

## ОДНОМЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ В СВЕРХПРЕДЕЛЬНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ

© 2015 С. А. Мареев, Д. Ю. Бутыльский, А. В. Усков, Н. Д. Письменская, В. В. Никоненко

*Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, 350040 Краснодар, Россия  
e-mail: mareev-semyon@bk.ru*

Поступила в редакцию 10.02.2015 г.

**Аннотация.** В работе представлен способ 1D моделирования хронопотенциометрических кривых ионообменных мембран (ИОМ) при допредельных и сверхпредельных плотностях тока. Модель строится на основе уравнений Нернста-Планка с условием электронейтральности. Суть способа заключается во введении функциональной зависимости толщины диффузионного слоя (ДС) от скачка потенциала на межфазной границе. Зависимость находится путем обработки данных стационарных вольтамперных характеристик (ВАХ) мембраны. Считается, что уменьшение толщины ДС с ростом межфазного (доннановского) скачка потенциала обусловлено электроконвективным перемешиванием раствора на микрометрическом уровне. Показано, что полученная модель качественно хорошо описывает хронопотенциограммы монополярной анионообменной мембраны АМХ при сверхпредельных плотностях тока.

**Ключевые слова:** диффузионный слой, электродиализ, сверхпредельный перенос ионов, математическое моделирование, хронопотенциометрия, переходное время.

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что скорость массопереноса в системах с ИОМ лимитируется диффузионной доставкой вещества из раствора к межфазной границе [1, 2]. Информация о параметрах диффузионного слоя и закономерностях протекания концентрационной поляризации чрезвычайно важна для теории и практики электромембранных процессов. Перенос ионов в мембранах и в прилегающих к ним слоях раствора, к которым относится диффузионный слой, широко обсуждается в научной литературе [3, 4, 5, 6].

В последние годы нарастает интерес к таким нестационарным методам, как хронопотенциометрия и электрохимическая импедансометрия [5, 6, 7, 8, 9]. Использование этих методов позволяет, в частности, определить толщину диффузионного слоя как функцию внешних гидродинамических и электрических условий [7, 10], и, кроме того, дать характеристику состоянию поверхности мембраны [8, 11].

Можно выделить несколько способов прямого изучения распределения концентрации внутри диффузионного слоя и оценки толщины ДС: метод лазерной интерферометрии [12, 13], микроэлектроды [14], шпирен-метод [15], оптическая визуализация [16].

Стационарная толщина ДС может быть определена с использованием значения предельного тока в вольтамперометрии [17].

Математические модели позволяют определять толщину ДПС как подгоночный параметр из хронопотенциометрических кривых [9, 10]. В этом случае для математического моделирования хронопотенциограмм при плотностях тока ниже предельного значения  $j_{lim}$  достаточно рассмотреть одномерную трехслойную систему, состоящую из мембраны и двух прилегающих ДС, при условии локальной электронейтральности раствора.

Как было показано в работах [18, 19], в мембранной системе толщина диффузионного слоя зависит не только от гидродинамических условий, но и от плотности приложенного тока. Было показано, что, несмотря на то, что согласно классической физико-химической гидродинамике [20], толщина ДС, и, следовательно, предельная плотность тока не являются функцией свойств поверхности, наблюдается строгая зависимость между предельной плотностью тока и контактным углом смачивания на поверхности мембраны [21]. Известно, что контактный угол смачивания растёт с увеличением гидрофобности поверхности, на

этом основании сделан вывод, что сверхпредельный массоперенос растет с ростом гидрофобности поверхности.

Более сложные двумерные потенциостатические модели позволяют учитывать вклады конвективной и диффузионной составляющей потока [4, 22]. В то же время отсутствуют модели, позволяющие исследовать эволюцию толщины ДС как функцию времени при протекании постоянной плотности тока.

Переходное время на хронопотенциограммах является важной характеристикой нестационарного переноса ионов [8, 23, 24]. В математических моделях, не учитывающих конвективный перенос и расширенный пространственный заряд, этот момент соответствует падению концентрации на границе мембрана/раствор до нуля, при этом скачок потенциала становится равным бесконечности. В реальных же системах переходному времени соответствует смена механизма доставки ионов из объема раствора к поверхности мембраны (развитие сопряженных эффектов, таких как сопряженная конвекция и диссоциация воды), и, как следствие, уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя [3, 4, 22].

Для улучшения понимания процессов, протекающих при формировании хронопотенциограммы при сверхпредельных плотностях тока, необходима простая одномерная модель переноса ионов, позволяющая учитывать изменение толщины ДС во времени.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования была выбрана гомогенная анионообменная мембрана АМХ (Токуяма Сода, Япония). Мембрана содержит 45—65 % сульфированного стирол-дивинилбензольного сополимера и 45—55 % поливинилхлорида. Мембрана армирована сетчатой поливинилхлоридной тканью. Матрица ИОМ содержит четвертичные фиксированные аминогруппы. Поверхность гомогенной мембраны АМХ является относительно однородной; размеры неоднородностей, образовавшихся в процессе изготовления и хранения мембраны, не превышают 1—2 мкм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Электрохимическое поведение мембран изучалось с использованием ранее разработанной установки, схема которой показана на рис. 1.

