

УДК 544.6

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРООСМОСА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

© 2023 г. Д. Ю. Бутыльский<sup>а</sup>, С. А. Мареев<sup>а</sup>, И. И. Рыжков<sup>б, с</sup>, М. Х. Уртенев<sup>а</sup>,  
П. Ю. Апель<sup>д</sup>, В. В. Никоненко<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

<sup>б</sup>Институт вычислительного моделирования СО РАН, Академгородок, 50-44, Красноярск, 660036 Россия

<sup>с</sup>Сибирский федеральный университет, Свободный пр., 79, Красноярск, 660041 Россия

<sup>д</sup>Объединенный институт ядерных исследований, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, 141980 Россия

\*e-mail: v\_nikonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.

После доработки 28.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Представлены результаты теоретического анализа влияния электроосмотического потока на электромиграционный и конвективный перенос конкурирующих ионов, разделяемых электробаромембранным методом. Разделяемые ионы одного знака заряда движутся в электрическом поле через поры трековой мембраны к соответствующему электроду, при этом за счет перепада давления на мембране создается соразмерный встречный конвективный поток. Упрощенная модель, основанная на уравнении конвективной электродиффузии и Хагена–Пуазейля, позволяет анализировать экспериментальные данные, используя только эффективные числа переноса ионов в мембране в качестве подгоночных параметров. С использованием 2D математической модели, описываемой системой уравнений Нернста–Планка, Навье–Стокса и Пуассона показано, что электроосмотический поток может быть причиной превышения эффективных чисел переноса конкурирующих ионов над их значениями в растворе, даже если эти ионы являются коионами для мембраны.

**Ключевые слова:** электробаромембранный метод, высокоселективное разделение, разделение ионов, электроосмос, нанофильтрационная мембрана, трековая мембрана

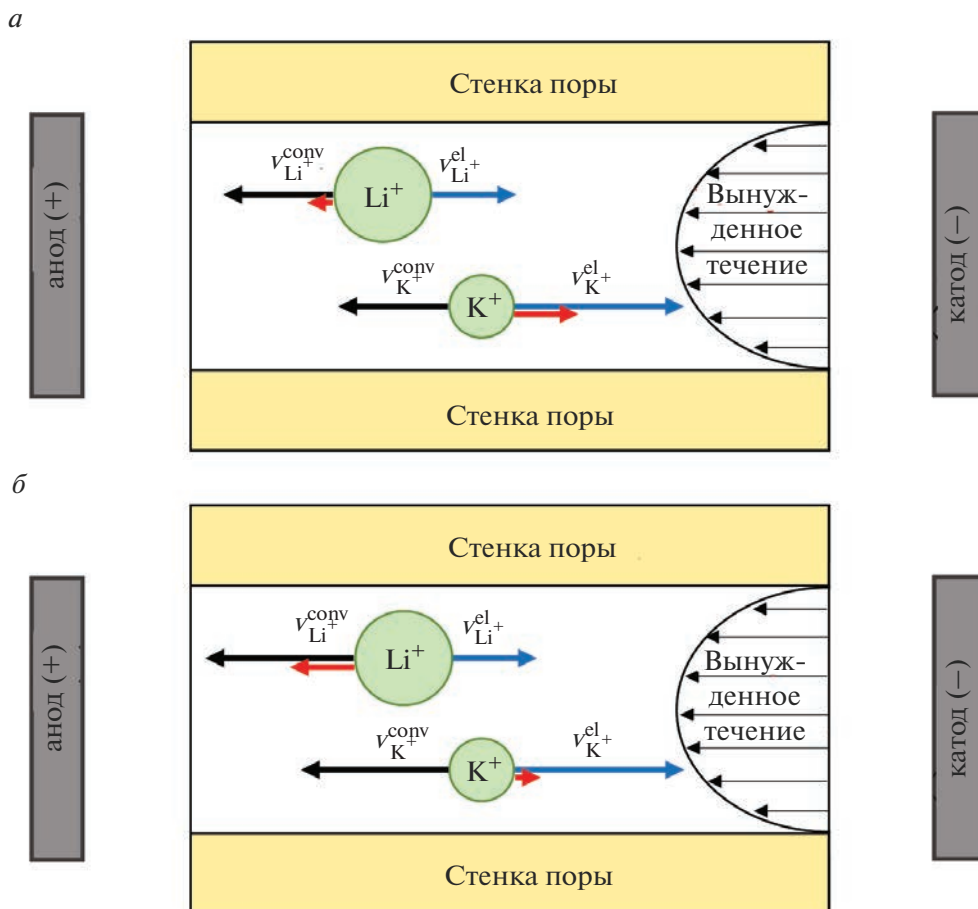
**DOI:** 10.31857/S2218117223050024, **EDN:** YISPKZ

### ВВЕДЕНИЕ

Мембраны для нанофильтрации (НФ) применяются во многих областях науки и промышленности как в баромембранных, так и в электро-мембранных процессах [1–5]. Высокий интерес к ним обусловлен возможностью разделения одно- и многовалентных ионов, чего невозможно достичь в баромембранных процессах с использованием других мембран, имеющих меньший (обратноосмотические, ОО, мембраны) или больший размер пор (мембраны для ультра-, УФ, и микрофильтрации, МФ). НФ мембраны применяются для отделения амфолитов [6, 7], извлечения нутриентов [8, 9], селективного разделения катионов [10, 11] и анионов [12, 13]. НФ мембраны с узкими порами (0.7–1 нм) позволяют достичь одновременно высоких потоков ионов и высокой селективности разделения [3, 5]. НФ

мембраны с широкими порами, а также УФ мембраны с узкими порами используют для предотвращения отравления ионообменных мембран (ИОМ) крупными органическими молекулами [14, 15].

