

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»

Факультет компьютерных технологий и прикладной математики
Кафедра прикладной математики

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА
МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА
С УЧЕТОМ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

09.06.01 Информатика и вычислительная техника

05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ

Квалификация
Преподаватель. Преподаватель-исследователь

Исполнитель: Гиль В.В., аспирантка очного отделения

(подпись)

Научный руководитель: Никоненко В.В.,
доктор химических наук, профессор

(подпись)

Заведующий кафедрой: Уртенев М.Х.,
доктор физико-математических наук, профессор

(подпись)

Дата допуска к представлению: «___» _____ 2018 г.

Оценка: _____

Протокол № ___ **от** «___» _____ 2018 г.

Председатель ГЭК: Зотов В.А.,
доктор физико-математических наук, профессор

(подпись)

Краснодар 2018 г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Мембранные технологии, в частности электродиализ, широко используются в процессах водоподготовки, при переработке молочных продуктов, соков, вин и в других сферах хозяйственной деятельности. В многочисленных теоретических и экспериментальных исследованиях отмечается, что использование сверхпределных токовых режимов при электродиализе разбавленных растворов существенно увеличивает скорость переноса ионов, что объясняется появлением дополнительных транспортных механизмов помимо электромиграции и диффузии. Однако, применение данных режимов осложняется возникновением таких явлений, как расщепление воды и образование осадка слаборастворимых соединений на поверхности ионообменной мембраны. Понимание механизмов явлений, сопровождающих прохождение тока через ионообменные мембраны при высоких напряжениях, когда ток превышает свое «пределное» значение, требует знания структуры концентрационного поля и распределения пространственного заряда вблизи ионообменной мембраны.

Решение задачи о протекании электрического тока через диффузионный слой вблизи ионообменной мембраны, учитывающее наличие в нем объемного электрического заряда, представляет значительный интерес в исследовании мембранных процессов. В 1979 г. Рубинштейн и Штильман опубликовали работу, в которой вместо традиционного условия электронейтральности, дополняющего уравнения переноса Нернста-Планка, было введено уравнение Пуассона. Численное решение задачи показало, что при токе, превышающем свое предельное значение, рядом с квазиравновесным двойным электрическим слоем появляется неравновесная расширенная область пространственного заряда. Протекание тока через эту область вызывает движение объема раствора (электроконвекция), что инициирует появление механизмов частичного разрушения диффузионного слоя и роста потока противоионов соли сверх его «пределного значения».

Очень важным для формирования теории «запределного» состояния является решение системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона для описания переноса ионов соли и ионов H^+ (OH^-), образующихся при расщеплении воды. Для описания процесса образования осадка у поверхности мембраны необходимо решение задачи переноса многозарядных ионов, образующих слаборастворимые соединения. В целом, описание с помощью математических моделей явлений переноса с учетом возможных сопряженных эффектов дает возможность оптимизировать конструкции электромембранных

систем и режим процесса электродиализной переработки растворов. В связи с этим тема данной работы является, безусловно, актуальной.

Актуальность темы исследования подтверждается поддержкой, оказанной РФФИ (грант № 17-08-01442) и Минобрнауки России в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (соглашение № 14.586.21.0053).

Целью данной работы является разработка математической модели процесса переноса ионов через диффузионный слой с нарушенной электронейтральностью с учетом сопряженных явлений, возникающих в сверхпредельных токовых режимах.

Задачи исследования:

- разработать обобщение математической модели переноса в электромембранной системе с нарушенной электронейтральностью в диффузионном слое для случая многозарядных ионов;
- разработать математическую модель переноса ионов соли и ионов H^+ (OH^-), образующихся при расщеплении воды, в электромембранной системе с нарушенной электронейтральностью в диффузионном слое;
- разработать алгоритмы и приближенные аналитические решения стационарных задач переноса ионов в диффузионном слое с учетом пространственного заряда для случая многозарядных ионов и случая, учитывающего генерацию H^+ и OH^- ионов;
- развить математическую модель нестационарного переноса ионов в электромембранной системе с учетом возможного осадкообразования в камере концентрирования; разработать алгоритм, позволяющий рассчитывать количество образующегося осадка.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

- построена новая модель переноса ионов соли и ионов H^+ (OH^-) в электромембранной системе с нарушенной электронейтральностью в диффузионном слое. Отличительной особенностью модели является использование в качестве граничного условия у поверхности мембраны плотности потока ионов H^+ (OH^-) вместо их концентраций;
- разработан алгоритм и получено приближенное аналитическое решение стационарной задачи переноса многозарядных ионов, которое обобщает известное решение для однозарядных ионов. Алгоритм позволяет рассчитать тонкую структуру диффузионного слоя при заданных условиях эксперимента и провести анализ зависимости поведения системы от зарядов противоионов и коионов;

– разработан алгоритм и получено приближенное аналитическое решение стационарной задачи переноса ионов соли и ионов H^+ (OH^-). Алгоритм позволяет рассчитать толщины диффузионного слоя и составляющих его зон и проанализировать влияние расщепления воды на процесс массопереноса;

– впервые построена математическая модель нестационарного переноса ионов в электромембранной системе, учитывающая химические реакции, приводящие к образованию осадка в камере концентрирования; разработан алгоритм, с помощью которого можно рассчитать концентрационные профили ионов и количество образующегося осадка.

Практическая ценность.

Разработанные математические модели и алгоритмы могут быть использованы для решения достаточно большого числа задач массопереноса в мембранных системах в сверхпределных токовых режимах. Большое практическое значение имеют приближенные аналитические решения, полученные для системы с многозарядными ионами и системы, включающей помимо ионов соли ионы H^+/OH^- , образующиеся при расщеплении воды. Полученные в работе решения позволяют рассчитывать структуру диффузионного слоя при заданных условиях эксперимента с учетом некоторых возможных эффектов, возникающих в сверхпределных токовых режимах, что дает возможность анализировать влияние различных факторов на сверхпределный массоперенос.

Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018616005 «Расчет толщины диффузионного слоя и его составляющих зон в мембранной системе при электродиализе растворов, содержащих многозарядные ионы». Данная программа может быть использована для расчетов и оптимизации режимов работы электромембранных аппаратов в инженерной практике и в научных исследованиях. Программа может также применяться в спецпрактикумах для обучения бакалавров и магистров факультета химии и высоких технологий (специальности «Химия (Физическая химия)», «Химия (Электрохимия)», «Техносферная безопасность»), а также при подготовке кадров высшей квалификации в аспирантуре по профилю «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ».

Основные положения, представляемые к защите:

1. Математическая модель переноса ионов соли и ионов H^+ (OH^-), образующихся при расщеплении воды, в электромембранной системе на основе уравнений Нернста-Планка и Пуассона.

