



УДК 541.155.5

Математическое моделирование влияния электроконвекции на вольтамперные кривые и числа переноса в запредельных режимах электродиализа

Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Василенко П.А.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Васильева В.И., Шапошник В.А., Жильцова А.В.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 29.11.2011 г.

Аннотация

Построена математическая модель, описывающая процесс переноса ионов в трёхслойных мембранных системах при интенсивных токовых режимах. Модель одновременно учитывает сопряжённые явления: диссоциацию воды, пространственный заряд и сопряжённую конвекцию.

Ключевые слова: электродиализ, вольтамперная кривая, числа переноса, математическая модель.

The mathematical model describing process of carry of ions in three-layer membrane systems at intensive current regimes is constructed. The model considers the interfaced phenomena simultaneously: dissociation water, a spatial charge and convection.

Keywords: electro dialysis, voltamper curve, numbers carry, mathematical model

Введение

Концентрационная поляризация и диссоциация молекул воды имеет место при высокоинтенсивных режимах работы электродиализных аппаратов. Явление диссоциации воды снижает эффективность работы аппарата, изменяя рН в камерах. Изменения величины рН могут приводить к выпадению осадков, загрязняющих мембраны. Величина рН зависит от скорости диссоциации молекул воды на границе мембрана/раствор, от селективности мембраны, от режимов работы электродиализной ячейки. Наиболее информативными характеристиками режимов работы электродиализной ячейки являются вольтамперные кривые и зависимости эффективных чисел переноса от плотности тока.

Попытки математического моделирования сверхпредельного состояния и объяснения формы вольтамперных характеристик (ВАХ) предпринимались неоднократно. В работе [1] дан обзор проблемы моделирования запредельного состояния в электромембранных системах.

Целью данной работы является разработка модели трёхслойной мембранной системы для описания экспериментальных вольтамперных кривых и зависимости эффективных чисел переноса от плотности тока в запредельном режиме работы электродиализной ячейки и сопоставление теоретических данных с экспериментальными, выполненными методом лазерной интерферометрии.

Теоретическая часть

Постановка задачи

Ставится краевая задача в трёхслойной мембранной системе, состоящей из отдающего противоионы диффузионного слоя (I) толщины δ (i), мембраны толщины d и принимающего противоионы диффузионного слоя (II) постоянной толщины δ .

В каждом слое ($m = 1, 2, 3$) перенос ионов описывается уравнениями Нернста-Планка, пространственный заряд учтён в диффузионном слое (I) и в мембране с помощью уравнения Пуассона. В диффузионном слое (II) выполняется условие электронейтральности. Задаётся условие протекания электрического тока в системе при условии стационарности переноса. Потоки ионов водорода и гидроксила связаны с напряженностью электрического поля E_s на границе раздела фаз диффузионный слой (I)/мембрана соотношением:

$$j_{3,4} = \pm k_{\Sigma} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{F \beta_r} [\exp(\beta_r E_s^l) - \exp(\beta_r E(0))] \quad (1)$$

где k_{Σ} – эффективная суммарная константа скорости реакции диссоциации воды в отсутствие электрического поля; β_r – слабо изменяющийся с температурой энтропийный фактор. На границе раздела мембрана/диффузионный слой (I) действует условие непрерывности напряжённости. На границе раздела мембрана/диффузионный слой (II) действуют уравнения Никольского, связывающие граничные концентрации в разных фазах $m=2$ и $m=3$. В глубине раствора концентрации переносимых ионов сохраняют постоянные значения.

В математическую модель вводится представление о реакционном слое (РС) на границе диффузионный слой (I)/мембрана. РС имеет геометрическую протяженность $\zeta(i)$ порядка нескольких десятков нанометров, зависящую от плотности тока. В общем случае РС имеет сложную структуру и охватывает как область диффузионного слоя, так и область мембраны (рис.1). В [2] методом сканирующей электронной и атомной силовой микроскопии изучена морфология поверхности гомогенных и гетерогенных мембран, определены микропрофили, размер и доля проводящих участков поверхности гетерогенных мембран (рис 1а).

Задача ставится как прямая краевая задача, т.е. по заданным параметрам исходной модели требуется получить характеристики: 1) вольтамперные кривые 2) зависимость чисел переноса от плотности тока. Для расчета указанных характеристик предлагается подход, заключающийся в рассмотрении электродиффузии с учётом диссоциации воды в реакционном слое мембраны, математическом моделировании режима Шоттки, нахождении зависимостей толщины РС $\zeta(i)$ и толщины диффузионного слоя $\delta(i)$ от плотности тока. Модель позволяет получить количественные оценки размера РС и рассчитать распределение напряжённости, потенциала, концентраций во всех трёх слоях и в РС.