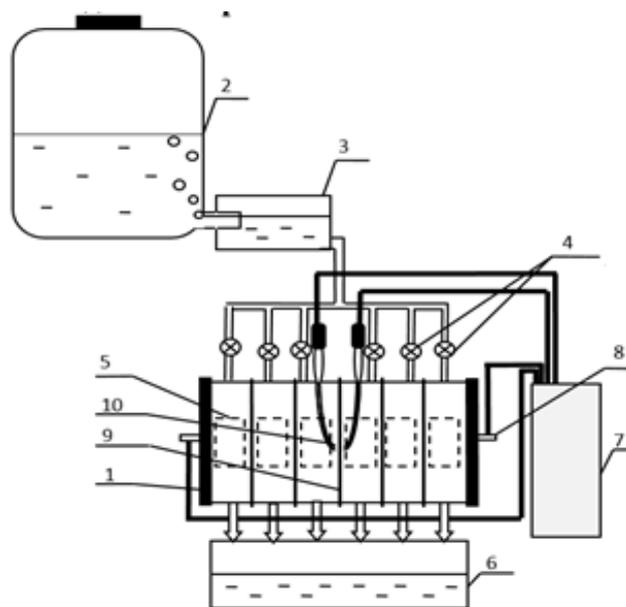


Рис. 1. Схематическое изображение экспериментальной установки

Экспериментальная установка состоит из мембранной ячейки 1, гидравлической и измерительной систем. Рабочий раствор из герметичного резервуара 2 через отверстие вследствие градиента давления попадает в емкость 3. Скорость протока регулируется кранами 4. Раствор самотеком попадает в шести камерную электродиализную ячейку 1. Отработанный раствор из камер 5 поступает в емкость 6. Постоянный уровень раствора в емкости 3 поддерживается выравниванием атмосферного давления и давления внутри резервуара 2. Постоянный ток задается потенциостатом-гальваностатом Autolab PGSTAT-100 7 через поляризующие электроды 8. Скачок потенциала на исследуемой мембране 9 регистрируется закрытыми хлорсеребряными электродами, подключенными к капиллярам Лuggина 10.

Электрохимическая ячейка 1, разработанная Володиной и соавт. [24], обеспечивает ламинарный поток раствора между мембранами. Она состоит из шести камер, каждая из которых снабжается раствором независимо. Изучаемая мембрана отгорожена от электродов четырьмя вспомогательными гетерогенными ИОМ: МК-40 со стороны катода и МА-41 со стороны анода. Расстояние между соседними мембранами 5.4 мм. Активная поверхность изучаемой мембраны  $2 \times 2$  см<sup>2</sup>. Измерения ВАХ и ХП проводились в 0.02 М растворе NaCl. Линейная скорость протока жидкости 0.42 см/с.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассматривается трехслойная система: мембрана и два прилегающих к ней ДС.

Опираясь на предыдущие работы [9, 25], связанные с описанием стационарных и нестационарных эффектов, возникающих при протекании тока через мембраны, с целью упрощения решения задачи были сделаны следующие предположения и допущения:

- предполагается, что ток, проходящий через границы раздела фаз мембрана/раствор, равен фарадеевскому току (ток заряжения не учитывается);

- мембрана рассматривается как гомогенная и идеальная, концентрация фиксированных зарядов считается постоянной по всему ее объёму, перенос коионов считается равным нулю;

- не рассматриваются потоки растворителя через мембрану (конвекция, электроосмос, осмос);

- все переменные, кроме электрического поля и концентрации, считаются независимыми от координат;

- исключены градиенты давления, плотности, температуры;

- не рассматривается диссоциация воды.

Перенос ионов в исследуемой системе описывается системой уравнений, состоящей из уравнения Нернста-Планка и уравнения сохранения материи при условии протекания электрического тока и локальной электронейтральности раствора:

$$J_k = -D_k \left( \frac{dc_k}{dx} + z_k c_k \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\frac{\partial J_k}{\partial x}, \quad (2)$$

$$j = F \sum z_k J_k, \quad (3)$$

$$z_1 c_1 = -z_2 c_2 = c, \quad (4)$$

где  $J_k$ ,  $D_k$ ,  $c_k$  и  $z_k$  — плотность потока ионов, коэффициент диффузии, концентрация и заряд иона сорта  $k$  соответственно;  $c$  — эквивалентная концентрация;  $x$  — расстояние;  $t$  — время;  $j$  — плотность тока;  $\phi$  — электрический потенциал;  $F$ ,  $R$  и  $T$  — постоянная Фарадея, универсальная газовая постоянная и абсолютная температура соответственно.

Подстановка уравнения (1) в (3) позволяет выразить напряженность электрического поля в ДС

$$E = -\frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \text{ через плотность тока:}$$

$$E = (2t_1 - 1) \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{j}{(D_1 + D_2)cF}, \quad (5)$$

где  $t_1 = \frac{D_1}{D_1 + D_2}$  — число переноса катионов в растворе.

Подстановка уравнения (5) в уравнение (1) дает

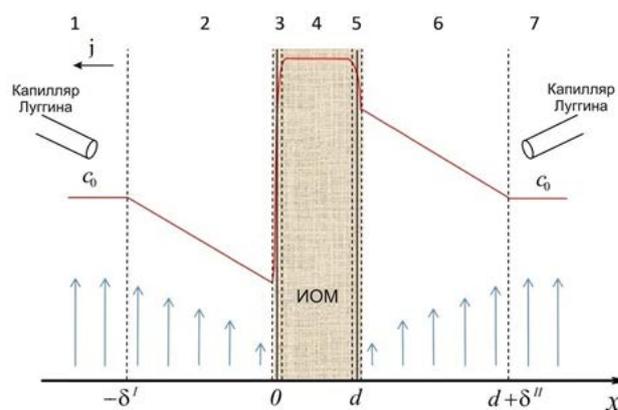
$$J_1 = -D_s \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{j t_1}{z_1 F}, \quad (6)$$

где  $D_s = \frac{2D_1 D_2}{D_1 + D_2}$  — коэффициент диффузии электролита.