2. Алгоритмы решения стационарных задач переноса ионов в диффузионном слое с учетом пространственного заряда для случая многозарядных ионов и случая, учитывающего генерацию H^+/OH^- ионов, позволяющие рассчитать толщины диффузионного слоя и составляющих его зон, а также минимальное значение концентрации противоионов у поверхности мембраны.

3. Модель нестационарного переноса с учетом осадкообразования в камере концентрирования.

4. Система уравнений и неравенств, представляющая собой локальное условие образования осадка в камере концентрирования, с использованием которого получен алгоритм решения нестационарной задачи переноса ионов, позволяющий рассчитать концентрационные профили ионов и количество образующегося осадка.

Личный вклад автора. Основные результаты работы получены лично автором: разработан алгоритм и получено приближенное аналитическое решение стационарной задачи переноса на основе уравнений Нернста-Планка и Пуассона с учетом заряда ионов; разработан алгоритм и получено приближенное аналитическое решение стационарной задачи переноса ионов соли и ионов H^+ (OH^-); проведены расчеты толщин диффузионного слоя и составляющих его зон при заданных условиях эксперимента; математическая модель нестационарного переноса ионов в электромембранной системе дополнена условием образования осадка в камере концентрирования; с помощью полученного алгоритма произведен расчет количества возможного осадка на примере многокомпонентного раствора; разработан комплекс программ математического моделирования переноса ионов в многослойной электромембранной системе.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы представлены и обсуждены на международных конференциях «Membrane and Electromembrane Processes» MELPRO'2014 (Прага, Чешская Республика); «Ion transport in organic and inorganic membranes» 2014, 2017, 2018 (Сочи, Россия); «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты-2017»», (Воронеж, Россия). Результаты работы доложены также на совместных заседаниях кафедр прикладной математики ФКТиПМ и физической химии ФХиВТ Кубанского государственного университета.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы. Материал изложен на 22 страницах машинописного текста, включая 6 рисунков, список литературных источников из 9 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, отражены его научная новизна и практическая ценность, а также формулировка положений, представляемых к защите.

В первой главе проведен обзор работ, посвященных решению задачи о протекании электрического тока через диффузионный слой с учетом наличия в нем объемного электрического заряда. Рассмотрены и проанализированы существующие модели переноса ионов в электромембранных системах через диффузионный слой с нарушенной электронейтральностью. Особое внимание обращено на модели, основанные на уравнениях Нернста-Планка и Пуассона. В качестве способа получения приближенного аналитического решения рассмотрен подход, использующий декомпозицию уравнений Нернста-Планка и Пуассона и сращивание найденных асимптотических решений. Проведен анализ известных алгоритмов численного решения задач переноса. На основе обзора литературы сделаны выводы о современном состоянии проблемы описания явлений переноса, показана актуальность работы, ее место в системе знаний и поставлены цель и задачи исследования.

Во второй главе представлено описание математической модели переноса в электромембранной системе на основе уравнений Нернста-Планка и Пуассона для случая многозарядных ионов.

Рассматривается обедненный диффузионный пограничный слой (ДПС) у поверхности ионообменной мембраны. Нормальная составляющая потоков J_i катионов (+) и анионов (-) соли описывается уравнением Нернста-Планка:

$$J_i = -D_i \left(\frac{dC_i}{dX} - z_i C_i \frac{FE}{RT} \right), \quad i = "+", "- \quad (1)$$

где D_i , z_i и C_i – коэффициент диффузии, заряд и концентрация ионов сорта i , соответственно, E – напряженность электрического поля, обозначения F , R и T общепринятые; координата X принимает значение ноль на границе с перемешиваемым раствором и $X=\delta$ у поверхности мембраны.

Объемный электрический заряд, обусловленный дисбалансом общего количества катионов и анионов в элементе объема, связан с напряженностью электрического поля уравнением Пуассона:

$$\varepsilon_0 \varepsilon \frac{dE}{dX} = F(z_+ C_+ + z_- C_-) \quad (2)$$

где ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды.

Плотность тока I выражается через сумму потоков ионов:

$$I = F(z_+ J_+ + z_- J_-) \quad (3)$$

Предполагается, что диффузионный слой между $X=0$ и $X=\delta$ (рис. 1) состоит из трех зон: электронейтральной зоны толщиной δ_1 ; электромиграционной зоны области пространственного заряда (ОПЗ) толщиной δ_2 , где диффузионный вклад потоков гораздо меньше электромиграционного вклада; и квазиравновесной части ОПЗ, примыкающей к поверхности мембраны (квазиравновесный двойной электрический слой (ДЭС)) толщиной δ_3 .

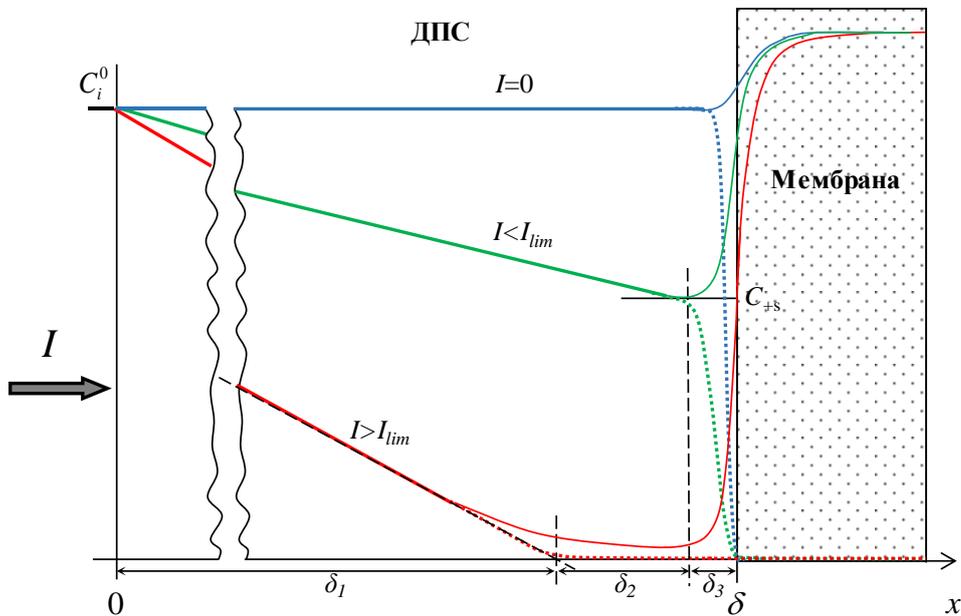


Рисунок 1 – Схематическое изображение структуры ДПС у поверхности катионообменной мембраны; концентрационные профили противоионов (сплошные линии) и коионов (пунктирные линии) показаны при различных плотностях тока. C_i^0 – концентрация ионов сорта i на границе с перемешиваемым раствором, I_{lim} – предельная плотность тока

Электромиграционная и квазиравновесная зоны разделяются точкой X_s , в которой $dC_+/dX=0$ и концентрация противоионов соли достигает минимума (обозначена как C_{+s}). Для определенности рассматривается катионообменная мембрана, для которой катионы являются противоионами, селективно переносимыми через мембрану. Концентрация коионов пренебрежимо мала во всей ОПЗ.

