

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

УДК 541.135.5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ МЕМБРАН С АДсорБИРОВАННЫМИ ЗАРЯДАМИ ИЗ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО КОНВЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ И ЭЛЕКТРОЛИЗУ С ПРОТИВОТОКОМ

© 1996 г. М. Вуористо, К. Конттури, Х. А. Манзанарес*, С. Мафэ*

*Лаборатория физической химии и электрохимии,
Технологический университет Хельсинки, Эспоо, Финляндия*

** Лаборатория термодинамики, Физический факультет, Университет Валенсии, Бурхассот, Испания*

Поступила в редакцию 18.01.95 г.

Описаны экспериментальные методы для определения электрохимических характеристик пористых мембран с адсорбированными на поверхности зарядами. Эксперименты по конвективной диффузии и электролизу с противотоком позволяют определить соответственно постоянную мембраны (отношение эффективной площади поверхности пор мембраны к ее толщине) и числа переноса ионов. Первая величина играет ключевую роль в электрокинетических измерениях, а вторая содержит информацию об избирательности мембраны. Для описания взаимосвязи между адсорбцией ионов и ионным переносом использована простая теоретическая модель, основанная на уравнении Нернста–Планка и изотерме Ленгмюра.

ВВЕДЕНИЕ

Электролиз противотоком в пористой мембране основан на совместном влиянии на ионный перенос диффузии, миграции и конвекции. Конвективный поток противодействует электромиграции и диффузии. Но соответствующие количественные соотношения трудно адекватно выписывать для реальных мембранных аппаратов. За последние 15 лет появились некоторые новые разработки, которые проложили путь для такого описания. Стали доступными пористые мембраны с хорошо установленными характеристиками; кроме того, было подробно проанализировано решение уравнения Нернста–Планка с конвективными членами [1, 2]. Электролиз с противотоком интенсивно исследовали в связи с задачей разделения катионов малого радиуса [3]. Однако недавние исследования показали, что такой процесс можно применять и для эффективного разделения белков [4]. Результатом электрофоретического встречного движения заряженных частиц и потока жидкости (принудительная конвекция сквозь пористую мембрану) является разделение ионов и соответствии с зарядом и вязким сопротивлением. Такой метод оказался полезным при измерении коэффициентов диффузии и эффективных зарядовых чисел полидисперсного полиэлектролита [5]. Во всех указанных работах пористую мембрану считали незаряженной. Однако недавно было обращено внимание на эффекты, вызываемые адсорбцией

ионов на поверхности полимерной матрицы-мембраны в случае предельно низких концентраций электролита [6–9].

Цель настоящей работы – дать обзор имеющихся в настоящее время методов получения электрохимических характеристик пористых мембран при использовании электролиза с противотоком [10, 11]. При этом будут рассмотрены и другие классические методы [12]. Хотя в литературе в изобилии имеются данные, относящиеся к получению электрохимических характеристик ионообменных мембран [13, 14], лишь в немногих из них сообщаются результаты, полученные на пористых мембранах. Конечно, такая ситуация оправдывается широким использованием именно непористых ионообменных мембран в промышленности. Тем не менее следует подчеркнуть, что знание характеристик пористых мембран весьма важно как с точки зрения теории (сочетание ионной адсорбции и ионного переноса приводит к интересным явлениям), так и с точки зрения практики (поскольку адсорбированный заряд может влиять на ионный перенос при предельно низких концентрациях электролита).

Наш первый шаг – изучение геометрической константы мембраны A/d (т.е. отношения эффективной площади поверхности пор мембраны к ее толщине). Эта величина играет ключевую роль в электрокинетических экспериментах [15]. Поскольку электрокинетические явления изучают, измеряя силу, определяемую потоком (или наоборот), необходимо знать отношение эффективной площади сечения поры к ее длине A/L . На практи-

*Адресат для переписки.

ке это означает, что постоянную мембраны следует определить в отдельном опыте. Если же, однако, электрокинетическое явление изучают, измеряя одну силу (или поток) по отношению к другой силе (потоку), то постоянная мембраны в уравнение не входит. Таким образом, необходимо знать A/d в случаях, когда имеют дело с такими электрокинетическими характеристиками, как ток течения $I/\Delta p$ при $\Delta V = 0$; электроосмотический поток $J_m/\Delta V$ при $\Delta p = 0$; "второй" потенциал течения $\Delta V/J_m$ при $I = 0$ или "второе" осмотическое давление $\Delta p/I$ при $J_m = 0$. И, наоборот, знание постоянной мембраны не требуется, например, в случае измерения потенциала течения ($\Delta V/\Delta p$ при $I = 0$), электроосмотического давления ($\Delta V/\Delta p$ при $J_m = 0$) или электроосмотического потока (J_m/I при $\Delta p = 0$).

