

УДК 541.135

ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ УРАВНЕНИЙ ПИРСА И САНДА ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЕРЕНОСА В МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ¹**Никоненко С. В.², Коваленко А. В.³, Уртенев М. Х.⁴, Петухова А. В.⁵, Семенчин Е. А.⁶, Никоненко В. В.⁷****NUMERICAL ANALYSIS OF THE PEERS AND SAND EQUATIONS FOR MODELING TRANSPORT IN MEMBRANE SYSTEMS**

Nikonenko S. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. Kh., Petukhova A. V., Semenchin E. A., Nikonenko V. V.

1D and 2D numerical simulation is carried out in order to clarify the meaning of the diffusion coefficient and the diffusion layer thickness in the Peers and Sand equations used in the electrochemistry of membranes. A stationary boundary value problem for the equation of convective diffusion, as well as a non-stationary problem for electrodiffusion in a multilayer region are set and solved for the case when the diffusion coefficient is a function of local concentration. Approximate equations for calculating the effective values of the diffusion coefficient and the diffusion layer thickness are obtained.

Keywords: ion-exchange membrane, numerical modeling, diffusion coefficient, concentration polarization, limiting current density.

Введение

Уравнения Пирса [1] и Санда [2] имеют большое значение в электрохимии мембран. Уравнение Пирса позволяет рассчитать предельную плотность тока (i_{lim}) в мембранной системе по аналогии с известным ранее уравнением для предельной плотности тока на границе электрод–раствор.

Современные ионообменные мембраны имеют высокую селективность, интегральное [3, 4] или эффективное [5, 6] числа переноса противоионов лишь немного меньше единицы [6, 7] (основная доля тока переносится противоионами), тогда как в растворе число

переноса ионов t_1 близко к 0,5 (вклад противоионов и коионов в перенос тока сопоставим).

В общем случае коэффициент диффузии электролита D , входящий в уравнение Пирса, является функцией концентрации. Поскольку при наступлении предельного состояния концентрация в диффузионном слое меняется от некоторого постоянного значения в объеме раствора c_0 до значения c_s у поверхности мембраны, близкого к нулю, то возникает проблема, какую же величину D нужно использовать в уравнении Пирса? Имеются работы, в которых значение D отнесено к бесконечно разбавленному раствору [8, 9], а

¹Работа выполнена в рамках научного сотрудничества российско-французской международной ассоциированной лаборатории (МАЛ) «Ионообменные мембраны и процессы» при финансовой поддержке РФФИ, грант 11-08-00599-а, и ФЦП, шифр № 2010-1.1-234-069, контракт 02.740.11.0861.

²Никоненко Сергей Викторович, аспирант кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: nikonenkos@mail.ru.

³Коваленко Анна Владимировна, канд. эконом. наук, доцент кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: kpm@fpm.kubsu.ru.

⁴Уртенев Махамет Али Хусеевич, д-р физ.-мат. наук, доцент, заведующий кафедрой прикладной математики, кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: kpm@fpm.kubsu.ru.

⁵Петухова Алина Владимировна, магистрант кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: egar1@rambler.ru.

⁶Семенчин Евгений Андреевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой высшей алгебры и геометрии Кубанского государственного университета; e-mail: sem@mail.ru.

⁷Никоненко Виктор Васильевич, д-р хим. наук, профессор кафедры физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: v_nikonenko@mail.ru.

также [10, 11], в которых D отнесено к концентрации перемешиваемого раствора.

Аналогичная проблема возникает при использовании уравнения Санда, в которое входит величина τ — так называемое переходное время. Этот термин используется в хронопотенциометрии (ХП) — электрохимическом методе изучения электродных и мембранных систем, в котором измеряется зависимость скачка потенциала от времени при заданной плотности тока i (обычно i не меняется во времени), τ — время необходимое для того, чтобы концентрация электролита у поверхности мембраны (или электрода) достигла достаточно малого значения, при котором происходит смена механизма переноса ионов. Эта смена механизма (появление новых носителей тока или сопряженного конвективного переноса) обеспечивает переход системы в некое стационарное состояние, когда скачок потенциала перестает меняться во времени.

В случае уравнения Пирса рассматривается так называемое предельное состояние, в котором, как и в случае переходного состояния в ХП, граничная концентрация электролита достигает малых по сравнению с концентрацией в объеме раствора значений. Рассматривается квазистационарный процесс, в котором плотность тока медленно увеличивается. При приближении к предельной плотности тока i_{lim} скачок потенциала в системе резко растет. Если продолжать увеличивать плотность тока, то, как и в ХП, происходит переход к новому механизму переноса, обеспечивающему «сверхпредельную» плотность тока. Механизмы сверхпредельного переноса рассмотрены в работах [12–16].

В данной работе делается попытка ответить на вопрос, какое же значение D следует брать в уравнениях Пирса и Санда? Ответ может быть найден путем использования численного моделирования переноса ионов через мембрану с учетом зависимости коэффициента диффузии от локальной концентрации. Рассмотрим сначала вывод уравнений Пирса и Санда, а затем воспользуемся 2D и 1D моделированием для расчета i_{lim} и τ с учетом зависимости коэффициента диффузии от концентрации. Далее найдем такие эффективные значения параметров в уравнениях Пирса и Санда, чтобы они давали те же значения i_{lim} и τ , что и численный расчет.

1. Индуцированный протеканием тока градиент концентрации. Предельная плотность тока

Рассмотрим элементарное звено электрохимической ячейки (рис. 1) — так называемую парную камеру, состоящую из чередующихся катионо- и анионообменных мембран (рис. 1а), между которыми прокачивается раствор электролита.

Электрический ток направлен перпендикулярно поверхности мембран. При протекании постоянного электрического тока плотностью i носителями тока в мембране в основном являются противоions, в то время как в растворе в отсутствие диффузионного переноса (при $t = 0$ на рис. 1б) вклады в массоперенос катионов и анионов являются сопоставимыми. Немедленно после включения тока ($t = 0$, рис. 1б) миграционный поток противоions в мембране значительно превышает их поток из ядра раствора к межфазной границе мембрана/раствор. В результате концентрация противоions (и коions) в прилегающем к мембране слое раствора у одной межфазной границы мембраны уменьшается, а у другой — увеличивается. Это приводит к появлению диффузионного потока ионов из объема раствора к поверхности мембраны. Таким образом, в общем случае поток ионов складывается из электромиграционного, диффузионного и конвективного. Традиционным подходом к описанию переноса ионов в растворе является использование «расширенного» уравнения Нернста–Планка (уравнения конвективной электродиффузии), включающего в себя слагаемые, отражающие вклад всех трех видов переноса. В векторной форме это уравнение имеет вид

$$\mathbf{j}_k = -D_k \left(\text{grad } c_k + z_k c_k \frac{F}{RT} \text{grad } \phi \right) + c_k \mathbf{v}, \quad (1.1)$$

где $\mathbf{j}_k$, D_k , c_k , и z_k — плотность потока, коэффициент диффузии, концентрация (в моль дм⁻³) и заряд иона сорта k , соответственно; F — число Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, $\mathbf{v}$ — скорость конвективного движения жидкости (см с⁻¹); ϕ — электрический потенциал.

