

**О МОДЕЛИРОВАНИИ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА ИОНОВ
В СИСТЕМЕ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН**

А. В. ГАБРИЕЛЯН, Р. К. КОСТАНЫАН, Г. Г. КАРАМЯН и Г. А. МАРТОЯН

ООО “Экоатом”, Ереван, Аданаи, 1
Тел.: +374 10 56 91 26 E-mail: info@ecoatom.am

Поступило 7 IX 2019

Предложена математическая модель электродиффузии ионов в диффузионном слое мембранной системы с условием электронейтральности раствора. Ставилась задача поиска критерия оценки выбора параметров процесса, обходя при этом численные способы её решения. Приводятся возможности модели для описания свойств электрохимической системы с ионообменными мембранами.

Рис. 5, библиогр. ссылки 5.

При электродиализе в разбавленных растворах эффективность использования электроэнергии составляет до 95%, но этого все же недостаточно, чтобы эти процессы применялись в крупномасштабных технологиях, поскольку на практике чаще приходится иметь дело с растворами с большими концентрациями солей, разбавление которых для применения в электромембранных процессах невыгодно с точки зрения энергоэффективности. Из-за этого электромембранные процессы пока имеют ограниченное применение в промышленности, сельском хозяйстве, здравоохранении, охране окружающей среды, энергетике и в других областях.

В электромембранных процессах движущей силой ионов является градиент электрического потенциала, а источником энергии – поставляемое электричество.

Цель данной работы – предложить теоретические подходы для обеспечения в процессе электродиализа оптимальное извлечение ионов из электролита путем целенаправленного контролируемого электрохимическими параметрами.

В настоящее время сформировались основные, но очень общие теоретические подходы для описания явлений переноса ионов в мембранных системах.

Для описания электромембранных процессов в этих системах используется уравнение Нернста-Планка как внутри мембран, так и в прилегающих к ним областям. Однако перенос ионов внутри мембран и в пограничных слоях описывается различными характеристиками, что не позволяет рассматривать систему как одно целое. Для извлечения и концентрирования ионов из многокомпонентных систем при применении электромембранных методов главные проблемы следующие:

- отсутствие надежной теоретической базы, которая позволила бы оценивать и предсказывать механизмы извлечения ионов, их количественные и качественные характеристики в зависимости от концентраций, плотности токов, приложенного напряжения и структурных параметров;
- отсутствие программного обеспечения, с помощью которого можно было бы определить режимы изменения основных параметров в мембранных процессах.

С этой точки зрения крайне необходимо разработать и исследовать такую математическую модель, которая будет описывать процессы электродиффузии при переносе ионов, определять основные чувствительные параметры воздействия на систему, а также создавать алгоритм для расчета изменений характеристик системы в зависимости от изменения основных внешних параметров.

Для достижения цели работы наш подход следующий: необходимо построить математическую модель для описания в стационарном режиме переноса ионов в ионообменных мембранах и в близлежащей области под воздействием электрического поля, а также определить скорость электромиграции или связанные с ней другие параметры в зависимости от основных параметров электролитического устройства. Осуществление контроля за скоростью электромиграции через управляющие параметры системы контроля позволит в ходе реакции регулировать результаты процесса.

Современные методы моделирования

Основные механизмы миграции и описание подходов к транспорту ионов через мембраны. В системе, содержащей ионообменные мембраны (ИОМ), процесс переноса происходит как через мембрану, так и через окружающий ее электролит. Структура ионообменной мембраны такова, что она не препятствует селективному переносу ионов определенного знака (заряда).

Из-за накопления ионов под действием электрического поля на поверхности мембраны происходит поляризация, которая ограничивает скорость переноса ионов в системе.

Чтобы выяснить закономерности переноса в системе, содержащей ИОМ, необходимо знать структуру мембран, механизмы переноса ионов через мембраны и электролит и закономерности поляризации.