Особую область применения НФ и УФ мембраны нашли в технологии гибридного электробаромембранного (ЭБМ) разделения, когда для извлечения ионов из водных растворов применяются одновременно две движущие силы: электрическое поле и поле давления [16–18]. Это позволяет высокоселективно разделять ионы одного знака заряда. Для разделения используются трековые мембраны с диаметром пор  $35 \pm 3$  нм [19, 20] или с диаметром пор 400 нм [21], которые можно классифицировать как УФ (диаметр пор 10–100 нм) и микрофильтрационные, МФ, мембраны (диаметр пор >100 нм) [22] соответственно. Мембра-



**Рис. 1.** Схематическое изображение разделения ионов ЭБМ методом. Миграция, конвекция и результирующие скорости показаны черной, синей и красной стрелками соответственно. (а) электромиграция преобладает над конвекцией,  $\text{K}^+$  извлекается из исходного раствора; (б) конвекция преобладает над электромиграцией, из исходного раствора извлекается  $\text{Li}^+$ .

на должна быть проницаема для всех разделяемых ионов и не создавать для них стерических затруднений. Разделяемые ионы движутся во внешнем электрическом поле через поры мембраны к соответствующим электродам. При этом встречный конвективный поток, создаваемый перепадом давления на мембране, снижает скорость обоих конкурирующих ионов. Можно подобрать такое давление, при котором поток наименее подвижного иона, например, иона  $\text{Li}^+$ , будет нулевым или отрицательным. Тогда из исходного раствора в принимающий будет переходить только более подвижный ион, например, ион  $\text{K}^+$  (рис. 1а). Однако, когда конвективный поток достаточно велик, поток этого иона можно снизить до нуля; тогда из смешанного перерабатываемого раствора будет извлекаться самый медленный ион (рис. 1б).

Метод успешно применялся для выделения из водных растворов ценных компонентов, таких

как ионы  $\text{Li}^+$  в присутствии других однозарядных ионов ( $\text{Na}^+$  или  $\text{K}^+$ ) [16, 19, 21] или даже многозарядных ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ ) [23], а также для извлечения частиц слабых электролитов [20, 24], например, ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  из растворов, содержащих также ионы  $\text{Cl}^-$ .

В недавних работах было показано, что коэффициент селективной проницаемости ионов  $\text{Li}^+$  при его отделении от  $\text{K}^+$  может варьироваться от 59 [19] до 150 [21, 25]. При разделении ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  коэффициент селективной проницаемости может достигать 30 [21]. В оптимальных условиях поток лития через мембрану составляет около 0.5 моль/(м<sup>2</sup> ч) [26]. Анализ результатов показал, что с помощью ЭБМ метода с использованием трековых мембран можно добиваться высокой селективной проницаемости и потоков предпочтительно переносимых ионов по сравнению с другими мембранными методами [26].

Для математического описания механизма ЭБМ разделения и вкладов электромиграции, конвекции и диффузии верифицированы модели на основе системы уравнений Нернста—Планка [27–29], а также упрощенная модель на основе уравнений электродиффузии, материального баланса и уравнения Хагена—Пуазейля [19, 20]. В литературе для моделирования переноса через НФ мембраны также используются уравнения Кедем—Качальского [30], что позволяет оценивать гидродинамическую [31] и электроосмотическую проницаемость, удельную электропроводность [32] и др. Модель Шпиглера—Кедем—Качальского позволяет описать процессы выделения тяжелых металлов из растворов [33, 34], извлечения воды из солевых растворов [35], выделения аминокислот [36], красителей [37] и прочего [38, 39] с использованием НФ мембран.

Особенностью строения трековых мембран является наличие рыхлого слоя толщиной несколько нанометров, который окружает пору в мембране. Этот слой может возникать по двум основным причинам. Трековые мембраны получают путем травления облученного ионами полимера в щелочном растворе. Щелочной гидролиз происходит в слое ненулевой толщины [40]. В случае мембран с малыми порами, радиус которых меньше “гало” трека, образованного высокоэнергетичными электронами, к гидролитической составляющей механизма образования этого слоя добавляется радиолитическая составляющая. Часть макромолекул рвется в результате процессов возбуждения и ионизации, вызываемых вторичными электронами. Учитывая размеры оболочки (“гало”) трека [41], естественно ожидать, что радиолитическая составляющая играет роль при радиусах пор менее 50 нм. Как при гидролитической, так и при радиолитической деструкции ПЭТФ образуются концевые  $-\text{OH}$  и  $-\text{COOH}$  группы. Последние легко диссоциируют в присутствии воды при  $\text{pH} > 4$ ;  $-\text{OH}$ -группа диссоциирует только при очень высоких  $\text{pH}$ . Рыхлый слой обладает катионообменными свойствами, он набухает и его можно рассматривать как катионопроводящий гель. По-видимому, впервые наличие рыхлого слоя было постулировано в работах Березкина и соавт. [42, 43] для объяснения различия в величинах плотности заряда поверхности пор, полученных методами измерения потенциала течения и электронного спинового резонанса. Позже наличие такого слоя предполагалось в работах Déjardin et al. [44], Апеля и соавт. [45] и в других работах для количественной интерпретации величины потенциала течения. В недавней работе Нички и соавт. [46] влияние этого слоя на электропроводность и диффузионную проницаемость трековой мембраны описано с помощью микрогетерогенной модели. Что касается

подтверждения существования этого слоя прямыми методами, Spohr [45] пишет, что после травления мембраны внутренняя поверхность пор имеет шероховатости, визуализируемые просвечивающей электронной микроскопией. По мнению автора [45], эти шероховатости обусловлены наличием рыхлого слоя.

Целью данной работы является расширение знаний о механизме разделения конкурирующих ионов ЭБМ методом с использованием НФ мембран. В работе представлены результаты математического моделирования переноса ионов и течения жидкости в порах мембраны, рыхлом ионообменном слое и в диффузионных слоях, которые описываются системой уравнений Нернста—Планка, Навье—Стокса и Пуассона.