Уравнение Пирса позволяет рассчитать предельную плотность тока (i_{lim}) в мембранной системе по аналогии с известным ранее

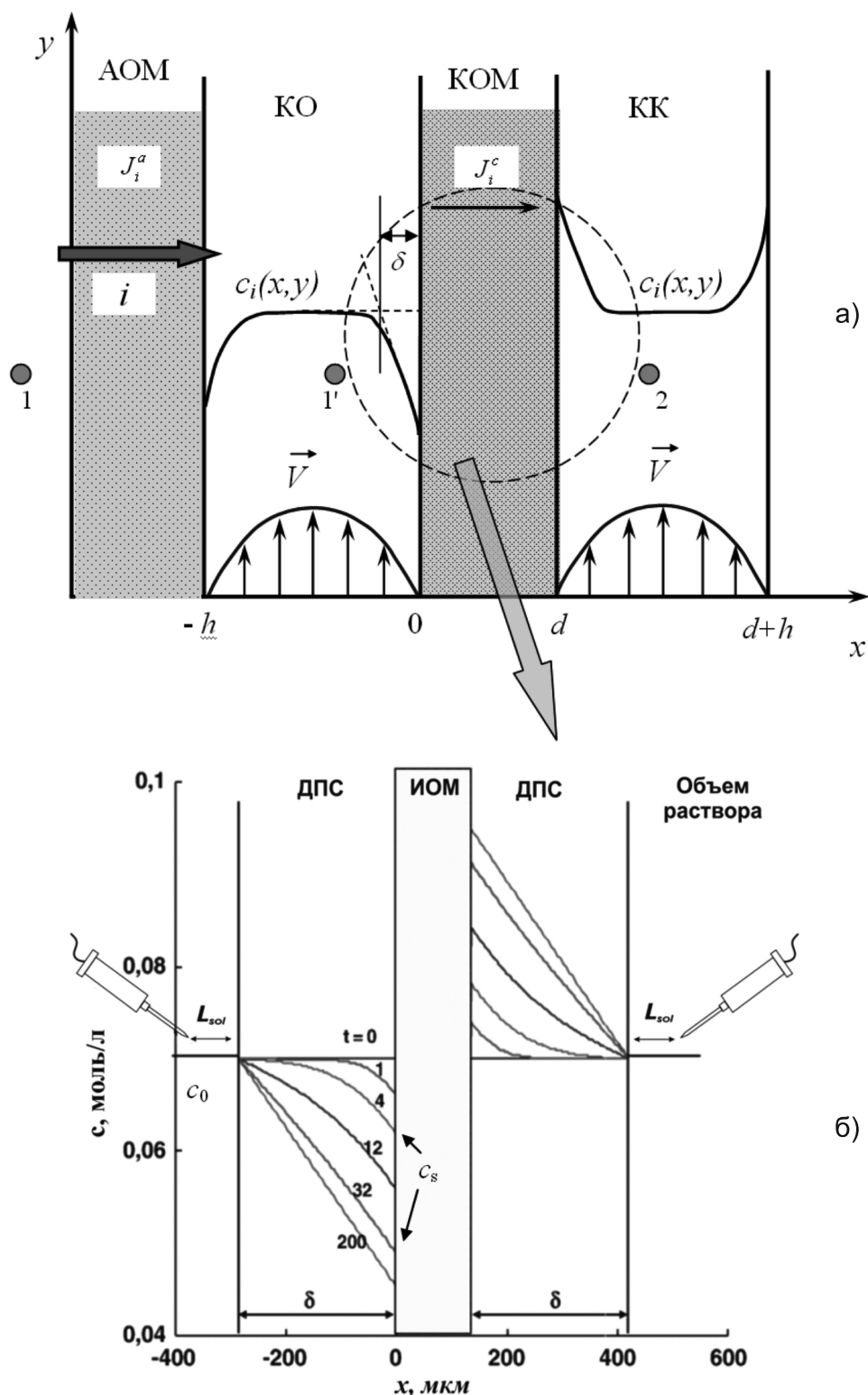


Рис. 1. а) Схема электродиализной ячейки с анионо- (АОМ) и катионо- (КОМ) обменными мембранами; КО и КК — камеры обессоливания и концентрирования. Точки 1, 1' и 2 показывают положение капилляров Лuggина для измерения скачка потенциала; б) Развитие концентрационных профилей в диффузионных пограничных слоях (ДПС) во времени (указано в секундах)

уравнением для предельной плотности тока на границе электрод-раствор

$$i_{\text{lim}} = \frac{FDc_0}{\delta(T_1 - t_1)}, \quad (1.2)$$

где D — коэффициент диффузии электролита, c_0 — концентрация электролита в объеме перемешиваемого раствора, δ — толщина диффузионного пограничного слоя (ДПС), F — число Фарадея, t_1 — число переноса противоионов в растворе, T_1 — интегральное или эффективное число переноса противоионов [3–6]. По определению T_k — это доля электрического тока, переносимая через границу раствор/мембрана ионами сорта k

$$T_k = \frac{z_k F (j_k)_s}{i}, \quad (1.3)$$

где i — плотность тока, $(j_k)_s$ — плотность потока иона k через границу мембрана/раствор, z_k — заряд иона сорта k . В данной работе рассматривается бинарный электролит, $k = 1, 2$ для противоиона и коиона, соответственно.

Применительно к переносу через мембрану [10] уравнение Санда имеет вид

$$\tau = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{c_0 z_1 F}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2}, \quad (1.4)$$

где τ — так называемое переходное время.

Уравнение (1.1) дополняется условием переноса тока, условием электронейтральности и уравнением сохранения вещества:

$$i = F \sum z_k j_k, \quad (1.5)$$

$$\sum z_k c_k = 0, \quad (1.6)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{j}_k, \quad (1.7)$$

здесь i — плотность тока, t — время.

Вблизи поверхности мембраны (или электрода) вследствие замедления движения жидкости из-за взаимодействия с поверхностью вклад конвективной составляющей становится пренебрежимо мал. Обычно в гидродинамике на поверхности твердого тела принимается условие прилипания ($\mathbf{v}(x=0, y) = 0$) [17].

