

УДК 541.135.5

УЧЕТ НАРУШЕНИЯ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТИ ПРИ МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ СТАЦИОНАРНОГО ПЕРЕНОСА ИОНОВ ЧЕРЕЗ ТРЕХСЛОЙНУЮ МЕМБРАННУЮ СИСТЕМУ

© 2002 г. В. И. Заболоцкий, Х. А. Манзанарес*, С. Мафе*, В. В. Никоненко, К. А. Лебедев

Кубанский государственный университет, Краснодар

*Университет Валенсии, Испания

Поступила в редакцию 15.03.2001 г.

Рассмотрена сравнительно простая математическая модель с уравнением Пуассона для моделирования процессов переноса через многослойные ионообменные мембранные системы при их функционировании в “запредельных” токовых режимах. Решение краевой задачи provedено двумя методами: численным методом параллельной пристрелки и приближенным методом с использованием условия квазиравномерного распределения плотности заряда. Исследованы профили концентраций в диффузионных слоях и мембране, вольт-амперные кривые, зависимости эффективных чисел переноса от плотности протекающего тока.

1. ВВЕДЕНИЕ

Использование интенсивных токовых режимов в электродиализе (ток выше предельного $i > i_{пр}$) [1, 2] позволяет существенно увеличить производительность процесса, что особенно важно при обессоливании разбавленных растворов. В общем случае при математическом моделировании электромассопереноса в “запредельных” токовых режимах необходимо учитывать три новых существенных фактора, которые влияют на массоперенос и отсутствуют в допредельных режимах ($i \leq i_{пр}$). Первым фактором является возникновение макроскопической области пространственного заряда (ОПЗ) вблизи поверхности ионообменной мембраны со стороны отдающего противоионы диффузионного слоя [1–3]. Вторым – влияние на массоперенос продуктов диссоциации воды (эффект экзальтации) [2, 4]. Третий фактор – воздействие вторичных объемных сил, вызывающих сопряженные микроконвективные течения, которые частично разрушают диффузионный слой обессоливаемого раствора [1–3, 5]. В настоящей работе исследуется возникновение ОПЗ в трехслойной системе диффузионный слой–мембрана–диффузионный слой» и ее влияние на концентрационные профили ионов в системе, эффекты экзальтации и уменьшения толщины диффузионного слоя под действием сопряженной конвекции не учитываются; моделируется также зависимость селективности переноса противоионов от плотности тока, в том числе $i > i_{пр}$.

Краевые задачи для исследования влияния фактора (ОПЗ) ставились и раньше, но задача рассматривалась только в отдельном взятом ($0 \leq x \leq \delta$) диффузионном слое [1–10]. В качестве уравнений

переноса использовались уравнения Нернста–Планка, а вместо традиционного условия электронейтральности – уравнение Пуассона. Применялись различные методы решения. В [7] и ряде других работ использовалось асимптотическое решение при токах меньше предельного ($i \leq i_{пр}$), в [1, 3] – метод малого параметра при $i \geq i_{пр}$. В [8–10] получены аналитические решения. В [10] найдены приближенные аналитические формулы для напряженности $E(x)$ во всем диапазоне значений координаты $0 \leq x \leq \delta$ за исключением малой области вблизи $x = \delta$. В [3, 6, 11] получены численные решения конечно-разностным методом для любых токов $i > 0$. В [12] предлагается способ приближенного решения задач с помощью условия квазиравновесного распределения плотности заряда (КРЗ).

В [13, 14] рассматривалась нестационарная задача с уравнениями Пуассона во всех трех слоях и с условиями непрерывности концентраций и потенциала на границах раздела фаз. Для решения использовался интегратор LSODI. Стационарное решение получалось как предельное при $t \rightarrow \infty$. Однако в работах [13, 14] не исследовалось влияние пространственного заряда на селективность мембранной системы, и задача решалась при существенном ограничении: предполагалось равенство коэффициентов диффузии в мембране и растворе.

В данной работе рассматривается стационарная математическая модель в трех слоях, но в отличие от [13] изучается модель с уравнением Пуассона только в первом диффузионном слое. В мембране и втором диффузионном слое применяется условие электронейтральности. В работе проводится анализ и сравнение двух решений для модели с одним уравнением Пуассона, одно из которых нахо-

дится численным методом параллельной пристрелки [15] и второе – с использованием условия квазиравномерного распределения заряда [6, 12]. Полученные решения сравниваются с решениями, найденными ранее в [13, 14]. Работа является также непосредственным обобщением на случай $i > i_{пр}$ работ [16, 17], посвященных исследованию селективности трехслойных мембранных систем в условиях мягких токовых режимов $i \leq i_{пр}$ при использовании условия электронейтральности во всех трех слоях.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

2.1. Исходные уравнения и предположения

Рассмотрим перенос ионов сильного электролита типа NaCl через мембранную систему, состоящую из ионообменной мембраны ($\delta < x < \delta + d$, $m = 2$) и двух прилегающих к ней диффузионных слоев ($0 \leq x \leq \delta$, $m = 1$), ($\delta + d \leq x \leq \delta + d + 2\delta$, $m = 3$). Во всех трех слоях действуют уравнения Нернста–Планка:

$$j_j = -D_j \left(\frac{dc_j}{dx} + \frac{z_j F}{RT} c_j \frac{d\phi}{dx} \right) \quad m = 1, 2, 3, \quad (1)$$

где индекс j обозначает сорт ионов ($j = 1$ для противоионов и $j = A$ для коионов); индекс m обозначает слой ($m = 1, m = 3$ – для диффузионных слоев, $m = 2$ – для мембраны).