Сложная структура ИОМ является первым проблемным фактором для моделирования, т. к. ионообменный материал состоит из неравномерно распределенных пор, а эти поры имеют разные размеры (от нескольких нанометров до нескольких микрометров). Кроме того, увеличивается дисбаланс мембраны с точки зрения проявления гидрофильных и гидрофобных свойств по отношению к электролиту, особенно в случае набухших мембран, приведенных в рабочее состояние. Эти факторы вызывают новые явления переноса ионов из-за осмотического давления, которые также нельзя игнорировать.

Для описания процесса переноса ионов используются два основных механизма: электродиффузия и конвекция. В первом случае скорость переноса определяется подвижностью ионов и их концентрацией, а во втором – количеством транспортируемых ионов в зависимости от скорости потока электролита.

Чаще всего, описание переноса через мембраны основывается на следующих двух подходах: неравновесная термодинамика и статистическая механика [1]. Неравновесная термодинамика – удобный подход для описания транспортных процессов через мембрану, поскольку он не требует знания структуры мембран и механизмов транспорта электролита через мембрану. Однако при таком подходе не удастся связать статические и кинетические свойства мембраны с параметрами, определяющими ее структуру. Более того, в этом случае невозможно также определить макропараметры переноса, оставляя это только эксперименту. Во втором случае в некоторой степени учитываются структурные особенности мембраны, используются термодинамические параметры равновесной системы, но невозможно выяснить, насколько мы удаляемся от решения реальной задачи при принятых приближениях. В последние годы ИОМ описывается как система, содержащая несколько тысяч частиц, при этом движение этих частиц определялось законами Ньютона [2]. Силы взаимодействия между атомами в этом случае являются классическими потенциальными силами, решение которых уже является результатом индивидуальных подходов в молекулярной динамике. В этой модели заряженный раствор заполняет пористые части гидрофобной матрицы, раствор и матрица разделяются неподвижными ионами. Вблизи фиксированных ионов матрицы происходят локальные скопления ионов, где фиксированный ион разделяется от свободного иона одной или несколькими молекулами воды. Эти возникающие

неоднородности очень усложняют теоретическое описание переноса ионов, а их пренебрежение уже ставит под сомнение достоверность математического описания.

Уравнение Нернста-Планка: учет конвективных переносов

Первой моделью, используемой для математического описания переноса ионов в мембранных процессах, является уравнение Нернста-Планка [3], которое позволяет учитывать также конвективные потоки ионов. Последнее очень важно, особенно при электродиализе концентрированных растворов.

Рассмотрим математическую модель, в соответствии с которой процесс стационарен: в катионообменной мембране электродиффузионный процесс раствора изотермичен, диффузионный слой и диэлектрическая проницаемость постоянны на границе электролит/мембрана. Процесс происходит под воздействием внешнего электрического поля. Также считается, что электролит неподвижен в диффузионном слое, содержит положительные и отрицательные ионы, которые химически не взаимодействуют друг с другом.

Рассмотрим случай одномерного электродиффузионного переноса ионов (подход Пирса-Розенберга-Тиреля). Началом расчета системы выбрана внешняя граница диффузионного слоя, направление оси x совпадает с направлением электрического тока (рис. 1).

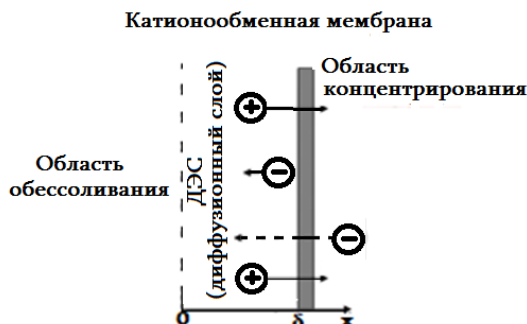


Рис. 1. Электродиффузионная схема распределения ионов в бинарном электролите у катионообменной мембраны.

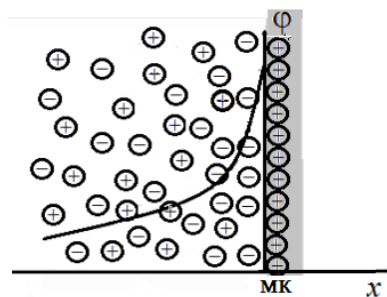


Рис. 2. Изменение электрического потенциала двойного электростатического слоя в межмембранной области в зависимости от координаты.