Пренебрегая третьим слагаемым в уравнении (1.4) и рассматривая только нормальный к поверхности перенос, получим одномерное уравнение Нернста–Планка

$$j_k = -D_k \left(\frac{\partial c_k}{\partial x} + z_k c_k \frac{F}{RT} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right), \quad (1.8)$$

где x — нормальная к поверхности мембраны координата.

Из уравнений (1.5), (1.6) и (1.8) можно выразить напряженность электрического поля $E = -(\partial \phi / \partial x)$. В случае бинарного электролита

$$E = \frac{RT}{F} \left[\frac{D_1 - D_2}{D_1 z_1 - D_2 z_2} \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{i}{(D_1 z_1 - D_2 z_2) c F} \right], \quad (1.9)$$

где $c = z_1 c_1 = -z_2 c_2$ — концентрация (экв дм⁻³) электролита; индекс «1» будем относить к противоиону, «2» — к коиону; по умолчанию будем рассматривать катионообменную мембрану, тогда «1» — катион, «2» — анион.

Подставляя соотношение (1.9) в уравнение (1.8), получим уравнение переноса в виде

$$j_k = -D \frac{\partial c_k}{\partial x} + \frac{it_k}{z_k F}, \quad (1.10)$$

где коэффициент диффузии электролита D и число переноса иона « k » в растворе выражаются соответственно формулами (справедливыми при выполнении условия локальной электронейтральности):

$$D = (z_1 - z_2) D_1 D_2 / (D_1 z_1 - D_2 z_2), \quad (1.11)$$

$$t_k = z_k D_k / (z_1 D_1 - z_2 D_2). \quad (1.12)$$

Уравнение (1.10) удобно использовать для записи граничных условий и для вывода выражения для предельной плотности тока.

Развитие концентрационных профилей происходит в квазистационарных условиях на межфазной границе, когда потоки ионов меняются непрерывно при переходе через границу [15]:

$$(j_k)_s = \left(-D \frac{\partial c_k}{\partial x} + \frac{it_k}{z_k F} \right)_s = \frac{i T_k}{z_k F}, \quad (1.13)$$

где $(j_k)_s$ — плотность потока ионов k через межфазную границу (обозначаемую нижним индексом « s » — “surface”, $x = 0$ на рис. 16). Средняя часть уравнения (1.13) относится к раствору, правая часть — к мембране.

Изменения концентрации продолжаются вплоть до того момента, когда увеличивающийся со временем диффузионный перенос, а также конвективный поток, растущий по мере удаления от мембраны, полностью не компенсируют разность миграционных потоков в растворе и мембране. Если рассматривать одномерный перенос по нормали (ось x на рис. 1) к поверхности мембраны, то при достижении стационарного состояния результирующая плотность потока ионов каждого сорта перестает изменяться по координате x в растворе и в мембране.

Если выразить производную концентрации противоионов по координате y поверхности мембраны из уравнения (1.13) и воспользоваться ее геометрическим смыслом, получим следующее выражение:

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_s = -\frac{c_{10} - c_{1s}}{\delta} = -\frac{i(T_1 - t_1)}{z_1 F D}, \quad (1.14)$$

где c_{10} и c_{1s} — значения концентрации противоионов в объеме раствора и у границы мембраны, соответственно, δ — толщина пограничного диффузионного слоя Нернста в обедненном растворе. Согласно уравнению (1.14) и геометрическому смыслу производной, δ — это расстояние от поверхности мембраны до точки пересечения касательных, проведенных к концентрационному профилю у межфазной границы и в объеме раствора (рис. 1а).

Как видно из уравнения (1.14), с ростом i стационарная концентрация электролита c_s у обедненной межфазной границы, а вместе с ней концентрации противоионов, c_{1s} , и коионов, c_{2s} , уменьшаются. Когда c_s приближается к нулю (точнее, становится много меньше концентрации электролита в ядре потока, c_0), плотность тока достигает предельного значения (i_{lim}). Полагая в уравнении (1.14) $c_{1s} \ll c_{10}$, получим уравнение Пирса (1.2).

Из приведенного выше вывода становится понятно, что ключевым является использование граничного условия (1.14), а также замена производной на отношение разности концентраций к толщине нернстовского диффузионного слоя. Поскольку производная берется у поверхности мембраны, а в предельном состоянии локальная концентрация здесь близка к нулю, то D должно быть отнесено к бесконечно разбавленному раствору. И тогда проблема переходит в другую плоскость: каким должно быть значение δ чтобы уравнение Пирса оставалось корректным и в

том случае, когда D заметно меняется с изменением концентрации/координаты?

Эту задачу невозможно решить в рамках 1D моделирования, поскольку в таких моделях δ является параметром, который должен быть найден вне рамок такого типа моделей. Решение может быть найдено путем использования 2D конвективно-диффузионной модели для мембранной системы, изображенной на рис. 1.

2. Двумерная конвективно-диффузионная модель

2.1. Случай $D = \text{const}$

Простейшей является постановка 2D задачи, справедливой для предельного состояния системы. В этом случае используется граничное условие

$$c(0, y)_{y>0} = 0, \quad (2.1)$$

согласно которому концентрация электролита на межфазной границе равна 0 на всей поверхности мембраны, кроме входа в канал ($y = 0$). На входе в канал концентрация электролита при всех значениях поперечной координаты x равняется c_{0in} , что дает начальное условие

$$c(x, 0) = c_{0in}. \quad (2.2)$$

Течение жидкости считается ламинарным и установившимся. В случае такого течения между двух параллельных пластин (без сепаратора) решение уравнения Навье–Стокса с граничными условиями прилипания приводит к параболическому распределению скорости по поперечной координате, известному как распределение Пуазейля [3]

$$v_y(x) = 6\bar{v} \left(\frac{x}{h} - \frac{x^2}{h^2} \right), \quad (2.3)$$

где $\bar{v}$ — средняя скорость течения жидкости в канале.