В первом диффузионном слое учитывается пространственный заряд с помощью уравнения Пуассона:

$$z_1 c_1 + z_A c_A = -\frac{\tilde{\epsilon}}{F} \frac{d^2 \phi}{dx^2} \quad m = 1. \quad (2)$$

В мембране и во втором диффузионном слое используется условие электронейтральности:

$$\begin{aligned} z_1 c_1 + z_A c_A &= Q \quad m = 2, \\ z_1 c_1 + z_A c_A &= 0 \quad m = 3. \end{aligned} \quad (3a, б)$$

Через систему протекает электрический ток плотностью i :

$$z_1 j_1 + z_A j_A = \frac{i}{F}. \quad (4)$$

Рассматривается стационарный перенос, поэтому в силу условия непрерывности потоки j_j являются постоянными (подлежащими определению). На границе раздела первый диффузионный слой/мембрана ($x = \delta$) сохраняется непрерывность граничных концентраций c_j и электрического потенциала ϕ в разных фазах $m = 1$ и $m = 2$:

$$c_j|_{m=1} = c_j|_{m=2}, \quad \phi|_{m=1} = \phi|_{m=2}. \quad (5a, б)$$

На другой границе раздела мембрана/диффузионный слой действуют уравнения Доннана, свя-

зывающие концентрации \bar{c}_j^s , c_j^s в разных фазах $m = 2$ и $m = 3$:

$$\frac{(\bar{c}_1^s)^{1/z_1}}{(\bar{c}_A^s)^{1/z_A}} \Big|_{m=2} = k_{1A} \frac{(c_1^s)^{1/z_1}}{(c_A^s)^{1/z_A}} \Big|_{m=3}. \quad (6)$$

На внешних границах системы заданы граничные условия в виде фиксированных значений концентраций:

$$c_j(0) = c_j^{\text{II}}, \quad c_j(\delta + d + \delta) = c_j^{\text{II}}. \quad (7)$$

Здесь j_j – плотности потоков ионов; c_j – мольные концентрации ионов; ϕ – потенциал; $E = -d\phi/dx$ – напряженность электрического поля; D_j – коэффициенты диффузии ионов; $\tilde{\epsilon} = \epsilon' \epsilon_0$ – диэлектрическая проницаемость воды; ϵ' – относительная диэлектрическая проницаемость воды; ϵ_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума; Q – обменная емкость мембраны; z_j – заряды ионов; i – плотность протекающего тока; k_{1A} – константа Доннана; δ – толщина диффузионных слоев; d – толщина мембраны; R – газовая постоянная; F – константа Фарадея; T – абсолютная температура.

Принятое условие электронейтральности в мембране (3a) означает, в частности, что моделью не учитывается наличие тонкого заряженного слоя (толщиной $\bar{\lambda}$) внутри мембраны на границе с обессоливаемым раствором. Этот слой является “мембранной частью” двойного электрического слоя (ДЭС) на межфазной границе. В силу высокой концентрации фиксированных ионов величина $\bar{\lambda}$ должна быть значительно тоньше аналогичной величины λ в первом диффузионном слое, поскольку они имеют порядок дебаевской длины D_D , обратно пропорциональной $\sqrt{c^s}$, где c^s – концентрация ионов на соответствующей внешней границе ДЭС. Для раствора граничная концентрация c^s принимает значение порядка $\sqrt{\epsilon} c_0$, при токах $i \approx i_{пр}$ [2, 6, 8]; для мембраны граничная концентрация $c_s = Q \approx 1$ М, таким образом протяженность $\bar{\lambda}$ составляет несколько Å, тогда как величина λ находится в пределах от нескольких сотен до нескольких тысяч Å. Малость $\bar{\lambda}$ означает, что, вообще говоря, для описания переноса через этот слой следует использовать другие, дискретные модели, а не непрерывное уравнение Нернста–Планка. Однако дискретный подход имеет смысл применять, если рассматриваемый слой имеет сопротивление сравнимое с сопротивлением всей системы. В нашем случае, как будет показано ниже, около 80% скачка потенциала (от долей до нескольких вольт) приходится на первый диффузионный слой, вклад скачка потенциала на самой

мембране мал, тем более можно пренебречь скачком потенциала в тонком хорошо проводящем ДЭС в мембране.

2.2. Формулировка краевой задачи в безразмерном виде

Сформулированная математическая модель представляет собой краевую нелинейную задачу в трехслойной области. Задача имеет физический смысл для любых токов $i > 0$. Для ее решения система уравнений (1)–(7) приводилась к безразмерному виду с помощью следующих параметров, в которых черта сверху обозначает величины, относящиеся к мембране.

$$X = x/\delta; \quad \bar{X} = \bar{x}/d; \quad C_0 = |z_j|c_j^I; \quad z = z_1/|z_A|;$$

$$C_j = c_j/C_0; \quad C_1^I = c_1^I/C_0; \quad C_A^I = c_A^I/C_0;$$

$$i_{np}^0 = \frac{F}{\delta}[D_1C_0(1+z)]; \quad J_j = \frac{j_j F}{i_{np}^0} = \frac{j_j \delta}{D_1 C_0 (1+z)};$$

$$I = \frac{i}{i_{np}^0}; \quad I_{np} = \frac{i_{np}}{i_{np}^0}; \quad III_{np} = \frac{i}{i_{np}^0};$$

$$d_j = D_j/D_1/(1+z); \quad \bar{d}_j = \bar{D}_j/[D_1(1+z)];$$

$$\bar{C}_j = \bar{c}_j/Q; \quad K_{1A} = k_{1A} \left(\frac{C_0}{Q} \right)^{1/z_1 - 1/z_A};$$

$$r = \frac{D_1 d C_0}{\bar{D}_1 \delta Q}; \quad e = Q/C_0; \quad \Psi = \frac{F}{RT} \Phi;$$

$$E = \frac{d\Psi}{dX}; \quad \varepsilon = \frac{\tilde{\varepsilon} RT}{F^2 \delta^2 C_0} = \left(\frac{D_p^0}{\delta} \right)^2;$$

$$\rho = z_1 C_1 + z_A C_A, \quad D_p^0 = \sqrt{\frac{\tilde{\varepsilon} RT}{F^2 C_0}}.$$