## ТЕОРИЯ

Поры на поверхности трековой мембраны распределены неравномерно, что в значительной степени затрудняет математическое описание процессов, протекающих в такой системе (рис. 2а). С целью упрощения исследуемого объекта при построении геометрии модели использовались следующие приближения: во-первых, предполагается равномерное, ромбовидное, распределение пор на поверхности мембраны (рис. 2б); во-вторых, предполагается, что участок поверхности мембраны вокруг поры может быть представлен как окружность, в центре которой располагается устье поры. Рассмотрим элементарную ячейку системы, состоящую из единичной поры, представленной в виде цилиндра радиусом  $r_1$  и толщиной  $L$ , с двумя прилегающими к ней диффузионными слоями раствора, также представленные в виде цилиндров радиусом  $r_2$  и толщиной  $\delta$  (рис. 2в). Величина  $r_2$  зависит от пористости мембраны  $\gamma$ :  $r_2 = \sqrt{r_1^2/\gamma}$ . Предполагая, что рассматриваемая система обладает симметрией относительно центральной оси, общей для всех трех цилиндров, перейдем к двумерному представлению геометрии (рис. 2г). На поверхности мембраны и стенок пор имеется рыхлый ионообменный слой толщиной  $l_g$ .

Перенос ионов, распределение потенциала и течение жидкости в порах мембраны, рыхлом слое и в диффузионных слоях описывается системой стационарных уравнений Нернста—Планка с конвективным членом (уравнение (1)) и материального баланса (уравнение (2)), Навье—Стокса (уравнение (3)) и Пуассона (уравнение (4)). Материал мембраны, включая рыхлый слой, предполагается гидродинамически непроницаемым, поэтому в нем скорость течения жидкости принимается равной нулю.

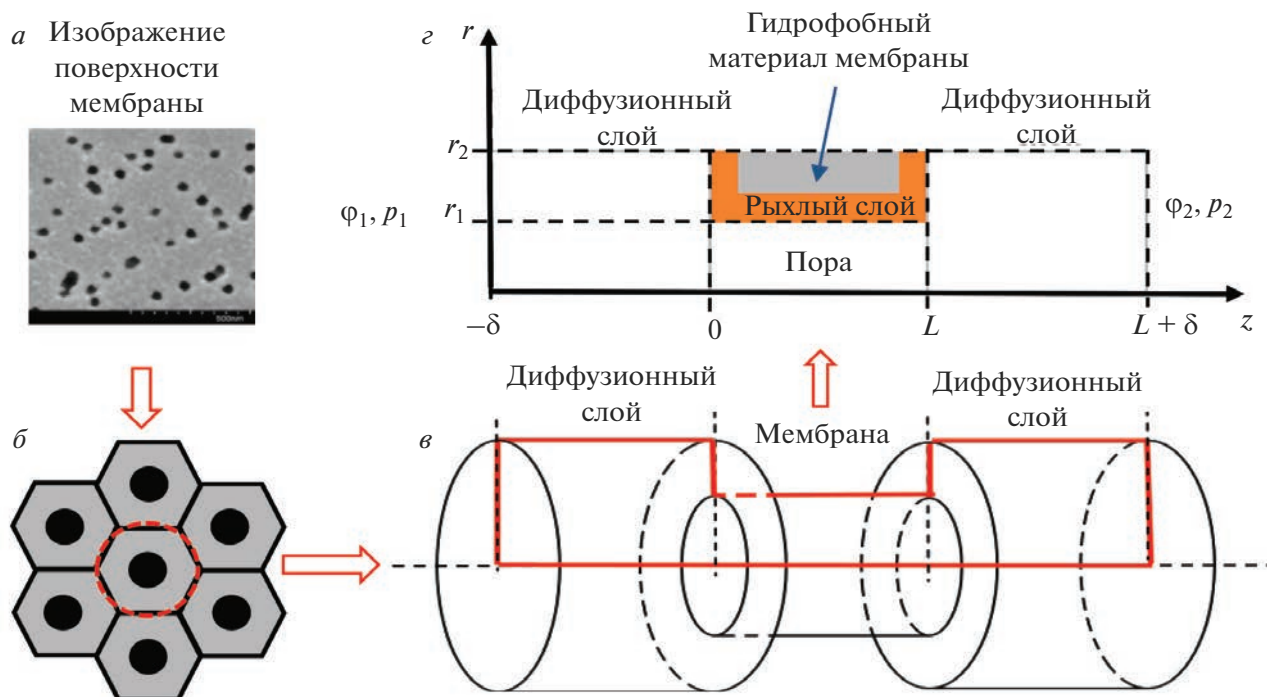


Рис. 2. Схематическое представление перехода от хаотичного расположения пор на поверхности реальной мембраны (а) к модельному ромбовидному расположению, симметричному трех (б) и двумерному (z) модельному представлению.

$$\vec{j}_k = -D_k \left( \nabla c_k - z_k c_k \frac{F}{RT} \vec{E} \right) + c_k \vec{v}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div}(\vec{j}_k), \quad (2)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} - \frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \vec{v}, \quad (3)$$

$$\nabla \vec{E} = \rho_v / \epsilon \epsilon_0, \quad (4)$$

где  $\vec{j}_k$ ,  $D_k$ ,  $c_k$ ,  $z_k$  – плотность потока, коэффициент диффузии, концентрация и заряд  $k$ -го иона ( $k = K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Cl^-$ ) соответственно,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $\vec{E}$  – напряженность электрического поля,  $\vec{v}$  – скорость течения жидкости,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды,  $\rho_v$  – объемная плотность заряда,  $\nu$  – кинематическая вязкость жидкости.

Граничные условия:

На границе рыхлый слой/раствор задается условие непрерывности потоков ионов и скорость течения жидкости, обусловленная электроосмосом первого рода и рассчитываемая по уравнению Гельмгольца–Смолуховского (уравнение (5)):

$$v_r|_{z \in [0, L]} = 0, \quad v_z|_{z \in [0, L]} = v_{EO} = \frac{\zeta \epsilon \epsilon_0 E_z}{\mu}, \quad (5)$$

где  $v_{EO}$  – скорость электроосмотического течения на поверхности поры мембраны,  $\zeta$  – дзета-потенциал у поверхности поры,  $\mu$  – динамическая вязкость жидкости.

