

УДК 544.6 : 519.87

**МАКСИМАЛЬНЫЕ ПОТОКИ ИОНОВ СОЛИ В НЕКОТОРЫХ
МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ МАССОПЕРЕНОСА
В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ¹**

*Лаврентьев А. В.², Никоненко В. В.³, Письменский А. В.⁴, Сеидова Н. М.⁵,
Уртенов М. Х.⁶*

MAXIMUM FLUXES OF SALT IONS IN SOME MATHEMATICAL MODELS OF MASS
TRANSFER IN ELECTROMEMBRANE SYSTEMS

Lavrentjev A. V., Nikonenko V. V., Pismenskiy A. V., Seidova N. M., Urtenov M. Kh.

Comparative analysis of maximum possible fluxes of salt ions is carried out in this paper. The comparisons are performed for some mathematical models of mass transfer in electromembrane processes of water purification. Also the limiting capability of intensification of these processes is compared.

В работе проведен сравнительный анализ максимально возможных потоков ионов соли для некоторых математических моделей массопереноса в электромембранных процессах очистки воды и предельных возможностей интенсификации этих процессов.

В настоящее время из-за антропогенного загрязнения гидросферы вода стала дефицитным минеральным ресурсом. Поэтому очистка загрязненных вод становится важной экологической проблемой. Одним из наиболее экологически чистых, не производящим вторичного загрязнения окружающей среды и энергетически эффективным методом является электромембранный процесс очистки солоноватых вод.

В данной работе рассматриваются математические модели электромембранных процессов массопереноса и анализируются максимально возможные потоки ионов соли. Наличие таких потоков свидетельствует о предельных возможностях дальнейшей интенсификации электромембранного процесса очистки с

использованием соответствующего механизма переноса ионов соли.

**1. Максимальный поток ионов соли в
моделях массопереноса при
выполнении условия
электронейтральности (предельный
ток)**

Краевая задача, описывающая стационарный массоперенос для бинарного 1:1 электролита в электромембранной системе при предельных токах в одномерном случае, изучалась в работах многих авторов и имеет большое значение для понимания механизма запредельного переноса.

Рассмотрим электромембранную систему, ограниченную с одной стороны ($x = 0$) идеально перемешиваемым раствором, а с другой стороны ($x = \delta$) — идеально селективной катионообменной мембраной ($j_2 = 0$). Тогда соответствующая краевая задача для бинарного 1:1 электролита в стационарном случае в диффузионном слое в размерных параметрах

¹Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (НШ-4839.2006.1).

²Лаврентьев Александр Владимирович, канд. хим. наук, доцент кафедры физики Кубанского государственного университета.

³Никоненко Виктор Васильевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, кафедры физической химии Кубанского государственного университета.

⁴Письменский Александр Владимирович, аспирант кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета.

⁵Сеидова Наталья Михайловна, канд. физ.-мат. наук, старший преподаватель кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета.

⁶Уртенов Махамет Али Хусеевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой прикладной математики Кубанского государственного университета.

описывается уравнениями

$$j_i^{(r)} = u_i^{(r)} F C_i^{(r)} E^{(r)} - D_i^{(r)} \frac{dC_i^{(r)}}{dx^{(r)}}, \quad (1.1)$$

$$i = 1, 2,$$

$$\frac{dE^{(r)}}{dx^{(r)}} = \frac{F}{\varepsilon_0} (C_1^{(r)} - C_2^{(r)}), \quad (1.2)$$

$$I^{(r)} = F^{(r)} (j_1^{(r)} - j_2^{(r)}) \quad (1.3)$$

с краевыми условиями

$$C_1^{(r)}(0) = C_2^{(r)}(0) = 1, \quad (1.4)$$

$$E^{(r)}(1) = E_m^{(r)}, \quad (1.5)$$

где $j_i^{(r)}$ — поток, $C_i^{(r)}$, $u_i^{(r)}$, $D_i^{(r)}$ — соответственно концентрация, подвижность и коэффициент диффузии i -го компонента, $E^{(r)}$ — напряженность электрического поля, F — число Фарадея, $I^{(r)}$ — плотность тока, $\varepsilon_0^{(r)}$ — диэлектрическая проницаемость, δ — толщина диффузионного слоя.

После соответствующего перехода к безразмерным величинам [1] система (1.1)–(1.5) преобразуется к виду

$$\frac{dC_1}{dx} = C_1 E - I, \quad (1.6)$$

$$\frac{dC_2}{dx} = -C_2 E - I, \quad (1.7)$$

$$\varepsilon \frac{dE}{dx} = C_1 - C_2, \quad x \in (0, 1), \quad (1.8)$$

с краевыми условиями

$$C_1(0) = C_2(0) = 1, \quad (1.9)$$

$$E(1) = E_m. \quad (1.10)$$

Здесь C_1 , C_2 — соответственно безразмерные концентрации противоионов и коионов, E — напряженность электрического поля, ε — малый параметр, I — плотность тока.

Математически краевая задача (1.6)–(1.10) за счет наличия малого параметра при старшей производной в уравнении (1.8) представляет собой систему нелинейных сингулярно возмущенных уравнений, численное и аналитическое исследование которой представляет определенные трудности.

В связи с этим вместо исходной системы уравнений широко используется упрощение,

получаемое при выполнении условия электронейтральности ($\varepsilon = 0$)

$$C_1 - C_2 = 0. \quad (1.11)$$

Система уравнений Нернста-Планка (1.6), (1.7) с условием электронейтральности (1.11) и условиями (1.9), (1.10) имеет известное решение [2] с линейным распределением концентраций

$$\bar{C}_1(x) = \bar{C}_2(x) = -\frac{I}{I_{\text{пр}}} x + 1, \quad (1.12)$$

$$\bar{E}(x) = \frac{I}{I_{\text{пр}} - Ix}, \quad (1.13)$$

где $I_{\text{пр}} = 2$ называется предельным током.