Плотность потока ионов с учетом конвективной составляющей удобно записать в виде, обобщающим уравнение (1.10)

$$\mathbf{j}_k = -D \text{grad } c_k + \frac{i t_k}{z_k F} + c_k \mathbf{v}. \quad (2.4)$$

Для нахождения дивергенции плотности потока ионов и использования закона сохранения (1.7) необходимо записать проекции уравнения (2.4) на поперечную и продольную координаты. В этом случае принимается, что нормальная составляющая скорости

равна нулю, а продольная диффузия и миграция пренебрежимо малы по сравнению с конвективным переносом:

$$j_{ix} = -D \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{it_i}{z_i F}, \quad (2.5)$$

$$j_{iy} = c_i v(x). \quad (2.6)$$

Применение операции дивергенции

$$\left(\operatorname{div} \mathbf{j}_i = \frac{\partial j_{ix}}{\partial x} + \frac{\partial j_{iy}}{\partial y} \right)$$

к уравнениям (2.5) и (2.6) для стационарного переноса

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0 \right)$$

дает [3]

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = v(x) \frac{\partial c}{\partial y}. \quad (2.7)$$

Здесь для простоты обозначений продольная проекция скорости используется без индекса «у», поскольку поперечная проекция нулевая, c — концентрация электролита. Коэффициент диффузии электролита и число переноса ионов считаются постоянными величинами, плотность тока не меняется по координате x .

После приведения к безразмерному виду задача (2.1)–(2.7) имеет следующий вид:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} = 6(X - X^2) \frac{\partial C}{\partial Y}, \quad (2.8)$$

$$C(X, 0) = 1, \quad (2.9)$$

$$C(0, Y) = C(1, Y) = 0, \quad (2.10)$$

где

$$C = \frac{c}{c_0}; \quad X = \frac{x}{h}; \quad V = \frac{v}{\bar{v}}; \quad Y = \frac{yD}{\bar{v}h^2}. \quad (2.11)$$

Поставленная задача (2.8)–(2.10) имеет приближенное аналитическое решение. Впервые оно получено Левеком [3]. В случае двух параллельных пластин в интервале $(0 < Y < 0,01)$ хорошее приближение дают двучленные уравнения

$$i_{\lim loc} = \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \times \left[0,978 \left(\frac{h^2 \bar{v}}{yD} \right)^{1/3} - 0,2 \right], \quad (2.12)$$

$$i_{\lim} = \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \times \left[1,47 \left(\frac{h^2 \bar{v}}{LD} \right)^{1/3} - 0,2 \right], \quad (2.13)$$

соответственно для локальной ($i_{\lim loc}$) и средней по длине L ($i_{\lim}$) плотности тока,

$$i_{\lim} = (1/L) \int_0^L i_{\lim loc}(y) dy.$$

Здесь h — расстояние между пластинами.

Обычно пользуются одночленными приближениями (слагаемое 0,2 опускается) [12]. Допускаемая в этом случае ошибка составляет не более 3% (при $Y = 0,01$), ошибка уменьшается с уменьшением длины канала. Это несущественно, если речь идет о сравнении с экспериментальным значением $i_{\lim}$, ошибка определения которого редко бывает меньше 5%.

Численное решение задачи (2.8)–(2.10) позволяет найти толщину нернстовского диффузионного слоя (путем проведения касательных к концентрационному профилю) как функцию длины канала [18]. При $Y < 0,01$

$$\delta_{loc} \approx 1,06hY^{1/3}. \quad (2.14)$$

Соотношение (2.14) получается аппроксимацией расчетных значений δ_{loc} в координатах $\delta_{loc} - Y^{1/3}$ (рис. 2).

Подстановка выражения (2.14) с учетом смысла безразмерного Y в уравнение Пирса (1.2) дает следующую зависимость локальной плотности тока от продольной координаты по длине канала y :

$$i_{\lim loc} = 0,94 \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 \bar{v}}{yD} \right)^{1/3}. \quad (2.15)$$

Интегрирование уравнения (2.15) по длине канала позволяет найти среднюю предельную плотность тока

$$i_{\lim} = 1,41 \frac{FDc_{0in}}{h(T_1 - t_1)} \left(\frac{h^2 \bar{v}}{LD} \right)^{1/3}. \quad (2.16)$$

Приравнявая правые части уравнений (2.16) и (1.2), нетрудно найти выражение для (в определенном смысле) средней (или эффективной) на длине L толщины диффузионного слоя

$$\delta_{av} = 0,71 hY^{1/3} = 0,71 h \left(\frac{LD}{h^2 \bar{v}} \right)^{1/3}. \quad (2.17)$$

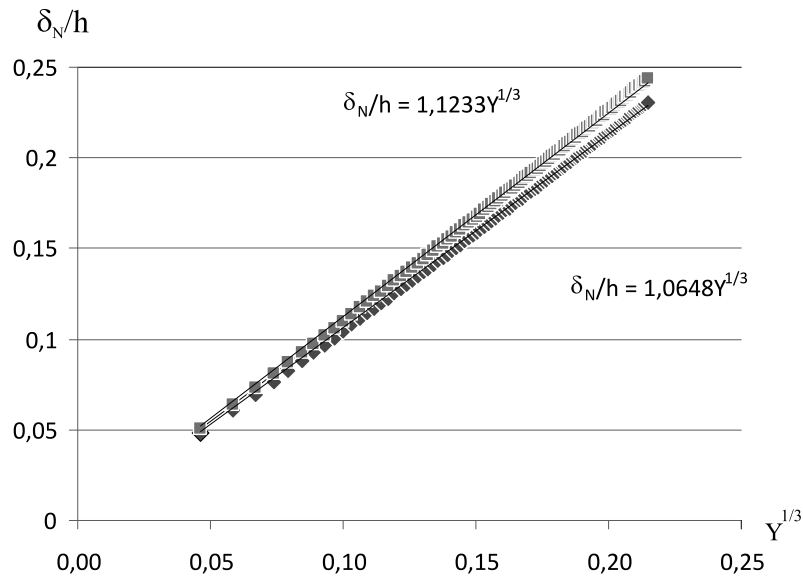


Рис. 2. Зависимость приведенной толщины нернстовского ДПС от безразмерной длины канала обессоливания Y . Точки — результаты численного расчета без учета зависимости D от концентрации $g(c) = 1$, и с учетом этой зависимости согласно уравнению (2.21) для случая 0,2 М раствора KCl $g(c) \neq 1$. Приведены уравнения аппроксимирующих прямых

Имеется очень хорошее (отличие в долях процента) согласие между полученными из численного решения уравнениями (2.15) и (2.16) и двучленными уравнениями Левека (2.12) и (2.13). Уравнения (2.15) и (2.16) имеют тот же вид, что и одночленные уравнения Левека, но отличаются коэффициентами. Если зависимость δ_{loc} от длины канала получать путем комбинации одночленного уравнения (2.12) и уравнения Пирса, мы получим коэффициент 1,02 [6], а не 1,06, как в уравнении (2.14).