При $I < I_{\text{lim}}$ структура ДЭС сохраняется такой же, как и при $I = 0$, причем толщина ДЭС пропорциональна $(C_{+s})^{-1/2}$ [1]. При $I > I_{\text{lim}}$, к микроскопическому квазиравновесному ДЭС добавляется неравновесная расширенная ОПЗ [2] толщиной несколько микрон [3].

Перейдем к безразмерным переменным:

$$j_i = \frac{J_i \delta}{D_i C_+^0}, \quad c_i = \frac{C_i}{C_+^0}, \quad d_i = \frac{D_i}{D_+}, \quad i = "+", "-";$$

$$x = \frac{X}{\delta}, \quad e = \frac{\delta F E}{RT}, \quad \tilde{\varepsilon} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{\delta^2 F^2 z_+^2 C_+^0}, \quad i = \frac{I \delta}{F D_+ C_+^0} \quad (4)$$

Уравнения (1) и (2) для ДПС с униполярной проводимостью в безразмерных переменных переписутся следующим образом:

$$j_+ = -\frac{dc_+}{dx} + z_+ c_+ e \quad (5)$$

$$j_- = -\frac{dc_-}{dx} + z_- c_- e = 0 \quad (6)$$

$$\tilde{\varepsilon} \frac{de}{dx} = \frac{(z_+ c_+ + z_- c_-)}{z_+^2} \quad (7)$$

Из уравнения (3), принимая во внимание условие $j_- = 0$, получаем:

$$i = z_+ j_+ \quad (8)$$

В качестве граничных условий примем, что на границе с перемешиваемым раствором концентрации всех ионов известны: $c_i(0) = c_i^0$, и выполняется условие электронейтральности; на границе с мембраной задана концентрация катионов $c_+(1) = c_{+m}$, а концентрация анионов достаточно мала $c_-(1) \ll c_{+m}$, точного значения $c_-(1)$ для решения задачи знать не требуется.

Заметим, что система уравнений (5)-(7) имеет первый интеграл. Действительно, суммирование уравнений (5) и (6) с учетом уравнения (7) с последующим интегрированием в пределах от $x=0$ до $x=x_s$ дает

$$j_+ x_s = (c_+^0 + c_-^0) - (c_{+s} + c_{-s}) + \frac{z_+^2 \tilde{\varepsilon}}{2} (e_s^2 - e_0^2) \quad (9)$$

При допредельных токах напряженность электрического поля e_s невысока, так как c_{+s} не очень мала, и слагаемым в правой части уравнения (9), включающим малый

параметр $\tilde{\varepsilon}$, можно пренебречь. С учетом условия электронейтральности выразим x_s из уравнения (9)

$$x_s = \frac{c_+^0 - c_{+s}}{j_+} \left(1 - \frac{z_+}{z_-} \right) \quad (10)$$

При сверхпредельном токе в уравнении (9) сумма концентраций в точке $x=x_s$ мала по сравнению с концентрациями в объеме раствора ($x=0$); наоборот, напряженность электрического поля e_s в точке $x=x_s$ достаточно велика по сравнению с величиной e_0 , и уравнение (9) принимает вид

$$x_s = \frac{c_+^0}{j_+} \left(1 - \frac{z_+}{z_-} \right) + \frac{\tilde{\varepsilon} j_+}{2 c_{+s}^2} \quad (11)$$

Для расчета c_{+s} при произвольном токе, уравнение (9) может быть представлено в виде следующего приближенного уравнения:

$$x_s = \frac{c_+^0 - c_{+s}}{j_+} \left(1 - \frac{z_+}{z_-} \right) + \frac{\tilde{\varepsilon} j_+}{2 c_{+s}^2} \quad (12)$$

которое трансформируется в уравнение (10) при допредельных токах и в уравнение (11) при сверхпредельных токах.

Уравнение (12) может быть интерпретировано как сумма безразмерных толщин электронейтральной зоны ($\tilde{\delta}_1$) и расширенной зоны ОПЗ ($\tilde{\delta}_2$) до точки x_s . Уравнение (12) может быть дополнено толщиной квазиравновесного ДЭС ($\tilde{\delta}_3$), для нахождения которой необходимо знать распределение концентраций противоионов в расширенной и квазиравновесной зонах ОПЗ.

Выражения, определяющие распределение концентрации противоионов в каждой из зон диффузионного слоя:

- в электронейтральной зоне

$$c_+ = c_+^0 - \frac{j_+ x}{1 - \frac{z_+}{z_-}} \quad (13)$$

- в расширенной (электромиграционной) зоне ОПЗ

$$c_+ = j_+ \left[\frac{j_+}{c_{+s}} + \frac{c_{+s}}{\tilde{\varepsilon}} (x - x_s) \right]^{-1} \quad (14)$$

- в квазиравновесной зоне

$$c_+ = \tilde{\varepsilon} z_+ \frac{de}{dx} = \frac{\tilde{\varepsilon} z_+^2}{2} \left[\frac{1}{e_m} + \frac{z_+}{2} (1-x) \right]^{-2} \quad (15)$$

Сшивка концентрации противоионов (уравнения (14) и (15)) в точке $x=x_s$ позволяет найти $\tilde{\delta}_3$:

$$\tilde{\delta}_3 = 1 - x_s = \sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{+s}}} - \frac{2}{z_+ e_m} = \sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{+s}}} - \sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{+m}}} \quad (16)$$

Приближенное равенство $e_m \approx \sqrt{\frac{2c_{+m}}{z_+^2 \tilde{\varepsilon}}}$ следует из следующего выражения, представляющего собой первый интеграл системы (5)-(7) в пределах от $x=0$ до $x=1$:

$$j_+ = (c_+^0 + c_-^0) - c_{+m} + \frac{z_+^2 \tilde{\varepsilon}}{2} e_m^2 \quad (17)$$

Таким образом, для расчета минимальной концентрации противоионов c_{+s} в ДПС получено следующее уравнение:

$$\frac{c_+^0 - c_{+s}}{j_+} \left(1 - \frac{z_+}{z_-} \right) + \frac{\tilde{\varepsilon}}{2} \frac{j_+}{c_{+s}^2} + \left(\sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{+s}}} - \sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{+m}}} \right) = 1 \quad (18)$$

где три слагаемых в левой части уравнения являются безразмерными толщинами трех составляющих зон ДПС: $\tilde{\delta}_1$, $\tilde{\delta}_2$ и $\tilde{\delta}_3$, соответственно; их сумма равна 1.