На границе гидрофобного материала мембраны и рыхлого слоя (при  $z \in [l_g, L - l_g]$  и  $r \in [r_1 + l_g, r_2]$ ) выполняется условие непроницаемости для ионов и тока, то есть потоки ионов и градиент потенциала, нормальные к этой границе, равны нулю.

На нижней и верхней границах рассматриваемой системы (при  $r = 0$  и при  $r = r_2$ ) выполняется условие непроницаемости как для ионов и тока, так и для жидкости.

В объеме раствора (при  $z = -\delta$  и  $z = L + \delta$ ) задаются постоянные значения концентраций ионов,  $c_k^0$ , потенциала,  $\phi$ , и давления,  $p$  (рис. 2). В рыхлом слое задается постоянная концентрация фиксированных ионогенных групп ( $Q_g$ ).

Задача решается при условии, что средняя скорость течения жидкости в поре равна нулю (гидравлически непроницаемые камеры слева и справа от мембраны).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты, полученные при разделении катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{K}^+$  с помощью трековой мембраны ТЕМ#811 со средним диаметром пор  $35 \pm 3$  нм [19], показывают, что потоки конкурирующих ионов хорошо описываются уравнением конвективной электродиффузии, учитывающим вклад электромиграции, диффузии и конвекции (обозначаются индексами *migr*, *dif* и *conv*, соответственно):

$$j_k = j_k^{\text{migr}} + j_k^{\text{dif}} + j_k^{\text{conv}} = \frac{i\tilde{t}_k}{z_k F} + c_k v^{\text{conv}} \gamma, \quad (6)$$

где  $i$  — плотность тока ( $\text{А/м}^2$ ),  $\tilde{t}_k$ ,  $c_k$  и  $z_k$  — эффективное число переноса (безразмерное), концентрация (в моль/ $\text{м}^3$  перерабатываемого раствора) и зарядовое число  $k$ -го иона ( $k = \text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ),  $v^{\text{conv}}$  — средняя скорость конвекции ( $\text{м/с}$ ),  $\gamma$  — пористость поверхности.

Первое слагаемое в уравнении (6) описывает совместный вклад электромиграции и диффузии. Это учитывается в значении эффективного числа переноса,  $\tilde{t}_k$ , через мембрану, которое обозначает долю электрического заряда, переносимого ионом  $k$  под действием электрического тока и диффузии.

Второе слагаемое в уравнении (6) описывает вклад конвекции. Ее вклад не зависит от задаваемого тока, а определяется только концентрацией электролита в порах мембраны, пористостью мембраны и скоростью потока раствора электролита через мембрану. Скорость потока под давлением через пору диаметром  $d$  описывается уравнением Хагена—Пуазейля

$$v^{\text{conv}} = \frac{1}{32} \frac{\Delta P d^2}{\eta L}, \quad (7)$$

где  $\Delta P$  — перепад давления в камерах, расположенных по обе стороны от трековой мембраны,  $L$  — длина поры,  $\eta$  — вязкость воды.

Было установлено [19], что потоки ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$ , рассчитанные по уравнению (6) удовлетворительно соответствуют их экспериментальным значениям, если значения  $\tilde{t}_k$  взяты равными 0.65, 0.10 и 0.25 для ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cl}^-$  соответственно. Числа переноса катионов превосходят соответствующие значения, рассчитанные для питающего раствора в соответствии с уравнением:

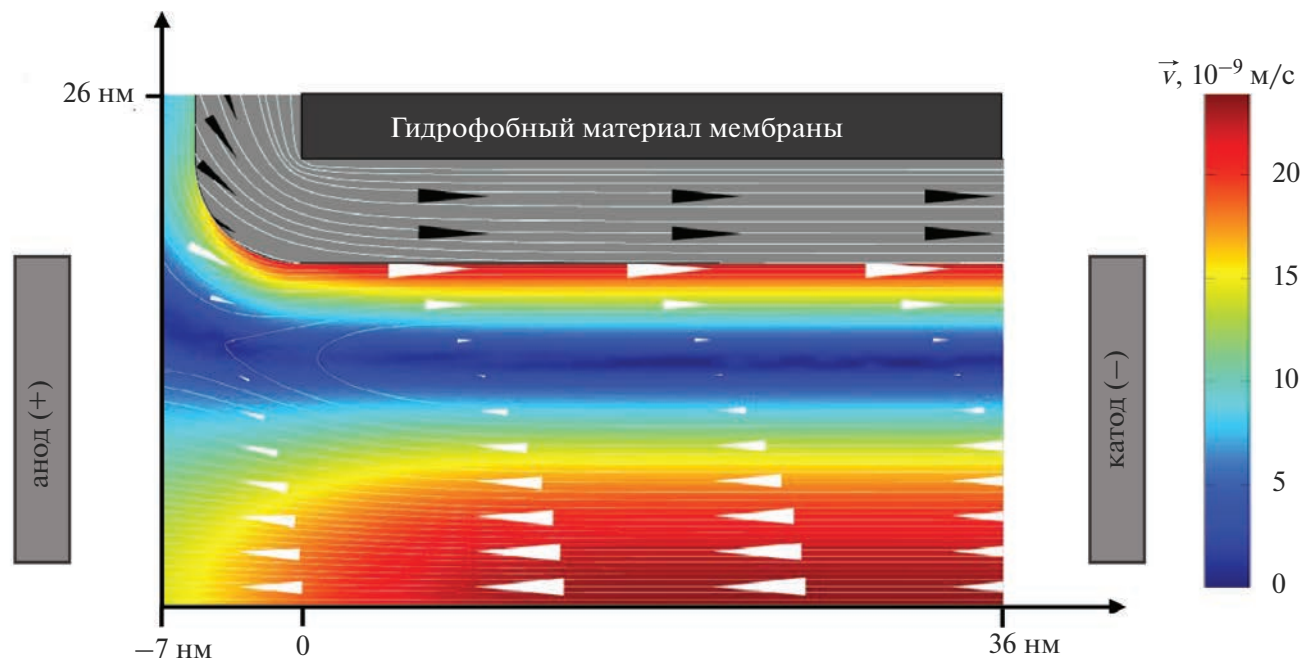
$$t_k = \frac{z_k^2 D_k c_k}{\sum_{j=1,2,3} z_j^2 D_j c_j}, \quad (8)$$

где  $t_k$  — число переноса иона  $k$  в растворе.

