., Jordan V., Wessling M. // *J. Phys. Chem. B.* 2007. V. 111. P. 2152.
132. Lu J., Wang Y.-X., Zhu J. // *Electrochim. Acta.* 2010. V. 55. P. 2673.
133. Mishchuk N. A., Heldal T., Volden T., Auerswald J., Knapp H. // *J. of Microfluidics and Nanofluidics.* 2011. V.11. P.1.
134. Kim D., Posner J.D., Santiago J.G. // *Sensors and Actuators a-Physical.* 2008. V. 141. P. 201.
135. Tallarek U., Leinweber F.C., Nischang I. // *Electrophoresis.* 2005. V. 26. P. 391.
136. Kim S.-J., Ko S.-H., Kang K.H., Han J. // *Nature Nanotechnology.* 2010. V. 5. P. 297.
137. Левич В.Г. // *Докл. АН СССР.* 1949. Т.67, С.309.
138. Духин С.С., Шилов В.И. // *Коллоид. журн.* 1969. Т. 31. С.706.
139. Grafov B.M., Chernenko A.A. // *Zh. Fiz. Khim.* 1963. V.37. P.664.
140. MacGillivray A.D. // *J. Chem. Phys.* 1970. V.52. P.3126.
141. Smyrl W.H., Newman J. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1967. V.63. P.207.
142. Rubinstein I., Shtilman L. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979. V.75. P.231.
143. Dukhin S.S. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1991. V.35. P.43.
144. Dukhin S.S., Mishchuk N.A. // *J. Membr. Sci.* 1993. V.79. P.199.
145. Урtenov М.Х. Краевые задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона (факторизация, декомпозиция, модели, численный анализ). Краснодар: Кубанский гос.ун-т. 1998. 140с.

146. Заболоцкий В.И., Манзанарес Х.А., Мафе С., Никоненко В.В., Лебедев К.А. // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. С.921.
147. Zabolotsky V.I., Manzanares J.A., Nikonenko V.V., Lebedev K.A., Lovtsov E.G. // *Desalination*. 2002. V.147. P.387.
148. Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П. // *Электрохимия*. 1989. Т.25. С. 301.
149. Листовничий А.В. // *Электрохимия*. 1989. Т.25. С.1651.
150. Уртенев М.Х., Никоненко В.В. // *Электрохимия*. 1993. V.29. P.239.
151. Bazant M.Z., Chu K.T., Bayly B.J. // *SIAM J. Appl. Math.* 2005. V.65. P.1463.
152. Kilić M.S., Bazant M.Z., Ajdari A. // *Phys. Rev. E*. 2007. V.75. P.21503.
153. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р., Уртенев М.Х. // *Электрохимия*. 2002. Т.38. P.911.
154. Manzanares J.A., Murphy W.D., Mafé S., Reiss H. // *J. Phys. Chem.* 1993. V.97. P.8524.
155. Никоненко В.В., Уртенев М.Х. // *Электрохимия*. 1996. Т.32. С. 215.
156. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Ловцов Е.Г. // *Электрохимия*. 2006. Т.42. С.931.
157. Козмай А.Э., Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Пряхина О.Д., Систа Ф., Пурселли Ж. // *Электрохимия*. 2010. Т.46. С.1477.
158. Мареев С.А., Козмай А.Э., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011. Т.13. С.172.
159. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2008. V.139. P.74.
160. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Petrunya I.P. // *Desalination*. 2006. V.192. P.408.
161. Левич В.Г. *Физико-химическая гидродинамика*. М.: Физматгиз. 1959. 700 с.
162. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Никоненко В.В., Уртенев М.Х. // *Электрохимия*. 1985. Т.21. С.296.
163. Shaposhnik V.A., Kuzminykh V.A., Grigorchuk O.V., Vasil'eva V.I. // *J. Membr. Sci.* 1997. V.133. P.27.
164. Lévêque M.A. Les lois de la transmission de chaleur par convection. *Annales des Mines ou Recueil de Mémoires sur l'Exploitation des Mines et sur les Sciences et les Arts qui s'y Rattachent, Mémoires* 1928. V.12–13.
165. Belova E.I., Lopatkova G.Yu., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Pourcelly G. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V.110. P.13458.
166. Никоненко С.В., Уртенев М.Х., Коваленко А.В., Семенчин Е.А., Никоненко В.В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011. Т.13. С.320.
167. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V.238. P.188.
168. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G. // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V.285. P.247.