В дополнение к уравнению (18), может быть получено приближенное уравнение, связывающее c_{+s} со скачком потенциала (СП) через мембрану с прилегающими ДПС как сумма СП в различных зонах системы.

СП в электронейтральной зоне обедненного ДПС определяется следующим уравнением:

$$\Delta\Psi_1 = -\frac{1}{z_-} \ln \frac{c_{+s}}{c_+^0} \quad (19)$$

СП в расширенной (электромиграционной) зоне ОПЗ:

$$\Delta\Psi_2 = -\frac{3}{8} \frac{\tilde{\varepsilon} j_+^2}{z_+ c_{+s}^3} \quad (20)$$

Сумма доннановских СП через квазиравновесные ДЭС на левой и правой сторонах мембраны:

$$\Delta\Psi_D = -\frac{1}{z_+} \ln \frac{c_{+s}^{II}}{c_{+s}} \quad (21)$$

где c_{+s}^{II} – граничная концентрация противоионов в камере концентрирования; c_{+s}^{II} определяется следующим уравнением с учетом условия электронейтральности и предположением об одинаковых толщинах диффузионных слоев и концентрациях в объеме раствора в камерах концентрирования и обессоливания:

$$c_{+s}^{II} = c_+^0 \left(1 + \frac{i}{i_{lim}} \right) \quad (22)$$

СП через мембрану, где диффузия предполагается незначительной, определяется из закона Ома:

$$\Delta\Psi_{mb} = -\frac{F}{RT} \frac{I d_{mb}}{\bar{\kappa}} \quad (23)$$

где $\bar{\kappa}$ – проводимость мембраны, d_{mb} – толщина мембраны.

СП в диффузионном слое камеры концентрирования

$$\Delta\Psi_{cc} = \frac{1}{z_-} \ln \frac{c_{+s}^{II}}{c_+^0} \quad (24)$$

Скачок потенциала в фазе раствора между измерительными капиллярами Луггина и наружными границами ДПС:

$$\Delta\Psi_{el} = -\frac{F}{RT} \frac{I(dSL + dSR)}{\kappa_{sol}} \quad (25)$$

где κ_{sol} – электропроводность раствора, dSL и dSR – расстояние между капилляром и наружной границей диффузионного слоя слева и справа от мембраны соответственно.

Сумма СП, рассчитанных по уравнениям (19)-(25), представляет собой общий скачок потенциала через мембрану с прилегающими диффузионными слоями $\Delta\Psi_{tot}$:

$$\Delta\Psi_{tot} = \Delta\Psi_1 + \Delta\Psi_2 + \Delta\Psi_D + \Delta\Psi_{mb} + \Delta\Psi_{cc} + \Delta\Psi_{el} \quad (26)$$

Для расчета δ_1 , δ_2 и δ_3 при заданной плотности тока разработан следующий алгоритм. Задается пробное значение δ . Все величины обезразмериваются в соответствии с (4). Величина c_{+s} рассчитывается по уравнению (18). Рассчитываются СП в различных зонах системы по уравнениям (19)-(25), при расчете используется полученное на предыдущем шаге значение c_{+s} . Рассчитывается общий СП по уравнению (26). Рассчитанный скачок потенциала сравнивается с экспериментальной величиной

СП для данной плотности тока. Искомое значение δ найдено, когда разность между рассчитанным и экспериментальным значениями СП становится меньше 1 мВ.

Разработанный алгоритм был применен для расчета толщин ДПС и составляющих его зон, для чего были использованы экспериментальные вольтамперные характеристики (ВАХ), полученные для систем с тремя различными растворами (NaCl , CaCl_2 и MgCl_2) одинаковой концентрации (0.02 М) (рис. 2). Исследования были проведены с использованием катионообменной мембраны МК-40 (Щекиноазот, Россия). Методика проведения эксперимента и экспериментальные данные описаны в работе [6].

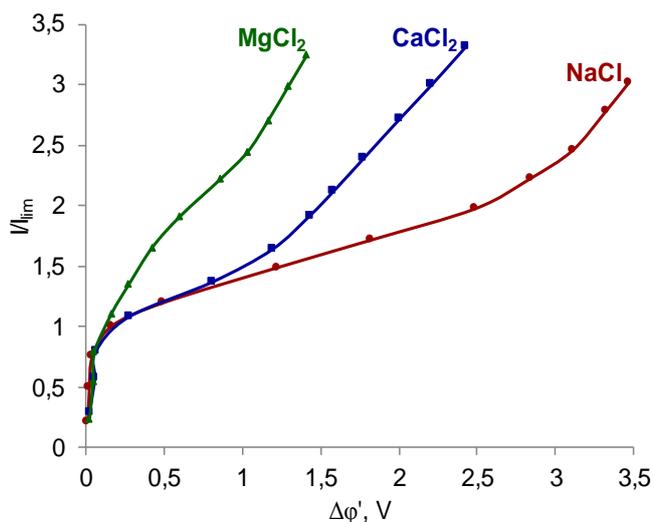


Рисунок 2 – Экспериментальные ВАХ.
 I_{lim} рассчитана по уравнению Левека

Анализ экспериментальных ВАХ показывает, что интенсивность электроконвекции (ЭК) увеличивается в ряду $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$. ЭК может возникать при действии электрической силы на пространственный заряд, локализованный в области ДЭС (электроосмос), и/или на остаточный пространственный заряд в стехиометрически электронейтральном макроскопическом объеме раствора (объемная ЭК).

В то время как интенсивность ЭК, развивающейся по механизму электроосмоса, зависит от свойств поверхности мембраны, объемная ЭК определяется природой электролита [4,5]. Во всех сериях проведенных нами экспериментов была использована мембрана МК-40, следовательно, свойства поверхности исследуемой мембраны были одними и теми же во всех измерениях. Это позволяет сделать вывод, что вклад электроосмоса в массоперенос является одинаковым для всех изученных систем, поскольку его интенсивность зависит от свойств поверхности мембраны.

Как показывают результаты расчета по предложенному алгоритму (рис. 3), δ и δ_2 уменьшаются в ряду $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ при фиксированном значении СП. Можно предположить, что более сильная объемная ЭК в случае Mg^{2+} должна уменьшать толщину как всего ДПС, так и расширенной зоны ОПЗ.