Пусть толщина обедненного и обогащенного ДС равна  $\delta'$  и  $\delta''$  соответственно. Начало координат  $x$  задается на границе обедненного ДС и мембраны (рис. 2), граничные условия для рассматриваемой системы примут вид (для определенности рассматривается случай анионообменной мембраны):

$$c(-\delta') = c(d + \delta'') = c_0, \quad (7)$$

$$(J_2)_{x=0} = \left( -D_s \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{j t_2}{z_2 F} \right)_{x=0} = \frac{j T_2}{z_2 F}, \quad (8)$$



**Рис. 2.** Трехслойная система, состоящая из мембраны и двух прилегающих слоев раствора. Зоны 1 и 7 — электронейтральный раствор; 2 и 6 — диффузионные слои; 3 и 5 — межфазные слои; 4 — мембрана. Сплошными линиями схематично показаны концентрационные профили, возникающие под действием постоянного тока

Уравнение (7) показывает, что концентрация электролита  $c_0$  в глубине раствора является известной, не зависящей от времени константой. Уравнение (8) описывает непрерывность потока на границе мембрана/раствор.

На границе мембрана/раствор (при  $x=0$  и  $x=d$ ) предполагается непрерывность потоков ионов:

$$J_i(0-, t) = J_i(0+, t), \quad J_i(d-, t) = J_i(d+, t), \quad (9)$$

где  $0-$  и  $0+$  означают, что в точке  $x = 0$  берутся предельные значения функций при стремлении аргумента ( $x$ ) к 0 слева и справа соответственно. Аналогичный смысл имеют обозначения  $d-$  и  $d+$ .

Скачок потенциала на мембране, включая обе поверхности раздела, может быть представлен как сумма омической составляющей и двух поверхностных скачков потенциала Доннана:

$$U_{mb} = -iR_{mb} - \frac{RT}{F} \ln \frac{c_s^{II}}{c_s^I}, \quad (10)$$

где  $c_s^I$  и  $c_s^{II}$  — граничные концентрации электролита со стороны обедненного и обогащенного слоев, соответственно;  $R_{mb}$  — омическое сопротивление мембраны (в Ом·см<sup>2</sup>).

Скачок потенциала между измерительными электродами, расположенными с обеих сторон мембраны, определяется как

$$U_{tot} = -\frac{RT}{F} \int_{left\ tip}{right\ tip} E(x) dx. \quad (11)$$

Скачок потенциала в левом и правом ДС определяется интегрированием уравнения (11) в пределах этих зон. Скачок потенциала через мембрану и границы мембрана/раствор определяется уравнением (10). В результате можно получить уравнение для полного скачка потенциала [7]:

$$U_{tot} = -\frac{RT}{F} \left[ (2t_1 - 1) \left( \ln \frac{c_s^I}{c_0} + \ln \frac{c_0}{c_s^{II}} \right) + \ln \frac{c_s^{II}}{c_s^I} \right] - \frac{j RT}{(D_1 + D_2) F^2} \left( \int_0^{\delta^I} \frac{dx}{c} + \int_0^{\delta^{II}} \frac{dx}{c} \right) - jR_{s+mb} \quad (12)$$

где  $R_{s+mb}$  — сумма омического сопротивления мембраны ( $R_{mb}$ ) и слоя раствора (перемешиваемого раствора), находящегося между кончиками измерительных электродов и внешними границами ДС ( $R_{Sol}$ ).

В уравнении (12) первое слагаемое (в квадратных скобках) описывает диффузионный и доннановский скачок потенциала на поверхностях раздела мембрана/раствор. Второе и третье слагаемые представляют собой омические скачки потенциала в диффузионных слоях, мембране и идеально перемешиваемом растворе. Омическое сопротивление ДС зависит от плотности приложенного тока, в то время как сопротивление мембраны не зависит.

Как было сказано выше, при наложении электрического тока концентрация раствора электролита с одной стороны ИОМ увеличивается, а с дру-

гой уменьшается — как следствие селективного переноса противоионов в мембране. Значение  $j_{lim}$  для предельной плотности тока может быть рассчитано с помощью уравнения Пирса:

$$j_{lim} = \frac{Dc_0F}{\delta(T_1 - t_1)}. \quad (13)$$

Значение  $j_{lim}$  для конкретного эксперимента может быть получено путем обработки вольтамперной кривой: предельный ток находится по точке пересечения касательных к начальному линейному участку и к участку наклонного плато (рис. 3).

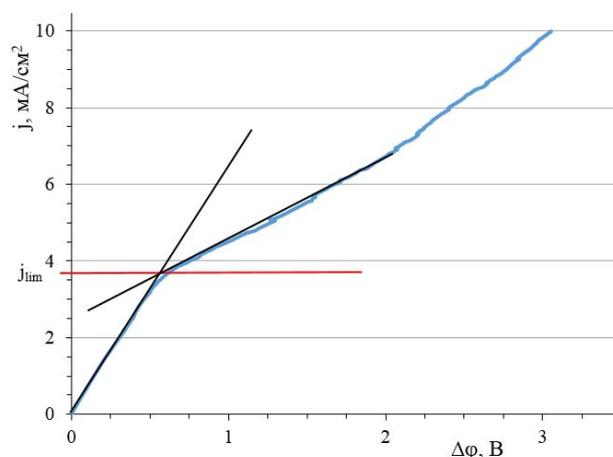


Рис. 3. Графическое определение предельной плотности тока из экспериментальной ВАХ мембраны АМХ

В случае реальной мембранной системы уравнение (13) применимо, если предположить, что с повышением плотности тока, величина  $\delta$  уменьшается [17, 18]. Тогда после достижения значения  $j_{lim}$  система всегда находится в предельном состоянии. Несмотря на то, что величина  $\delta$  зависит от приложенной плотности тока, подобные зависимости от скачка потенциала в литературе не встречаются.