Для определения постоянной мембраны в этой работе мы воспользуемся экспериментами по конвективной диффузии [10]. В условиях разомкнутой цепи конвективный поток будет проходить через мембрану. Этот конвективный поток создают, вводя дополнительное количество воды в одно из отделений (меньшее из двух), что в свою очередь приводит к уменьшению концентрации раствора в этом отделении. Связанная с этим диффузия соли в конце концов приводит к установлению стационарного состояния, при котором поток соли равен нулю. Таким образом, построив график логарифма отношения концентраций как функции конвективного потока сквозь мембрану, мы по наклону полученной прямой можем определить постоянную мембраны. Однако мы сталкиваемся с тем, что заряды, адсорбированные на стенках пор в мембране, могут оказывать заметное влияние на найденные значения, если измерения проводят при низких концентрациях.

Следующий шаг в определении электрохимических характеристик мембраны – это определение числа переноса. Классический способ определения числа переноса в мембранах основан на электролизе по Гитторфу или на потенциометрических экспериментах [13]. Первоначально считали, что методом Гитторфа можно определить числа переноса ионов в мембране, разделяющей два раствора электролита с одинаковой концентрацией, если приложить извне электрическое поле. Однако на практике всегда возникает концентрационная поляризация, и в результате, полученные по методу Гитторфа, следует вносить поправку на этот эффект. Для введения этой поправки, как и для обобщения метода на случай не одинаковых концентраций в объеме растворов, необходимо знать либо ориентировочную величину солевого потока [16], или решение уравнений Нернста–Планка [17]. Поэтому обычно предпочитают выбирать такие условия эксперимента, которые позволяют избежать образования градиентов концентрации.

В настоящей работе возникновение разницы концентраций между двумя растворами (в методе Гитторфа, описанном выше) предотвращается тем, что конвективный поток и электрический ток направлены навстречу друг другу [11]. Однако ионные концентрации в мембране распределены неравномерно, поэтому локальные (т.е. зависящие от координаты) миграционные числа переноса приходится рассчитывать с помощью уравнений Нернста–Планка. Анализ миграционных чисел переноса, являющихся функцией объемной концентрации раствора, вносит в поставленную задачу дополнительные трудности. Поскольку заряд стенки пор в этих мембранах образуется вследствие адсорбции, концентрацию фиксированных зарядов также следует определить как функцию объемной концентрации раствора.

Концентрацию адсорбированных зарядов можно оценить как из измерений постоянной мембраны при низких концентрациях, так и из измерений чисел переноса (с использованием теории Доннана). На заключительном этапе работы мы проведем сравнение этих двух оценочных значений с величиной адсорбированного заряда, вычисленной из измерений потенциалов течения. Кроме того, мы приведем потенциометрические числа переноса, определенные из измерений э.д.с. в отсутствие электрического тока, и сравним их с результатами, полученными с помощью усовершенствованного метода Гитторфа.

Отметим, что рассматриваемая задача учитывает одновременно градиенты трех физических величин в мембране – концентрации, давления и электрического потенциала. Это создает значительные трудности при интерпретации экспериментальных результатов и моделировании проблемы переноса. В аналитических и полуаналитических моделях [18] обычно рассматривают только два из перечисленных выше градиентов, поэтому эти модели не могут быть использованы для решения наших задач. Это же относится к экспериментальным исследованиям (см., например, работы [6–8, 12]). Основная цель нашей работы – вывести простые уравнения для постоянной мембраны и числа переноса, которые представляли бы интерес для экспериментатора, по крайней мере в конкретной ситуации, рассматриваемой в данной статье. В этом контексте предпочтение отдается теории Теорелла – Мейерса – Сиверса, а более усовершенствованные теории – такие, как капиллярная модель пространственного заряда [6–8] – будут использованы лишь в меру необходимости (сравнительное исследование справедливости этих двух теорий можно найти в [19]).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Описание установки. Ячейка с мембраной (рис. 1) была изготовлена из оргстекла. Открытая поверхность мембраны имела форму круга площадью около 0.28 см^2 . Объем отделения α (1.2 мл) был мал по сравнению с объемом отделения β (1000 мл). Конвективный поток V^c задавался перистальтическим насосом P_2 (Ismatec IPN). Раствор из отделения α циркулировал через ячейку для измерения электропроводности K (Radiometer CDC 114) под действием насоса P_1 (величина расхода: $15V^c$). Объем ячейки для измерения электропроводности, включая шланги, составлял около 175 мл. Электропроводность измеряли кондуктометром Philips PW 9527; ее величину записывали $x-t$ -самописцем (BBC Goerz Metrawatt SE120). Ячейку для измерения электропроводности выдерживали при температуре 25°C , поместив ее в термостат Haake FE2. Температуру в ячейке с мембраной задавали с помощью теплообменника, помещенного в отделение β . В качестве источника тока мы использовали потенциостат Amel 549 (малые токи) или регулируемый источник питания LAB 522 (большие токи). В обоих случаях ток измеряли вспомогательным амперметром (для токов меньше 2 мА – пикоамперметром Keithley 485, выше 2 мА – цифровым измерителем Fluke 8012 А).