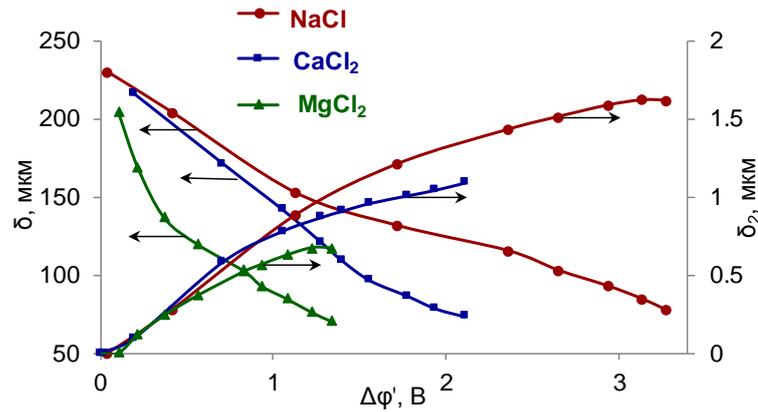


Рисунок 3 – Толщины ДПС, δ , и расширенной ОПЗ, δ_2 , как функции приведенного скачка потенциала

Более сильная ЭК в случае MgCl_2 по сравнению с CaCl_2 и NaCl объясняется влиянием объемной ЭК, возникающей из-за остаточного пространственного заряда в электронейтральном объеме раствора, ρ_r , величина которого определяется природой электролита:

$$\rho_r = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\varphi}{dX^2} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{RT}{F} \left[\frac{I}{Fz_+(D_+z_+ - D_-z_-)} \frac{d}{dX} \left(\frac{1}{C_+} \right) + \frac{D_+ - D_-}{D_+z_+ - D_-z_-} \frac{d}{dX} \left(\frac{1}{C_+} \frac{dC_+}{dX} \right) \right] \quad (27)$$

Остаточный пространственный заряд зависит от соотношения коэффициентов диффузии катиона и аниона [4,5], уравнение (27); это соотношение возрастает в ряду $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Значения ρ_r , рассчитанные по уравнению (27), при фиксированном значении $I = 1.7I_{lim}$ в точке $X = 100$ мкм составляют для NaCl 0.0065 Кл/м³, для CaCl_2 – 0.0104 Кл/м³, MgCl_2 – 0.0129 Кл/м³.

Таким образом, разработанный алгоритм позволяет рассчитать тонкую структуру диффузионного слоя при заданных условиях эксперимента и провести анализ зависимости поведения системы от природы электролита, в том числе ее влияние на развитие объемной ЭК.

В главе 3 представлено описание математической модели переноса переноса ионов соли и ионов H^+ (OH^-) в электромембранной системе с нарушенной электронейтральностью в диффузионном слое.

Как известно [7], расщепление воды происходит в тонком (около 20 \AA) пограничном слое мембраны, где ионообменные группы каталитически активируют реакцию диссоциации воды. Во всех других зонах системы скорость расщепления воды мала, и можно предположить условие равновесия химической реакции:

$$C_H C_{OH} = n_0^2, \quad n_0 \approx 10^{-7} \text{ М}, \quad 0 \leq x \leq \delta \quad (28)$$

ДПС находится за пределами зоны реакции расщепления воды, предполагается, что общий поток ионов воды ($J_w = J_H - J_{OH}$) здесь известен. Известна и величина общей плотности тока I . Для простоты рассмотрим случай, когда поток коионов равен нулю, а значение pH раствора равно 7. Граничные условия для концентраций в объеме раствора ($X=0$)

$$C_+|_{X=0} = C_-|_{X=0} = C_1^0, \quad C_H|_{X=0} = C_{OH}|_{X=0} = 10^{-7} \quad (29)$$

На другой границе, которая является поверхностью мембраны, считается, что концентрация противоиона соли известна:

$$C_+|_{X=1} = C_{+m} \quad (30)$$

Уравнения, описывающие перенос ионов в ДПС, в безразмерных переменных (4) записываются следующим образом:

$$j_i = -d_i \left(\frac{dc_i}{dx} - z_i c_i e \right), \quad i = "+", "-", "H", "OH" \quad (31)$$

$$\tilde{\varepsilon} \frac{de}{dx} = c_+ - c_- - c_{OH} \quad (32)$$

$$i = j_+ - j_- + j_H - j_{OH} \quad (33)$$

В рассматриваемой области концентрация ионов H^+ мала по сравнению с концентрациями других ионов, ей можно пренебречь, как и потоком этих ионов. Поток коионов соли равен нулю ($j_- = 0$), $j_+ > 0$, $j_{OH} < 0$, когда плотность тока i положительна. Безразмерный предельный поток противоионов соли равен $j_{+lim} = 2$.

Обозначим

$$j = j_+ + \frac{D_+}{D_{OH}} j_{OH}, \quad j' = j_+ - \frac{D_+}{D_{OH}} j_{OH} \quad (34)$$

С учетом (34), полученное уравнение для расчета минимальной концентрации противоионов c_{+s} в ДПС запишется следующим образом:

$$\frac{2}{j} (1 - c_{+s}) + \frac{\tilde{\varepsilon} j_+^2}{2c_{+s}^2 j} + \sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{+s}}} = \tilde{\delta}_1 + \tilde{\delta}_2 + \tilde{\delta}_3 = 1 \quad (35)$$

где три слагаемых в левой части уравнения являются безразмерными толщинами трех составляющих зон ДПС: $\tilde{\delta}_1$, $\tilde{\delta}_2$ и $\tilde{\delta}_3$, соответственно.

Уравнения (36)-(39) позволяют найти безразмерные СП соответственно в электронейтральной зоне обедненного ДПС, в расширенной (электромиграционной) зоне ОПЗ, на границах через квазиравновесные ДЭС на левой и правой сторонах мембра-

ны, а также через мембрану, где диффузия незначительна и перенос определяется законом Ома:

$$\Delta\Psi_1 = \frac{j'}{j} \ln c_{+s} \quad (36)$$

$$\Delta\Psi_2 = -\frac{\tilde{\varepsilon} j_+^2}{8c_{+s}^3 j} (2j_+ + j') \quad (37)$$

$$\Delta\Psi_D = -\frac{1}{z_+} \ln \frac{c_{+s}^{II}}{c_{+s}} \quad (38)$$

$$\Delta\Psi_{mb} = -\frac{F}{RT} \frac{Id_{mb}}{\bar{\kappa}_+} \left(T_+ + \frac{\bar{\kappa}_+(1-T_+)}{\bar{\kappa}_H} \right) \quad (39)$$

где $\bar{\kappa}_+$ и $\bar{\kappa}_H$ – проводимости мембраны в солевой и H^+ -форме, соответственно, d_{mb} – толщина мембраны, T_+ – число переноса катиона соли в мембране.