В данной работе предполагается, что  $\delta$  уменьшается с ростом тока вследствие электроконвективного перемешивания обедненного раствора у поверхности мембраны. Как было сказано выше, с развитием электроконвекции диффузионный механизм переноса все в большей степени сменяется конвективным, что можно трактовать как уменьшение эффективной толщины ДС [4]. В свою очередь объемная электрическая сила (движущая сила электроконвекции), возникающая в (расширенной) области пространственного заряда (ОПЗ), зависит от напряженности электрического поля в ОПЗ, которая растет с увеличением скачка потенциала

в ОПЗ. Таким образом, можно предположить, что существует функциональная зависимость между толщиной ДС и скачком потенциала Доннана на обедненной межфазной границе мембраны:

$$\Delta\varphi_{Don} = \frac{RT}{F} \ln \frac{Q}{c_s^I}, \quad (13)$$

где  $Q$  — концентрация фиксированных ионогенных групп.

Зависимость  $\delta^I$  от скачка потенциала может быть получена путем обработки данных ВАХ исследуемой мембраны с помощью описанной выше модели. Значение  $R_{S+mb}$  в уравнении (12) может быть найдено путем экстраполяции  $U/j$  на начальном участке вольтамперной кривой. После этого при любой заданной плотности тока  $j$  из экспериментальной ВАХ можно найти скачок потенциала и далее из решения уравнения (12) найти  $c_s^I$  и  $c_s^{II}$ , затем вычленив доннановский потенциал из общего скачка потенциала. Величина  $\delta^I$  подбиралась таким образом, чтобы теоретическое значение величины полного скачка потенциала соответствовало экспериментальному. При сверхпределах плотностей тока толщина обогащенного ДПС слабо влияет на скачок потенциала, поэтому значение  $\delta^{II}$  бралось постоянным. Таким образом,

был получен ряд парных значений доннановского скачка потенциала и толщины ДС, который был аппроксимирован полиномом четвертой степени:

$$\delta(\Delta\varphi_{Don}) = -a\Delta\varphi_{Don}^4 + b\Delta\varphi_{Don}^3 - c\Delta\varphi_{Don}^2 - d\Delta\varphi_{Don} + f \quad (14)$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Сравнение значений  $\delta^I$ , найденных из эксперимента и по эмпирическому уравнению (14) с коэффициентами полинома (14), представленными в табл. 1, показано на рис. 4.

Таблица 1. Значения коэффициентов функции  $\delta(\Delta\varphi_{Don})$

Коэффициент	Значение
$a$	$5.43 \cdot 10^{-4}$
$b$	$8.73 \cdot 10^{-4}$
$c$	$3.58 \cdot 10^{-4}$
$d$	$1.49 \cdot 10^{-4}$
$f$	$2.20 \cdot 10^{-4}$

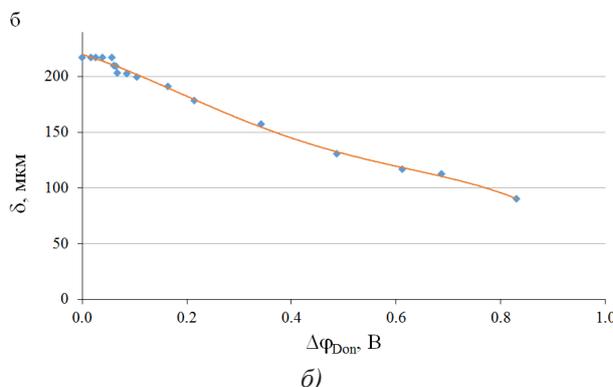
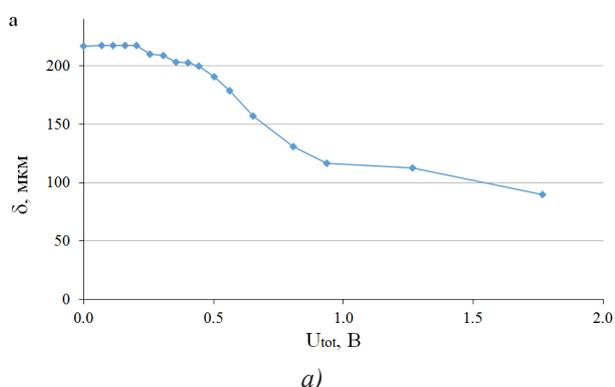


Рис. 4. Зависимость толщины обедненного ДС: а) от полного скачка потенциала; б) от скачка потенциала Доннана

Литературных данных по зависимости толщины ДС от доннановского скачка потенциала нами обнаружено не было. На рис. 5 проведено сравнение зависимости  $\delta^I$  от плотности тока, найденной из результатов характеристики мембраны разными электрохимическими методами: ВАХ, хронопотенциометрия (при плотностях тока выше предельного), электрохимическая импедансная спектроскопия.