Пористый Ag/AgCl-катод был приготовлен термоэлектролитическим методом, как описано в [20]. Он был установлен в конце отделения α и отделен от остального объема этого отделения с помощью мембраны для микрофильтрации и

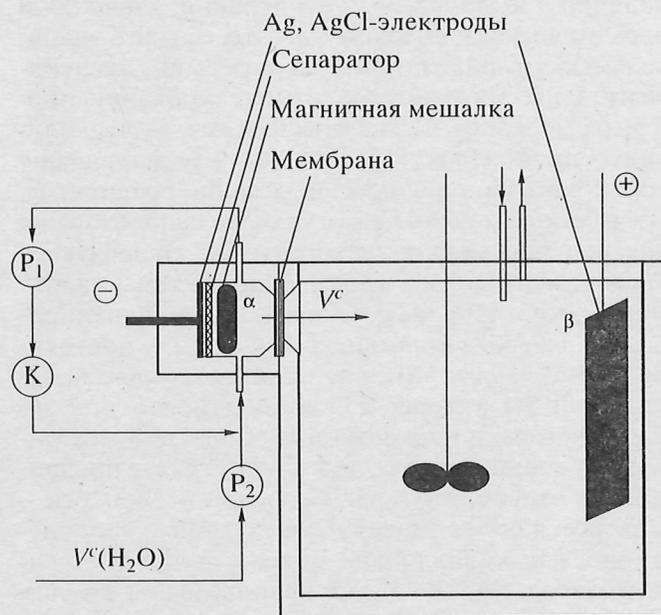


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной ячейки.

нейлоновой сетки (чтобы экранировать электрод от вращающейся магнитной мешалки и предотвратить адсорбцию коллоидных частиц AgCl на исследуемой мембране). Анодом в отделении β служила серебряная проволока диаметром 2 мм. В случае необходимости слой AgCl удаляли с поверхности анода механическим путем.

Материалы. В качестве пористых мембран использовали фильтры “дюрапор” VVLP (Millipore) со средним диаметром пор 0.1 мкм и пористостью $\sim 70\%$. Мембраны этого же типа использовались в качестве сепаратора для катода. Перед измерениями мембраны вымачивали в рабочем растворе электролита в течение 24 ч. Растворы готовили, растворяя отвешенное количество KCl “для анализа” (производство фирмы Merck) в воде “Milli-Q” (фирмы Waters).

Измерение постоянной мембраны. Перед употреблением пористую мембрану вымачивали в воде “Milli-Q” в течение по крайней мере 48 ч. После того, как ячейка была собрана, отделение α аккуратно заполняли водой “Milli-Q”. Затем отделение β заполняли рабочим раствором, предварительно приведенным к температуре 25°C . Эксперимент начинали с подбора скорости потока, затем включали запись измерений электропроводности. Когда устанавливалось постоянное значение электропроводности в отделении α , считали, что система достигла своего стационарного состояния. Это значение электропроводности использовали и для вычисления стационарного значения концентрации в отделении α . Затем устанавливали следующее значение скорости потока. Эту скорость варьировали в интервале $8.4\text{--}0.39 \text{ мл/ч}$. Измерения электропроводности калибровали после каждого опыта, вводя в отделение α стандартные растворы. (В этих опытах отделение β держали пустым.) Раствор в отделении β меняли на свежий дважды в день. Для каждой комбинации мембрана – раствор в отделении β готовили новую пористую мембрану.