В каждом диффузионном слое и в мембране вводится локальная пространственная координата $0 \leq X \leq 1$, а во всей системе – глобальная координата $0 \leq Y \leq 3$. Исходная система уравнений в новых переменных записывается следующим образом. Для отдающего противоионы диффузионного слоя $m = 1$ ($0 \leq Y \leq 1$):

$$\frac{dC_j}{dX} = z_j C_j E - r \frac{J_j}{d_j}, \quad j = 1, A, \quad (8)$$

$$\varepsilon \frac{dE}{dX} = z_1 C_1 + z_A C_A. \quad (9)$$

Для мембраны $m = 2$, ($1 \leq Y \leq 2$):

$$\frac{d\bar{C}_j}{dX} = z_j \bar{C}_j E - r \frac{J_j}{\bar{d}_j}, \quad j = 1, A, \quad (10)$$

$$z_1 \bar{C}_1 + z_A \bar{C}_A = 1. \quad (11)$$

Для принимающего противоионы диффузионного слоя $m = 3$ ($2 \leq Y \leq 3$):

$$\frac{d\bar{C}_j}{dX} = z_j \bar{C}_j E - r \frac{J_j}{\bar{d}_j}, \quad j = 1, A, \quad (12)$$

$$z_1 \bar{C}_1 + z_A \bar{C}_A = 0. \quad (13)$$

К уравнениям (8)–(13) добавляются:

условия протекания электрического тока и условие стационарности:

$$z_1 J_1 + z_A J_A = I, \quad \frac{dJ_j}{dX} = 0, \quad (14a, б)$$

условия на первой ($Y = 1$) и второй ($Y = 2$) границах раздела фаз:

$$C_j = e \bar{C}_j, \quad \text{где } e = Q/C_0, \quad (15a)$$

$$\frac{(\bar{c}_1^s)^{1/z_1}}{(\bar{c}_A^s)^{1/z_A}} = K_{1A} \frac{(c_1^s)^{1/z_1}}{(c_A^s)^{1/z_A}}. \quad (15б)$$

Замыкают систему уравнений условия на внешних границах системы:

$$C_j(0) = C_j^I, \quad C_j(3) = C_j^{II}. \quad (16)$$

Предполагается, что на левой внешней стороне системы соблюдается условие электронейтральности:

$$z_1 C_1^I + z_A C_A^I = 0. \quad (17)$$

На правой стороне трехслойной системы электронейтральность соблюдается в силу (13). Под предельным током $I_{np} = i/i_{np}^0$ будем понимать величину тока I_{np} , при которой наступает предельное состояние в модели мембранной системы [16], когда вместо уравнения Пуассона в первом диффузионном слое принимается условие электронейтральности.

3. МЕТОД РЕШЕНИЯ

Решение поставленной краевой задачи (8)–(17), в которой присутствует малый параметр ε при производной, осуществлялось двумя методами: численным методом параллельной пристрелки [15] и методом, основанным на использовании условия КРЗ [6, 12].

Первый метод можно применять для не очень малых значений безразмерного параметра ε , и поставленная задача эффективно решается только для $\varepsilon > 10^{-5}$. Отрезок интегрирования $0 \leq X \leq 1$ ($0 \leq Y \leq 1$) в первом диффузионном слое разбивался на 20 подотрезков $[X_{k, k+1}]$ $k = 1 - 20$ и проводилось интегрирование уравнений Нернста–Планка, уравнения Пуассона и уравнений для потоков (14б) на каждом из подотрезков независимо, а также независимое интегрирование в мембране и во втором диффузионном слое. С помощью уравне-

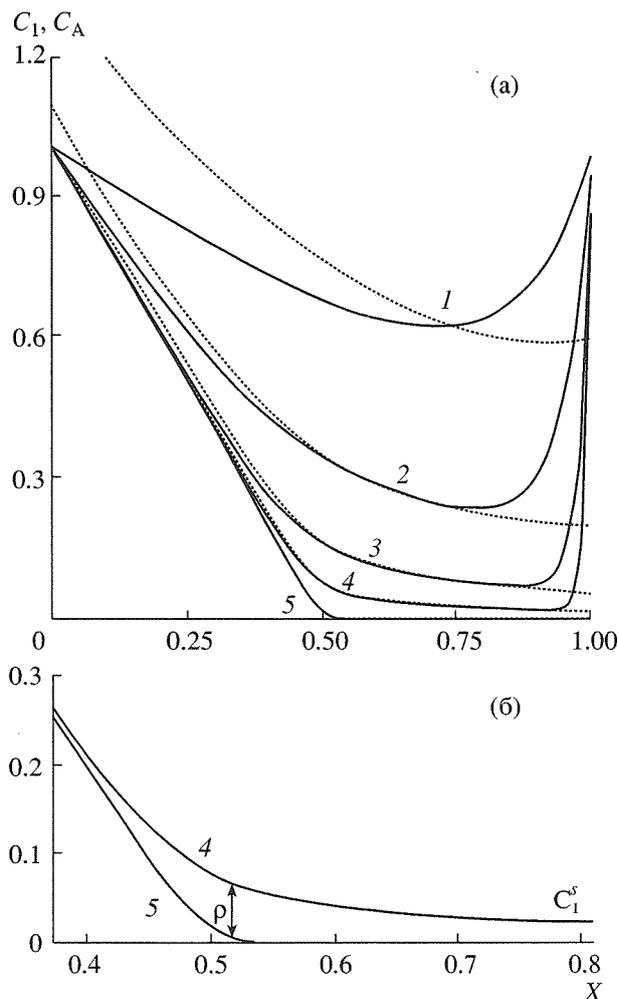


Рис. 1. а – Распределение концентраций противоионов ($j = 1$) в первом диффузионном слое при предельном режиме $I = 2I_{пр}$ при различных значениях параметра ε : 1 – 0.1; 2 – 0.01; 3 – 0.001; 4 – 0.0001. Кривая 5 – распределение коионов ($j = A$) при $\varepsilon = 0.0001$. Пунктир – расчет с применением принципа КРЗ. Исходные данные: $d_1 = 0.5$; $d_A = 0.71$; $J_A = 0$; $C_1(0) = C_1(1) = 1$. б – Распределение противоионов (4) и коионов (5) при $\varepsilon = 0.0001$ в области $X \in [0.4-0.8]$.

ний срачивания решений [15] формировалась целевая функция. Для интегрирования применялись методы Рунге–Кутты 4-го порядка точности и каждый из подотрезков $[X_{k, k+1}]$ делился на пять частей, т.е. шаг интегрирования равнялся $\tau = 1/(5 \times 20) = 10^{-2}$.