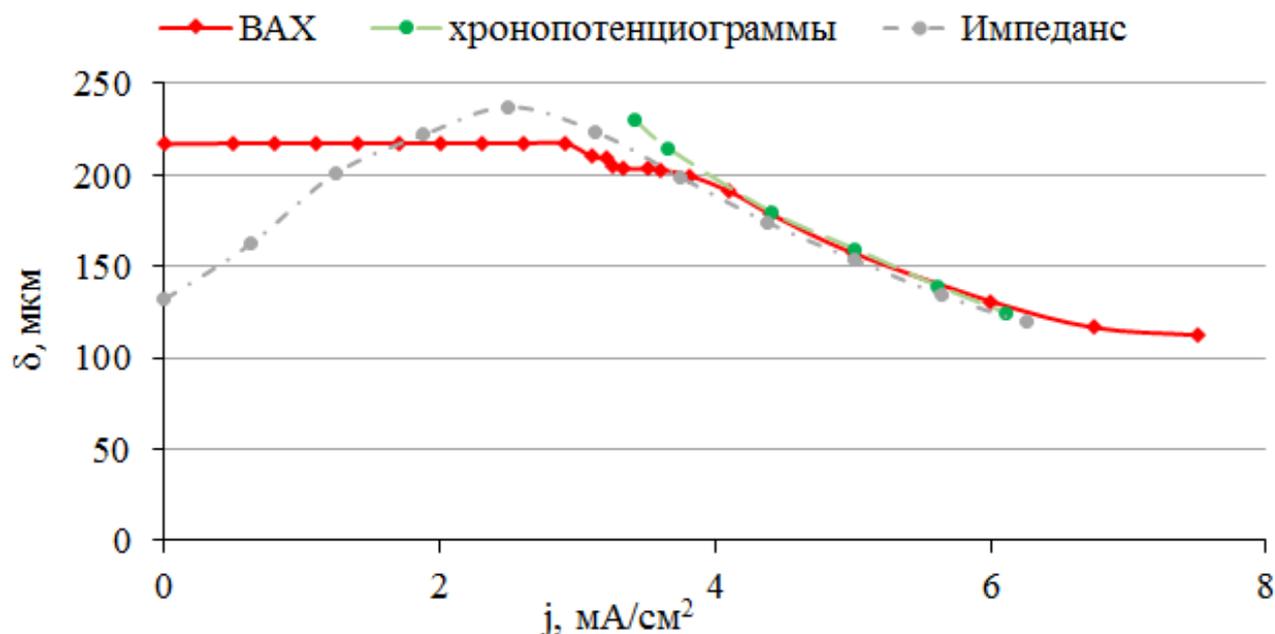
В программном пакете Comsol Multiphysics получены теоретические хронопотенциометриче-

ские кривые для мембраны АМХ. На рис. 6 представлены теоретические (сплошные линии) и экспериментальные (пунктирные линии) хронопотенциограммы, а также расчетное изменение толщины ДС во времени.

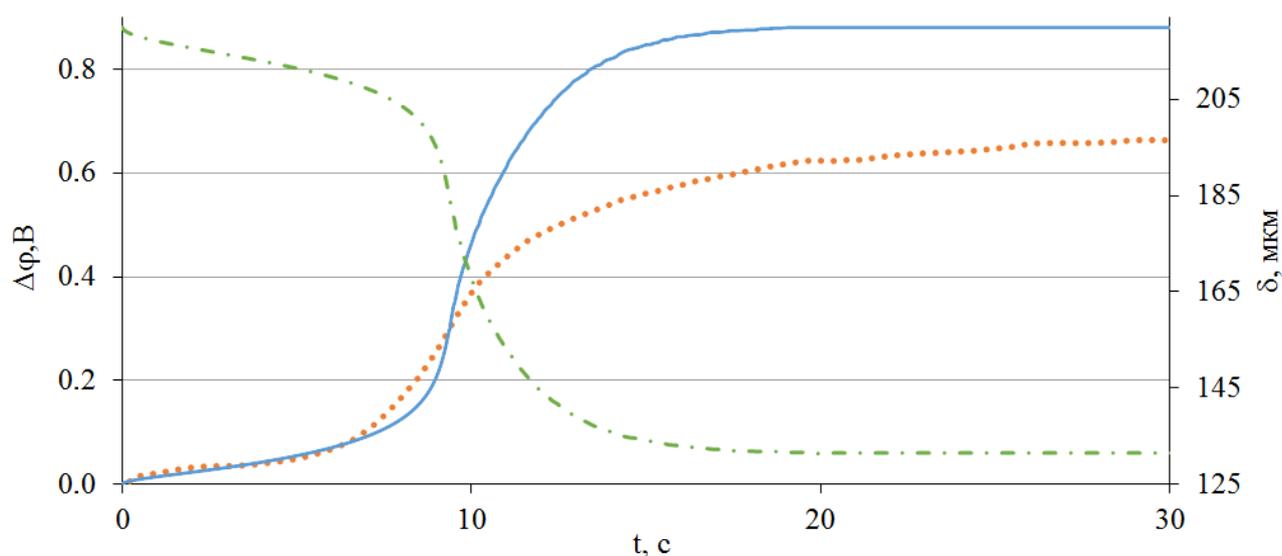
Возле гомогенной поверхности анионообменной мембраны АМХ линии тока распределены равномерно и направлены перпендикулярно поверхности. Как следствие, уменьшение концентрации соли у границы раздела мембрана/раствор

происходит достаточно равномерно. Это является причиной того, что предельное состояние наступает практически одновременно по всей площади мембраны, и это дает резкий рост скачка потенциала в области точки перегиба, которой определяется переходное время. На рис. 6 видно, что наклон

начального участка хронопотенциограммы невелик, а следующий за ним участок кривой, на котором находится точка перегиба, поднимается значительно круче. Затем скачок потенциала медленно стремится к своему стационарному значению.