Функция $\bar{E}(x)$ определена на всем отрезке $[0, 1]$ при $I < I_{\text{пр}}$, функции $\bar{C}_1(x)$ и $\bar{C}_2(x)$ положительны, а краевая задача (1.6)–(1.10) имеет при достаточно малых $\varepsilon > 0$ единственное решение $C_1(x, \varepsilon)$, $C_2(x, \varepsilon)$, $E(x, \varepsilon)$, близкое к $\bar{C}_1(x)$, $\bar{C}_2(x)$, $\bar{E}(x)$.

Однако при $I \geq I_{\text{пр}}$ решение (1.12), (1.13) определено лишь на отрезке $[0; I_{\text{пр}}/I]$, в то время как решение исходной задачи, как известно, существует на всем отрезке $[0; 1]$.

Таким образом, предельный ток $I_{\text{пр}}$ представляет максимальный ток в простейшей модельной задаче при выполнении условия электронейтральности.

2. Максимальный поток ионов соли в моделях, учитывающих реакцию диссоциации-рекомбинации ионов OH^- и H^+ при выполнении условия электронейтральности

В ранних работах, например, в [3, 4], предполагалось, что диссоциация воды протекает при плотностях тока выше предельного и дальнейший рост тока обусловлен исключительно переносом через мембраны продуктов диссоциации воды. В работах Харкаца и Сокирко [5, 6] показано, что изменение электрического поля, обусловленное появлением продуктов диссоциации воды вблизи границы мембраны, вызывает увеличение (экзальтацию) потоков ионов соли, причем в [5] была установлена связь между потоками противоионов соли $j_1^{(r)}$ и продуктов диссоциации воды $j_W^{(r)}$ (например, для случая, когда межфазной

границей служит идеально селективная катионообменная мембрана)

$$j_1^{(r)} = \frac{2D_1^{(r)}C_{10}^{(r)}}{\delta_0} + \frac{D_1^{(r)}}{D_4^{(r)}}j_W^{(r)}, \quad (2.1)$$

где $C_{10}^{(r)}$ — концентрация противоионов соли в объеме перемешиваемого раствора, $D_4^{(r)}$ и $D_1^{(r)}$ — коэффициенты диффузии противоиона и продуктов диссоциации воды, δ_0 — толщина диффузионного слоя.

В работе [7] показана фундаментальная роль потока противоионов соли $j_1^{(r)}$. В связи с этим было предложено называть $j_1^{(r)}$ потоком Харкаца.

В настоящей работе показано, как, используя уравнение (2.1), можно объяснить возможные причины превышения током противоионов соли своего «предельного» значения $I_{\text{лр}}^{(r)}$: сопряженная конвекция (электро- и (или) термоконвекция) и рост пространственного заряда вызывают уменьшение δ_0 , а генерация H^+ и OH^- -ионов порождает эффект экзальтации.

Заметим в то же время, что уравнение (2.1) не раскрывает механизмов ни сопряженной конвекции, ни генерации H^+ и OH^- -ионов, а лишь косвенно отражает воздействие этих эффектов на перенос противоионов.

В работах [6, 8] численно и аналитически было исследовано влияние процесса рекомбинации ионов H^+ и OH^- на эффект экзальтации миграционного тока; рассмотрена модель диффузионного слоя Нернста, причем, в случае предельного (максимально допустимого) тока по восстанавливающимся катионам при выполнении условия электронейтральности в качестве условия для концентрации C_1 на межфазной границе используется соотношение $C_1(1) = 0$ (назовем это моделью Харкаца с учетом диссоциации-рекомбинации ионов OH^- и H^+).

В работе [9] предложена модель диссоциации воды с учетом рекомбинации ионов OH^- и H^+ , где для нахождения максимального потока противоионов соли j_1 при выполнении условия электронейтральности в качестве одного из граничных условий для концентраций используется условие равенства концентраций соли на межфазной границе $C_1(1) = C_2(1)$ (назовем это моделью Гнусина с учетом диссоциации-рекомбинации ионов OH^- и H^+).

Был проведен следующий анализ этих моделей: при заданном парциальном токе I_W ,

вызванном ионами воды, для идеально селективной границы (например, катионообменной мембраны) предельный поток противоионов соли j_1 находился из условий:

- 1) $C_1(1) = 0$ на межфазной границе (модель Харкаца);
- 2) $C_1(1) = C_2(1)$ на межфазной границе (модель Гнусина).

Для численных расчетов концентраций $C_1(x)$ и $C_2(x)$ использовался предложенный в работе [10] метод декомпозиции, где концентрации находились из соответствующих задач Коши [11]. При заданном общем токе I парциальный ток I_W и поток соли j_1 определяются однозначно.

В [6] было показано, что учет процесса рекомбинации ионов H^+ и OH^- приводит к снижению предельного тока ионов соли j_1 на величину порядка $\sqrt[4]{d}$ при малых значениях парциального тока I_W и на величину порядка \sqrt{d} при больших токах $I_W \gg 1$.