Так как подотрезков всего 20, а срачивание решений проводилось по пяти функциям $C_1(X)$, $C_A(X)$, $J_1(X)$, $J_A(X)$, $E(X)$, то на каждом итерационном шаге приходилось обращать матрицу размерности порядка 100×100 . Для меньших значений $\varepsilon < 10^{-5}$ отрезок необходимо разбивать на большее количество частей, что вызывает увеличение размерности системы, ухудшает сходимость

метода, увеличивает время счета. Метод подробно изложен в [15].

Методы, заложенные в интегратор LSODI (использованный в [13, 14]), являются α -устойчивыми, неявными методами Гира 5-го порядка точности. Поэтому решения, получаемые обоими численными методами, дают малые погрешности и практически совпадают при $\varepsilon \geq 10^{-5}$ во всей области интегрирования $0 \leq X \leq 1$.

Параметр ε для моделирования реального электролиза может принимать значения гораздо меньшие, чем 10^{-5} . Его значения могут заключаться в диапазоне $10^{-12} \leq \varepsilon \leq 10^{-4}$. Возникает необходимость в первом диффузионном слое прибегнуть к приближенным решениям при $\varepsilon < 10^{-5}$.

Удобный способ приближения дает метод, основанный на применении КРЗ [6, 12]. Условие КРЗ предполагает малую скорость изменения

плотности заряда по координате $\frac{d\rho}{dX} \approx 0$, а не ма-

лость величины плотности заряда $\rho \approx 0$ как в условии локальной электронейтральности. Условие КРЗ является более точным приближением к уравнению Пуассона, чем традиционное условие электронейтральности. В [12] показано, что условие КРЗ выполняется во всем объеме диффузионного слоя, включая ОПЗ, кроме микроскопического квазиравновесного двойного электрического слоя на границе с мембраной.

В работе [13] на границах мембрана/диффузионные слои использовалось условие непрерывности размерных концентраций и потенциала (5). При расчетах по трехслойной модели с помощью КРЗ условие непрерывности концентраций на границе первый диффузионный слой/мембрана не может быть использовано (рис. 1) и должно быть заменено на некоторое другое соотношение. Замечая из рис. 1, что градиент концентраций при $X \approx 1$ весьма велик $dC/dX \geq 10^3$ при любых $\varepsilon \leq 10^{-3}$, а потоки ионов J_j не больше 10 для токов $I/I_{пр} < 2-10$, можем записать (в размерном виде) практически точное равенство в области $1 - \lambda \leq X \leq 1$, вытекающее из уравнений Нернста–Планка:

$$\frac{1}{c_j} \frac{dc_j}{dx} \approx -z_j \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx}. \quad (18)$$

Это условие тем точнее, чем меньше ε . Интегрируя (18) в пределах $1 - \lambda \leq X \leq 1 + \bar{\lambda}$, получаем [2, 12]:

$$\ln \left[\frac{c_j(X = 1 + \bar{\lambda})}{c_j(X = 1 - \lambda)} \right] = \ln \frac{\bar{c}_j^s}{c_j^s} = -z_j \frac{F}{RT} \Delta\varphi. \quad (19)$$

Если считать $c_j(X = 1 - \lambda) = c_j^s$ за граничную концентрацию в левом диффузионном слое, а $c_j(X = 1 + \bar{\lambda}) = \bar{c}_j^s$ за граничную концентрацию в мемб-

ране, то из уравнения (19) следует уравнение Доннана с $k_{1A} = 1$:

$$\left. \frac{(\bar{c}_1^s)^{1/z_1}}{(\bar{c}_A^s)^{1/z_A}} \right|_{m=1} = \left. \frac{(c_1^s)^{1/z_1}}{(c_A^s)^{1/z_A}} \right|_{m=2} \quad (20)$$

Если условие (20) с $k_{1A} = 1$ использовать и на второй границе мембрана/диффузионный слой, то, как следует из изложенного, стационарные решения по модели [13], в которой принимаются непрерывность концентраций на границах, и расчеты по (8)–(17) будут согласованы.

Применение условия КРЗ позволяет избежать интегрирования уравнений переноса в очень тонком двойном электрическом слое (ДЭС) [13]. Для многослойной краевой задачи использование КРЗ дает возможность применять те же межфазные граничные условия, что и в случае условия электронейтральности. При нарушении локальной электронейтральности применение КРЗ упрощает решение и анализ задач переноса. Этот метод специально разработан авторами [6, 12] для упрощения сложной сингулярно-возмущенной задачи и там же высказана гипотеза о возможном эффективном его применении к решению именно много слойных краевых задач. Сравнение решений, полученные с помощью обоих методов ([6] и [15]), приводится ниже.

Таким образом, при использовании условия КРЗ уравнения (5а), (5б) необходимо заменить уравнениями (20) и (19). В первом диффузионном слое применялось условие КРЗ, поэтому краевая задача свелась к независимому интегрированию в мембране и в диффузионных слоях (без разбивки области интегрирования в мембране и слоях на подотрезки $[X_{k,k+1}]$), и последующему нахождению корней системы нелинейных уравнений с двумя неизвестными. В качестве неизвестных брались J_1 и правая граничная концентрация в мембране $\bar{c}_j(Y=2)$, а в качестве целевых функций – функции, полученные из уравнений (15б), (20), как изложено в [15]. В этом случае требуется обращать матрицу размером всего (2×2) .

Решение задачи (8), (9) с использованием условия КРЗ сводится к решению простого кубического уравнения для напряженности E , которое в случае $z_1 = -z_A = 1$ и имеет вид [6, 10]:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{2} E^3 - (G_0 X - \alpha) E - G_1 &= 0, \\ G_0 &= J_1/d_1 + J_A/d_A, \quad G_1 = J_1/d_1 - J_A/d_A, \\ \alpha &= C_1^I + C_A^I. \end{aligned} \quad (21)$$

Найдя распределение $E(x)$ при заданных I и J_1 , можно затем путем интегрирования уравнений Нернста–Планка найти соответствующие кон-