**Рис. 5.** Сравнение зависимости толщины ДС от постоянной плотности тока, найденной из результатов характеристики мембраны АМХ разными электрохимическими методами: ВАХ (данная работа), хронопотенциометрия [17], электрохимическая импедансная спектроскопия [17]



**Рис. 6.** Теоретические (сплошные) и экспериментальные (пунктирные) хронопотенциограммы мембраны АМХ, а также толщина ДПС (штрих-пунктирные линии) при значении плотности тока  $j=60 \text{ А/м}^2$

Полученная модель хорошо описывает эксперимент на начальном участке кривой, когда значение скачка потенциала изменяется медленно. С ростом скачка потенциала расхождение теоретической и экспериментальной кривой увеличивается. В реальной системе при переходе в сверхпредельный режим (концентрация на границе мембрана раствор стремится к нулю) скачок потенциала растет не так быстро, как в модели. Модель косвенно учитывает развитие сопряженных эффектов (электроконвекции) через уменьшение эффективной толщины ДС. Однако этот эффект является, видимо, не единственным, который вызывает замедленный рост скачка потенциала в области перегиба. Одномерность модели не позволяет учесть зависимость толщины ДС и плотности тока по продольной координате. Однако, видимо, именно эта зависимость является причиной более пологого роста скачка потенциала со временем в эксперименте. Действительно, в проточной ячейке концентрация раствора убывает по длине канала, а толщина ДС растет. В некоторый момент времени состояние системы в конце канала ближе к предельному, нежели в его начале. Поэтому во времени происходит перераспределение плотности тока: в конце канала плотность тока уменьшается во времени, тогда как в начале канала она растет. Следствием этого и является более медленный рост

скачка потенциала по сравнению с идеальной одномерной системой, где плотность тока распределена равномерно и предельное состояние достигается одновременно на всей поверхности.

На рис. 6 видно, что смоделированная хронопотенциограмма хорошо описывает экспериментальные данные качественно, однако выходит в стационарное состояние при более высоком значении скачка потенциала. Это может быть объяснено недостаточной точностью аппроксимации функции  $\delta(\Delta\varphi_{Don})$ .

На начальном участке кривой (первые несколько секунд), когда концентрация у поверхности мембраны изменяется не существенно, толщина ДПС близка к значению, полученному из уравнения Пирса (14). Затем  $\delta$  резко уменьшается (за две секунды более чем в полтора раза), и система приходит в стационарное состояние.

На рис. 7 видно, что значение переходного времени теоретической и экспериментальной хронопотенциограммы совпадают. Переходное время, рассчитанное по уравнению Санда (15), совпадает с экспериментальными и расчетными данными при условии, что число переноса противоионов в мембране  $T_i = 0.98$ :

$$\tau = \left( \frac{\pi D_s}{4} \right) \left( \frac{c_0 z_i F}{T_i - t_i} \right)^2 \frac{1}{j^2}. \quad (15)$$

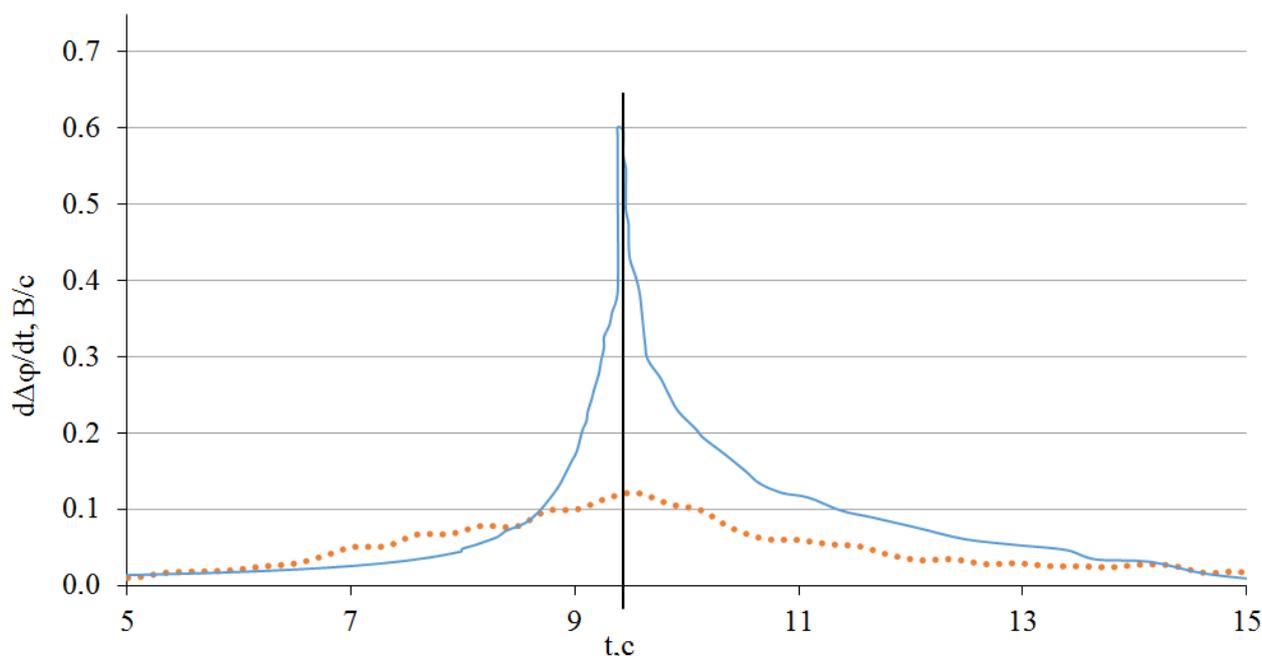


Рис. 7. Переходное время для мембраны АМХ при значении плотности тока  $j=60$  А/м<sup>2</sup>

Величина переходного времени достигает минимума при идеально селективной мембране  $T_i = 1$  и растет с уменьшением числа переноса противоионов в мембране.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана одномерная математическая модель, описывающая хронопотенциограммы ИОМ при сверхпредельных плотностях тока. Введена зависимость толщины ДС от скачка потенциала Доннана, которая находится путем обработки экспериментальных вольтамперных характеристик исследуемой ИОМ при помощи одномерной трехмерной модели. Показано, что полученная модель качественно хорошо описывает найденные экспериментально хронопотенциограммы при токах выше предельного.