Использование нового независимого метода численного расчета позволило подтвердить выводы работы [6] о том, что для значений $10^{-10} \leq d \leq 10^{-4}$ учет рекомбинации приводит к относительно небольшой поправке теории эффекта экзальтации миграционного тока, построенной с учетом диссоциации, но без учета рекомбинации OH^- и H^+ . Для различных значения параметра d были сделаны численные расчеты безразмерной разности потока Харкаца $j_1^{(1)} = 2 + \frac{I_W}{D_4}$, полученного в [8] с учетом диссоциации, но без учета рекомбинации OH^- и H^+ , и потока ионов соли $j_1^{(2)}$, построенного с использованием модели Харкаца с учетом как диссоциации, так рекомбинации OH^- и H^+ . Проведенный сравнительный анализ этих расчетов показал, что для широкого диапазона d при $I_W = 0$ справедлива следующая оценка: $|j_1^{(1)} - j_1^{(2)}| < 2\sqrt[4]{d}$.

Таким образом, потоки ионов соли, полученные из моделей с учетом реакции диссоциации-рекомбинации и без учета рекомбинации ионов OH^- и H^+ , различаются незначительно лишь вначале при малых значениях I_W , далее совпадают в пределах точности расчета.

На рис. 1 приведены численные расчеты зависимости j_1 от I_W при различных значениях d , построенных с использованием моделей Харкаца и Гнусина. Сравнение этих кривых показывает их значительное расхождение при малых значениях парциального тока $I_W \ll 1$, причем следует отметить, что чем больше зна-

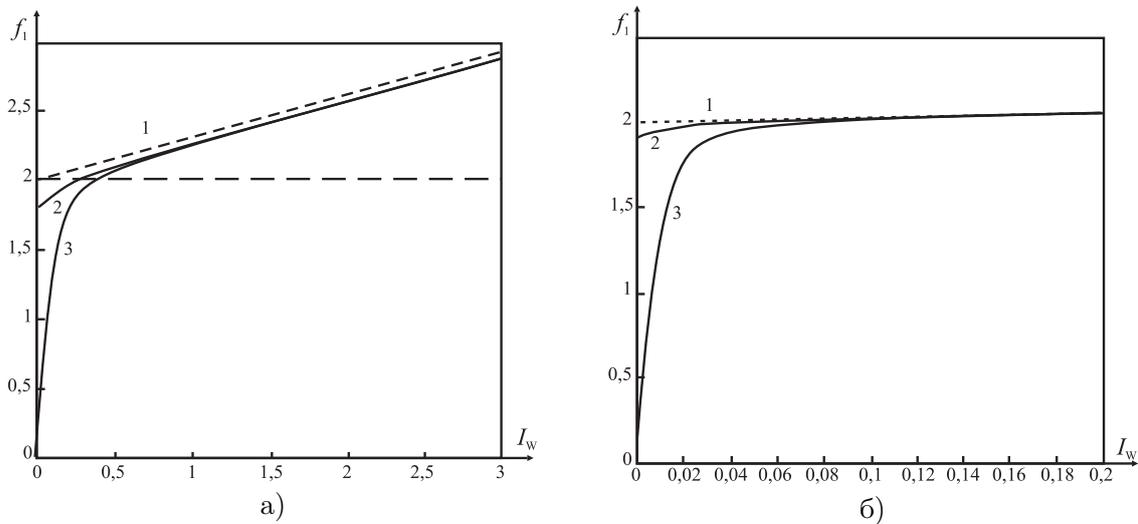


Рис. 1. Зависимость потока противоионов соли j_1 от величины парциального тока I_W при различных значениях d : $a - d = 10^{-4}$; $b - d = 10^{-6}$. Кривые: 1 — поток ионов соли $j_1^{(1)} = 2 + \frac{I_w}{D_4}$ (модель с учетом диссоциации, но без учета рекомбинации OH^- и H^+); 2 — поток ионов соли $j_1^{(2)}$ (модель Харкаца с учетом диссоциации-рекомбинации ионов OH^- и H^+); 3 — поток ионов соли $j_1^{(3)}$ (модель Гнусина с учетом диссоциации-рекомбинации ионов OH^- и H^+). Пунктирная линия — предельный поток $j_{1,пр} = 2$

чение d , тем больше участок токов, где кривые Харкаца и Гнусина сильно отличаются друг от друга. В остальных случаях, т. е. при значениях $I_W > 1$, эти кривые совпадают в пределах точности численного расчета.

Максимальный поток противоионов соли, рассчитанный как с использованием модели Харкаца $j_1^{(2)}$, так и модели Гнусина $j_1^{(3)}$, больше предельного потока $j_{1,пр} = 2$, допускаемого соответствующей моделью, не учитывающей диссоциацию воды (рис. 1). Однако экспериментальные данные [12, 13] показывают значительное превышение значений потока противоионов соли, в том числе и при $I_W = 0$, над кривой, соответствующей максимальному потоку, рассчитанному как по модели Харкаца, так и по модели Гнусина. Следует отметить, что условия эксперимента не дают гарантии в точности при малых значениях парциального тока и тем более при $I_W = 0$, так как трудно регистрировать малые токи ионов OH^- и H^+ . Тем не менее, можно сделать вывод о том, что обе эти модели не дают адекватного описания массопереноса при запредельных токовых режимах, по крайней мере, при достаточно больших I_W .

Таким образом, при выполнении условия электронейтральности с учетом реакции диссоциации-рекомбинации поток Харкаца показывает максимально возможное значе-

ние потока противоионов соли, которого можно достичь без возникновения пространственного заряда и сопряженного конвективного переноса.