Измерение числа переноса. Вначале ячейку заполняли целиком раствором KCl и удаляли весь воздух из шлангов. Записывали начальное значение электропроводности и выбирали скорость потока, затем включали насос P_2 . Устанавливали (вручную) электрический ток до тех пор, пока в отделении α не достигалось стационарное состояние с электропроводностью, равной вышеупомянутому начальному значению; другими словами, пока равенство электропроводностей в отделениях α и β не сохранялось в течение по крайней мере 2ч. В каждом отдельном эксперименте измерялась скорость конвективного потока V^c с помощью взвешивания резервуара с водой, используемой для заполнения ячейки. Раствор в отделении β непрерывно заменялся на свежий. После каждого опыта измеряли электро-

проводность, пропуская раствор из отделения β в отделение α через ячейку для измерения электропроводности. Затем выбирали следующее значение скорости потока. Для каждой концентрации раствора устанавливали новый образец мембраны.

ТЕОРИЯ

На рис. 2 приведена схема изучаемой системы, включающей мембрану. Рассмотрим перенос в направлении *x* через однородную мембрану, расположенную между *x* = 0 до *d*, и два диффузионных пограничных слоя (ДПС), занимающих области от *x* = -δ до 0 и от *x* = *d* до *d* + δ. Концентрация хлористого калия в отделении α равна *c*^α, а в отделении β - *c*^β. Вследствие адсорбции хлорид-ионов мембрана заряжается отрицательно. Примем, что концентрация адсорбированных зарядов *X* одинакова по всей мембране [7, 8].

Основные уравнения, описывающие задачу, - это стационарные уравнения Нернста-Планка [21]:

$$J_k = -AD_k \left[\frac{dc_k}{dx} + (-1)^{k+1} c_k \frac{d\psi}{dx} \right] + c_k \dot{V}^c, \quad (1a)$$

$$k = 1, 2, \quad -\delta < x < 0, \quad d < x < d + \delta,$$

$$J_k = -A\bar{D}_k \left[\frac{d\bar{c}_k}{dx} + (-1)^{k+1} \bar{c}_k \frac{d\bar{\psi}}{dx} \right] + \bar{c}_k \dot{V}^c, \quad (1б)$$

$$k = 1, 2, \quad 0 < x < d$$

и предположение о локальной электронейтральности

$$c_1(x) = c_2(x) \equiv c(x), \quad -\delta < x < 0, \quad d < x < d + \delta, \quad (2a)$$

$$\bar{c}_1(x) = \bar{c}_2(x) + X, \quad 0 < x < d. \quad (2б)$$

Здесь *J_k*, *D_k* и *c_k* - это соответственно поток, коэффициент диффузии и локальная молярная концентрация частиц *k*. *A* обозначает эффективную площадь мембраны. Подстрочный индекс "1" относится к катионам (противоионам), индекс "2" - к анионам (одноименным ионам). Величины, относящиеся к мембранной фазе, отмечены чертой сверху. Символом *c* (без индексов) обозначена ионная концентрация в ДПС. *V^c* обозначает конвективный поток растворителя; согласно выбранной нами системе знаков, он является положительной величиной (рис. 2). *ψ* - это электрический потенциал в единицах *RT/F* (где *F* - константа Фарадея, *R* - газовая постоянная, *T* - абсолютная температура).

По условиям эксперимента, поток катионов равен нулю:

$$J_1 = 0, \quad (3a)$$



Рис. 2. Схема мембранной системы; показаны профили концентраций.

поэтому электрический ток создается потоком анионов:

$$I = -FJ_2. \quad (3б)$$

Поскольку электрический ток течет в направлении, противоположном конвективному потоку (см. рис. 2), величина *I* отрицательна.

Профили концентрации в ДПС легко рассчитать, если опустить миграционные члены в уравнениях (2) и использовать уравнения (3). В частности, на стороне ДПС границы раздела мембрана/ДПС имеем [2, 11]:

$$c(0) = c^\alpha e^{Pe} + c_l(1 - e^{Pe}) \quad (4a)$$

и

$$c(d) = c^\beta e^{-Pe} + c_l(1 - e^{-Pe}), \quad (4б)$$

где *Pe* = *V^cδ/AD* - число Пекле; *D* ≡ *2D₁D₂/(D₁ + D₂)* - коэффициент диффузии соли; *c_l* ≡ *-t₁^bI/FV^c*; *t₁^b* ≡ *D₁/(D₁ + D₂)* - миграционное число переноса катиона в объеме раствора. В уравнениях (4) граничные условия - *c(-δ) = c^α* и *c(d + δ) = c^β* (см. рис. 2).

