

## ВЛИЯНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ НА РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ

©2014 А. В. Коваленко

Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, 350040 Краснодар, Россия  
e-mail: savanna-05@mail.ru

Поступила в редакцию 25.06.2014 г.

**Аннотация.** Впервые построена 2D модель переноса ионов соли в мембранных системах с учетом вынужденного течения раствора, диссоциации молекул воды и электроконвекции. Предложенная в работе математическая модель может рассматриваться как новый инструмент для изучения закономерностей возникновения и развития электроконвекции в условиях, близких к реализуемым в реальных электродиализных процессах, при наличии вынужденного течения обессоливаемого раствора и диссоциации молекул воды на границе мембрана/раствор.

**Ключевые слова:** диссоциация воды, электроконвекция, моделирование, сверхпредельный токовый режим.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время электроконвекция считается основной причиной сверхпредельного переноса ионов соли в мембранных системах. В работах [1—9] с использованием математического моделирования электроконвекция в мембранных системах рассматривается как результат взаимодействия электрического поля с индуцированным этим полем пространственным зарядом, локализованным на межфазной границе раствор/мембрана в неподвижном обессоленном растворе бинарного электролита. При моделировании гидродинамики и переноса ионов соли для бинарного электролита в этих моделях используются условия скольжения. В работе [10] для моделирования электроконвекции использованы общие законы сохранения, выраженные в виде уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, а качестве краевых условий — фундаментальные условия прилипания вместо условия скольжения. Однако во всех работах не учитывается реакция диссоциации-рекомбинации молекул воды, хотя появление новых носителей заряда может в принципе уменьшить пространственный заряд и предотвратить электроконвекцию.

Таким образом, задача данной работы состояла в совместном учете вынужденной конвекции, электроконвекции и реакции диссоциации-рекомбинации молекул воды при моделировании переноса ионов соли в электромембранных системах.

В предлагаемой работе строится математическая модель переноса для тернарного электролита с использованием уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, а в качестве краевых условий — фундаментальные условия прилипания вместо условия скольжения. Преимуществом такого нового фундаментального подхода является отсутствие каких-либо подгоночных параметров. С использованием построенной математической модели теоретически исследовано влияние диссоциации воды на перенос ионов соли и электроконвекцию. Для численного решения используется метод конечных элементов с расщеплением решаемой задачи, что позволяет разделить ее на каждом слое по времени на гидродинамическую и электрохимическую подзадачи.

### МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

При математическом моделировании рассматривается половина канала обессоливания электродиализного аппарата, примыкающего к катионообменной мембране (ширина  $H=0.5$  мм, длина канала  $L=4H$ ). Считается, что в середине канала (в ядре потока) выполняется условие локальной электронейтральности. Изучение основных закономерностей переноса ионов соли и электроконвекции проведено в потенциостатическом режиме с фиксированным скачком потенциала, построение и анализ вольтамперной характеристики проведены в потенциодинамическом режи-

ме проведены с нулевым начальным значением потенциала и линейным темпом его прироста со скоростью 0.01 В/с. Учет влияния диссоциации воды на перенос ионов соли и электроконвекцию изучен при предположении, что в указанной области присутствуют ионы гидроксила и отсутствуют ионы  $H^+$ . Такая модель дает оценку сверху влияния диссоциации воды на перенос ионов соли и электроконвекцию.

*Уравнения.* При указанных выше предположениях перенос ионов соли и электроконвекция описываются следующей системой уравнений:

$$\vec{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \text{grad } C_i + C_i \vec{V}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_i, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2)$$

$$\varepsilon_0 \Delta \phi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3) \quad (3)$$

$$\vec{I} = F(z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2 + z_3 \vec{j}_3) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f}, \quad (5)$$