ЗАМЕЧАНИЕ. Следует отметить, что в моделях с условием электронейтральности при потоках ионов соли j_1 несколько выше потока Харкаца, задача Коши [11] еще имеет решение, но концентрация противоионов вблизи $x = x_1$ становится отрицательной, таким образом, нарушается физическая корректность модели. Из рис. 2 видно, что область физической корректности задачи — отрезок $[0, x_1]$, где $C_{\text{Na}}|_{x=x_1} \geq 0$, а область математической корректности несколько шире, так как она определяется отрезком $[0, x_2)$, где $\lim_{x \rightarrow x_2} E(x) = +\infty$.

Поэтому математические модели диссоциации-рекомбинации воды при выполнении условия электронейтральности будут физически корректны только при потоках, не превышающих поток Харкаца.

3. Максимальный поток ионов соли в моделях, учитывающих реакцию диссоциации-рекомбинации и пространственный заряд

Уравнение (2.1) может быть обобщено на случай, когда в диффузионном слое возможно

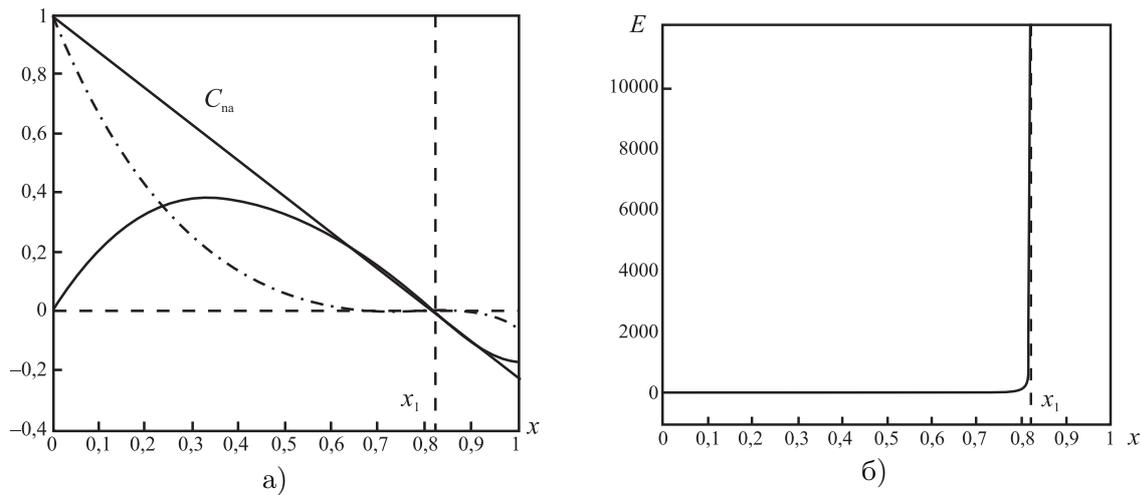


Рис. 2. Распределение концентраций (а) и напряженности электрического поля (б) в безразмерном виде при потоках, больших потока Харкаца для $x_1 = 0,8179$ и $x_2 = 0,8183$

появление объемного электрического заряда, а значение рН перемешиваемого раствора может отличаться от нейтрального. Например, в работах [12, 14], не изменяя вида уравнения (2.1), было предложено уточнить смысл параметров δ_0 и $j_W^{(r)}$, входящих в данное уравнение: под δ_0 следует теперь понимать не полную толщину диффузионного слоя, а толщину его электронейтральной части, $j_W^{(r)}$ — это не полный поток H^+ -ионов через катионообменную мембрану, а только тех ионов, которые образовались в ходе диссоциации воды на границе катионообменной мембрана/раствор. Тогда уравнение (2.1) показывает, что плотности потоков ионов соли $j_1^{(r)}$ и воды $j_W^{(r)}$, а также толщина электронейтральной части диффузионного слоя δ_0 связаны между собой. Проведенные численные расчеты показывают, что δ_0 и $j_W^{(r)}$ могут изменяться независимо друг от друга только в некоторой ограниченной области своих значений. Например, если зафиксировать $j_W^{(r)}$, то уменьшать толщину электронейтральной зоны δ_0 за счет роста области пространственного заряда (и получать в результате прирост $j_1^{(r)}$) можно лишь в определенных пределах. Это обстоятельство является следствием того, что подкоренное выражение в уравнении (15) из [7] не может быть отрицательным. Таким образом, для катионообменной мембраны ($I_W > 0$) условие для максимального потока противоионов в безразмерной форме примет вид

$$I_W > -D_4\Phi'(x). \quad (3.1)$$

Численный анализ показывает, что превышение величины потоков ионов соли над значениями, рассчитанными с учетом эффекта экзальтации, приводит к образованию пространственного заряда, а это в свою очередь — к появлению области с преимущественно электромиграционным механизмом переноса. В этой области концентрации ионов соли становятся малыми и сопоставимыми с концентрацией ионов H^+ и OH^- , а напряженность электрического поля очень большой. Именно в этой области и проявляется влияние диссоциации-рекомбинации ионов H^+ и OH^- на массоперенос соли.