СП в диффузионном слое камеры концентрирования

$$\Delta\Psi_{cc} = \frac{j'}{j} \ln \frac{c_{+s}^{II}}{c_+^0} \quad (40)$$

СП в фазе раствора между измерительными капиллярами Луггина и наружными границами ДПС:

$$\Delta\Psi_{el} = -\frac{1}{F} \frac{I(dSL + dSR)}{D_+ C_+^0 + D_- C_-^0 + D_H C_H^0 + D_{OH} C_{OH}^0} \quad (41)$$

Сумма СП, рассчитанных по уравнениям (36)-(41), представляет собой общий скачок потенциала через мембрану с прилегающими диффузионными слоями $\Delta\Psi_{tot}$:

$$\Delta\Psi_{tot} = \Delta\Psi_1 + \Delta\Psi_2 + \Delta\Psi_D + \Delta\Psi_{mb} + \Delta\Psi_{cc} + \Delta\Psi_{el} \quad (42)$$

Алгоритм расчета толщин ДПС и составляющих его зон аналогичен алгоритму, описанному в главе 2.

Таким образом, получено приближенное аналитическое решение стационарной задачи переноса ионов соли и ионов H^+ (OH^-). Разработан алгоритм расчета толщины диффузионного слоя и составляющих его зон путем сравнения приближенного решения с экспериментальной вольтамперной характеристикой мембранной системы. Алгоритм позволяет рассчитать эффективную толщину диффузионного слоя как функцию плотности тока (скачка потенциала), что дает возможность косвенно учесть влияние электроконвекции на процесс массопереноса и проанализировать роль расщепления воды в этом процессе.

Глава 4 посвящена моделированию нестационарного переноса ионов в электромембранной системе с учетом образования осадка в камере концентрирования.

Рассматривается трехслойная система, включающая в себя мембрану с двумя прилегающими к ней ДПС (рис. 4). Переменные, относящиеся к левому ДПС, имеют нижний индекс "L", к правому ДПС – индекс "R", в мембране – индекс "M". При включении тока концентрация раствора слева от мембраны начинает уменьшаться, справа от мембраны – возрастать. Если произведение концентраций ионов слабо растворимого соединения в камере концентрирования достигает величины L , называемой произведением растворимости, выпадает осадок.

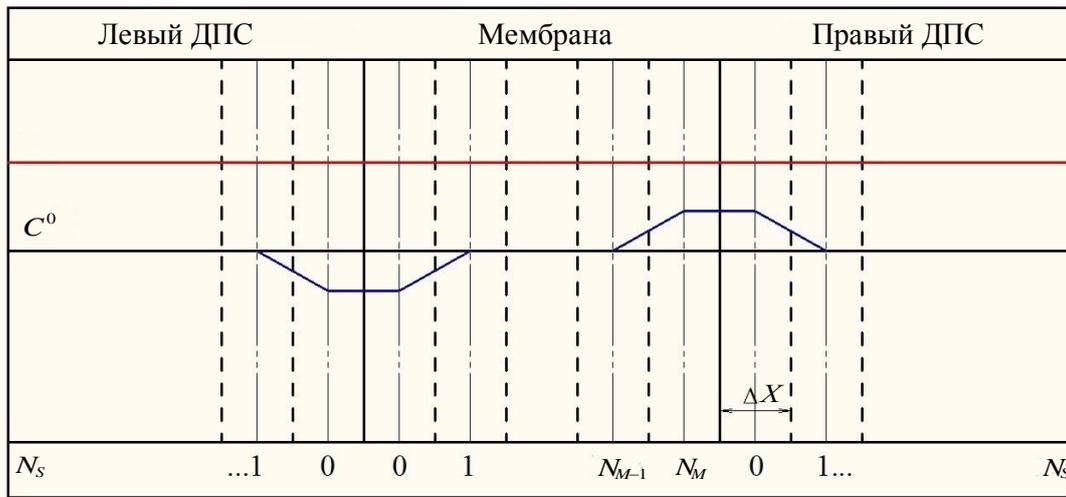


Рисунок 4 – Схема дискретизации трехслойной мембранной системы

Нестационарный перенос ионов вида i в диффузионных слоях раствора описывается уравнением Нернста-Планка, условием электронейтральности и условием протекания тока:

$$J_i(X,t) = -D_i \left(\frac{\partial C_i(X,t)}{\partial X} - z_i C_i(X,t) \tilde{E}(X,t) \right) \quad (43)$$

$$\sum z_i C_i(X,t) = 0 \quad (44)$$

$$\sum z_i J_i(X,t) = \frac{I}{F} \quad (45)$$

где $\tilde{E}(x,t)$ – напряженность электрического поля, нормированная на величину $\frac{RT}{F}$.

Комбинация уравнений (43)-(45) позволяет выразить напряженность электрического поля

$$\tilde{E} = \frac{I}{F \sum z_i^2 D_i C_i(X,t)} + \frac{\sum z_i D_i \frac{\partial C_i(X,t)}{\partial X}}{\sum z_i^2 D_i C_i(X,t)} = \tilde{E}_{Ohm} + \tilde{E}_{dif} \quad (46)$$

Полученное уравнение (46) показывает, что напряженность электрического поля имеет две составляющие: омический вклад и вклад, обусловленный наличием градиента диффузионного потенциала.

В мембране действуют аналогичные уравнения, однако вместо коэффициента диффузии ионов вида i используется диффузионная проницаемость этих ионов: величины D_i следует заменить на P_i . Под концентрацией C_i внутри мембраны тогда следует понимать концентрацию виртуального раствора – гипотетического раствора, с которым малый объем мембраны находится в состоянии локального равновесия.

В момент времени $t > 0$ концентрации в правом ДПС (камера концентрирования) возрастают. Следовательно, необходимо проверить, не выпадает ли осадок в камере концентрирования при данном соотношении концентраций. Рассмотрим условие осадкообразования на примере раствора, содержащего катионы Na^+ и Ca^{2+} и анионы SO_4^{2-} .

Соль CaSO_4 является малорастворимым соединением, следовательно, произведение рассчитанных концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} необходимо сравнить с константой L – произведением растворимости для данного соединения.

В камере концентрирования образуется осадок, если выполняется условие

$$C_{Ca} \cdot C_{SO_4} \geq L \quad (47)$$

Количество осадка на единицу площади $N(j)$ в каждом боксе j определяется по формуле

$$N(j) = (C_{Ca}(j) - C'_{Ca}(j)) \cdot \Delta X \quad (48)$$

где $C'_{Ca}(j)$ – концентрация насыщения по ионам Ca^{2+} в боксе j .

Выражения для определения концентраций насыщения по ионам Ca^{2+} и SO_4^{2-} находим из системы уравнений

$$\begin{cases} C'_{Ca}(j) \cdot C'_{SO_4}(j) = L \\ C_{Na}(j) + 2 \cdot C'_{Ca}(j) = 2 \cdot C'_{SO_4}(j) \end{cases} \quad (49)$$

В системе первое уравнение – условие выпадения осадка, второе – условие электронейтральности. В результате решения системы уравнений имеем

$$C'_{Ca}(j) = \frac{-C_{Na}(j) + \sqrt{C_{Na}^2(j) + 16 \cdot L}}{4} \quad (50)$$

$$C'_{SO_4}(j) = \frac{L}{C'_{Ca}(j)} \quad (51)$$

Алгоритм расчета предложен для случая, когда заданным параметром является плотность тока I . Она может быть постоянной величиной или являться известной функцией времени.