$$\text{div}(\vec{V}) = 0, \quad (6)$$

где  $\vec{j}_i, C_i$  — потоки и концентрации  $i$  — сорта ионов ( $i=1$  — соответствует  $Na^+$ ,  $i=2$  — соответствует  $Cl^-$ ,  $i=3$  — соответствует  $OH^-$ ),  $z_i, D_i$  — зарядовые числа и коэффициенты диффузии соответствующих ионов,  $\nabla$  — градиент,  $\Delta$  — оператор Лапласа,  $\vec{V}$  — скорость течения раствора электролита,  $\vec{f} = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3) \nabla \phi$  — плотность силы электрического поля,  $\rho_0$  — характерная плотность раствора,  $P$  — давление,  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость электролита,  $F$  — постоянная Фарадея,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура,  $t$  — время,  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости. При этом  $P, \vec{V}, \phi, \vec{I}, \vec{j}_i, C_i$  — неизвестные функции, зависящие от времени  $t$  и координат  $x, y$ . В системе уравнений (1—6) уравнения (1—4) описывают электрохимические поля, а уравнения Навье-Стокса (5, 6) описывают движение раствора под действием пространственной электрической силы.

*Краевые условия.* В качестве граничных условий на входе в канал для скорости берется часть параболы Пуазейля, для концентраций задаются постоянные значения  $C_1 = C_0, C_2 = C_0 - d_1, C_3 = d_1$ , удовлетворяющие условию электронейтральности. Для потенциала используется условие  $\partial \phi / \partial y = 0$ .

Граничные условия на выходе из канала аналогичны условиям на входе за исключением условий для концентрации, которые задаются в виде:

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}_i(x, L, t) = -V_y(x, L, t) C_i(x, L, t), \quad i = 1, 2, 3 \quad (7)$$

Условие (7) означает, что ионы свободно выносятся из канала потоком раствора. В ядре потока (середина канала,  $x = 0$ ) для концентраций задаются такие же условия, как на входе, для потенциала задается условие  $\phi(0, y, t) = 0$ .

В качестве граничных условий на катионообменной мембране ( $x = H$ ) использовано условие прилипания для скорости. Концентрация катионов полагается равной обменной емкости катионообменной мембраны. Для ионов хлора используется условие непроницаемости, а для ионов гидроксила является условие их генерации на границе раствор/катионообменная мембрана в виде:  $C_3 = d_1$ . Поверхность катионообменной мембраны предполагается эквипотенциальной, а потенциал задается в виде:  $\phi(H, y, t) = \phi_0 - \alpha \cdot t$ , причем для потенциостатического режима  $\alpha = 0$ , а  $\phi_0$  — некоторое заданное число; для потенциодинамического режима  $\phi_0 = 0$ , а  $\alpha$  — заданный темп прироста скачка потенциала.

Начальные условия в общем случае зависят от целей конкретного исследования. Они должны быть согласованными с граничными условиями.

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ

На рис. 1 представлены результаты расчетов концентраций ионов при скачке потенциала 2В, средней скорости подачи раствора в мембранный канал  $V_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$ , при начальной концентрации раствора хлорида натрия  $C_0 = 0.01 \text{ моль/м}^3$  и концентрации ионов водорода  $d_1 = 0.0001 \text{ моль/м}^3$ .

Как видно из рис. 1а плато концентрации ионов натрия сохраняется, причем ядро потока является локально электронейтральным (рис. 2). Из рис. 1б и рис. 1в) следует, что на входе локальная электронейтральность обеспечивается примерным равенством концентрации ионов натрия и хлора при незначительном участии ионов гидроксила, что обусловлено граничными условиями на входе, где концентрация ионов гидроксила в 100 раз меньше начальной концентрации раствора. Однако при незначительном удалении от входа, концентрация ионов хлора резко падает, гидроксила — резко возрастает, а локальная электронейтральность раствора в ядре потока обеспечивается примерным равенством ионов натрия и гидроксила при незначительном участии ионов хлора.