Согласно известным уравнениям доннановского равновесия [13], концентрация одноименных ионов на мембранной стороне границы раздела мембрана /ДПС равны

$$\bar{c}_2(0) = -\frac{X}{2} + \left[\left(\frac{X}{2} \right)^2 + c(0)^2 \right]^{1/2} \quad (5a)$$

и

$$\bar{c}_2(d) = -\frac{X}{2} + \left[\left(\frac{X}{2} \right)^2 + c(d)^2 \right]^{1/2}. \quad (5б)$$

Наконец, интегрирование уравнений (1)–(3) по мембране дает

$$\ln\left(\frac{c^\beta + c_l(e^{Pe} - 1)}{c^\alpha + c_l(e^{-Pe} - 1)}\right) + \left(1 + \frac{2\bar{c}_l}{X}\right) \ln\left(\frac{1 - \bar{c}_l/c_1(d)}{1 - \bar{c}_l/c_2(0)}\right) = \frac{\dot{V}^c}{A} \left[\frac{2\delta}{D} + \frac{d}{\bar{D}} \left(1 + \frac{\bar{c}_l}{X}\right) \right], \quad (6)$$

где $\bar{c}_l \equiv -\bar{D}_1 I / F \dot{V}^c (\bar{D}_1 + \bar{D}_2)$ и $\bar{D} \equiv 2\bar{D}_1 \bar{D}_2 / (\bar{D}_1 + \bar{D}_2)$.

Отметим, что приводимые выше уравнения нельзя использовать для определения потенциометрических чисел переноса, потому что в этом случае уравнение (3) не выполняется. Однако уравнения переноса, описывающие эту экспериментальную ситуацию, также могут быть решены с использованием приведенной выше методики [9, 22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение постоянной мембраны. Согласно уравнению (6), график зависимости $\ln(c^\beta/c^\alpha)$ от величины конвективного потока \dot{V}^c в условиях отсутствия электрического тока (т.е. при $c_l = 0$ и $\bar{c}_l = 0$) должен иметь вид прямой линии, обратная величина наклона которой равна

$$M = \frac{A}{(2\delta/D) + (d/\bar{D})}. \quad (7)$$

Полученные величины представлены в табл. 1. Однако поскольку в нашей экспериментальной установке величина c^β постоянна, то уравнение (6) подразумевает, что при больших величинах конвективного потока (несколько мл/ч) c^α должна быть очень маленькой. Это в свою очередь предполагает, что дебаевская длина в мембранной фазе возрастает и в конце концов может заполнить значительную часть площади поры. В таких случаях заменить модель однородной мембраны (которая справедлива только при низких концентрациях зарядов на стенке поры для случая предельно низких и предельно высоких значений отношения радиуса поры к дебаевской дли-

не [19]) на модель пространственного заряда, в которой мембрана моделируется набором цилиндрических заряженных пор [6–8, 10, 19, 23].

Упрощенное определение числа переноса по Гитторфу. При определении числа переноса $c^\alpha = c^\beta = c_0$, и потому мы можем принять, что диффузии соли сквозь мембранную систему не происходит. Далее, поскольку конвекция вносит в мембранную систему раствор концентрации c_0 и выносит из нее раствор той же концентрации, член, описывающий конвективный поток, можно представить, как $c_0 \dot{V}^c$. Наконец, в мембране должна протекать миграция с эффективным числом переноса t_1^s . Поток катионов теперь можно записать следующим образом:

$$J_1 \approx t_1^s \frac{I}{F} + c_0 \dot{V}^c = 0, \quad (8)$$

откуда получаем определение эффективного числа переноса катиона в мембранной системе:

$$t_1^s \equiv -\frac{F c_0 \dot{V}^c}{I} = t_1^b \frac{c_0}{c_l}. \quad (9)$$

Интегрирование уравнений Нернста–Планка по мембранной системе (после исключения члена, зависящего от электрического поля, путем добавления $J_1 c_2$ и $J_2 c_1$, и использования уравнений (3)) позволяет выразить параметр c_l через средние ионные концентрации, так что уравнение (9) принимает вид

$$t_1^s = t_1^b \frac{c_0}{c_l} = t_1^b \frac{\int_{-\delta}^{d+\delta} c_1 dx}{\int_{-\delta}^{d+\delta} c_1 c_2 dx}. \quad (10)$$

Числа переноса, полученные с помощью уравнения (9), приведены на рис. 3. Заметная зависимость t_1^s от величины конвективного потока объясняется, вероятно, вкладом диффузии в катионный поток, что не учитывалось в уравнении (8); поэтому следует рассмотреть методику более точного определения.