Шаг 1. *Расчет начальных концентраций в фазе мембраны ($t=0$).*

В нулевой момент времени система находится в равновесии, концентрации известны и распределены равномерно: $C_i(t=0) = C_i^0$. В растворе это реальные концентрации, в мембране – концентрации виртуального раствора.

Рассчитываем начальные концентрации в фазе мембраны и эффективные коэффициенты диффузионной проницаемости $P_i(j)$ в узлах $j_M = 0, 1, 2, \dots, N_M$ [8-9].

Шаг 2. *Расчет начальных потоков ($t=0$).*

Зная распределение концентраций в мембране и плотность тока, находим напряженность электрического поля с использованием уравнения (46). Далее определяем плотности потоков ионов в мембране в узлах j по уравнению

$$J_M(j) = -P_{av} \left(\frac{C(j) - C(j-1)}{\Delta X} + C_{av} \tilde{E}_{av} \right), \quad j_M = 1, 2, \dots, N_M \quad (52)$$

где среднее значение величины A_{av} ($A = P, \tilde{E}$ или C) определяется как $A_{av} = (A(j-1) + A(j)) / 2$.

На границах с мембраной ($j_L = 0$ и $j_R = 0$) выполняется условие непрерывности потоков:

$$J_L(0) = J_M(1), \quad J_R(0) = J_M(N_M) \quad (53)$$

Внутри диффузионных пограничных слоев концентрации заданы во всех точках (начальное условие). Зная распределение концентраций, рассчитываем напряженность электрического поля по уравнению (46) и далее плотности потоков в узлах диффузионных слоев:

$$J_{L,R}(j) = -D_{av} \left(\frac{C(j) - C(j-1)}{\Delta X} + C_{av} \tilde{E}_{av} \right), \quad j_{L,R} = 1, 2, \dots, N_S \quad (54)$$

Шаг 3. *Вычисление новых концентраций в диффузионных слоях ($t>0$).*

Используя определенные ранее плотности потоков в узлах диффузионных слоев, новые концентрации рассчитываем по уравнению

$$C_{t+\Delta t}(j) = C_t(j) - (J(j+1) - J(j)) \frac{\Delta t}{\Delta X}, \quad j_{L,R} = 1, 2, \dots, N_S \quad (55)$$

Шаг 4. Проверка выполнения условия образования осадка.

Проводится проверка условия (47). Если оно не выполняется, алгоритм переходит к шагу 5. Если условие выполняется, вычисляются концентрации насыщения по уравнениям (50), (51). Определяем количество осадка на единицу площади $N(j)$ в каждом боксе j по уравнению (48).

В том случае, если в боксе выпадает осадок, концентрации в растворе будут равны концентрациям насыщения

$$C(j) = C'(j) \quad (56)$$

Шаг 5. Вычисление новых концентраций в мембране ($t > 0$).

Производим вычисление новых концентраций в мембране. Из локального равновесия с внешним раствором имеем:

$$C_M(0) = C_L(0), \quad C_M(N_M) = C_R(0) \quad (57)$$

Далее находим диффузионные проницаемости $P(0)$ и $P(N_M)$. Внутри мембраны новые концентрации определяем по уравнению (34) для $j_M = 1, 2, \dots, N_M - 1$.

Вычисление концентраций в гелевой фазе мембраны и эффективных коэффициентов диффузионной проницаемости в узлах j производим из найденных по уравнению (55) концентраций в мембране.

Шаг 6. Вычисление новых потоков.

На следующем шаге вычисляются новые плотности потоков в мембране по уравнению (52), в диффузионных слоях – по уравнению (54). Цикл возвращается к шагу 3.

С помощью полученного алгоритма произведен расчет количества возможного осадка на примере многокомпонентного раствора, содержащего катионы Na^+ и Ca^{2+} и анионы SO_4^{2-} .

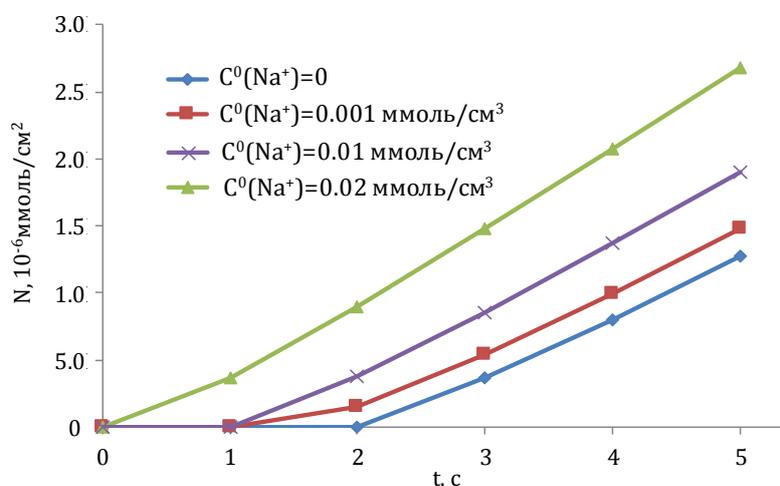


Рисунок 5 – Зависимость количества выпавшего осадка (на единицу площади) от времени после включения тока при различных концентрациях второго противоиона (Na^+)