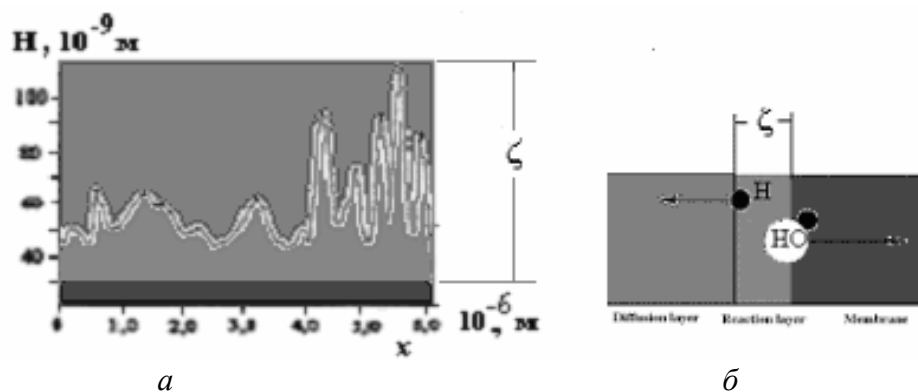


Рис. 1. Структура РС - микропрофиль поверхности катионообменной мембраны МК-40, полученный методом атомно-силовой микроскопии (а); модельное представление РС (часть диффузионного слоя, реакционный слой и часть мембраны); ζ - толщина РС (б).

Предполагается, что РС находится в мембране (рис.1б) и имеет протяженность, зависящую от плотности протекающего тока. На самой границе мембрана/раствор имеется зона, порядка 1-2 нм, в центре которой принимается условие равенства напряжённостей. Плотная часть двойного слоя на границе электрод – раствор в теории Штерна оценивается ещё меньшей величиной 0.3-0.4 нм [3]. На рассматриваемых расстояниях понятия “граница мембрана/раствор”, “концентрация”, “уравнения переноса” теряют свой строгий математический смысл. Физическая граница есть зона “размытая” между раствором и мембраной, в которой концентрация функциональных групп, на таком малом расстоянии в 1-2 нм, меняется дискретно, статистическим образом от нуля до обменной емкости. Эта зона в модели не рассматривается и интегрирование уравнений в этой зоне не представляется возможным.

Обсуждение результатов

Реакционный слой

В ряде экспериментальных и теоретических работ было показано, что реакция диссоциации молекул воды в электромембранных системах протекает с непосредственным участием функциональных групп, локализованных в области пространственного заряда (ОПЗ). Скорость диссоциации воды в диффузионном слое на несколько порядков ниже, при этом ОПЗ на межфазной границе со стороны раствора не достигает значений достаточных для проявления эффекта Вина. Это обстоятельство позволяет существенно упростить расчет толщины реакционного слоя. Толщина слоя ζ отождествляется с толщиной ОПЗ в мембране (рис.1б). В приближении Шоттки суммарный заряд ОПЗ в мембране равен суммарному, в среднем статистическом смысле, заряду в диффузионном слое $\langle \rho \rangle = \langle \bar{\rho} \rangle$. Предположение о локальном равновесии на межфазной границе мембрана/раствор (уравнение Доннана), при сильно неравновесных условиях (режима Шоттки), не выполняется. Режим Шоттки развивается в РС уже при 3-4 кратном превышении предельного тока. По сделанным расчётам при 20 кратном превышении предельного тока толщина РС равняется приблизительно 10 нанометрам. Интересно отметить, что по теоретическим оценкам [4] толщина реакционного слоя составляет 1-100

нанометр. Эта величина прямо связана с количеством ионогенных групп, принимающих прямое участие в реакции диссоциации молекул воды. По нашим расчетам толщина РС составляет $10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$ часть от толщины диффузионного слоя в пределах рассматриваемых диапазонов тока $i/i_{np} = 1 - 20$. Величина напряжённости в РС пропорциональна толщине $\zeta(i)$. Величины достигают порядка ~ 107 В/см. При двадцатикратном ($i = 0.01$ А/см²) превышении предельного тока $i_{lim} = 0.0005$ А/см² напряжённость имеет тенденцию к увеличению. Аппроксимация расчётов на токи, превышающие предельные в 100 раз приводит к оценке толщины слоя порядка около 50-70 нанометр. Эта оценка согласуется с максимальной оценкой [4] около 100 нанометров. Зависимость $\zeta(i)$ определяет зависимость $T_H(i)$.