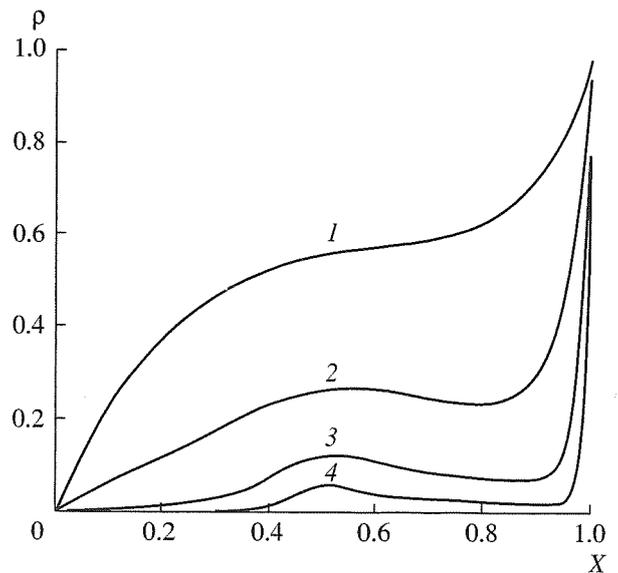


Рис. 2. Распределение плотности заряда $\rho = C_1(X) - C_A(X)$ в первом диффузионном слое при различных значениях параметра ε и исходных данных, указанных на рис. 1.

центрации $C_1(x)$, $C_A(x)$. Обоснование метода наиболее полно изложено в [6].

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Распределение концентраций в 1-м диффузионном слое

На рис. 1а сопоставляется распределение концентраций, рассчитанных двумя способами (решение методом параллельной пристрелки, при использовании уравнения Пуассона и решение кубического уравнения (18), полученного при использовании условия КРЗ) при различных значениях параметра ε . Из рисунка хорошо видно, что уже при $\varepsilon = 10^{-3}$ решения, получаемые с помощью условия КРЗ, практически совпадают с численным решением почти во всей области X , за исключением небольшого отрезка $1 - \lambda \leq X \leq 1$, где λ имеет асимптотическую оценку $\sqrt{\varepsilon}$. При больших значениях $\varepsilon > 10^{-2}$ расхождение становится заметным, а при $\varepsilon \geq 10^{-1}$ метод, основанный на условии КРЗ, становится непригодным для использования. Таким образом, метод [15] можно применять при $\varepsilon > 10^{-5}$, а метод [6] при $\varepsilon < 10^{-2}$; в области $10^{-5} < \varepsilon < 10^{-2}$ методы дают, в пределах их погрешностей, совпадающие результаты.

На рис. 1б показана в увеличенном масштабе область, в которой скорости изменения концентраций противоионов $\frac{dc_1}{dx}$ и коионов $\frac{dc_A}{dx}$ существенно различаются. Различием $\frac{dc_1}{dx}$ и $\frac{dc_A}{dx}$ объяс-

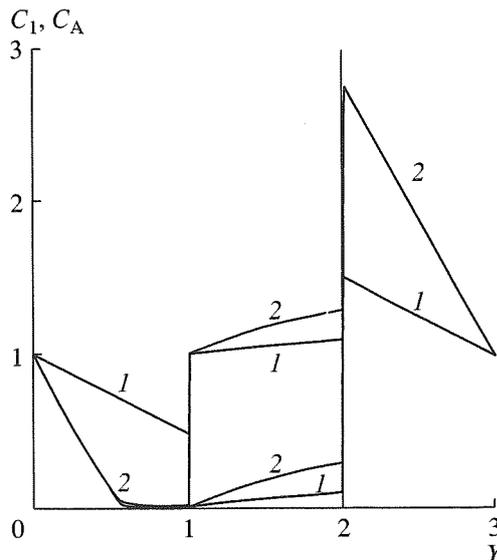


Рис. 3. Распределение концентраций в мембранной системе для двух случаев: $1 - I = I_{\text{пр}}/2$; $2 - I = 2I_{\text{пр}}$. Исходные данные: $\epsilon = 6.82 \times 10^{-6}$; $d_1 = 0.5$; $d_A = 0.71$; $\bar{d}_1 = 0.5$; $\bar{d}_A = 0.71$; $r = 1$; $K_{1A} = 0.05$.

няется возникновение максимума (рис. 2) плотности заряда ρ , положение которого зависит от величины тока (подробнее см. [6, 10, 13]). Из рис. 1б ($I = 2I_{\text{пр}}$) видно, что при больших значениях ϵ пространственный заряд занимает всю область диффузионного слоя и монотонно возрастает вдоль X . По мере уменьшения ϵ справа от $X = 0$ начинает формироваться квазиэлектронейтральная область (примерно $0 \leq X \leq 0.4$ при $I = 2I_{\text{пр}}$). В области ($0.6 \leq X \leq 1 - \lambda$) формируется электромиграционная зона области пространственного заряда. Вклад диффузии в массоперенос в этой зоне практически отсутствует (рис. 1 для $\epsilon \geq 10^{-4}$). Электрическое поле в этой зоне достигает значительной величины, которая обеспечивает постоянство потоков противоионов, несмотря на их малую концентрацию. Между зонами квазиэлектронейтральности и электромиграционной зоной плотность объемного заряда достигает максимума. Обсуждение важных с практической стороны следствий, к которым приводит формирование максимума, проводится в [1, 2]. В четвертой зоне $1 - \lambda \leq X \leq 1$ электромиграция и диффузия приблизительно равны по абсолютной величине, но направлены в противоположные стороны и достигают максимальных значений (зона квазиравновесного ДЭС [2, 10, 12]). Следует учитывать, что ρ – величина, безразмерная на рис. 2, и с увеличением внешней концентрации C_0 безразмерный параметр ϵ уменьшается, размерная плотность $\tilde{\rho} = \rho C_0$ увеличивается. Размерные значения $\tilde{\rho}$ для кривых 1 и 4 будут отличаться на 4 порядка (при одном и том же δ и $I = 2I_{\text{пр}}$).