Зависимость локальных значений δ_{loc} и $i_{lim,loc}$ от длины канала вида $\text{const } Y^{1/3}$ обуславливает ту же форму и для средних значений этих величин. При интегрировании локальной плотности тока появляется множитель $3/2$, так что среднее значение плотности тока в канале длиной L в $3/2$ раз больше значения $i_{lim,loc}$ при $y = L$. Аналогично, среднее значение толщины в канале длиной L в $3/2$ раз меньше величины δ_{loc} при $y = L$.

2.2. Случай переменного D

Учет зависимости коэффициента диффузии электролита от концентрации будем проводить с использованием уравнения Нернста–Хартлея [19]

$$D = D_0 g, \quad (2.18)$$

где D_0 — коэффициент диффузии электролита при бесконечном разбавлении, g — фактор активности, определяемый уравнением [5]

$$g = 1 + d(\ln y_{\pm})/d(\ln \tilde{c}), \quad (2.19)$$

где $y_{\pm}$ — среднеионный молярный коэффициент активности, $\tilde{c}$ — молярная концентрация электролита. Рассматриваются только 1:1 электролиты, для которых молярная и эквивалентная концентрации численно равны $\tilde{c} = c$.

При использовании уравнения (2.18) изменится вид уравнения конвективной диффузии, поправочный коэффициент $g(c)$ появится как множитель перед производной концентрации по поперечной координате [18]

$$\frac{\partial}{\partial X} \left[g(c) \frac{\partial C}{\partial X} \right] = 6(X - X^2) \frac{\partial C}{\partial Y}, \quad (2.20)$$

В нормировке безразмерной продольной координаты вместо D нужно будет использовать D_0 . При выводе уравнения (2.20) зависимость числа переноса t_i в растворе от концентрации не учитывается. Поскольку t_i зависит от отношения коэффициентов диффузии, а они меняются с изменением концентрации симбатно, то t_i зависит от концентрации гораздо слабее, чем D .

В данной работе рассматриваются растворы LiCl, NaCl и KCl различной концентрации. Концентрационная зависимость

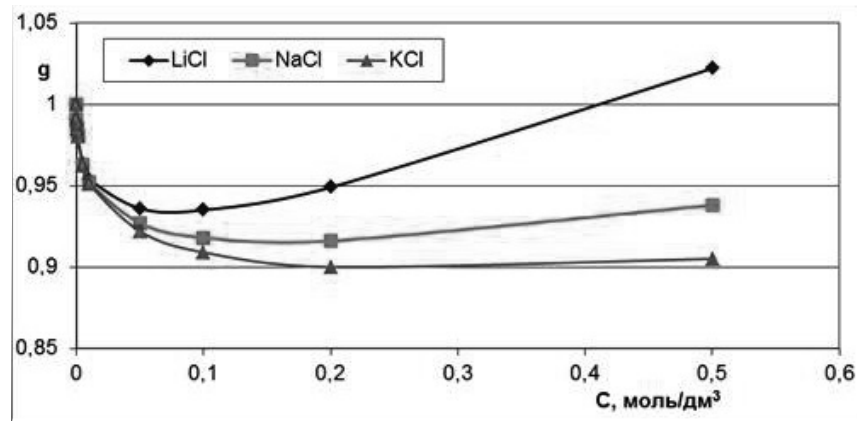


Рис. 3. Зависимость фактора активности от концентрации для хлоридов лития, натрия и калия. Данные взяты из [20] и обработаны согласно [21]

фактора активности для этих электролитов показана на рис. 3.

Аппроксимация экспериментальных данных [6], показанных на рис. 3, позволяет представить g в виде полиномиальной функции. Для KCl, NaCl и LiCl эта функция имеет, соответственно, вид [21]

$$g(c) = 0,1097c^2 - 0,4277c^{3/2} + 0,7346c - 0,4766c^{1/2} + 0,9972, \quad (2.21)$$

$$g(c) = 0,1213c^2 - 0,4331c^{3/2} + 0,7666c - 0,4494c^{1/2} + 0,9946, \quad (2.22)$$

$$g(c) = 0,2036c^2 - 0,6288c^{3/2} + 1,0658c - 0,474c^{1/2} + 0,9951, \quad (2.23)$$

где c — концентрация электролита в моль/дм³. Как видно из уравнения (2.19), g — величина безразмерная.

2.3. Параметры, используемые для численного решения

В случае двумерного моделирования рассмотрим случай электролита KCl, для которого изменение коэффициента диффузии в области не очень высоких концентраций (до 0,5 моль/дм³) является наиболее существенным среди других солей хлоридов щелочных металлов (рис. 3). Примем, что слева и справа от мембраны концентрация перемешиваемого раствора KCl равняется 0,2 моль/дм³, при которой коэффициент диффузии KCl достигает своего минимума.

Число переноса противоионов (ионов калия) в растворе равняется 0,4899, а в мембране оно принимается равным единице (рассматривается идеально-селективная катионообменная мембрана).

2.4. Результаты численного решения

Далее используется описанный выше подход: величина δ_{loc} находится численно как функция Y . Представление данных в координатах $\delta_{loc} - Y^{1/3}$ позволяет получить зависимости вида $\delta_{loc} = khY^{1/3}$, где коэффициент k принимает разные значения в зависимости от значения входной концентрации электролита. Для 0,2 М KCl, величина k , как следует из результатов, представленных на рис. 2, равна 1,123.

Повторяя расчеты для разных концентраций KCl, можно получить концентрационную зависимость $k(c)$. Аппроксимация этой зависимости полиномом позволят получить следующее приближенное уравнение, справедливое в диапазоне концентраций от 0 до 0,5 М KCl:

$$\delta_{loc} = h \left(0,0206c_{0in}^2 + 0,0094c_{0in}^{3/2} - 0,1537c_{0in} + 0,184c_{0in}^{1/2} + 1,064 \right) Y^{1/3}, \quad (2.24)$$

где c_{0in} — концентрация KCl на входе в канал (в моль/дм³).

В силу того, что $g(c)$ слабо зависит от концентрации, δ_{loc} также мало отличается от случая, когда не учитывается зависимость D от концентрации. Соответственно, коэффициент k в уравнении $\delta_{loc} = khY^{1/3}$ не очень

сильно отличается от величины 1,06, отвечающей бесконечному разбавлению: в случае KCl при $c = 0,2$ моль/дм³ $k = 1,12$, а при $c = 0,5$ моль/дм³ $k = 1,13$. Предельная плотность тока (при $Y < 0,01$) рассчитывается по уравнению

$$i_{\text{lim}} = \frac{FD_0c_0}{\delta(T_1 - t_1)}, \quad (2.25)$$

где D_0 — коэффициент диффузии электролита при бесконечном разбавлении, δ — толщина ДПС, рассчитываемая по уравнению типа 2.24).