Для смешанного раствора 0.13 М  $\text{KCl}$  и 0.07 М  $\text{LiCl}$ , используемого как питающий раствор, значения чисел переноса ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  и  $\text{Cl}^-$  получены равными соответственно 0.43, 0.07 и 0.50. Увеличение чисел переноса катионов в порах мембраны, диаметр которых относительно велик ( $35 \pm 3$  нм) по сравнению с толщиной двойного электрического слоя, ранее объяснялось наличием катионообменного рыхлого слоя толщиной около 5 нм внутри протравленных треков пористой мембраны [19, 46].

Однако недавние результаты применения электробаромембранного метода для разделения анионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (состав питающего раствора 0.05 М  $\text{NaCl}$  и 0.05 М  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) [20], когда использовался тот же образец трековой мембраны ТЕМ#811 с гидроксильными и карбоксильными группами в качестве функциональных [47], показали ту же тенденцию при сравнении теоретических и экспериментальных потоков. При подгонке зависимостей потоков  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  от перепада давления при постоянной плотности тока получены следующие числа переноса:  $\tilde{t}_{\text{Cl}^-} = 0.55$  и  $\tilde{t}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.39$ . В случае, когда обрабатывались экспериментальные зависимости потоков  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  от задаваемого тока при постоянном перепаде давления ( $\Delta P = 0.3$  бар), соответствующие числа переноса оказались равны 0.32 и 0.18. Значения чисел переноса конкурирующих ионов, усредненные по результатам этих двух экспериментов ( $\tilde{t}_{\text{Cl}^-} = 0.43$  и  $\tilde{t}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.28$ ), также, как и в случае разделения ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$ , существенно превышают числа переноса этих ионов в свободном растворе:  $t_{\text{Cl}^-} = 0.36$  и  $t_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.16$ . Таким образом, сумма эффективных чисел переноса конкурирующих ионов превышает их значения в растворе, даже если эти ионы являются коионами для мембраны. Этот результат является достаточно неожиданным, особенно если принять во внимание наличие катионообменного рыхлого слоя, прилегающего к стенкам пор мембраны ТЕМ#811: отрицательно заряженные стенки пор должны исключать анионы, а рыхлый слой обеспечивает дополнительный электромиграционный перенос катионов.

Применение модели, описываемой системой уравнений Нернста—Планка, Навье—Стокса и Пуассона, уравнения (1)–(4), позволяет оценить влияние заряженных стенок пор, катионообменного рыхлого слоя и электроосмотического скольжения раствора на потоки разделяемых ионов.



**Рис. 3.** Моделирование линий электрического тока и линий тока жидкости (белые линии) на участке цилиндрической поры трековой мембраны ТЕМ#811, расположенном вблизи устья. Белые стрелки показывают направление конвективного течения жидкости; черные стрелки показывают направление потока катионов в катионообменном рыхлом слое (этот слой показан серым фоном).

При наложении электрического поля в порах трековой мембраны ТЕМ#811 возникает электроосмотическое течение: катионы увлекают жидкость вдоль отрицательно заряженных стенок пор в направлении от анода к катоду. На рис. 3 показано распределение скоростей катионов в поре и в рыхлом катионообменном слое в условиях, когда приложено внешнее электрическое поле, а средняя скорость жидкости в перпендикулярном срезе поры равна нулю. Численное решение уравнений (1)–(4) с условием электроосмотического скольжения (5) и описанными граничными условиями получено с использованием программного обеспечения Comsol Multiphysics 5.5. Расчет сле-

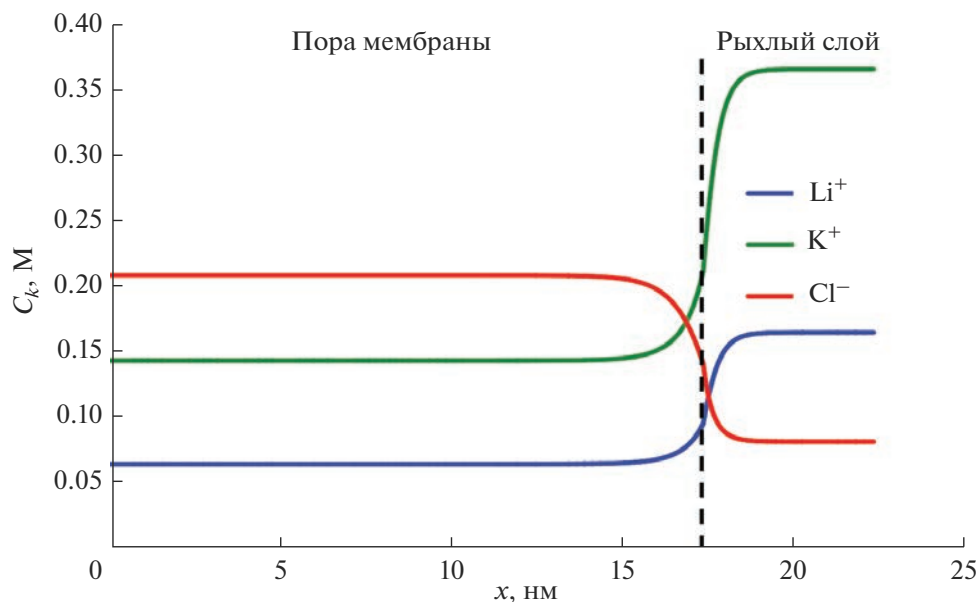
лан для входных параметров, представленных в табл. 1.