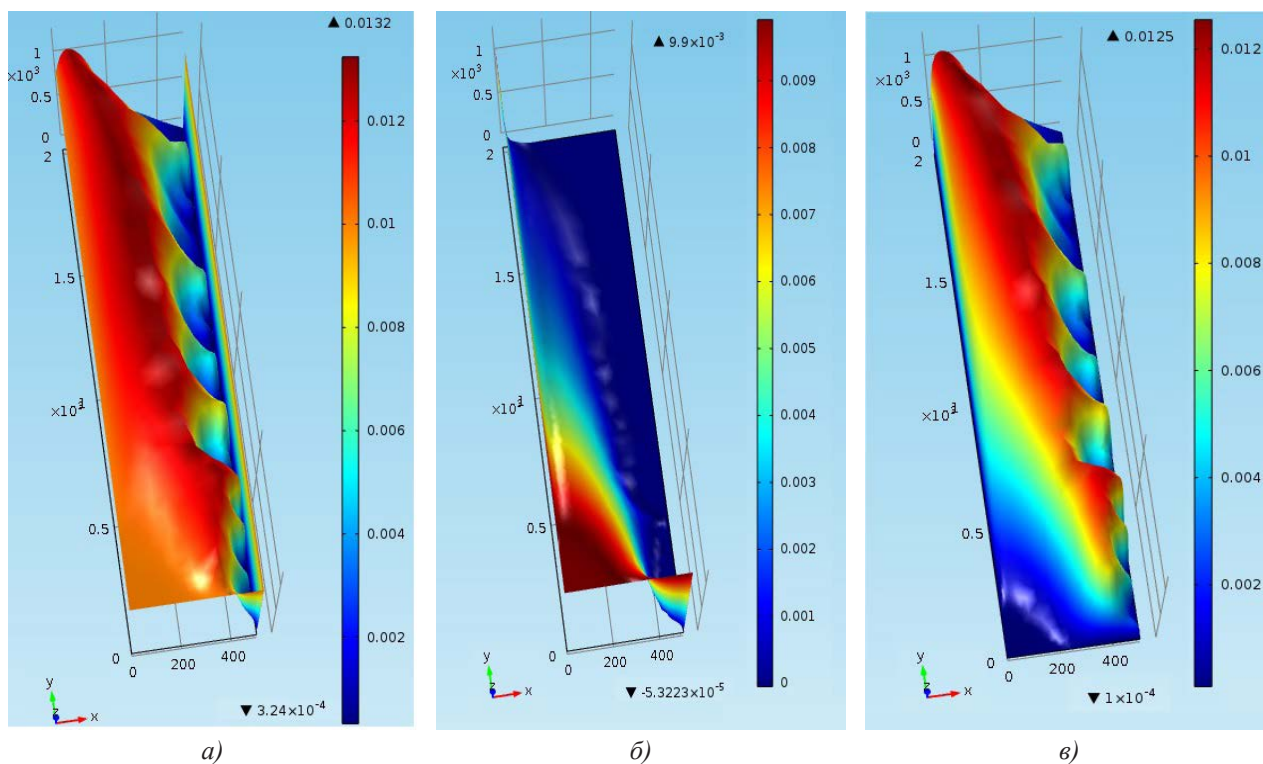


Рис. 1. Распределение концентрации ионов:  $\text{Na}^+$  (а),  $\text{Cl}^-$  (б),  $\text{H}^+$  (в) в мембранном канале при  $t = 175 \text{ c}$