4.2. Вольт-амперные характеристики

Из рис. 3 видно и расчеты показывают, что в запредельных режимах левая граничная концентрация коионов в мембране \bar{C}_A^s близка к нулю ($< 10^{-6}$). Это следует также и из формул (11), (20), если учесть, что произведение $C_1^s C_A^s$ в запредельном состоянии также оценивается величиной $< 10^{-6}$. Вследствие того, что концентрация $\bar{C}_A^s|_{Y=1} \approx 0$ при $i > i_{\text{пр}}$, краевая задача (8)–(17) распадается на две математически не связанных между собой задачи. В начале решается двухслойная краевая задача (мембрана и второй диффузионный слой) и находятся $T_j = \frac{z_j F j_j}{i}$ (при заданном I), а следовательно,

$$j_j = \frac{j_j^0 F}{i_{\text{пр}}} = \frac{j_j^0 \delta}{D_1 C_0 (1 + z)}$$

Затем решается вторая задача (с применением КРЗ) нахождения распределения концентраций в первом диффузионном слое. Получаемые распределения концентраций позволяют построить вольт-амперные кривые во всей системе. Анализ вольт-амперных кривых в одном слое дан в [2, 6], а в трех – в [13]. Здесь мы оценим только вклад, который вносят мембрана и второй диффузионный слой и скачки напряжения на границах в величины падения напряжения в мембранной системе. Из рис. 4 видно, что этот вклад ΔU_1 в первом диффузионном слое не меньше 80%. Таким образом на мембрану и второй диффузионный слой и границы раздела фаз в запредельном режиме приходится не более 20% общего скачка потенциала системы.

4.3. Селективность мембранной системы

Хорошо известно, что в разбавленных растворах, когда представляет интерес изучать “запредельные” токовые режимы, селективность переноса противоионов близка к 100%. Тем не менее математические модели имеют и относительную самостоятельность, поэтому рассмотрим в рамках представленной модели механизм зависимости эффективных чисел переноса $T_j = \frac{z_j j_j F}{i}$ от плотности тока и других параметров модели. Такое рассмотрение может оказаться также полезным при анализе более сложных мембранных систем, содержащих несколько конкурирующих противоионов, когда знание зависимости $T_j = T_j(i)$ важно с практической точки зрения.

Так как краевая задача для всей системы в целом распадается на две независимые задачи и эффективные числа переноса $T_j = z_j j_j F / i$ находятся из решения первой задачи, то отсюда, в рамках представленной модели, следует интересный в те-

оретическом отношении вывод: в запредельном режиме селективность мембранной системы (T_j) определяется только свойствами мембраны и второго диффузионного слоя. Первый диффузионный слой оказывает лишь косвенное влияние через величину предельного тока.

Этот вывод в частном случае $D_j = \bar{D}_j$, $c_j^I = c_j^{II}$, $z_1 = |z_A| = 1$ подтверждается аналитически. В рамках модели [13] выведена точная формула, справедливая при любых токах $i \geq 0$. В силу хорошего приближения (18), (19) она будет точна и в рамках представленной модели с константой $k_{1A} = 1$:

$$\eta = \frac{J_1}{J_A} = \frac{D_1 \delta \langle c_1 \rangle_1 + d \langle \bar{c}_1 \rangle + \delta \langle c_1 \rangle_2}{D_A \delta \langle c_A \rangle_1 + d \langle \bar{c}_A \rangle + \delta \langle c_A \rangle_2} = \frac{D_1 \left\{ \frac{\delta C_0}{dQ} [\langle C_1 \rangle_1 + \langle C_1 \rangle_2] + \langle \bar{C}_1 \rangle \right\}}{D_A \left\{ \frac{\delta C_0}{dQ} [\langle C_A \rangle_1 + \langle C_A \rangle_2] + \langle \bar{C}_A \rangle \right\}}, \quad (22)$$

где $\eta = T_1/T_A$ – параметр, характеризующий селективность переноса, $\langle c_j \rangle_1 = (\int_0^\delta c_j(x) dx) / \delta$ – среднеинтегральная концентрация для ионов j -го сорта в 1-м диффузионном слое (аналогично во 2-м слое $\langle c_j \rangle_2 = (\int_{d+\delta}^{d+2\delta} c_j(x) dx) / \delta$) в размерном виде; $\langle \bar{c}_j \rangle = (\int_\delta^{d+\delta} \bar{c}_j(x) dx) / d$ – то же для ионов в мембране; $\langle C_j \rangle_{1,2} \langle \bar{C}_j \rangle$ – аналогичные обозначения в безразмерном виде; $C_0 = c_1^I$ – внешняя концентрация электролита.

Из рис. 1, 3 легко видеть, что с ростом тока концентрации $\langle C_j \rangle_1$ в первом диффузионном слое уменьшаются, а во втором $\langle C_j \rangle_2$ увеличиваются, поэтому значения η формируются главным образом величинами сумм $\langle \bar{C}_j \rangle + \langle C_j \rangle_2$ концентраций в мембране $\langle \bar{C}_j \rangle$ и втором диффузионном слое $\langle C_j \rangle_2$.

Замечая, что справедливы следующие равенства, можно их использовать для приближенной оценки эффективных чисел переноса для любых токов в указанном выше частном случае:

$$\begin{aligned} \Omega &= \langle C_j \rangle_1 + \langle C_j \rangle_2 \approx \begin{cases} 2, & \text{если } i \leq i_{пр} \\ 1 + 0.5 \left(\frac{I}{I_{пр}} + \frac{I_{пр}}{I} \right), & \text{если } i > i_{пр}, \end{cases} \\ C_1^s|_{Y=2} &\approx 1 + \frac{I}{I_{пр}}, \\ \bar{C}_1^s|_{Y=2} &= \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + K_{1A} (C_1^s|_{Y=2})^2}, \end{aligned} \quad (23)$$

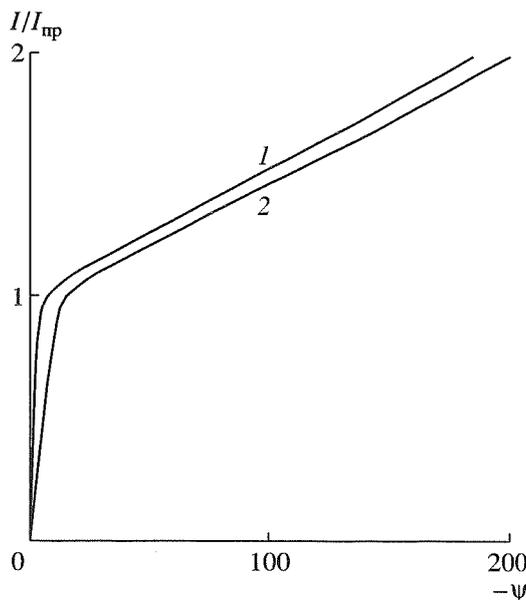


Рис. 4. Вольт-амперные кривые при тех же данных, что и на рис. 3: 1 – падение потенциала в первом диффузионном слое, 2 – падение потенциала на всей системе.