Толщина диффузионного слоя.

При высокой плотности тока в мембранной системе возникают вторичные конвективные потоки, деформирующие и разрушающие диффузионный слой, поэтому для описания массопереноса при высокоинтенсивных токовых режимах толщину диффузионного слоя принимать постоянной величиной некорректно. С увеличением тока диаметр электро-конвективных вихрей возрастает, а толщина возмущенного диффузионного слоя уменьшается [5]. Существует два подхода к нахождению зависимости $\delta(i)$. Один подход связан с решением уравнения Навье–Стокса совместно с уравнениями Нернста–Планка при соответствующих граничных условиях и с применением формулы для толщины диффузионного слоя [6]. Результаты расчетов возникновения вторичных конвективных потоков по модели Навье–Стокса для гетерогенной мембраны с чередующимися проводящими (ионообменник) и непроводящими (полиэтилен) участками для гетерогенной мембраны МК-40 показаны на рис. 2. Взаимодействующие близкорасположенные вихри обусловлены объёмной электроконвективной возмущающей силой $f_{max} = 0.5$ см/с². При $y \leq 0.3$ см функция f равна нулю; при $0.3 \leq x \leq 0.4$ см функция f – линейная функция от y ; функция f равна нулю при $y < 0.4$ и при $y > 0.53$; при $0.4 \leq y < 0.41$ и $0.48 \leq y < 0.49$ возрастает от 0 до $f_{max} = 0.5$; при $0.44 \leq y < 0.45$ и $0.52 \leq y < 0.53$ убывает от $f_{max} = 0.5$ до нуля; при $0.41 \leq y < 0.44$ и $0.49 \leq y < 0.53$ имеет постоянное значение $f_{max} = 0.5$.

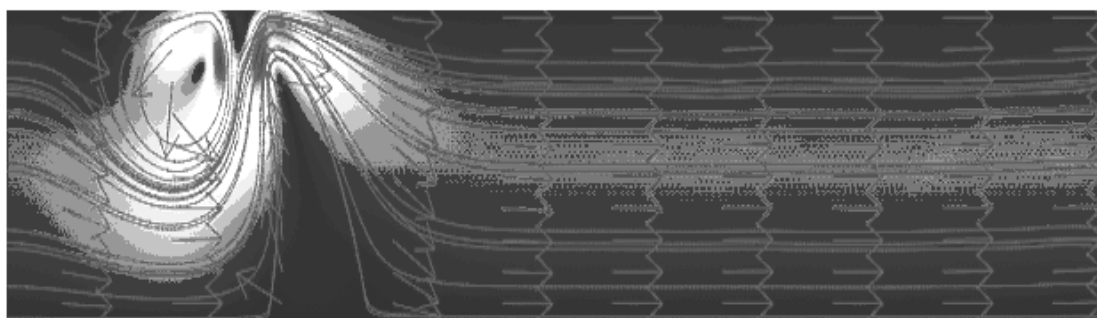


Рис. 2. Поверхности скорости, линии тока и вектор скорости в мембранном канале

Другой подход заключается в экспериментальном нахождении зависимости $\delta(i)$ по данным лазерной интерферометрии. Вторичные конвективные потоки

интенсивно перемешивают раствор электролита на межфазной границе, деформируя и разрушая диффузионный пограничный слой изнутри. Несмотря на нестационарный и немонотонный характер формы концентрационного профиля при высокоинтенсивных токовых режимах нахождение эффективной толщины диффузионного слоя возможно исходя из геометрического смысла δ_N , как расстояния от межфазной границы до точки пересечения касательных, проведенных к концентрационному профилю на границе и в объеме раствора. Размер области конвективной неустойчивости определялся как расстояние от поверхности мембраны, на котором концентрационный имел неустойчивый колебательный характер. Сравнение зависимостей размеров вихрей от плотности тока в экспериментах и расчётах показывает хорошее совпадение их формы. Имея численную или экспериментальную зависимость размера вихря, возможно найти по предложенной формуле в [6] толщину диффузионного слоя.