Хотя численные поправки, связанные с учетом зависимости коэффициента диффузии от концентрации электролита и невелики, проведенный анализ представляется важным, так как устраняет определенные затруднения в трактовке уравнения Пирса и дает более полное понимание смысла толщины нернстовского диффузионного слоя.

3. Учет зависимости $D(c)$ в уравнении Санда

Уравнение Санда (1.4) выведено [2] для одномерной диффузии в полубесконечной области. Изучается изменение концентрационного поля и поля электрического потенциала во времени после включения постоянного тока плотностью i . Исходным уравнением является

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (3.1)$$

которое получается подстановкой (2.5) в (1.7).

В случае $D = \text{const}$ уравнение (3.1) с граничным условием (1.14) на поверхности мембраны, условием постоянства концентрации на достаточном удалении от поверхности мембраны

$$c(-\infty, t) = c_0, \quad (3.2)$$

и начальным условием

$$c(x, 0) = c_0 \quad (3.3)$$

имеет аналитическое решение. Для концентрации у поверхности мембраны получается следующее выражение [10]:

$$c(0, t) = c_0 - \frac{i}{z_1 F D} (T_1 - t_1) 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}. \quad (3.4)$$

Как видно из уравнения (3.4), с увеличением времени $c(0, t)$ уменьшается. В момент времени $t = \tau$, где τ — переходное время, определяемое формулой (1.3), $c(0, t)$ обращается в ноль. Скачок потенциала в системе при этом устремляется в бесконечность.

В реальных системах $c(0, t)$ принимает малые, но не нулевые значения. Переходное время, как отмечалось выше, характеризует переход от преимущественно электродиффузионного механизма переноса к механизму, в котором основную роль играет индуцированная протеканием тока конвекция или появление новых переносчиков заряда. Эта сопряженная конвекция облегчает доставку свежего раствора к поверхности мембраны, что снижает электрическое сопротивление системы до некоторого конечного значения, определяющего стационарное состояние системы.

В случае переменного коэффициента диффузии вместо уравнения (3.1) необходимо использовать уравнения (2.5) и (1.7). Граничные и начальные условия остаются теми же, что и при $D = \text{const}$. Аналитического решения такая задача не имеет. В данной работе эта задача решена численно с использованием метода конечных разностей, описанного в [4]. Как и в случае 2D моделирования, учет зависимости коэффициента диффузии электролита от концентрации осуществляется с использованием уравнения Нернста–Хартлея (2.18) и аппроксимаций (2.21)–(2.23) для $g(c)$. При такой постановке задачи неизвестной является только одна переменная — концентрация электролита. После расчета профиля концентраций при новом значении времени $t = t + \Delta t$ рассчитывается скачок потенциала в системе между точками 1' и 2 (рис. 1а), отвечающими положению кончиков измерительных капилляров. Скачок потенциала определяется уравнением

$$\Delta\phi = -i \left[\frac{2L_b}{\kappa_s} - \int_{-\delta}^0 E dx + \int_0^d E dx + \int_d^{d+\delta} E dx \right], \quad (3.5)$$

где $E = -\frac{\partial\phi}{\partial x}$ вычисляется из уравнения (1.6) после расчета концентрационных профилей; κ_s — удельная электропроводность перемешиваемого раствора с концентрацией c_0 ; толщина пространства между капилляром и внешней границей ДПС (L_b) связана с

расстоянием между капиллярами (L_e) и толщиной ДПС δ уравнением

$$L_b = (L_e - d - 2\delta) / 2. \quad (3.6)$$

При приближении к переходному времени расчет новой по времени концентрации с использованием уравнений переноса (2.5) и сохранения вещества (1.7) может давать отрицательные величины для нескольких узлов у поверхности мембраны. Для того чтобы не допустить отрицательных концентраций и не иметь бесконечно большого скачка потенциала в обедненном диффузионном слое, в программе предусмотрена замена отрицательной концентрации на величину c_{1s}^I , которая рассчитывается из уравнения

$$\frac{2}{I} (1 - c_{1s}^I) + \frac{\tilde{\varepsilon} I}{2 (c_{1s}^I)^2} + \sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{1s}^I}} = 1, \quad (3.7)$$

где $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon \varepsilon_0 R T / (F^2 c_0 \delta^2) = 2 (L_D / \delta)^2$ — малый безразмерный параметр, определяемый квадратом отношения дебаевской длины L_D к толщине диффузионного слоя; $I = 2i/i_{\text{lim}}$ — удвоенное отношение плотности тока к предельному значению i_{lim} , определяемому уравнением Пирса. Уравнение (3.7) выводится [6] в рамках одномерной стационарной модели Рубинштейна [22] на основе уравнений Нернста–Планка–Пуассона. Оно показывает, что сумма толщин составляющих диффузионного слоя [электронейтральной области (первое слагаемое), миграционной зоны (второе слагаемое) и квазиравновесной зоны (третье слагаемое)] равна его общей толщине. Все слагаемые представлены в безразмерном виде как отношения к общей толщине ДПС. Согласно решению одномерной задачи [6, 18], c_{1s}^I является минимальной концентрацией противоионов в обедненном ДПС. При сверхпредельных токах концентрация коионов у обедненной поверхности мембраны пренебрежимо мала и величина c_{1s}^I определяет плотность пространственного электрического заряда в этой пограничной области.

Переходное состояние соответствует времени $t = \tau$, когда $c_{1s}^I(\tau)$ сравнивается с $(c_{1s}^I)_{\infty}$. На потенциограмме (рис. 4а), рассчитанной согласно модели (1.7), (1.14), (2.5), (2.18), (3.2), (3.3)–(3.7), этому моменту отвечает точка перегиба. Она может быть найдена как точка максимума на зависимости

производной dU/dt от времени (рис. 4б). Поскольку $(c_{1s}^I)_{\infty}$ много меньше c_{10} , то время достижения граничной концентрацией $c_1(0, t)$ величины $(c_{1s}^I)_{\infty}$ очень мало отличается от времени достижения нулевой концентрации, как того требует модель Санда. Таким образом, переходное время, рассчитанное по уравнению Санда (τ_{Sand}) для случая постоянного коэффициента диффузии, должно соответствовать времени ($\tau_{\text{num calc}}$) достижения точки перегиба на кривой $\Delta\phi(t)$, рассчитанной численно по модели (1.7), (1.14), (2.5), (2.18), (3.2), (3.3)–(3.7). Действительно, как видно из таблицы, при достаточно частом разбиении обедненного ДПС на узлы, $\tau_{\text{num calc}}$ только на доли процента отличается от τ_{Sand} . Отметим, что толщина ДПС, задаваемая в таких расчетах, должна быть достаточно большой, чтобы обеспечить условие равенства нулю производной $\partial c(-\delta, t)/\partial x$, как того требует граничное условие (3.2) в модели Санда.