Рассмотрим систему электродиффузионных уравнений, описывающую процесс массопереноса соли с учетом диссоциации-рекомбинации из [7] только в области пространственного заряда (ОПЗ)

$$j_3 = C_3 E - \frac{dC_3}{dx}, \quad (3.2)$$

$$j_4 = C_4 E - \frac{dC_4}{dx}, \quad (3.3)$$

$$C_3 \cdot C_4 = d, \quad (3.4)$$

$$D_3 j_3 - D_4 j_4 = I_W. \quad (3.5)$$

Перемножим (3.2) и (3.3), с учетом (3.4) получаем

$$j_3 j_4 = -dE^2 + E \left(C_4 \frac{dC_3}{dx} - C_3 \frac{dC_4}{dx} \right) + \frac{dC_4}{dx} \frac{dC_3}{dx}. \quad (3.6)$$

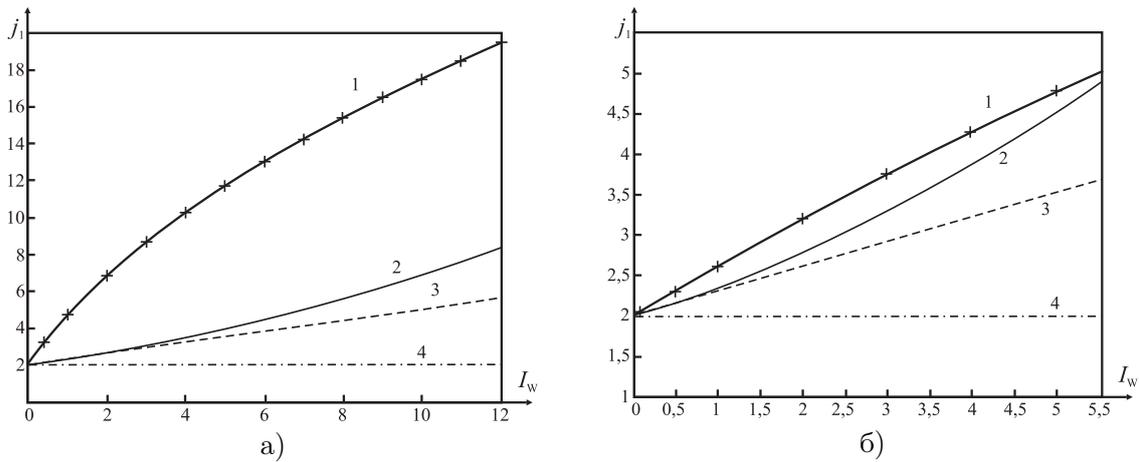


Рис. 3. Безразмерная зависимость парциальных потоков ионов соли от парциального тока воды через катионообменную мембрану: кривая 1 — экспериментальный поток ионов соли; 2 — поток ионов соли, полученный из решения задачи диссоциации с пространственным зарядом; 3 — поток Харкаца; 4 — предельный поток $j_{1,пр} = 2$; а — данные, опубликованные в [12], б — данные, опубликованные в [13]

Поскольку в ОПЗ электромиграционные потоки преобладают над диффузионными, то можно пренебречь третьим слагаемым в уравнении (3.6)

$$j_3 j_4 = -dE^2 + E \left(C_4 \frac{dC_3}{dx} - C_3 \frac{dC_4}{dx} \right) < 0. \quad (3.7)$$

Из уравнений (3.5) и (3.7) найдем j_3 и j_4

$$j_4 = \frac{D_3 j_3 - I_W}{D_4}, \quad (3.8)$$

$$j_3 = \frac{I_W}{2D_3} \pm \frac{1}{2D_3} \left[I_W^2 + 4D_3 D_4 \left(-dE^2 + E \left(C_4 \frac{dC_3}{dx} - C_3 \frac{dC_4}{dx} \right) \right) \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

при условии, что

$$I_W^2 + 4D_3 D_4 \left(-dE^2 + E \left(C_4 \frac{dC_3}{dx} - C_3 \frac{dC_4}{dx} \right) \right) \geq 0. \quad (3.10)$$

Необходимо найти I_W^{\min} при заданном потоке противоионов j_1 . Но в [1] было получено, что в области пространственного заряда $E \sim \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \sqrt{2((j_1 + j_2)x - \alpha + \Phi(x))}$. Следовательно, при заданном потоке противоионов j_1

будем искать I_W^{\min} из условия

$$I_W^2 + 4D_3 D_4 \left(-dE^2 + \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \sqrt{2((j_1 + j_2)x - \alpha + \Phi(x))} \times \left(C_4 \frac{dC_3}{dx} - C_3 \frac{dC_4}{dx} \right) \right) \geq 0. \quad (3.11)$$

На рис. 3 кривая 1 отражает зависимость безразмерных потоков j_1 и I_W , полученных с наложением условия (3.11). Допустимыми для j_1 и I_W являются все точки, лежащие на этой кривой и ниже. Кривая 2 описывает поток Харкаца. Ниже этой кривой пространственный заряд в диффузионном слое не возникает: заданного тока противоионов соли (который может быть выше $I_{пр}^{(r)}$) можно достичь только за счет эффекта экзальтации. Заметим, что ток ионов воды $I_W^{(r)}$ не обязательно должен вызываться генерацией H^+ и OH^- -ионов на межфазной границе. Этот ток может быть следствием проницаемости катионообменной мембраны для ионов OH^- , поступающих из соседней камеры.