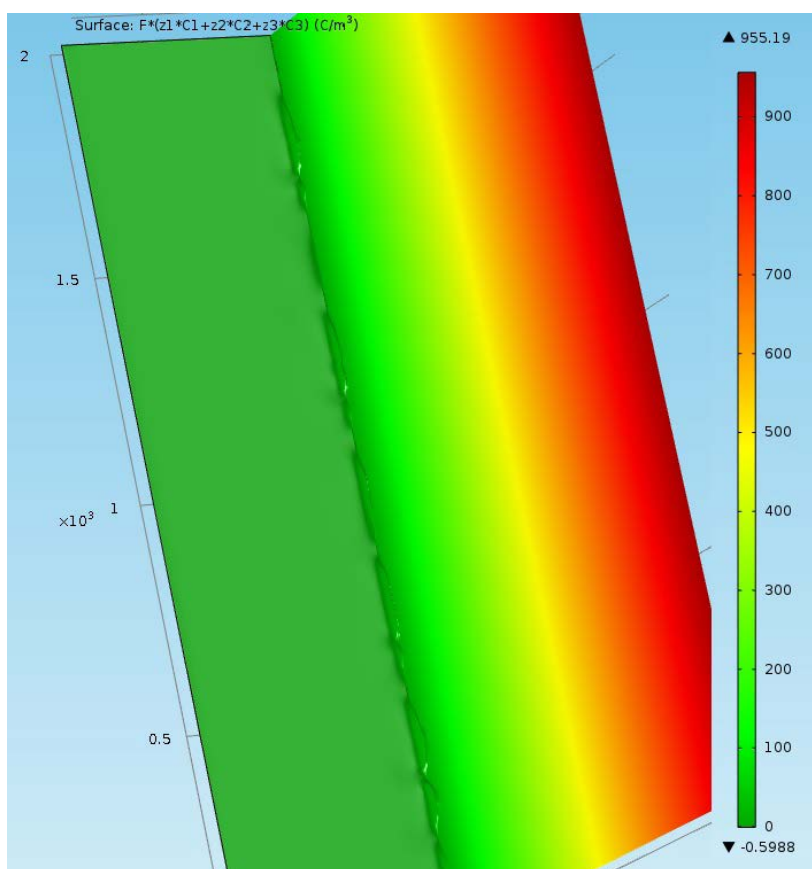
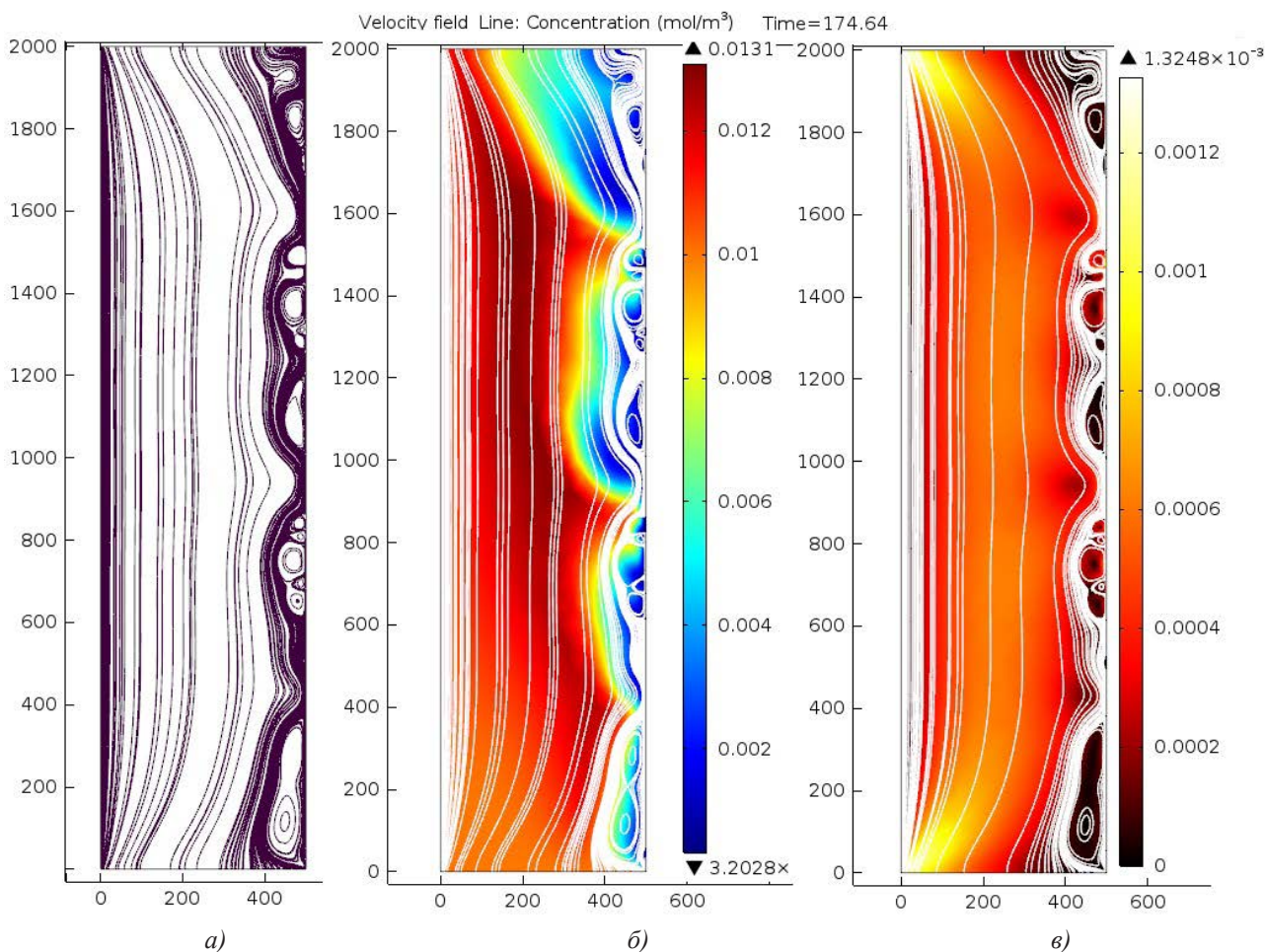