Система уравнений для описания электродиффузионного процесса, состоящая из уравнений баланса массы многокомпонентной системы Нернст-Планка и Пуассона, имеет следующий вид:

$$\frac{dJ_i}{dx} = 0, (i = 1, 2) \quad (1)$$

$$J_i = -\frac{z_i e}{kT} D_i C_i \frac{d\varphi}{dx} - D_i \frac{dc_i}{dx}, (i = 1, 2) \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = -F \sum_{i=1}^2 z_i c_i, \quad (3)$$

где c_i , J_i – концентрация и плотность электродиффузионного потока; V – скорость движения электролита (среды); S_i – скорость возникновения или исчезновения i -ой компоненты вследствие гомогенной реакции; n – число компонентов в системе; D_i , z_i – коэффициент диффузии и заряд i -ой компоненты, соответственно; $e = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ Кл}$ – элементарный электрический заряд; $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ – постоянная Больцмана; φ – электрический потенциал.

Граничные условия формулируются в соответствии со следующими соображениями: известны концентрации всех типов ионов на внешней границе диффузионного слоя и начальное значение электрического потенциала с точностью постоянного коэффициента.

$$x = 0: \quad c_i(0) = c_i^0 (i = 1, 2), \quad \varphi(0) = 0. \quad (4)$$

На внутренней границе диффузионного слоя электролит/мембрана плотность диффузионных потоков может быть определена на основе условий непрерывности границы электролит-мембрана, давая количественный критерий селективности мембраны, в качестве которого считается количество эффективного переноса ионов в мембране.

Кроме того, предполагается, что известно падение напряжения в диффузионном слое:

$$x = \delta: J_i = \frac{\bar{n}_i j}{z_i F} (i = 1, 2), \quad \varphi(\delta) = -\Delta\varphi_0. \quad (5)$$

Здесь $\Delta\varphi_0 > 0$ – величина падения электрического потенциала в диффузионном слое при условии, что во внешнем слое его значение равно нулю; j – плотность электрического тока под воздействием поля, используемого в системе; $\bar{n}_i$ – эффективное число переноса i -ого компонента через мембрану. Как было показано, в такой сложной системе было сделано много приближений для определения количественных параметров в задаче. Помимо этого, граничные условия из-за сложности системы невозможно четко определить, а неопределенность последних сильно влияет на результаты решений системы дифференциальных уравнений. В итоге получается, что даже при точном решении полученной системы уравнений у нас будут сомнительные оценки процессов в системе.

Часто для обеспечения селективной электромиграции ионов не столь важно определение количественных величин концентраций, а их относительное распределение в межмембранных областях и в самой мембране.

Зная эти относительные распределения, можно экспериментальным путем определить количественные значения концентраций ионов. Здесь

важно не определение этих концентраций путем теоретических расчетов, а выявление общей картины путем согласования параметров, полученных в результате теоретической модели и экспериментов. Только благодаря этой связи приобретают смысл физико-химические параметры в сложной системе. Если уравнения, описывающие систему в неравновесной термодинамике, являются приемлемыми, и в этих уравнениях параметры не имеют никакого практического значения, то мы будем иметь только экспериментально скорректированные параметры для применения в равновесном состоянии.

Интересными подходами для решения этой задачи могут быть также применение методов регрессионного анализа и вариационного принципа, однако эти методы также имеют свои источники накопления ошибок и проблемы оценки этих ошибок.

Важным подходом могут быть способы, где не надо сосредотачиваться на обеспечении точного решения математической проблемы, как описано в вышеприведенных методах, включая преодоление проблем, связанных с численными методами, чего практически невозможно достичь из-за сделанных множественных приближений, но следует попытаться путем улучшения конкретных критериев понять, как получить желаемый конечный результат.