Между кривыми 1 и 2 находится область допустимых значений потоков j_1 в условиях возникновения области пространственного заряда при постоянной толщине диффузионного слоя. Таким образом, увеличение значений j_1 при движении по вертикали от кривой 2 до кривой 1 ($I_W = \text{const}$) обусловлено уменьшением толщины электронейтральной части δ_0 (в уравнении (2.1)) от исходного значения

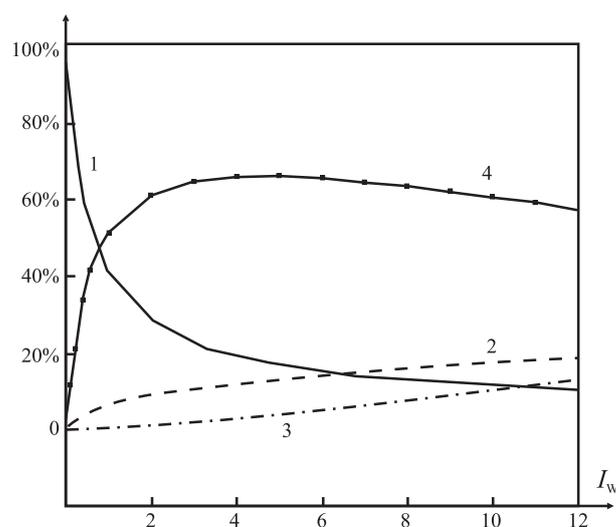


Рис. 4. Вклад (в процентах) в массоперенос ионов соли. Кривые: 1 — диффузии и миграции; 2 — экзальтации предельного электродиффузионного тока (процесс диссоциации-рекомбинации воды); 3 — пространственного заряда; 4 — сопряженной конвекции

$\delta_0 = \delta$ (в допредельном состоянии при выполнении условия электронейтральности) до некоторого критического значения $\delta'_{кр}$, при котором зафиксированное значение I_w становится минимально возможным при заданном потоке j_1 .

Сравнение потоков ионов соли j_1 , рассчитанных по различным моделям (рис. 3), показывает, что модель с учетом пространственного заряда дает более близкие к эксперименту значения потока противоиона, чем модели Харкаца и Гнусина. На рис. 3 поток, рассчитанный по модели Гнусина, при малых I_w лежит ниже кривой Харкаца, в остальных случаях они совпадают с большой точностью.

Таким образом, пространственный заряд вызывает дополнительный рост тока соли по сравнению с током Харкаца. Однако максимально допустимые его значения в некоторой области изменения I_w лежат все же ниже экспериментально определенных значений. Эта разница может быть объяснена влиянием на массоперенос ионов соли так называемых вторичных эффектов: электроконвекции, термоконвекции, вызванной джоулевым разогревом раствора и т.д.

Сравнивая теоретические зависимости потоков противоионов от парциального потока с экспериментальными данными, где наряду с массопереносом, обусловленным пространственным зарядом и процессом диссоциации-рекомбинации воды, учитывается также влияние сопряженных эффектов, можно оценить вклад в массоперенос каждого из указанных

процессов (рис. 4). Горизонтальная ось для сравнения взята, как и на рис. 3а для тех же экспериментальных данных, а на вертикальной оси представлено отношение (в процентах) каждой из составляющих потока соли к экспериментальному значению потока.

Из рис. 4 видно, что при небольших парциальных потоках $I_w \in [0; 0,2]$ основной массоперенос осуществляется за счет диффузии и электромиграции (около 95%). С увеличением парциальных потоков $I_w > 0,5$ нарастает роль сопряженных эффектов (около 50–65%), в том числе — диссоциации-рекомбинации воды (около 20%), пространственного заряда (около 5–12%), сопряженной конвекции (около 50%).

4. Учет сопряженной конвекции

Важной характеристикой электромембранных систем очистки воды являются вольтамперные кривые, приводимые во многих экспериментальных работах, например, в [15–17], как один из наиболее распространенных и наглядных методов изучения явлений массопереноса в канале. При этом на вольтамперных кривых можно выделить три характерных участка: I — начальный линейный участок, где слабо проявляется концентрационная поляризация, II — участок с замедленным ростом тока при равномерном увеличении напряжения (участок предельного тока), III — участок резкого увеличения тока, отвечающий запредельному режиму электродиализа.

Вопрос о механизме, обуславливающим резко восходящий участок вольтамперной кривой III системы раствор/мембрана в запредельном режиме, интересует многих исследователей.

В работах, посвященным изучению процесса диссоциации воды на границах раствор/мембрана при обессоливании разбавленных растворов в тонких мембранных каналах, предполагалось, что диссоциация воды протекает во всем диффузионном слое [15–17].

Однако, в перечисленных выше работах и, в частности, в [18, 19] было показано, что:

– в диффузионном слое не существует условий для достижения экспериментально наблюдаемых парциальных токов ионов;

– появление на границе раствор/мембрана области пространственного заряда и, как следствие, вторичных конвективных течений приводит к изменению толщины диффузионного слоя.

В данной работе рассматривалось совместное влияние продуктов диссоциации воды и пространственного заряда, возникающего вблизи границы раствор/мембрана, на массоперенос соли. Предположение о том, что диссоциация воды протекает во всем диффузионном слое, не позволяет получить вольтамперные кривые, соответствующие эксперименту. Поэтому для сравнения с экспериментальными ВАХ предполагается, что происходит разрушение диффузионного слоя за счет возникающих вблизи границы мембрана/раствор вторичных микроконвективных течений жидкости, электроконвекции и возникновения пространственного заряда. Причем оценки [20] показывают, что область пространственного заряда может занимать лишь небольшую часть диффузионного слоя (2–15%). Численный расчет толщины области пространственного заряда и всего диффузионного слоя производился по следующему алгоритму:

1) из экспериментальных данных находят-ся размерные парциальные токи $I_1^{(r)}$ и $I_W^{(r)}$;

2) из уравнения (2.1) рассчитывается электронейтральная часть диффузионного слоя δ_0 ;

3) задается толщина области пространственного заряда $\delta_{\text{ОПЗ}}$;

4) рассчитывается новая толщина диффузионного слоя $\delta = \delta_0 + \delta_{\text{ОПЗ}}$;

5) производится перерасчет безразмерных параметров ε , I_W , j_1 ;

6) рассчитывается скачок потенциала $\Delta\bar{\varphi}$ на мембранном канале и сравнивается с экспериментом. Если заданная точность не достигнута, возврат к пункту 3), уменьшая при этом область пространственного заряда.