169. Krol J.J., Wessling M., Strathmann H. // *J. Membr. Sci.* 1999. V.162. P.155.
170. Ibanez R., Stamatialis D.F., Wessling M. // *J. Membr. Sci.* 2004. V.239. P.119.
171. Nikonenko V.V., Istoshin A.G., Urtenov M.Kh., Zabolotsky V.I., Larchet C., Benzaria J. // *Desalination*. 1999. V.126. P.207.

172. Tanaka Y. // *J. Membr. Sci.* 2010. V.350. P.347.
173. Sonin A., Probst P.A. // *Desalination*. 1968. V.5. P.293.
174. Никоненко В.В., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Уртенев М.Х. // *Электрохимия*. 1985. Т.21. С.377.
175. Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Уртенев М.Х. // *Электрохимия*. 1986. Т.22. С.298.
176. Григорчук О.В., Васильева В.И., Шапошник В.А., Кузьминых В.А. // *Электрохимия* 2003. Т.39. С.859.
177. Григорчук О.В., Коржов Е.Н., Шапошник В.А. // *Электрохимия*. 1997. Т.33. С.885.
178. Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V., Korzhov E.N., Vasil'eva V.I., Klimov V.Ya. // *J. Membr. Sci.* 1998. V.139. P.85.
179. Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I., Praslov D.B. // *J. Membr. Sci.* 1995. V.101. P.23.
180. Васильева В.И., Шапошник В.А., Григорчук О.В., Малыхин М.Д. // *Электрохимия*. 2002. Т.38. С.949.
181. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Grigorchuk O.V. // *Advances in Chemistry Research* 2007. V.2. P.39.
182. Уртенев М.Х., Сеидов Р.Р. Математическое моделирование электромембранных систем очистки воды. Краснодар: Изд-во Кубанского гос. ун-та. 2000. 140 с.
183. Pismenskiy A., Nikonenko V., Urtenov M., Pourcelly G. // *Desalination*. 2006. V.192. P.374.
184. Rubinstein I., Zaltzman B. // *Math. Mod. Meth. Appl. Sci.* 2001. V.11. P.263.
185. Узденова А.М., Коваленко А.В., Никоненко В.В., Уртенев М.Х. // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011. Т. 13. № 4. С. 492.
186. Strathmann H., Krol J.J., Rapp H.J., Eigenberger G. // *J. Membr. Sci.* 1997. V.125. P.123.
187. Danielsson C.O., Dahlkild A., Velin A., Behm M. // *Electrochim Acta*. 2009. V.54. P.2983.
188. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // *Электрохимия*. 1999. Т.35. С.871.
189. Mafé S., Ramírez P., Alcaraz A. // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V.294. P.406.
190. Hurwitz H., Dibiani R. // *J. Membr. Sci.* 2004. V.228. P.17.
191. Hamann C.H., Hamnett A., Vielstich W. *Electrochemistry*. VCH : Wiley, Weinheim. 1998.
192. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика* VI. М.: Физматлит. 2001. 731 с.
193. Волгин В.М., Давыдов А.Д. // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 635.
194. Письменский А.В., Уртенев М.Х., Никоненко В.В., Соста Ф., Письменская Н.Д., Коваленко А.В. // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 7. С. 830.
195. Духин С.С., Жолковский Э.К., Мищук Н.А. Вторичный двойной электрический слой и вторичный электроосмос. Докл. АН УССР. Сер. Б. 1986. С.47.
196. Rubinstein S.M., Manukyan G., Staicu A., Rubinstein I., Zaltzman B., Lammertink R.G.H., Mugele F., Wessling M. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V.101. P. 236101.
197. Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. // *J. Membr. Sci.* 1997. V.125. P.17.
198. Bejan A. *Heat Transfer*. N.-Y. John Wiley & Sons. 1993. 698 p.

199. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Систа Ф., Пурселли Ж., Ларше К. // *Электрохимия*. 2007. Т.41. С.325.
200. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. // *J. Membr. Sci.* 1996. V.119. P.171.
201. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Бугаков В.В. // *Электрохимия*. 2009. Т.45. С.1252.
202. Ионитовые мембраны. Грануляты. Порошки. [Каталог НИИТЭХИМ]. М. 1977.