$$\bar{C}_A^s|_{Y=2} = \bar{C}_1^s|_{Y=2} - 1, \quad \langle \bar{C}_j \rangle,$$

$$\eta = \frac{D_1 \frac{C_0 \delta}{Qd} \Omega + \bar{C}_1^s|_{Y=2}}{D_A \frac{C_0 \delta}{Qd} \Omega + \bar{C}_A^s|_{Y=2}}, \quad T_1 = \frac{\eta}{1 + \eta}.$$

Относительная погрешность данных формул при вычислениях с той же константой $K_{1A} = 0.05$ (рис. 5), что и в модели (8)–(1.8), в ряде случаев значительной обратной диффузии достигает 15%, главным образом из-за приближения $\langle \bar{C}_j \rangle \approx \bar{C}_j^s|_{Y=2}$, поэтому константа K_{1A} в приближенной формуле (23) для расчетов (пунктирных) кривых на рис. 5 выбиралась $K_{1A} = 0.027$ из условия наилучшего совпадения с численными (сплошные) расчетами для любых режимов (задается параметром $\frac{\delta C_0}{dQ} = \frac{K_{1A}}{r}$, ($k_{1A} = 1, D_j = \bar{D}_j, c_j^I = c_j^{II}, z_1 = |z_A|$)).

Из этой формулы видно, что при уменьшении отношения $\frac{C_0 \delta}{Qd}$ селективность мембранной системы определяется свойствами мембраны и справедлива оценка

$$\frac{J_1}{J_A} \approx \frac{\bar{D}_1 \langle \bar{c}_1 \rangle}{\bar{D}_A \langle \bar{c}_A \rangle} = \frac{\bar{t}_1}{\bar{t}_A} \quad (\text{т.к. } D_j = \bar{D}_j). \quad (24)$$

При увеличении параметра $\frac{C_0 \delta}{Qd}$ селективность определяется свойствами раствора

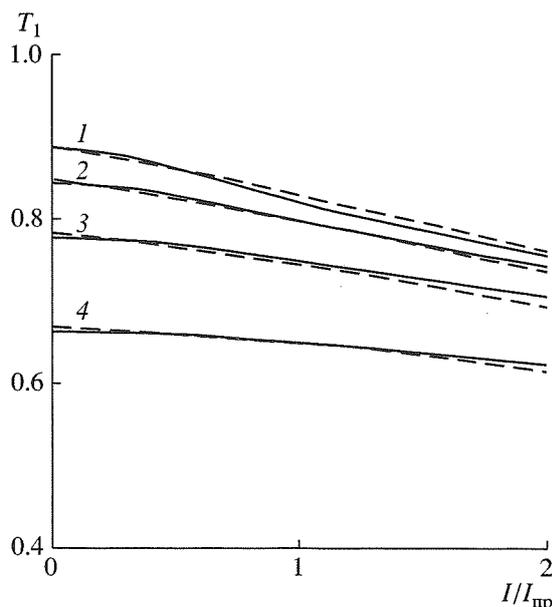


Рис. 5. Зависимости эффективных чисел переноса (сплошные линии) от плотности протекающего тока с исходными данными на рис. 3 в различных кинетических режимах, r : 1 – 2; 2 – 1; 3 – 0.5; 4 – 0.2. Пунктир – расчеты по приближенной формуле (22) с величиной параметра $K_{1A} = 0.027$ и при различных значениях параметра $\frac{C_0 \delta}{Qd}$: 1 – 0.035; 2 – 0.060; 3 – 0.110; 4 – 0.270.

$$-\frac{J_i}{J_A} \approx \frac{D_1}{D_A} = \frac{t_1}{t_A} \quad (25)$$

Рассмотрим теперь влияние исходных параметров модели на селективность мембранной системы в более общем случае отсутствия ограничений ($k_{1A} = 1$, $D_j = \bar{D}_j$, $c_j^I = c_j^{II}$, $z_1 = z_A$). Вывод аналитической формулы в более общем случае невозможен, поэтому ограничимся качественными оценками.

В допредельных режимах поведение T_j в зависимости от плотности тока при различных значениях исходных параметров было подробно проанализировано в работе [17]. Зависимость T_1 от плотности тока i , полученная численно с помощью КРЗ по модели (8)–(1.8) при любых, как допредельных, так и запредельных токах, показана на рис. 5 при фиксированном K_{1A} и различных значениях относительного электродиффузионного сопротивления мембраны r .

Известно (и хорошо видно из рис. 3), что с ростом тока концентрация $\bar{c}_A^s|_{Y=1}$ на границе 1-й диффузионный слой/мембрана убывает, а концентрация $\bar{c}_A^s|_{Y=2}$ на границе 2-й диффузионный слой/мембрана возрастает. При этом в мембране 1) возрастает градиент концентрации коионов и

вместе с ним обратная диффузия и 2) возрастает в целом концентрация коионов, что ведет к увеличению их электромиграционного числа переноса \bar{t}_A . Вклад обратной диффузии и электромиграционного транспорта в перенос коионов зависит от безразмерной относительной проницаемости $p = P \frac{\delta}{D_1 d}$ ([2, с. 286]), (P – диффузионная проницаемость мембраны для рассматриваемой соли), которую в рассматриваемом случае удобно представить в виде $p = K_{1A}/r = \left(k_{1A} \frac{\bar{D}_1 z_1 c_1^{II}}{Q} \right) \left(\frac{\delta}{D_1 d} \right) = P \frac{\delta}{D_1 d}$, где в силу основной роли второго диффузионного слоя на селективность системы в запредельном режиме параметр r перенормирован на $C_0^{II} = z_1 c_1^{II}$.

Если $p \ll 1$, то электродиффузионное сопротивление мембраны велико по сравнению со вторым диффузионным слоем. В этом случае основной вклад в перенос коионов в мембране дает электромиграция, $T_1 \approx \bar{t}_1$ и справедлива оценка (24). Если же $p \gg 1$, то основной вклад в перенос коионов дает обратная диффузия, и тогда, как показано в [2, с. 288], эффективное число переноса $T_1 \approx t_1$ приближается к значению электромиграционного числа переноса в растворе (оценка (25) и рис. 5).