На рис. 5 показана зависимость расчетного переходного времени τ от числа узлов N_S в диффузионном слое. Поскольку концентрация у поверхности мембраны вблизи переходного времени становится малой (примерно в 10^6 раз меньше концентрации в объеме раствора), требуется достаточно высокая точность вычислений. Относительная ошибка расчета пограничной концентрации должна быть малой, чтобы обеспечить приемлемую точность для расчета скачка потенциала согласно уравнению (3.5). Для дальнейших расчетов было выбрано $N_S = 600$, при котором различие в расчете переходного времени при использовании численного метода и аналитического уравнения Санда составило 0,28 % (для условий, указанных в подписи к рис. 5).

Учет зависимости коэффициента диффузии от концентрации, осуществляемый с помощью уравнения Нернста–Хартлея (2.18), приводит к меньшим значениям переходного времени по сравнению со случаем $D = D_0 = \text{const}$ (рис. 4). Это объясняется тем, что при использовании уравнения (2.18) значения D меньше, чем D_0 . При подстановке в уравнение Санда значений $D < D_0$ переходное время уменьшается. Представляет интерес нахождение эффективных значений коэффициента диффузии D_{ef} , подстановка которых в уравнение Санда дает верное значение τ . Величину τ для заданной концентрации можно рассчитать числен-

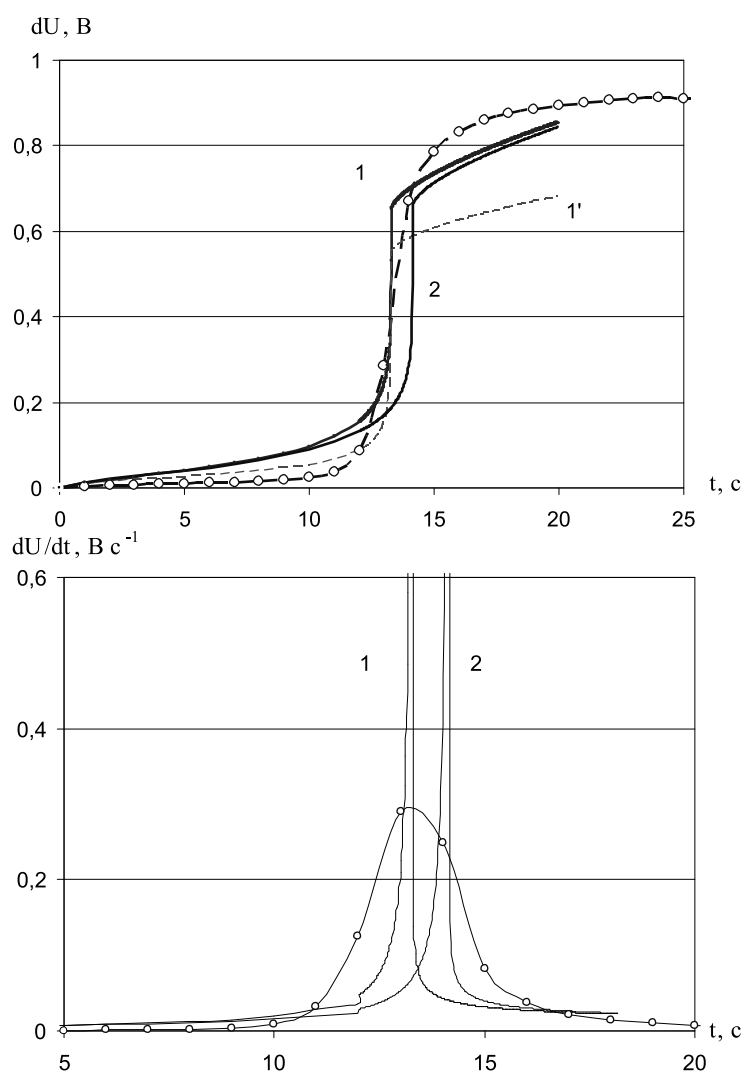


Рис. 4. Хронопотенциграмма (а) и ее производная по времени (б) для анионообменной мембраны АМХ в растворе 0,1 М NaCl при плотности тока $i=23,89 \text{ mA cm}^{-2}$. Точки — экспериментальные данные [23]; сплошные кривые 1 и 1' рассчитаны с учетом зависимости $D(c)$; кривая 2 — при $D = D_0$; расчет кривой 1' сделан в предположении, что измерительный капилляр в обедненном растворе находится на расстоянии 5 мкм от поверхности мембраны. Во всех случаях эффективное число переноса ионов Cl в мембране принято равным 0,987

но, применяя описанную выше модель. Далее D_{ef} можно найти из уравнения Санда как величину, обеспечивающую значение τ , найденное из численного расчета при данной концентрации раствора. Эти результаты можно аппроксимировать многочленом

$$D_{ef} = D_0 \left(-0,0859c_0^{3/2} + 0,4138c_0 - 0,4184c_0^{1/2} + 1,61 \right). \quad (3.8)$$

На рис. 4а представлено сравнение экспериментальной зависимости скачка потенциала от времени для случая 0,1 М раствора NaCl и плотности тока $i = 23,89 \text{ mA cm}^{-2}$. Теоретиче-

ские кривые рассчитаны с учетом и без учета зависимости $D(c)$. Видно, что при использовании приближения $D(c) = D_0$ теоретическое переходное время существенно больше экспериментального. Если же в уравнение Санда подставить $D_{ef} = 1,52 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ и $T_1 = 0,987$, то получим $\tau = 13,3 \text{ s}$, отвечающую экспериментальному значению, найденному по максимуму производной dU/dt (рис. 4б).