Рис. 2. Распределение плотности пространственного заряда  $\rho = F(z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3)$  — при  $t = 175 \text{ c}$





**Рис. 3.** Линии тока жидкости (а), линии тока жидкости и поверхность концентрации катионов (б), линии тока жидкости и поверхность значений скорости (в)

Таким образом, ионы гидроксила со временем замещают ионы хлора, а участие последних в массопереносе становится незначительным. Пространственный заряд при этом занимает значительную часть канала.

Из рис. 3а следует, что реакция диссоциации воды не приводит к полному подавлению электроконвекции. Скорость течения в вихревой области значительно меньше скорости течения в ядре потока (рис. 3в), тем не менее, электроконвекция весьма эффективно размещивает раствор и концентрация раствора в вихревой области значительно уменьшается (рис. 3б).

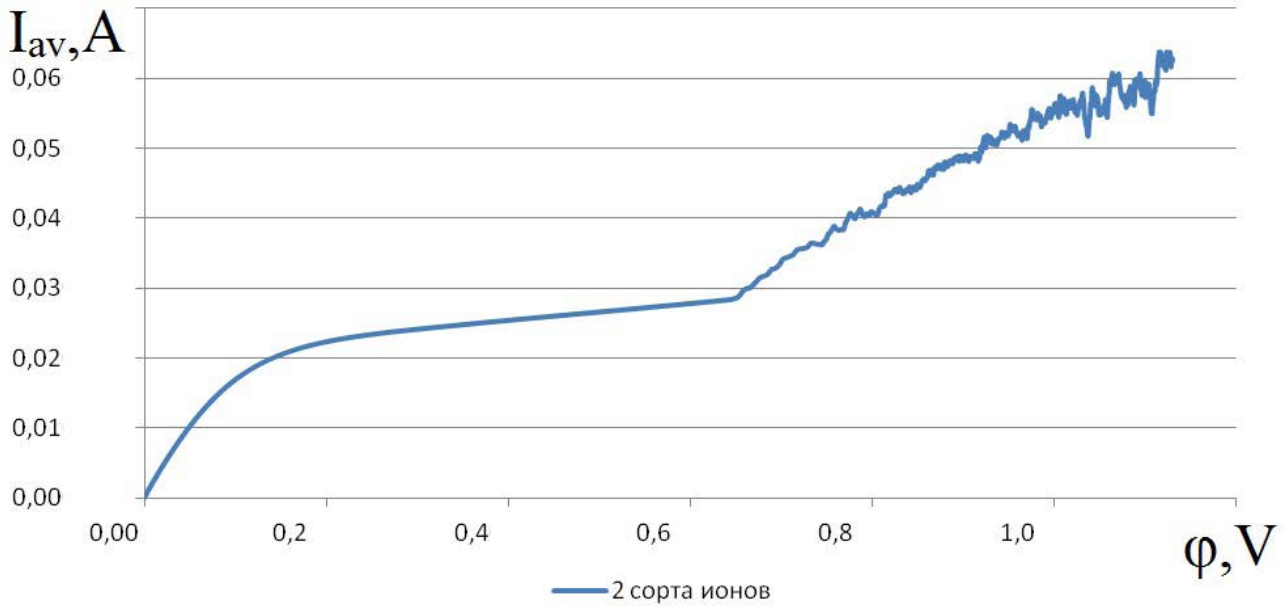
### АНАЛИЗ РАСЧЕТНОЙ ВОЛЬТАМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вольтамперные характеристики в потенциодинамическом режиме были рассчитаны для бинарного электролита, т. е. при наличии только ионов натрия и хлора с использованием матема-