Проведенные рассуждения подтверждаются численными расчетами. При больших значениях относительного электродиффузионного сопротивления системы $r \geq (2-5)$ селективность мембранной системы определяется мембраной (рис. 5), а при малых $r \leq 0.2$ – вторым диффузионным слоем. После достижения предельного состояния поведение мембранной системы (в отношении селективности переноса), в принципе не изменяется. При увеличении i сверх предельного значения $i_{пр}$ концентрации $\bar{c}_j^s|_{Y=2}$ продолжают расти, тогда как $\bar{c}_j^s|_{Y=1} \approx 0$ прекращают изменяться (рис. 3).

Рост граничных концентраций $\bar{c}_j^s|_{Y=2}$ обуславливает дальнейший рост обратной диффузии и электромиграции коионов, в результате чего их эффективное число переноса продолжает увеличиваться.

Скорость уменьшения T_1 (или увеличения T_A) в запредельном состоянии несколько замедляется. Это легко объясняется: изменение тока i на величину Δi в допредельном режиме приводит к изменению граничных концентраций на левой $\bar{c}_1^s|_{Y=1}$ и правой $\bar{c}_1^s|_{Y=2}$ границах мембраны на величину ΔC , т.е. оценка изменения градиента концентра-

ции составляет $2\Delta C/d$. В запредельных режимах увеличение тока на ту же самую величину увеличивает только правую граничную концентрацию $\bar{C}_1^s|_{Y=2}$, а левую $\bar{C}_1^s|_{Y=1}$ практически не меняет. Поэтому увеличение диффузионного градиента в этом случае оценивается величиной в половину меньше $-\Delta C/d$, и, следовательно, уменьшение T_1 будет не столь заметно (рис. 5, кривая 1).

При малых значениях $r < (0.2-0.5)$ селективность мембранной системы определяется селективными свойствами раствора $T_j \approx t_j$ как в допредельных, так и в запредельных режимах (кривые 3, 4).

При значениях $0.5 < r < 2$ осуществляется смешанное влияние на селективность свойств мембраны и раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена математическая модель протекания "запредельного" тока в мембранной системе. Нарушение локальной электронейтральности в обедненном диффузионном слое учитывается с помощью уравнения Пуассона. Проведено сравнение с более сложной моделью переноса [13], отличающейся тем, что уравнение Пуассона применяется во всех трех областях (мембрана + два диффузионных слоя). При соответствующем выборе параметров имеется полное совпадение результатов расчета распределений концентраций (кроме области квазиравновесного ДЭС) и вольт-амперных характеристик при любых токах. Это свидетельствует о возможности пренебречь явлениями нарушения электронейтральности в мембране и втором диффузионном слое, если нет необходимости знать подробную информацию о ДЭС в этих слоях.

Краевая задача решается двумя методами: численным методом параллельной пристрелки [15], эффективно работающим при $\epsilon > 10^{-5}$, и методом, использующим приближенное условие КРЗ и обеспечивающим достаточную точность при $\epsilon < 10^{-2}$ (ϵ – малый параметр в уравнении Пуассона, записанном в безразмерной форме). Показано, что в области $10^{-5} < \epsilon < 10^{-2}$ оба метода дают результаты, совпадающие в пределах ошибки счета.

Метод параллельной пристрелки, предназначенный главным образом для решения многослойных задач, возможно использовать как для описания электромассопереноса в допредельных, так и в запредельных токовых режимах ($\epsilon > 10^{-5}$). Использование условия КРЗ ($\epsilon < 10^{-2}$) радикальным образом упрощает решение исходной системы уравнений. В допредельных режимах использование КРЗ идентично условию электронейтральности. При токах $i > i_{пр}$ КРЗ позволяет применять то же условие равновесия на границе раздела фаз, что и в случае электронейтральной модели, когда используется непрерывность электрохимического потенциала.

Сравнение трех различных методов решений (третий метод решения с помощью интегратора LSODI применялся в [13]) задачи электромассопереноса ионов в мембранной системе с использованием уравнения Пуассона свидетельствует о надежности полученных результатов. Если нет необходимости получения точной информации о распределении концентраций в квазиравновесном ДЭС, можно рекомендовать метод КРЗ как наиболее интересный с практической точки зрения, простой, легко применимый и справедливый в области $\epsilon < 10^{-2}$.

Представленная модель может оказаться полезной для более полного изучения явлений электродиффузии в "запредельном" состоянии, при учете факторов диссоциации воды и сопряженной конвекции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 00-03-96025 и гранта Университета Валенсии для Лебедева К.А. как приглашенного ученого.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubinstein I., Shtilman L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. V. 75. P. 231.
2. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
3. Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. // J. Membr. Sci. 1997. V. 125. P. 17.
4. Харкац Ю.И. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 974.
5. Будников Е.Ю., Максимычев А.В., Колубин А.В., Меркин В.Г., Тимашев С.Ф. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 198.
6. Уртенев М.Х. Краевые задачи для системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона. Краснодар: Изд. Кубан. гос. ун-та, 1998. 126 с.
7. Графов Б.М., Черненко А.А. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. С. 241.
8. Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 301.
9. Листовничий А.В. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 1651.
10. Уртенев М.Э., Никоненко В.В. // Электрохимия. 1993. Т. 29. С. 239.
11. Никоненко В.В., Уртенев М.Х. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 207.
12. Никоненко В.В., Уртенев М.Х. // Электрохимия. 1996. Т. 32. С. 215.
13. Manzanares J.A., Murphy W.D., Mafe S., Reiss H. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 8524.
14. Manzanares J.A., Mafe S., Hernandez M.J., Pellicer J. // International Congress on Membranes and Membrane Processes. August 30–September 3, Germany, Heidelberg, 1993.
15. Лебедев К.А., Ковалёв И.В. // Электрохимия. 1999. Т. 35. С. 1224.
16. Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Лебедев К.А. // Электрохимия. 1985. Т. 21. С. 784.
17. Лебедев К.А., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 1987. Т. 23. С. 555.