*Работа выполнена в рамках Российско-Французской лаборатории «Ионообменные мембраны и процессы» при финансовой поддержке российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 14-08-31462 мол\_а, 13-08-96507 р\_юг\_а, 13-08-96518 р\_юг\_а). Работа поддержана также 7-й рамочной программой Евросоюза, проект CoTraPhen (PIRSES-GA-2010 № 269135)*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельферих Ф. *Иониты. Основы ионного обмена*. Москва, Иностранная литература, 1962, 490 с.
2. Sonin A. A., Probstein R. F. // *Desalination*, 1968, vol. 5, pp. 293—329.
3. Nikonenko V. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Pismenskaya N. D., Han J., Sizat P., Pourcelly G. // *Desalination*, 2014, vol. 342, pp. 85—106.
4. Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V.I., Sizat P., Pourcelly G. // *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 447, pp. 190—202.
5. Długołęcki P., Ogonowski P., Metz S. J., Saakes M., Nijmeijer K., Wessling M. // *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 349, pp. 369—379.
6. Długołęcki P., Anet B., Metz S. J., Nijmeijer K., Wessling M. // *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 346, pp. 163—171.
7. Sizat P., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet C., Pourcelly G., Nikonenko V. // *Electrochimica Acta*, 2008, № 53, pp. 6380—6390.
8. Choi J.-H., Moon S.-H. // *J. Membr. Sci.*, 2001, vol. 191, pp. 225—236.
9. Larchet C., Nouri S., Auclair B., Dammak L., Nikonenko V. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, pp. 45—61.
10. Sizat P., Pourcelly G. // *J. Membr. Sci.*, 1997, vol. 123, pp. 121—131.
11. Козмай А. Э., Мареев С. А., Сарапулова В. В., Бутыльский Д. Ю., Ничка В. С. // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*, 2014, № 4, с. 38—43.
12. Shaposhnik V. A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O. V. // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, pp. 74—82.
13. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V. A., Grigorchuk O. V., Petrunya I. P. // *Desalination*, 2006, vol. 192, p. 408—414.
14. Choi J. H., Park J. S., Moon S. H. // *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, vol. 251, pp. 311—317.
15. Tanaka Y. // *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 244, № 1—2, pp. 1—16.
16. Kwak R., Guan G., Peng W. K., Han J. // *Desalination*, 2013, vol. 308, pp. 138—146.
17. Козмай А. Э., Никоненко В. В., Письменская Н. Д., Пряхина О. Д., Sizat P., Pourcelly G. // *Электрохимия*, 2010, т. 46, № 12, с. 1477—1483.
18. Urtenov M. A.-Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., Nikonenko, V.V. // *J. of Physical Chemistry B*, 2007, vol. 111, № 51, pp. 14208—14222.
19. Kozmai A. E., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Mareev S. A., Belova E. I., Sizat P. // *Petroleum Chemistry*. 2012, vol. 52, № 8, pp. 614—624.
20. Левич В. Г. *Физико-химическая гидродинамика*. Москва. Физматгиз, 1959, 700 с.
21. Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Melnik N. A., Shevtsova K. A., Belova E. I., Pourcelly G., Cot D., Dammak L., Larchet C. // *J. Phys. Chem. B*, 2012, vol. 116, № 7, pp. 2145—2161.
22. Kwak R., Guan G., Peng W. K., Han J. // *Desalination*, 2012, vol. 308, pp. 138—146.
23. Krol J. J., Wessling M., Strathmann H. // *J. Membr. Sci.*, 1999, vol. 162, pp. 155—164.
24. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G. // *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 285, pp. 247—258.
25. Yaroslavtsev A. B., Nikonenko V. V., Zabolotsky V. I. // *Russ. Chem. Rev.*, 2003, vol. 72, № 5.

## 1D SIMULATION OF CHRONOPOTENTIOMETRIC DATA OBTAINED IN OVERLIMITING CURRENT MODES

© 2015 S. A. Mareev, D. J. Butylskiy, A. V. Uskov, N. D. Pismenskaya, V. V. Nikonenko

Kuban State University, 149 Stavropolskaya st., 350040 Krasnodar, Russia

e-mail: mareev-semyon@bk.ru

Received 10.02.2015

**Abstract.** The subject of research was the behavior of membrane system under current density higher than limiting one. The theme of study was chronopotentiometry. The aim was to create the mathematical model describing chronopotentiometric curves obtained for ion exchange membranes at overlimiting current densities. The main idea was to take into account the dependence of effective diffusion boundary layer (DBL) thickness on the Donnan potential as an empiric function in 1D time-dependent model of membrane system. The chosen experimental methods were chronopotentiometry and voltammetry, as well as such modelling methods as numerical simulation. The results obtained in the work are presented in a form of a new method of simulation of chronopotentiograms obtained for ion-exchange membranes at overlimiting current densities. An assumption of dependence of diffusion boundary layer thickness on Donnan potential was adopted from analyzed literature. Some electrochemical properties, such as chronopotentiometric and current-voltage curves (CVC), were investigated for homogeneous AMX anion-exchange membrane. To determine effective DBL thickness from CVC, 1D stationary model of ion transport was used. An approximate empiric equation for this dependence, obtained from CVC, was employed in time-dependent model for simulation of chronopotentiometric curves of ion-exchange membrane at overlimiting current densities. Scope of results: the obtained method allows using data from stationary electrochemical method in time-dependent model of ion transport in membrane systems.

Conclusions: The method developed in present work gives an opportunity to use mathematical models employing electroneutrality condition at overlimiting current modes. It was shown that the experimental and theoretical chronopotentiograms are in good qualitative agreement.

**Keywords:** diffusion layer, electrodialysis, overlimiting ion transport, mathematical modelling, chronopotentiometry, transition time.