Для поддержания нулевого среднего конвективного потока жидкости в поре электроосмотический поток создает избыточное давление в катодной камере. Эта индуцированная разность давлений вызывает обратное течение в противоположном направлении (от катода к аноду) в центральной части поры (рис. 3).

Таким образом, электроосмотический поток должен усиливать электромиграционный перенос как катионов, так и анионов. Катионы накапливаются в основном вблизи стенок пор, где скорость конвекции, контролируемая электроосмосом, сонаправлена с их электромиграционным

**Таблица 1.** Входные параметры системы с трековой мембраной

| $D_{Li^+}$ , м <sup>2</sup> /с | $D_{K^+}$ , м <sup>2</sup> /с | $D_{Cl^-}$ , м <sup>2</sup> /с | $r_1$ , нм | $l_g$ , нм | $L$ , мкм | $\delta$ , мкм | $\zeta$ , мВ | $\gamma$ | $Q_g$ , М | $c_{Li^+}^1 = c_{Li^+}^2$ , М | $c_{K^+}^1 = c_{K^+}^2$ , М | $\Delta\phi$ , мкВ |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------|------------|-----------|----------------|--------------|----------|-----------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------|
| $1.04 \times 10^{-9}$          | $1.98 \times 10^{-9}$         | $2.03 \times 10^{-9}$          | 18         | 5          | 1         | 0.1            | –10          | 0.063    | 0.45      | 0.065                         | 0.144                       | 3                  |



**Рис. 4.** Распределение концентраций катионов и анионов в поперечном сечении поры при  $z = L/2$ . Расчет с использованием уравнений (1)–(4).

переносом. Напротив, анионы концентрируются в основном в центре поры (рис. 4). Однако в этой части поры скорость направлена от катода к аноду, поэтому и для этих ионов оказывается, что вектор скорости конвекции сонаправлен с вектором скорости электромиграции.

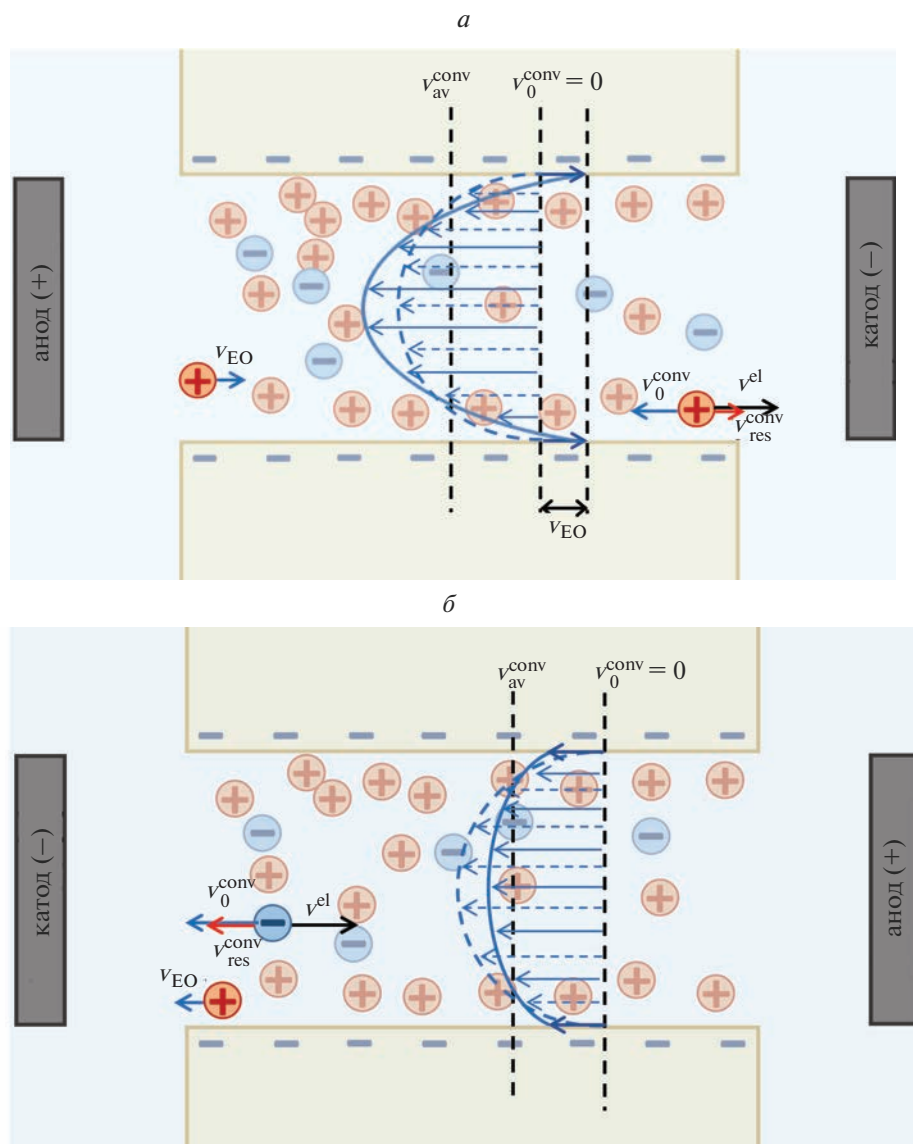
Если к трековой мембране прикладывают одновременно электрическое поле и перепад давления, эффект усиления электромиграции за счет электроосмоса сохраняется для катионов и анионов. Характер распределения конвективной скорости (форма профиля скорости вынужденной конвекции) не зависит от электроосмотического скольжения. Последнее лишь изменяет скорость течения жидкости у стенки поры. По отношению к скорости вынужденной конвекции этот сдвиг может быть отрицательным, когда катионы движутся в сторону, противоположную направлению их движения под действием конвекции (рис. 5а), или положительным, когда анионы движутся против вынужденной конвекции (рис. 5б). Результирующее течение представляет собой суперпозицию электроосмотического течения и пуазейлевского течения, которое имело бы место в отсутствие электроосмоса. Вблизи поверхности скорость течения будет главным образом определяться электроосмосом, тогда как в центре — перепадом давления. При условии, что средняя скорость конвективного течения в поре одинакова при отсутствии и наличии электроосмоса, ско-

рость в центре поры при наличии электроосмоса может быть больше или меньше (по абсолютной величине) скорости при отсутствии электроосмоса, см. рис. 5а и 5б соответственно. В первом случае (рис. 5а), когда происходит разделение катионов, электроосмос увеличивает суммарный поток катионов от анода к катоду, так как катионы в основном концентрируются у стенок пор. Электроосмос усиливает поток электромиграции. Точно так же при разделении анионов (рис. 5б) электроосмос усиливает их суммарный поток.