В расчетах полагалось, что скачок потенциала $\Delta\bar{\varphi}$ на мембранном канале состоит из:

1) суммы омических скачков потенциала на мембранах

$$\Delta\bar{\varphi}_c = -\frac{I^{(r)}d_c}{\bar{\chi}_c}, \quad \Delta\bar{\varphi}_a = -\frac{I^{(r)}d_a}{\bar{\chi}_a},$$

где индексы «с», «а» относятся соответственно к катионообменной и анионообменной мембранам, d_c , d_a — толщина соответствующих мембран, $\bar{\chi}_c$, $\bar{\chi}_a$ — электропроводность мембран.

2) скачка в камере концентрирования

$$\Delta\bar{\varphi}_{\text{solution}} = -\frac{I^{(r)}l}{\chi_{\text{solution}}}, \quad l = (h - \delta) / 2,$$

где χ_{solution} — электропроводность раствора электролита при $t = 25^\circ\text{C}$;

3) суммы межфазных скачков потенциала, причем здесь учитывается скачок потенциала в квазиравновесной части погранслоя

$$\Delta\bar{\varphi}_D = -\frac{RT}{F} \left(\frac{1}{z_1} \ln \frac{C_b^{(r)}}{C_1^{(r)}(h, y)} + \frac{1}{z_2} \ln \frac{C_1^{(r)}(0, y)}{C_b^{(r)}} \right),$$

где $C_1^{(r)}(h, y)$, $C_1^{(r)}(0, y)$ — концентрации противоионов на границе раствор/мембрана, z_1 , z_2 — зарядовые числа, $C_b^{(r)}$ — концентрация электролита в камере концентрирования;

4) скачка потенциала внутри диффузионного слоя

$$\Delta\bar{\varphi}_d = -\int_0^h E^{(r)}(x, y) dx,$$

где $E^{(r)}(x, y)$ — напряженность электрического поля в камере обессоливания в электронейтральной и в электромиграционной зонах.

Таким образом, суммарный скачок потенциала $\Delta\bar{\varphi}$ на мембранном канале равен

$$\Delta\bar{\varphi} = 2 (\Delta\bar{\varphi}_c + \Delta\bar{\varphi}_b + \Delta\bar{\varphi}_D + \Delta\bar{\varphi}_d).$$

С помощью приведенного выше алгоритма была оценена область пространственного заряда в диффузионном слое (рис. 5). Так, например, при $i = 25 \text{ A/m}^2$ область пространственного заряда $\delta_{\text{ОПЗ}}$ занимает лишь 2% от всей толщины диффузионного слоя. С ростом тока величина области пространственного заряда в некоторых электромембранных системах может достигать почти 15% от толщины диффузионного слоя.

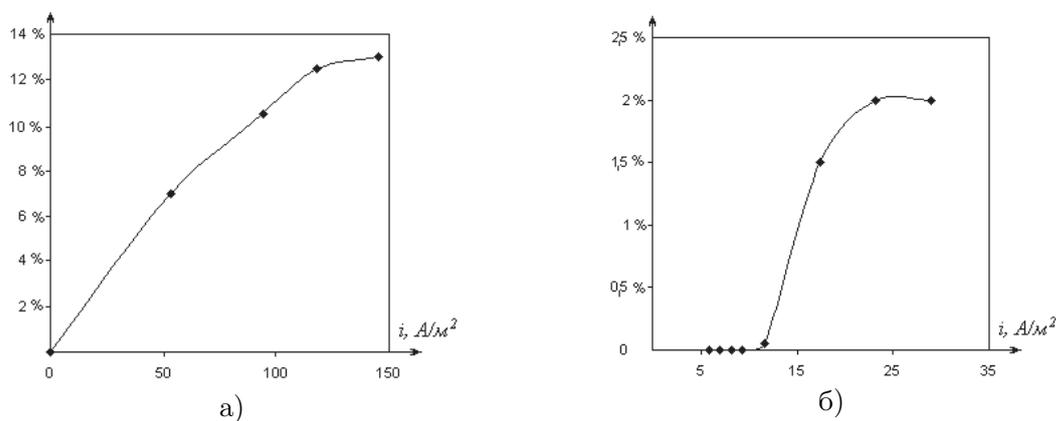


Рис. 5. Зависимость толщины области пространственного заряда от величины тока: *a* — по экспериментальным данным [12], *б* — по экспериментальным данным [21]