### REFERENCES

- Gelferich F. Ionity. *Osnovy ionnogo obmena*. Moscow. Inostrannaya literatura Publ., 1962, 490 p.
- Sonin A. A., Probstein R. F. *Desalination*, 1968, vol. 5, pp. 293—329. DOI:10.1016/S0011—9164(00)80105—8
- Nikonenko V. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Pismenskaya N. D., Han J., Sizat P., Pourcelly G. *Desalination*, 2014, vol. 342, pp. 85—106. DOI:10.1016/j.desal.2014.01.008
- Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V.I., Sizat P., Pourcelly G. *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 447, pp. 190—202. DOI:10.1016/j.memsci.2013.07.033
- Długolecki P., Ogonowski P., Metz S. J., Saakes M., Nijmeijer K., Wessling M. *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 349, pp. 369—379. Doi:10.1016/j.memsci.2009.11.069
- Długolecki P., Anet B., Metz S. J., Nijmeijer K., Wessling M. *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 346, pp. 163—171. DOI:10.1016/j.memsci.2009.09.033
- Sizat P., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet C., Purcelly G., Nikonenko V. *Electrochimica Acta*, 2008, no. 53, pp. 6380—6390. DOI:10.1016/j.electacta.2008.04.041
- Choi J. — H., Moon S. — H. *J. Membr. Sci.*, 2001, vol. 191, pp. 225—236. DOI:10.1016/S0376—7388(01)00513—0
- Larchet C., Nouri S., Auclair B., Dammak L., Nikonenko V. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, pp. 45—61. DOI:10.1016/j.cis.2008.01.007
- Sizat P., Pourcelly G. *J. Membr. Sci.*, 1997, vol. 123, pp. 121—131. DOI:10.1016/S0376—7388(96)00210—4
- Kozmai A. E., Mareev S. A., Sarapulova V. V., Butylskiy D. J., Nichka V. S. *Ecologicheskiy vestnik nauchnykh zentrov CHES*, 2014, no. 4, pp. 38—43.
- Shaposhnik V. A., Vasil'eva V.I., Grigor'chuk O. V. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, vol. 139, pp. 74—82. DOI:10.1016/j.cis.2008.01.008
- Vasil'eva V.I., Shaposhnik V. A., Grigor'chuk O. V., Petrunya I. P. *Desalination*, 2006, vol. 192, pp. 408—414. DOI:10.1016/j.desal.2005.06.055

14. Choi J.H., Park J.S, Moon S. H. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, vol. 251, pp. 311—317. DOI:10.1006/jcis.2002.8407
15. Tanaka Y. *J. Membr. Sci.*, 2004, vol. 244, no. 1—2, pp. 1—16. DOI:10.1016/j.memsci.2004.02.041
16. Kwak R., Guan G., Peng W. K., Han J. *Desalination*, 2013, vol. 308, pp. 138—146. DOI:10.1016/j.desal.2012.07.017
17. Kozmai A. E., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Pryakhina O. D., Sistas P., Pourcelly G. *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, no. 12. pp. 1383—1389. DOI: 10.1134/S1023193510120074
18. Urtenov M. A. — Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., Nikonenko, V.V. *J. of Physical Chemistry B*, 2007, vol. 111, no. 51, pp. 14208—14222.
19. Kozmai A. E., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Mareev S. A., Belova E. I., Sistas P. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 8, pp. 614—624. DOI: 10.1134/S0965544112080099
20. Levich V. G. *Fiziko-chimicheskaya gidrodinamika*. Moscow. Fizmatgiz Publ., 1959, 700 p.
21. Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Melnik N. A., Shevtsova K. A., Belova E. I., Pourcelly G., Cot D., Dammak L., Larchet C. *J. Phys. Chem. B*, 2012, vol. 116, no. 7, pp. 2145—2161. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.10.077
22. Kwak R., Guan G., Peng W. K., Han J. *Desalination*, 2012, vol. 308, pp. 138—146. DOI:10.1016/j.desal.2011.09.046
23. Krol J. J., Wessling M., Strathmann H. *J. Membr. Sci.*, 1999, vol. 162, pp. 155—164. Doi:10.1016/S0376—7388(99)00134—9
24. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G. *J. Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 285, pp. 247—258. Doi:10.1016/j.jcis.2004.11.017
25. Yaroslavtsev A. B., Nikonenko V. V., Zabolotsky V. I. *Russ. Chem. Rev.*, 2003, vol. 72, no. 5. DOI: 10.1070/rc2003V072N05abeh000797

---

*Мареєв Семен Александрович* — к. х. н., н. с. кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: +7(861) 2199573; e-mail: mareev-semyon@bk.ru

*Бутыльский Дмитрий Юрьевич* — магистр кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: +7(861) 2199573; e-mail: dmitrybutylsky@mail.ru

*Усков Александр Владимирович* — студент кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: +7(861) 2199573; e-mail: sangol@list.ru

*Письменская Наталья Дмитриевна* — д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: +7(861) 2199573; e-mail: n\_pismen@mail.ru

*Никоненко Виктор Васильевич* — д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; тел.: +7(861) 2199573; e-mail: v\_nikonenko@mail.ru

*Mareev Semen A.* — Cand. Sci. (Chem.), Researcher of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: +7(861) 2199573, e-mail: mareev-semyon@bk.ru

*Butylskii Dmitrii Ju.* — Master of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: +7(861) 2199573, e-mail: dmitrybutylsky@mail.ru

*Uskov Alexandr V.* — Student of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: +7(861) 2199573, e-mail: sangol@list.ru

*Pismenskaya Natalia D.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: +7(861)2199573, e-mail: n\_pismen@mail.ru

*Nikonenko Viktor V.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor of Physical Chemistry Department, Kuban State University; ph.: +7(861) 2199573, e-mail: v\_nikonenko@mail.ru