203. Xu T. // *J. Membr. Sci.* 2005. V.263. P.1.
204. Nagarale R.K., Gohil G.S., Shahi V.K. // *Adv. Colloid and Interface Sci.* 2006. V.119. P.97.
205. Yaroslavtsev A.B. // *Solid State Ionics*. 2005. V.176. P.2935.
206. Bazant M.Z., Vinogradova O.I. // *J. Fluid. Mech.* 2008. V.613. P.125.
207. Stone H.A., Stroock A.D., Ajdari A. // *Annual. Rev. Fluid Mech.* 2004. V.36. P.381.
208. Churaev N., Sobolev V., Somov A. *J. Colloid Interface Sci.* 1984, V.97, P.574.
209. Choi C.-H., Westin K.J.A., Breuer K.S. // *Phys. Fluids*. 2003. V.15. P.2897.
210. Majumder M., Chopra N., Andrews R., Hinds B.J. // *Nature*. 2005. V.438. P.44.
211. Vinogradova O.I., Yakubov G.E. // *Langmuir*. 2003. V.19. P.227.
212. Vinogradova O.I., Bunkin N.F., Churaev N.V., Kiseleva O.A., Lobedev A.V., Ninham B.W. // *J. Colloid Interface Sci.* 1995. V.173. P.443.
213. Quere D. // *Physica A*. 2002. V.313. P.32.
214. Voronov R.S., Papavassiliou D.V., Lee L.L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V.47. P.2455.
215. Wenzel R.N. // *Ind. Eng. Chem.* 1936. V.28. P.988.
216. Belashova E.D., Melnik N.A., Pismenskaya N.D., Shevtsova K.A., Nebavsky A.V., Lebedev K.A., Nikonenko V.V. // *Electrochim. Acta*. 2011. V.59. P.412.
217. Maletzki F., Rosler H.-W., Staude E. // *J. Membr. Sci.* 1992. V.71. P.105.
218. Belashova E., Pismenskaya N., Melnik N., Ferhova L., Shevtsova K., Nebavsky A. Ion transport in organic and inorganic membranes: conference proceedings. Krasnodar: Bossicom., 2011. P.19.
219. Nebavsky A., Shevtsova K., Nikonenko V., Pismenskaya N. Ion transport in organic and inorganic membranes: conference proceedings. Krasnodar: Bossicom. 2011. P.132.
220. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Мельник Н.А., Шевцова К.А., Dammak L., Larchet Ch. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2011. Т.1. С.201.
221. Kononenko N.A., Berezina N.P., Loza N.V. // *Colloids Surf A*. 2004. V.239. P.59.
222. Березина Н.П., Шапошник В.А., Праслов Д.В., Ивина О.П. // *Журн. физ. химии*. 1990. Т.64. С.2790.
223. Rubinstein I., Zaltzman B., Lerman I. // *Phys. Rev. E*. 2005. V.72. P.11505.
224. Mishchuk N.A. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. V.160. P.16.
225. Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Melnik N.A., Shevtsova K.A., Belova E.I., Pourcelly G., Cot D., Dammak L., Larchet C. // *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 116(7). P. 2145.
226. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Володина Е.И. // *Электрохимия*. 2005. Т.41. С.1351.

227. Vasil'eva V., Zhiltsova A., Lebedev K., Zabolotsky V., Malykhin M., Akberova E., Rogatnev S., Moshkina A. Iontransportinorganicandinorganicmembranes: conferenceproceedings. Krasnodar: Vocanova. 2011. P.212.
228. Choi J.-H., Moon. S-H. // J. Colloid Interface Sci. 2003. V.265. P.93.
229. Sata T. // J. Membr. Sci. 2000. V.167. P.1.
230. Pismenskaya N.D., Belova E.I., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I., Lopatkova G.Yu., Karzhavin Yu.N., Larchet C. // Desalin. Water Treat. 2010. V.21. P.109.
231. Лопаткова Г.Ю., Володина Е.И., Письменская Н.Д., Федотов Ю.А., Кот Д., Никоненко В.В. // Электрохимия. 2006. Т.42. С.942.
232. Письменская Н.Д., Федотов Ю.А., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Заболоцкий В.И. Пат. РФ. 2008141949. 2010.
233. Рубинштейн И., Зальцман Б., Перц И., Линдер К. // Электрохимия. 2002. Т.38. С.956.
234. Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Pourcelly G., Larchet C. Proceedings of XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Moscow. 2007.V.2.P.43.
235. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Мельник Н.А., Белова Е.И. Пат. РФ. 201012861. 2010.
236. Гнусин Н.П., Певницкая М.В., Варенцов В.К., Гребенюк В.Д. Пат. СССР 216622. 1972.
237. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Письменский В.Ф., Лактионов Е.В. Пат. РФ 2033850. 1995.
238. Eigenberger G., Strathmann H., Grabovskiy A. Pat. Germany 009596. 2005.
239. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. // Электрохимия. 2005. Т.41. С.1185.
240. Larchet C., Zabolotsky V., Pismenskaya N., Nikonenko V., Tskhay A., Tastanov K., Pourcelly G. // Desalination. 2008.V.222.P.489.
241. Zabolotsky V.I. Abstracts of International Conference «Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes». Tuapse: Kuban State University. 2009. P. 231.