тической модели [10] (рис. 4), а также с учетом влияния ионов гидроксила на основе сформулированной выше математической модели (рис. 5, кривая 2).

Анализ вольтамперной характеристики (рис.4) был достаточно подробно изложен в работе [10]. Отметим лишь, что имеется начальный участок с практически линейным участком роста плотности тока с возрастанием скачка потенциала практически до 0.2 В, наклонное плато от 0.2 В до 0.7 В. Начиная с 0.7 В, начинается вторичный практически линейный рост плотности тока, что вызвано возникновением электроконвекции у катионообменной мембраны.

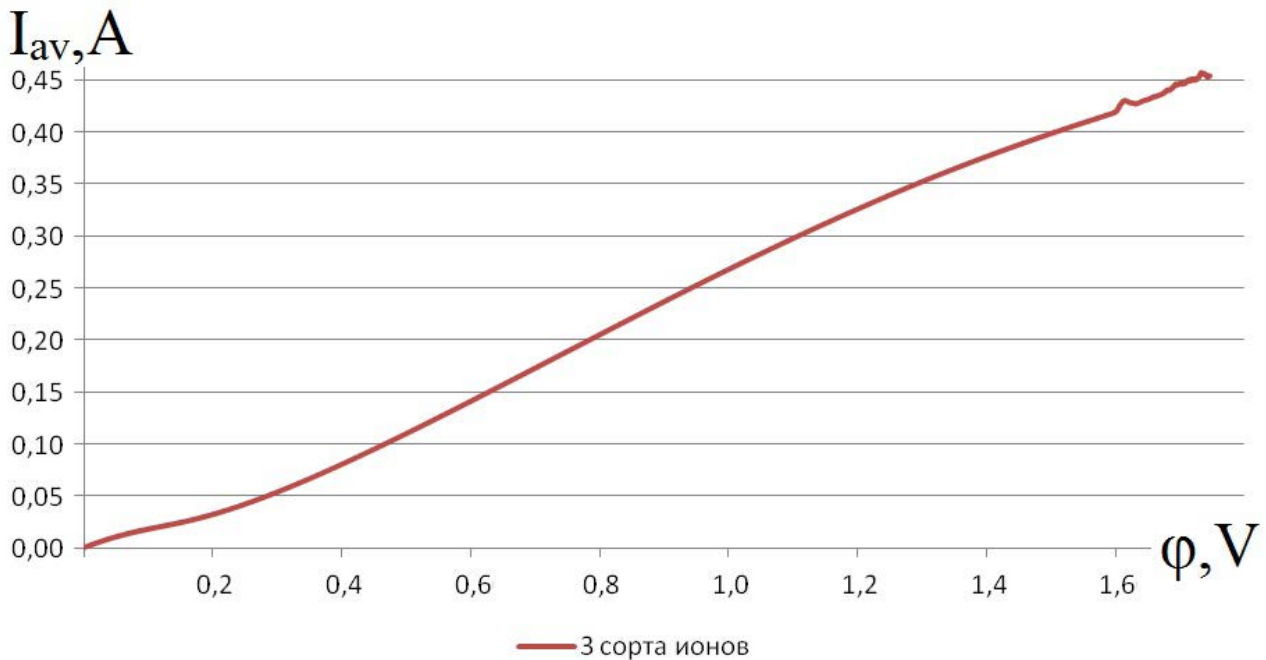
Расчеты по предлагаемой модели показывают, что плотность тока практически линейно растет с ростом скачка потенциала (рис. 5). Исключением является начальный участок, где поведение вольтамперных характеристик в обоих случаях совпадает. Заметим, что по результатам расчетов модели