Определение числа переноса по Гитторфу. Чтобы сравнить теорию и эксперимент, необходимо знать несколько параметров. Коэффициенты диффузии в растворе могут быть взяты из литературы. (Отметим, что t_1^b можно определить также из опытов с большими величинами конвективных потоков и электрического тока, поскольку из теории известно, что в этом случае $c_l = c_0$, см. уравнение (9).) Мы приняли, что коэффициен-

Таблица 1. Измеренные значения параметра

$$M \equiv A / [(2\delta/D) + (d/\bar{D})]$$

| c^β , мМ | M , мл/ч |
|----------------|------------|
| 1.00 | 0.395 |
| 10.0 | 0.372 |
| 100 | 0.363 |

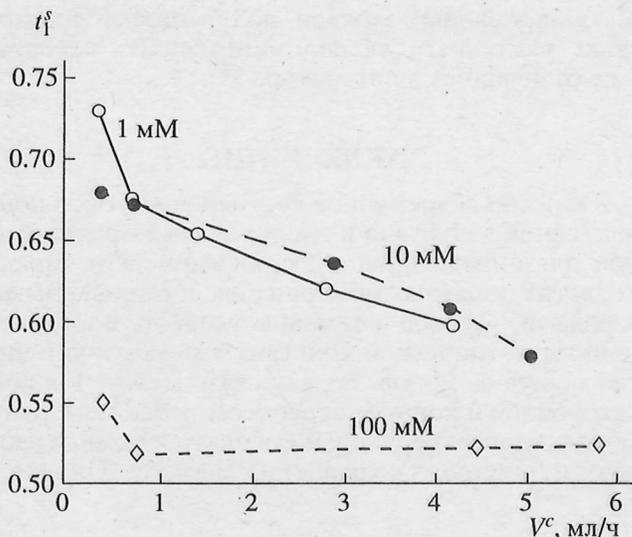


Рис. 3. Зависимость эффективного числа переноса в мембранной системе t_1^s от конвективного потока V^c .

ты диффузии в мембранной фазе имеют такую же величину, что и в растворе, поскольку пористость мембраны велика, а концентрация адсорбированных зарядов мала. Постоянная мембраны определяется, как описано в разделе (а).

Теперь можно сопоставить экспериментальные результаты и уравнение (6), используя в качестве подгоночных параметров концентрацию адсорбированных зарядов X и отношение $\delta/(d + 2\delta)$. (Отметим, что концентрации $\bar{c}_2(0)$ и $\bar{c}_2(d)$ определяются из уравнений (5).) На рис. 4 приведены экспериментальные результаты для $c_0 = 1, 10$ и 100 мМ и рассчитанные по теории кривые. Для X были использованы соответственно значения 1, 10 и 15 мМ, а отношение $\delta/(d + 2\delta)$ было принято равным 0.1. Оценка дала $t_1^b = 0.51$ для данных, соответствующих $c_0 = 100$ мМ, и больших конвективных потоков. Следует, однако, иметь в виду, что рассчитанные кривые мало чувствительны к значениям $\delta/(d + 2\delta)$ и X . Из рис. 4 видно, что между теорией и экспериментом существует очень хорошее согласие, но такое же согласие можно получить, даже если величины $\delta/(d + 2\delta)$ и X отличаются от приведенных выше на 10–20%.