Следует заметить, что суперпозиция течений, вызванных одновременным наличием градиентов давления и электрического потенциала, может наблюдаться и при диффузии ионов через заряженную мембрану, которая разделяет резервуары с различной концентрацией соли. В этом случае градиент давления обусловлен осмотическим перепадом давлений, а градиент потенциала — различными коэффициентами диффузии ионов в условиях отсутствия тока [48]. Осмотический поток пуазейлевского типа взаимодействует с электроосмотическим потоком, вызывая изменения профиля скорости, аналогичные представленным на рис. 5б.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием численного расчета и теоретического анализа уравнений Нернста—Планка с конвективным членом, Навье—Стокса и Пуас-



**Рис. 5.** Схематическое изображение распределения конвективной скорости в случаях разделения катионов (а) и анионов (б), построенное на основе анализа уравнений (1)–(4). Штриховая и сплошная кривые – профили скорости в отсутствие и в присутствии электроосмоса, соответственно.  $v_0^{\text{conv}}$  обозначает скорость конвекции в отсутствие электроосмоса,  $v_{\text{res}}^{\text{conv}}$  – результирующая скорость конвекции в условиях имеющегося электроосмотического переноса,  $v_{\text{EO}}$ ; пунктирная секущая, отмеченная значком  $v_{\text{res}}^{\text{conv}}$ , показывает среднюю скорость в поре, одинаковую для случаев отсутствия и наличия электроосмоса. В обоих случаях эффект электроосмоса изменяет скорость конвекции таким образом, что увеличивает вклад электромиграции конкурирующих ионов.

сона, а также Гельмгольца–Смолуховского показано, что электроосмотический поток может увлекать разделяемые ионы в порах трековой мембраны и, таким образом, повышать кажущуюся скорость их миграции. Этот эффект приводит к увеличению эффективных чисел переноса конкурирующих ионов в порах мембраны, использующихся в упрощенной модели, основан-

ной на уравнениях конвективной электродиффузии и уравнении Хагена–Пуазейля [19, 20]. При этом снижается перенос ионов, имеющих заряд, противоположный по знаку заряду разделяемых ионов, что увеличивает эффективность процесса разделения.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансово й поддержке Российского научного фонда № 19-19-00381, <https://rscf.ru/project/19-19-00381/>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tang C., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // Chem. Commun. 2020. V. 56. № 74. P. 10954.
2. Ge L., Wu B., Yu D., Mondal A.N., Hou L., Afsar N.U., Li Q., Xu T., Miao J., Xu T. // Chinese J. Chem. Eng. 2017. V. 25. № 11. P. 1606.
3. Wang P., Wang M., Liu F., Ding S., Wang X., Du G., Liu J., Apel P., Kluth P., Trautmann C., Wang Y. // Nat. Commun. 2018. V. 9. № 1. P. 569.
4. Humplik T., Lee J., O'Hern S.C., Fellman B.A., Baig M.A., Hassan S.F., Atieh M.A., Rahman F., Laoui T., Karnik R., Wang E.N. // Nanotechnology. 2011. V. 22. № 29. P. 292001.
5. Wen Q., Yan D., Liu F., Wang M., Ling Y., Wang P., Kluth P., Schauries D., Trautmann C., Apel P., Guo W., Xiao G., Liu J., Xue J., Wang Y. // Adv. Funct. Mater. 2016. V. 26. № 32. P. 5796.
6. Beaulieu M., Perreault V., Mikhaylin S., Bazinet L. // Membranes (Basel). 2020. V. 10. № 6. P. 113.
7. He R., Girgih A.T., Rozoy E., Bazinet L., Ju X.-R., Aluko R.E. // Food Chem. 2016. V. 197. P. 1008.
8. Pismenskaya N., Tsygurina K., Nikonenko V. // Membranes (Basel). 2022. V. 12. № 5. P. 497.
9. Nir O., Sengpiel R., Wessling M. // Chem. Eng. J. 2018. V. 346. P. 640.
10. Kumar R., Liu C., Ha G.-S., Park Y.-K., Ali Khan M., Jang M., Kim S.-H., Amin M.A., Gacem A., Jeon B.-H. // Chem. Eng. J. 2022. V. 447. P. 137507.
11. Ge L., Wu B., Li Q., Wang Y., Yu D., Wu L., Pan J., Miao J., Xu T. // J. Memb. Sci. 2016. V. 498. P. 192.
12. Ballet G.T., Hafiane A., Dhahbi M. // J. Memb. Sci. 2007. V. 290. № 1–2. P. 164.
13. López J., Reig M., Licon E., Valderrama C., Gibert O., Cortina J.L. // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 290. P. 120914.
14. Cecile Urbain Marie G., Perreault V., Henaux L., Carnovale V., Aluko R.E., Marette A., Doyen A., Bazinet L. // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 211. P. 242.
15. Masson F.-A., Mikhaylin S., Bazinet L. // J. Dairy Sci. 2018. V. 101. № 8. P. 7002.
16. Ekman A., Forssell P., Kontturi K., Sundholm G. // J. Memb. Sci. 1982. V. 11. № 1. P. 65.
17. Forssell P., Kontturi K. // Sep. Sci. Technol. 1983. V. 18. № 3. P. 205.
18. Kontturi K., Pajari H. // Sep. Sci. Technol. 1986. V. 21. № 10. P. 1089.
19. Butylskii D.Y., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Nikonenko V.V. // J. Memb. Sci. 2021. V. 635. P. 119449.
20. Butylskii D., Troitskiy V., Chupryna D., Kharchenko I., Ryzhkov I., Apel P., Pismenskaya N., Nikonenko V. // Membranes (Basel). 2023. V. 13. № 5. P. 455.
21. Tang C., Bondarenko M.P., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // J. Memb. Sci. 2021. V. 638. P. 119 t684.
22. Cui Z.F., Jiang Y., Field R.W. Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes // Membrane Technology. 2010. P. 1.
23. Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Chupryna D.A., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V.V. // Membranes (Basel). 2023.
24. Kontturi K., Ojala T., Forssell P. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 1984. V. 80. № 12. P. 3379.
25. Tang C., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // Membranes (Basel). 2022. V. 12. № 6. P. 631.
26. Butylskii D.Y., Dammak L., Larchet C., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // Russ. Chem. Rev. 2023. V. 92. P. RCR5074.
27. Kontturi K., Forssell P., Ekman A. // Sep. Sci. Technol. 1982. V. 17. № 10. P. 1195.
28. Kontturi K., Forssell P., Sipilä A.H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases. 1982. V. 78. № 12. P. 3613.
29. Кислый А.Г., Бутыльский Д.Ю., Мареев С.А., Никоненко В.В. // Мембраны и Мембранные технологии. 2021. V. 11. № 2. P. 146.
30. Kedem O., Katchalsky A. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. P. 1918.
31. Филиппов А.Н. // Коллоидный журн. 2018. V. 80. № 6. P. 745.
32. Филиппов А.Н. // Коллоидный журн. 2018. V. 80. № 6. P. 758.
33. Kedem O., Freger V. // J. Memb. Sci. 2008. V. 310. № 1–2. P. 586.
34. Murthy Z.V.P., Chaudhari L.B. // Chem. Eng. J. 2009. V. 150. № 1. P. 181.
35. Kelewou H., Lhassani A., Merzouki M., Drogui P., Sellamuthu B. // Desalination. 2011. V. 277. № 1–3. P. 106.
36. Kovács Z., Discacciati M., Samhaber W. // J. Memb. Sci. 2009. V. 332. № 1–2. P. 38.
37. Hidalgo A.M., León G., Gómez M., Murcia M.D., Gómez E., Macario J.A. // Membranes (Basel). 2020. V. 10. № 12. P. 408.
38. Wu F., Feng L., Zhang L. // Desalination. 2015. V. 362. P. 11.
39. Zhang Y., Zhang L., Hou L., Kuang S., Yu A. // AIChE J. 2019. V. 65. № 3. P. 1076.
40. Ghosh S., Klett R., Fink D., Dwivedi K.K., Vacík J., Hnatowicz V., Červená J. // Radiat. Phys. Chem. 1999. V. 55. № 3. P. 271.
41. Apel P., Schulz A., Spohr R., Trautmann C., Vutsadakis V. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1998. V. 146. № 1–4. P. 468.