**Рис. 4.** Вольтамперная характеристика, рассчитанная согласно модели [10], с учетом двух сортов ионов (натрия и хлора) для половины канала при средней скорости подачи раствора хлорида натрия  $V_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$ , начальной концентрации  $C_0 = 0.01 \text{ моль/м}^3$

с учетом диссоциации воды электроконвекция наступает при больших скачках потенциала (1.6 В), в то время как для модели без учета диссоциации воды — при скачке потенциала 0.7 В. Таким образом, можно сделать вывод, диссоциация

воды не подавляет электроконвекцию, но приводит к тому, что она возникает при значительно больших значениях скачка потенциала или значительно позже по времени при потенциодинамическом режиме.



**Рис. 5.** Сравнение вольтамперных характеристик, рассчитанных по модели [10], для двух сортов ионов (1) и по предлагаемой модели с учетом ионов соли и гидроксидов (2) при средней скорости подачи раствора  $V_0 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ м/с}$ , начальной концентрации раствора  $C_0 = 0.01 \text{ моль/м}^3$  и ионов гидроксидов  $d_1 = 0.0001 \text{ моль/м}^3$

**ВЫВОДЫ**

Впервые предложена 2D модель переноса ионов соли в мембранных системах с учетом вынужденного течения раствора, диссоциации молекул воды и электроконвекции. На основании расчетов по этой модели показано, что при невысокой интенсивности генерации ионов гидроксила вследствие диссоциации молекул воды происходит ослабление электроконвекции, и, как следствие, снижение сверхпредельного переноса ионов соли. Однако при дальнейшем увеличении скачка потенциала (или времени) электроконвекция возникает и начинает эффективно перемешивать раствор, что способствует возникновению сверхпредельного переноса ионов соли. Таким образом, предложенная в работе математическая модель может рассматриваться как новый инструмент для изучения закономерностей возникновения и развития электроконвекции в условиях, близких к реализуемому в реальных электродиализных процессах, то есть при наличии вынужденного течения обессоливаемого раствора и диссоциации молекул воды на границе раствор/мембрана.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13–08–93105-НЦНИЛ\_а и № 13–08–96519\_р\_юг\_а.*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Духин С. С., Мищук Н. А., Жолковский Э. К. // Коллоидн. журн. 1987. Т. 49. № 5. С. 865.
2. Dukhin S. S. // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. V. 35. P. 173.
3. Mishchuk N. A., Takhistov P. V. // Colloids Surf. 1995. V. 95. P. 119.
4. Rubinstein I., Shtilman L. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1979. V. 75. P. 231.
5. Rubinstein I., Zaltzman B. // Physical Review. 2000. E 62. P. 2238.
6. Mishchuk N. A. // Advances in Colloid and Interface Science 2010. V. 160. P. 16.
7. Mani A., Bazant M. Z. // Physical Review. 2011. E 84. P. 061504.
8. Kwak R., Guan G., Peng W. K., et al. // Desalination. 2012. V. 308. P. 138.
9. De Jong J., Lammertink R. G.H., Wessling M. // Lab on a Chip — Miniaturisation for Chemistry and Biology 2006. V. 6 (9). P. 1125.
10. Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., et al. // J. Membrane Science. 2013. V. 447. P. 190.

---

*Коваленко Анна Владимировна* — к. экон. н., доцент, доцент кафедры прикладной математики, Кубанский государственный университет; e-mail: savanna-05@mail.ru

*Kovalenko Anna V.* — Cand. Sci. (Econ.), Associate Professor, Kuban State University; e-mail: savanna-05@mail.ru