Связь между концентрацией адсорбированных зарядов X и концентрацией в объеме раствора c_0 может быть описана изотермой адсорбции Ленгмюровского типа:

$$X = X_m \frac{kc_0}{1 + kc_0} \quad (11)$$

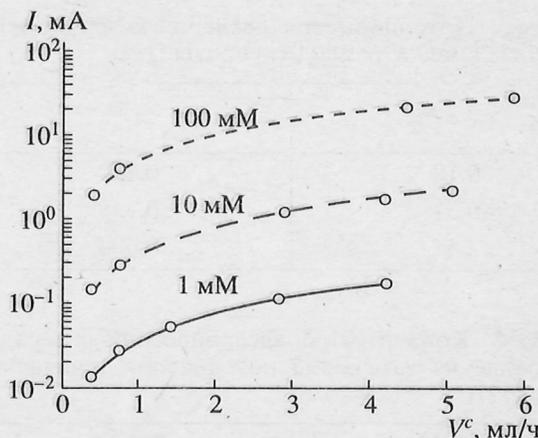


Рис. 4. Зависимость логарифма электрического тока I от конвективного потока V^c для различных значений концентрации в объеме раствора c_0 : (—) 1.00 мМ; (---) 10.0 мМ; (- - -) 100 мМ. Точки — экспериментальные значения, кривые рассчитаны по уравнению (6) при $X = 1, 10$ и 15 мМ, соответственно. Другие параметры: $d/\delta = 8, t_1^b = 0.51$.

с максимальным значением концентрации адсорбированных зарядов $X_m = 16$ мМ и $k = 0.14$ мМ $^{-1}$.

Наконец, для миграционного числа переноса противоионов внутри мембраны расчет дает следующее выражение [24]:

$$t_1^m(x) \equiv \frac{D_1 c_1(x)}{D_1 c_1(x) + D_2 c_2(x)} = \frac{t_1^b c_1(x)}{t_1^b c_1(x) + (1 - t_1^b) c_2(x)} \quad (12)$$

Миграционное число переноса в уравнении (12) есть параметр, зависящий от координаты; оно достигает двух своих предельных значений на двух сторонах мембраны: $t_1^m(0)$ и $t_1^m(d)$. Однако в предельном случае при $V^c \rightarrow 0$ (и $I \rightarrow 0$) различие между этими двумя значениями уменьшается до нуля [11]. В табл. 2 сопоставлены значения t_1^s , полученные из эксперимента для $V^c = 0.39$ мл/ч,

Таблица 2. Эффективное число переноса в мембранной системе t_1^s (при $V^c = 0.39$ мл/ч) и числа переноса в мембране t_1^m (при $V^c \rightarrow 0$) для различных концентраций

| c_0 , мМ | t_1^s | t_1^m |
|------------|---------|---------|
| 1.00 | 0.73 | 0.73 |
| 10.0 | 0.68 | 0.69 |
| 100 | 0.55 | 0.55 |

Таблица 3. Потенциометрические числа переноса для различных концентраций (из работы [12])

| c_0 , мМ | t_1^m |
|------------|---------|
| 0.10 | 0.840 |
| 0.51 | 0.748 |
| 2.5 | 0.600 |

Таблица 4. Концентрации адсорбированных зарядов, полученные из измерений потенциалов течения (из работы [12])

| c^B , мМ | X , мМ |
|------------|----------|
| 0.10 | 0.115 |
| 1.00 | 2.58 |
| 10.0 | 5.22 |
| 100 | 14.9 |

предельные значения t_1^m при $\dot{V}^c \rightarrow 0$. Наблюдаемое согласие позволяет заключить, что для определения чисел переноса можно использовать упрощенный подход, описанный в предыдущем разделе. Действительно, можно показать теоретически, что t_1^s сводится к t_1^m , если $X < c_0$, а электрический ток и конвективный поток стремятся к нулю. Однако при использовании предельно низких конвективных потоков измерения требуют больших затрат времени, а точность их значительно уменьшается.

Определение потенциометрического числа переноса и концентрации адсорбированных зарядов из измерений потенциалов течения. В заключение сравним результаты определений с помощью видоизмененного метода Гитторфа с потенциометрическими числами переноса. В табл. 3 приведены значения, полученные в [12]. Если принять во внимание существенные различия между этими двумя экспериментальными методиками, полученное согласие можно считать удовлетворительным.