42. Berezkin V.V., Kiseleva O.A., Nechaev A.N., Sobolev V.D., Churaev N. V. // *Kolloidn. Zhurnal.* 1994. V. 56. № 2. P. 319.
43. Berezkin V. V., Volkov V.I., Kiseleva O.A., Mitrofanova N.V., Sobolev V.D. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 104. № 1–3. P. 325.
44. Déjardin P., Vasina E.N., Berezkin V. V., Sobolev V.D., Volkov V.I. // *Langmuir.* 2005. V. 21. № 10. P. 4680.
45. Apel P., Koter S., Yaroshchuk A. // *J. Memb. Sci.* 2022. V. 653. P. 120556.
46. Nichka V.S., Mareev S.A., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Sobolev V.D., Nikonenko V.V. // *Membranes (Basel).* 2022. V. 12. № 12. P. 1283.
47. Apel P.Y. Track-Etching // *Encyclopedia of Membrane Science and Technology* / Ed. Hoek E.M.V., Tarabara V.V. 2013. P. 332.
48. Ryzhkov I.I., Lebedev D.V., Solodovnichenko V.S., Minaikov A.V., Simunin M.M. // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 549. P. 616.

## Evaluation of the Effect of Electroosmosis on the Efficiency of Electrobaromembrane Separation Using Track-Etched Membranes

D. Yu. Butylskii<sup>1</sup>, S. A. Mareev<sup>1</sup>, I. I. Ryzhkov<sup>2,3</sup>, M. Kh. Urtenov<sup>1</sup>, P. Yu. Apel<sup>4</sup>, and V. V. Nikonenko<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Kuban State University, 149 Stavropolskaya St., Krasnodar, 350040 Russia

<sup>2</sup>Institute of Computational Modeling SB RAS, 50-44 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036 Russia

<sup>3</sup>Siberian Federal University, 79 Svobodny pr., Krasnoyarsk, 660041 Russia

<sup>4</sup>Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie St., Dubna, 141980 Russia

\*e-mail: v\_nikonenko@mail.ru

The results of a theoretical analysis of the influence of the electroosmotic flow on the electromigration and convective transport of competing ions separated by the electrobaromembrane method are presented. Separated ions of the same charge sign move in an electric field through the pores of a track-etched membrane to the corresponding electrode, while due to the pressure drop across the membrane, a commensurate counter convective flow is created. A simplified model based on the equation of convective electrodiffusion and Hagen–Poiseuille equation allows the analysis of experimental data applying only the ion effective transport numbers in the membrane pores as fitting parameters. Using a mathematical model described by the system of equations of Nernst–Planck, Navier–Stokes and Poisson, it is shown that the electroosmotic flow can cause the effective transport numbers of competing ions to exceed their values in solution, even if these ions are coions for the membrane.

**Keywords:** electrobaromembrane method, highly selective separation, ion separation, electroosmosis, nanofiltration membrane, track-etched membrane