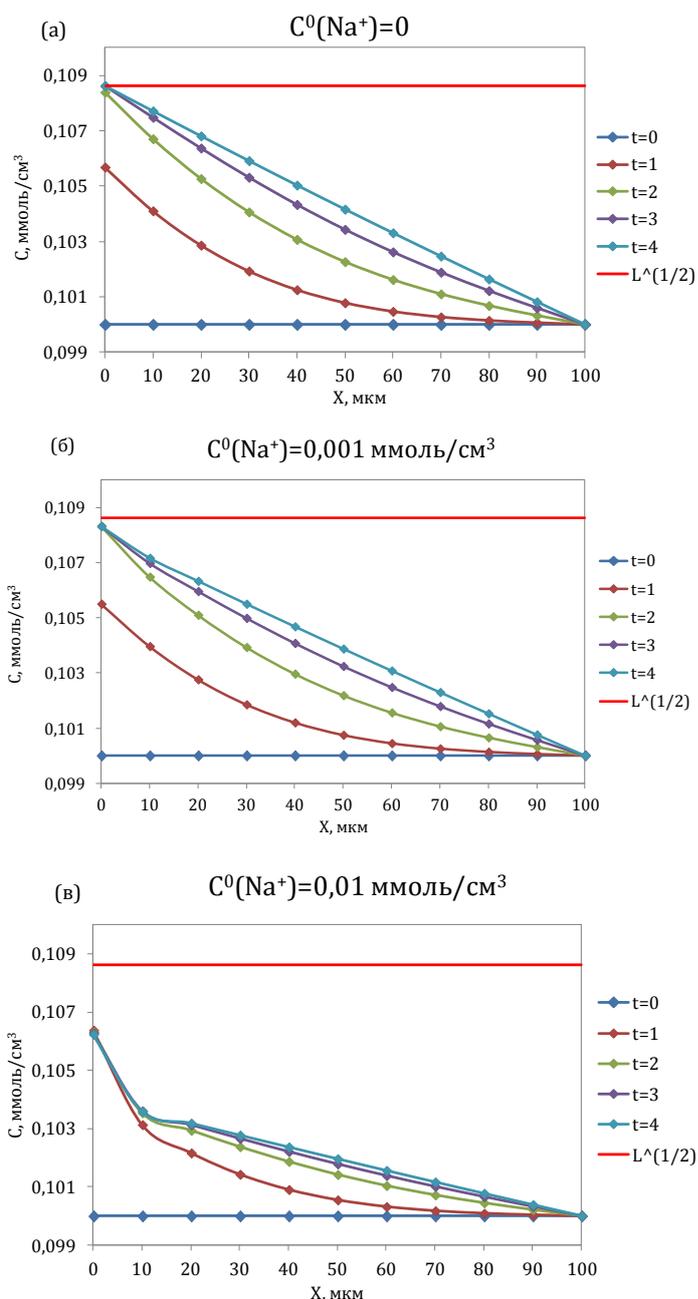


Рисунок 6 – Концентрационные профили иона Ca^{2+} при различных концентрациях второго противоиона

Предложенный алгоритм позволяет производить расчет концентрационных профилей и количество образующегося осадка, что дает возможность анализировать поведение многокомпонентных систем и их реакцию на изменение концентрации того или иного компонента.

Зависимость количества выпавшего осадка (на единицу площади) от времени после включения тока (рис. 5) при различных заданных концентрациях второго противоиона позволяют сделать вывод, что с добавлением натрия осадок образуется быстрее и его количество увеличивается.

В растворе, не содержащем ионов натрия, концентрация насыщения определяется как корень из произведения растворимости ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} . При добавлении натрия концентрация насыщения зависит от его концентрации и наступает при меньшей концентрации ионов кальция (рис. 6).

Осадок выпадает в первом боксе, что подтверждается практикой – как правило, осадок образуется на поверхности мембраны. В следующих боксах плотности потоков уменьшаются, осадок не образуется.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Построена новая математическая модель переноса ионов соли и ионов H^+ (OH^-) в электромембранной системе с нарушенной электронейтральностью в диффузионном слое. Предложено новое граничное условие у поверхности мембраны, в котором задаются плотности потоков ионов H^+ (OH^-) вместо их концентраций. Новая модель позволяет учесть влияние скорости диссоциации воды на межфазной границе на распределение концентраций ионов соли и ионов H^+ (OH^-) и найти скачок потенциала в мембранной системе. Показано, что решение полученной задачи согласуется с известным при условии, что концентрации и плотности потоков ионов на межфазной границе совпадают. Преимуществом новой постановки задачи является то, что плотности потоков ионов на межфазной границе можно найти экспериментально, а значения концентраций – нет. Установлено хорошее количественное согласие между результатами расчета вольтамперной характеристики мембранной системы и экспериментом.

2. Получено приближенное аналитическое решение стационарной задачи переноса ионов соли и ионов H^+ (OH^-) в рамках описанной в предыдущем пункте модели. Разработан алгоритм расчета толщины диффузионного слоя и составляющих его зон путем сравнения приближенного решения с экспериментальной вольтамперной характеристикой мембранной системы. Алгоритм позволяет рассчитать эффективную толщину диффузионного слоя как функцию плотности тока (скачка потенциала), что позволяет косвенно учесть влияние электроконвекции на процесс массопереноса и проанализировать роль расщепления воды в этом процессе.

3. Для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона, описывающей перенос ионов в обедненном диффузионном слое у поверхности мембраны разработан алгоритм и получено приближенное аналитическое решение стационарной задачи переноса многозарядных ионов. Полученное решение обобщает известное решение для однозарядных ионов и хорошо согласуется с численным расчетом. Полученный алгоритм позволяет рассчитать тонкую структуру диффузионного слоя при заданных условиях эксперимента и провести анализ зависимости поведения системы от зарядов противоионов.

4. Впервые построена математическая модель нестационарного переноса ионов в электромембранной системе, учитывающая химические реакции, приводящие к образованию осадка в камере концентрирования; получен алгоритм, с помощью ко-

того можно рассчитать концентрационные профили ионов и количество образующегося осадка. Впервые получена математическая модель известного в физической химии явления, заключающегося в том, что введение в раствор ионов соли, не участвующей в формировании осадка, увеличивает скорость осадкообразования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Levich, V.G. *Physicochemical Hydrodynamics* / Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962.
- 2 Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation exchange membranes / I. Rubinstein, L. Shtilman // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1979. – V. 75. – P. 231-246.
- 3 Urtenov, M.A.-Kh. Decoupling of the Nernst-Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents / M.A.-Kh. Urtenov, E.V. Kirillova, N.M. Seidova, V.V. Nikonenko // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – P. 14208-14222.
- 4 Lerman, I. Absence of bulk electroconvective instability in concentration polarization / I. Lerman, I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Phys. Rev. E.* – 2005. – V. 71. – P. 011506.
- 5 Storey, B.D. Bulk electroconvective instability at high Péclet numbers / B.D. Storey, B. Zaltzman, I. Rubinstein // *Phys. Rev. E.* – 2007. – V. 76. – P. 041501.
- 6 Gil, V.V. Effect of counterion hydration numbers on the development of electroconvection at the surface of heterogeneous cation-exchange membrane modified with an MF-4SK film / V.V. Gil, M.A. Andreeva, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, C. Larchet, L. Dammak // *Petroleum Chem.* – 2016. – V. 56. – P. 440-449.
- 7 Kharkats, Yu.I. The mechanism of "overlimiting" currents at ion-exchange membrane/electrolyte interfaces // *Elektrokhimiya.* – 1985. – V. 21. – P. 974-977.
- 8 Никоненко, С.В. Математическое моделирование процессов переноса в мембранных системах с учетом зависимости кинетических коэффициентов от концентрации: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Краснодар: Кубанский государственный ун-т, 2011. – 134 с.
- 9 Chaabane, L. Swelling and permeability of Nafion®117 in water–methanol solutions: An experimental and modelling investigation / L. Chaabane, L. Dammak, D. Grande, C. Larchet, P. Hugué, S.V. Nikonenko, V.V. Nikonenko // *J. Membr. Sci.* – 2011. – V. 377. – P. 54–64.