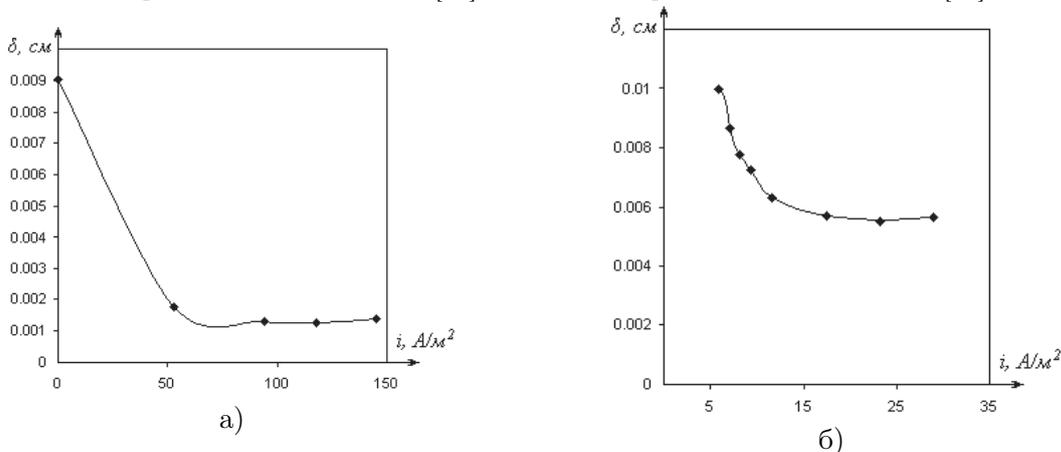


Рис. 6. Зависимость толщины диффузионного слоя от величины плотности тока: *a* — по экспериментальным данным [12], *б* — по экспериментальным данным [21]

Численные расчеты величины области пространственного заряда показали, что пространственный заряд приводит к возникновению сопряженной конвекции (микронеинквективных течений), облегчающей массоперенос, и происходит разрушение диффузионного слоя (рис. 6).

Литература

1. *Бабешко В. А., Заболоцкий В. И., Корженко Н. М., Сеидов Р. Р., Уртенев М. Х.* Теория стационарного переноса бинарного электролита в одномерном случае // *Электрохимия*. 1997. Т. 33. № 8. С. 863–870.
2. *Newman J.* The polarized diffuse double layer // *Trans. Faraday Soc.* 1965. Vol. 61. № 10. P. 2229–2237.
3. *Кононов Ю. А., Вревский Б. М.* Роль продуктов диссоциации воды в переносе электрического тока через ионитовые мембраны // *Журн. прикл. химии*. 1971. Т. 44. № 4. С. 929–932.
4. *Варенцов В. К., Певницкая М. В.* Перенос ионов через ионообменные мембраны при электролизе // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1973. Т. 4. № 9. С. 134–138.
5. *Харкац Ю. И.* О механизме возникновения запределельных токов на границе ионообменная мембрана/электролит // *Электрохимия*. 1985. Т. 21. № 7. С. 974–977.
6. *Сокирко А. В., Харкац Ю. И.* К теории эффекта экзальтации миграционного тока с учетом диссоциации воды // *Электрохимия*. 1988. Т. 24. № 12. С. 1657–1663.
7. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Корженко Н. М., Уртенев М. Х., Сеидов Р. Р.* Влияние гетеролитической диссоциации воды на массоперенос ионов соли в электрообменной системе при нарушении электронейтральности в области диффузионного слоя // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. № 8. С. 912–921.
8. *Харкац Ю. И.* К теории эффекта экзальтации миграционного тока // *Электрохимия*. 1978.

- Т. 14. № 12. С. 1840–1844.
9. *Гнусин Н. П.* Численный расчет запредельного электродиффузионного переноса в диффузионном слое в зависимости от констант скоростей диссоциации и рекомбинации воды // *Электрохимия*. 1999. Т. 35. № 7. С. 747–753.
 10. *Уртенев М. Х., Корженко Н. М., Сеидов Р. Р.* Метод декомпозиции системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона для моделей с учетом диссоциации воды // *Проблемы физико-математического моделирования: Межвузовский тематический сборник*, Краснодар, 1997. С. 98–101.
 11. *Уртенев М. Х.* Краевые задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона. Краснодар: Изд-во КубГУ, 1998. 125 с.
 12. *Никоненко В. В., Письменская Н. Д., Заболоцкий В. И.* Негидродинамическая интенсификация электродиализа разбавленных растворов // *Электрохимия*, 1991. Т. 27. № 10. С. 1236–1244.
 13. *Kharkats Yu. I.* Theory of the exaltation effect and the effect of correlation of migration current // *J. Electroanal. Chem.* 1979. Vol. 105. P. 97–114.
 14. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
 15. *Певницкая М. В.* Интенсификация массопереноса при электродиализе разбавленных растворов // *Электрохимия*. 1992. Т. 28. № 11. С. 1708–1715.
 16. *Заболоцкий В. И., Письменская Н. Д., Никоненко В. В.* Об аномальных вольтамперных характеристиках целевых мембранных каналов // *Электрохимия*. 1986. Т. 22. № 11. С. 1513–1518.
 17. *Певницкая М. В., Иванова С. Н.* Роль природы противоиона в трансмембранном переносе при запредельных плотностях тока // *Химия и технология воды*. 1992. Т. 14. № 9. С. 653–657.
 18. *Ганьч В. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И.* Влияние степени протонирования ионогенных групп на числа переноса ионов через ионообменные мембраны МК-40 // *Наука Кубани*. 2000. № 5. Ч. 1. С. 38–39.
 19. *Гнусин Н. П.* Электромассоперенос в диффузионном слое для раствора простой соли с учетом ионов из воды и учетом пространственного заряда // *Наука Кубани*. 2000. № 5. Ч. 1. С. 36–39.
 20. *Жолковский Э. К., Шилов В. Н., Мокров А. А.* О возможности наблюдения запредельного тока в системе ионитовая мембрана-раствор основания (кислоты) // *Электрохимия*. 1987. Т. 23. № 5. С. 614–619.
 21. *Володина Е. И.* Исследование переноса ионов слабых электролитов через ионообменные мембраны при электродиализе: дис. ... канд. хим. наук: Краснодар, 2003. 187 с.

Статья поступила 29 мая 2006 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Лаврентьев А. В., Никоненко В. В., Письменский А. В., Сеидова Н. М., Уртенев М. Х., 2006