Заключение

На основании 1D и 2D численного моделирования показано, что поскольку на гра-

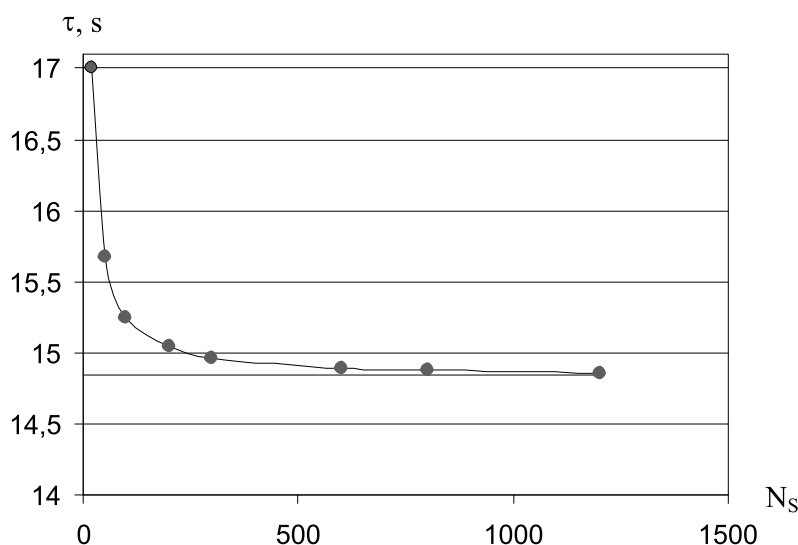


Рис. 5. Зависимость расчетного переходного времени τ от числа узлов N_S в диффузионном слое. Значение τ , полученное из уравнения Санда (1.3), показано прямой линией. Случай 0,05 М NaCl, плотность тока $i = 11,25 \text{ mA cm}^{-2}$

нице раздела фаз при приближении к предельному состоянию концентрация обедненного раствора стремится к нулю, в уравнении Пирса следует брать величину коэффициента диффузии электролита, отвечающую бесконечно разбавленному раствору. В то же время толщина нернстовского диффузионного слоя при равных гидродинамических условиях является функцией концентрации раствора. В случае ламинарного установившегося течения между двумя гладкими мембранами без сепаратора вид зависимости δ от длины канала и скорости течения раствора такой же, как и в известном уравнении Левека: $\delta = kY^{1/3}$. Однако величина коэффициента пропорциональности k в случае переменного коэффициента диффузии больше, чем в уравнении Левека, при выводе которого коэффициент диффузии принимается постоянным. δ растет с увеличением концентрации раствора, что равносильно уменьшению коэффициента массопереноса.

В случае хронопотенциометрии показано, что с помощью численного моделирования можно найти эффективное значение коэффициента диффузии, подстановка которого в уравнение Санда дает верное значение переходного времени. Показано, что учет зависимости коэффициента диффузии от концентрации раствора электролита позволяет существенно улучшить согласие расчетной и экспериментальной хронопотенциограмм.

Литература

1. Peers A. M. Membrane phenomena // Disc. Faraday Soc. 1956. Vol. 21. P. 24.
2. Sand H. J. S. On the concentration at the electrodes in a solution // Phil. Mag. 1901. Vol. 1. P. 45–79.
3. Гельферих Ф. Иониты. М.: Издательство иностранной литературы, 1962. 490 с.
4. Manzanares J., Kontturi K. In: A. J. Bard, M. Stratmann and E. J. Calvo, Editors Encyclopedia of Electrochemistry, Interfacial Kinetics and Mass Transport. Indianapolis: Wiley Publishing Inc., 2003. Vol. 2. 87 p.
5. Ханг С.-Т., Каммермейкер К. Мембранные процессы разделения, пер. с англ. М.: Химия, 1981. 464 с.
6. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
7. Larchet C., Dammak L., Auclair B., Parchikov S., Nikonenko V. A simplified for ion-exchange membrane characterization // New J. Chem. 2004. Vol. 28. No. 10. P. 1260–1267.
8. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane // Journal of Colloid and Interface Science. 2001. Vol. 238(1.1). No. 1. P. 188–195.
9. Volodina E., Pismenskaya N., Nikonenko V., Larchet C., Pourcelly G. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces // Journal of Colloid and Interface Science. 2005. Vol. 285. P. 247–258.
10. Krol J. J., Wessling M., Strathmann H. Chronopotentiometry and overlimiting ion transport through monopolar ion exchange

- membranes // *Journal of Membrane Science*. 1999. Vol. 162(1-2). P. 155–164.
11. Ibanez R., Stamatialis D. F., Wessling M. Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes // *Journal of Membrane Science*. 2004. Vol. 239. No. 1. P. 119–128.
 12. Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Larchet C., Pourcelly G. The effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer // *J. Phys Chem B*. 2006. Vol. 110. P. 13458–13469.
 13. Balster J., Yildirim M. H., Stamatialis D. F., Ibanez R., Lammertink R. G. H., Jordan V., Wessling M. Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current // *J. Phys Chem B*. 2007. Vol. 111. No. 9. P. 2152–2165.
 14. Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Белова Е. И., Лопаткова Г. Ю., Сисста Ф., Пурсели Ж., Ларше К. Сопряжённая конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 3. С. 325–345.
 15. Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Belova E. I., Sistat Ph., Huguet P., Pourcelly G., Larchet Ch. Intensive current transfer in membrane systems: modelling, mechanisms and application in electrodialysis // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010. Vol. 160. P. 101–123.
 16. Mishchuk N. A., Concentration polarization of interface and nonlinear electrokinetic phenomena // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010. Vol. 160. P. 16–39.
 17. Newman J. S. *Electrochemical systems*. New York: Prentice Englewood Cliffs, 1973. (Имеется перевод: Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир. 1977. 464 с.)
 18. Никоненко С. В., Уртенев М. Х., Коваленко А. В., Семенчин Е. А., Никоненко В. В., Смысл коэффициента диффузии в уравнении Пирса для расчета предельной плотности тока. Результаты численного анализа // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011. Т. 13. № 3. С. 320–326.
 19. Робинсон Р. А., Стокс Р. *Растворы электролитов*. Москва: Издательство иностранной литературы, 1963. 646 с.
 20. Miller D. G. Application of Irreversible Thermodynamics to Electrolyte Solutions. I. Determination of Ionic Transport Coefficients *ij* for Isothermal Vector Transport Processes in Binary Electrolyte Systems // *Journal of Physical Chemistry*. 1967. Vol. 70. P. 2639–2659.
 21. Larchet C., Nouri S., Auclair B., Dammak L., Nikonenko V. Application of chronopotentiometry to determine the thickness of diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane under natural convection // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 139. P. 45–61.
 22. Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979. Vol. 75. P. 231–246.
 23. Pismenskaia N., Sistat P., Huguet P., Nikonenko V., Pourcelly G. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes // *Journal of Membrane Science*. 2004. Vol. 228. No. 1. P. 65–76.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, численное моделирование, коэффициент диффузии, концентрационная поляризация, предельная плотность тока.

Статья поступила 16 сентября 2011 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Никоненко С. В., Коваленко А. В., Уртенев М. Х., Петухова А. В., Семенчин Е. А., Никоненко В. В., 2011