Интересно также сравнить концентрации адсорбированных зарядов, полученные с помощью подгонки теоретических кривых к экспериментальным данным (рис. 4), со значениями, найденными из измерений потенциалов течения. В табл. 4 приведены значения $X = -2q_2/Fr_0$, полученные в [12] из плотностей поверхностного заряда q_2 и радиуса поры r_0 . Сравнение показывает, что надежным можно считать лишь порядок величины концентрации адсорбированных зарядов. Подобное расхождение между величинами концентрации

адсорбированных зарядов, полученными с помощью различных экспериментальных методов, уже отмечалось в литературе [8].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описано современное состояние методов конвективной диффузии и электролиза с противотоком для определения электрохимических характеристик пористых мембран с адсорбированными зарядами. Особое внимание уделено определению геометрической константы мембраны и чисел переноса ионов. Взаимосвязь между ионной адсорбцией и ионным переносом через мембрану можно удовлетворительно описать в рамках изо-термы Ленгмюра и уравнений Нернста–Планка.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Министерство образования и науки Испании за финансовую поддержку (грант по проекту № PB92-0516 от DGICYT).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schlogl R. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 400; Brumleve T., Buck R.P. // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 90. P. 1; Sipilä A.H., Ekman A., Kontturi K. // Finn. Chem. Lett. 1979. P. 97; Kontturi K., Sipilä A.H. // Finn. Chem. Lett. 1980. P. 1; Garrido J., Mafe S., Pellicer // J. Membr. Sci. 1985. V.24. P. 7; Aguilera V.M., Garrido J., Mafe S., Pellicer J. // J. Membr. Sci. 1986. V. 28. P. 139.
- Жолковский Э.К. // Электрохимия. 1992. Т. 28. С. 201; Tanaka Y. // J. Membr. Sci. 1991. V. 57. P. 217.
- Kontturi K., Westerberg L.M. // Sep. Sci. Technol. 1988. V.23. P. 235.
- Kontturi A.K., Kontturi K., Savonen A., Vuoristo M., Schiffrin D.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993. V. 89. P. 99.
- Kontturi A.K., Kontturi K., Niinikoski P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 1779.
- Pintauro P.N., Verbrugge M.W. // J. Membr. Sci. 1989. V. 44. P. 197; Guzmán Garcíá A.G., Pintauro P.N., Verbrugge M.W., Hill R.F. // AIChE J. 1990. V. 36. P. 1061.
- Hernández A., Ibáñez J.A., Martínez L., Tejerina A.F. // Sep. Sci. Technol. 1987. V.22. P. 1235; Mafé S., Manzanares J.A., Pellicer J. // J. Membr. Sci. 1990. V. 51. P. 161; Manzanares J.A., Mafé S., Ramírez P. // J. Non-Equilib. Thermodyn. 1991. V. 16. P. 255.
- Westermann-Clarc G.B., Anderson J.L. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. P. 839.
- Aguilera V.M., Manzanares J.A., Pellicer J. // Langmuir. 1993. V. 9. P. 550.
- Kontturi A.K., Kontturi K., Mafe S., Manzanares J.A., Niinikoski P., Vuoristo M. // Langmuir. 1994. V. 10. P. 949.

11. Kontturi K., Mafe S., Manzanares J.A., Pellicer J., Vuoristo M. // J. Electroanal. Chem. 1994, in press.
12. Kontturi K., Savonen A., Vuoristo M. // Acta Chem. Scand. 1994, V. 48. P. 1.
13. Helfferich F. Ion Exchange. N.Y.: McGraw-Hill, 1962; Lakshminarayanaiah H. Transport Phenomena in Membranes. N.Y.: Academic Press, 1969.
14. Berezina N.P., Gnusin N.P., Dyomina O., Timofeyev S. // J. Membr. Sci. 1994, V. 86. P. 207.
15. Johnson K.A., Westermann G.B., Shah D.O. // Langmuir. 1989, V. 5. P. 932.
16. Kressman T.R.E., Tye F.L. // Disc. Faraday Soc. 1956. V. 21. P. 185.
17. Лебедев К.А., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 501.
18. Rice C.L., Whitehead R. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 4017; Newman J. Electrochemical Systems. N.Y.: Prentice-Hall, 1973. P. 193; Levine S., Marriot J.R., Neale J., Epstein N.J. // J. Colloid Interface Sci. 1975. V. 52. P. 136.
19. Westermann-Clark G.B., Christoforou C.C. // J. Electroanal. Chem. 1986. V. 198. P. 213.
20. Ives D.J.G., Janz G.J. Reference Electrodes. Theory and Practice. New Jersey: Academic Press, 1961. P. 209.
21. Buck R.P. // J. Membr. Sci. 1984. V. 17. P. 1.
22. Manzanares J.A., Mafe S., Pellicer J. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5620.
23. Yaroshchuck A.E., Vovkogan Y.A. // J. Membr. Sci. 1994. V. 86. P. 1.
24. Лебедев К.А., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 601.