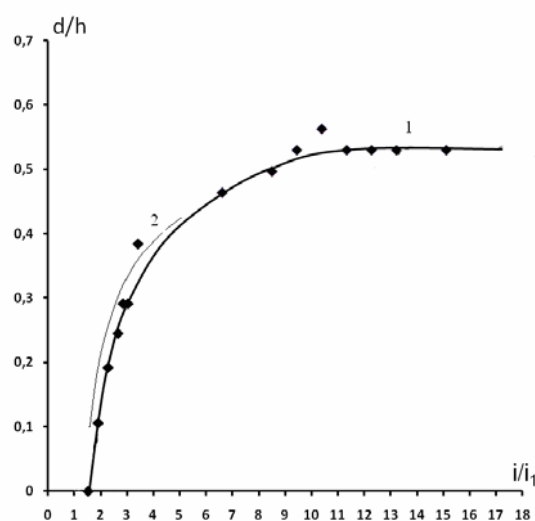


Рис. 3. Сравнение экспериментальных измерений (1) и численных расчетов(2) зависимости размера области вихря d в растворе на границе с катионообменной мембраной МК-40 от безразмерной плотности тока: $C_0(\text{NaCl})=1.0 \cdot 10^{-2} \text{M}$, $V=1.34 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$, межмембранное расстояние $h=2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$, $y=2.7 \cdot 10^{-2} \text{ м}$

Заключение

Построена математическая трехслойная модель запредельного состояния электромембранной системы, в которой вводится в рассмотрение реакционный слой с толщиной, зависящей от плотности протекающего тока. Получено численное решение дифференциальных уравнений с граничными условиями постоянства концентраций в глубине раствора. Показано, что зависимость толщины реакционного слоя от плотности тока является причиной зависимости эффективных чисел переноса от плотности тока в запредельном состоянии ионообменной мембранной системы. Толщина диффузионного слоя в диапазоне рассматриваемых токов оценивается $\zeta < 70 \text{ нм}$. Показано, что для описания по разработанной модели вольтамперных кривых необходимо иметь функцию эффективной толщины диффузионного слоя δ_N от тока, которая может быть получена из решения обратной задачи, из экспериментов лазерной интерферометрии, рассчитана по гидродинамической модели Навье – Стокса.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проектов №10-08-01060а, 11-01-96512-р_юг_ц.

Результаты работы были представлены на XIII конференции «Иониты-2011» (Воронеж, 16-22 октября 2011г.)

Список литературы

1. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Ловцов Е.Г. Математическая модель сверхпредельного состояния ионообменной мембранной системы // Электрохимия. 2006. Т.42. С. 931-941.
2. Васильева В.И., Битюцкая Л.А. Зайченко Н.А., Гречкина М.В., Ботова Т.С. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8 Вып.2. С.260-271.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия М.: 1987. 295 с.
4. Simons R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes // Electrochimica Acta. 1984. V. 29 (2), P. 151-158.
5. V. Vasil'eva, V. Zabolotsky, V. Shaposhnik, A. Zhiltsova, O. Grigorchuk The oscillation of concentration field at the membrane-solution interface and transport mechanisms under overlimiting current density // J. Desalination and water treatment. 2010. Vol. 14. P. 214-219.
6. Уртенев М.Х., Сеидов Р.Р. Математические модели электромембранных систем очистки воды // Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2000. 139 с.

Заболоцкий Виктор Иванович – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии Кубанского государственного университета, Краснодар

Лебедев Константин Андреевич – д.физ.-мат.н., профессор кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета, Краснодар

Василенко Полина Александровна – аспирантка кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета, Краснодар

Васильева Вера Ивановна – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Шапошник Владимир Алексеевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Жильцова Анна Владимировна – аспирантка кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж

Zabolotsky Viktor I. – Dr.Sc.Chem. The professor of physical chemistry department of chemical faculty, Kuban state university; Krasnodar

Lebedev Konstantin A. – Dr.Sc.Phys.-Math. The professor of applied mathematics department, Kuban state university; Krasnodar, e-mail: klebedev@fpm.kubsu.ru

Vasilenko Polina A. – the post-graduate student of applied mathematics department, Kuban state university; Krasnodar

Vasil'eva Vera I. – Dr.Sc.Chem. The professor of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Shaposhnik Vladimir A. – Dr.Sc.Chem. The professor of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh

Zhiltsova Anna V. – the post-graduate student of analytic chemistry department of chemical faculty, Voronezh state university, Voronezh