Одним из способов избежать решения уравнения переносов ионов является применение принципа инвариантности (ПИ) в этих процессах. Как известно, принцип инвариантности В. Амбарцумян разработал для решения задачи рассеяния света при прохождении его через мутные среды. Первоначально ПИ формулировался следующим образом: в плоскопараллельной (бесконечной) среде выходящая радиация инвариантна по отношению к добавлению слоев конечной оптической толщины, обладающих теми же оптическими свойствами. Использование ПИ позволило избежать затруднений при решении задач переноса, которые требовали интегрирования величин, характеризующих поле излучения среды.

Чтобы применить принцип инвариантности для нашего случая, разобьем задачу на две части.

- Заряженная частица движется под действием электрического поля в жидком гомогенном электролите в межмембранном пространстве. Следует определить вероятность преодоления двойного электрического слоя (ДЭС).
- Заряженная частица попадает под влиянием электрического поля в гомогенную ионообменную мембрану. Следует определить вероятность перехода через мембрану.

Если мы решаем задачу, имея конкретные мембраны, то имеет смысл решить только первую задачу. Вторую задачу нужно будет решить в случае, когда необходимо выяснить характеристики мембраны

для получения наилучшего результата. В первом случае проблема переноса частицы A в электролите была решена с использованием ПИ в случае простой одномерной модели [4,5]. Положительно заряженная частица A под действием электрического поля попадает в двойной электрический слой с толщиной x , который состоит из одинаковых заряженных частиц A с определенной плотностью. Заряженные частицы в этом случае не взаимодействуют, а, напротив, удерживаются под действием внешнего электрического поля. Рассмотрим перенос частицы A в слое $[x, x+h]$ (рис. 3), при этом добавленный слой толщиной h намного меньше, чем x , и стремится к нулю, как этого требует ПИ.

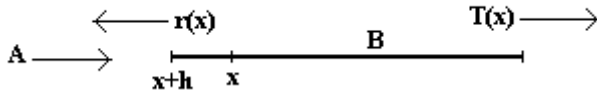


Рис. 3. Перенос заряженной частицы A в $x+h$ (в одномерном слое).

Определим после введения в систему заряженной частицы A вероятность ее отражения от слоя $r(x)$, вероятность перехода слоя $T(x)$ в период наблюдения ΔT под действием электрического поля (E). Очевидно, что $T(x) = 1 - r(x)$.

Запишем вероятность отражения частицы A от слоя $x + h$, используя ПИ, где $r(x)$ остается неизменным в слое x при добавлении к нему тонкого слоя h .

$$r(x + h) = k_0 h + (1 - k_0 h) r(x), \quad (6)$$

где k_0 – вероятность рассеяния частицы на единице длины. В правой части уравнения первое слагаемое – это вероятность отражения частицы A от слоя шириной h , а второе слагаемое – вероятность ее прохождения в том случае, когда частица проникла через слой h и отразилась от слоя шириной x .

После некоторых преобразований из (6) получим:

$$\frac{dr}{dx} = -k_0 r(x). \quad (7)$$

Интегрируя (7) при условии $r(0) = 0$, получим:

$$r(x) = 1 - \exp(-k_0 x). \quad (8)$$

Электрическое поле бесконечной плоскости с поверхностной плотностью заряда σ определяется следующей формулой:

$$E = \frac{\sigma}{2\epsilon_0}, \quad (9)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость;

$$k_0 = \sigma_A N_A - \quad (10)$$

макросечение рассеяния заряженной частицы A ; N_A – поверхностная плотность частиц A на однородно заряженной бесконечной поверхности; σ_A – микросечение.

Движение частицы A во внешнем электрическом поле $E_{\text{внеш}}$ перпендикулярно поверхности бесконечной плоскости с поверхностной плотностью заряда σ происходит в результирующем поле

$$E = E_{\text{внеш}} - \sigma / 2\varepsilon_0, \quad (11)$$

где $E_{\text{внеш}} = U/d$, d – толщина электролитической ячейки; $U = (\varphi_1 - \varphi_2)$ разность потенциалов, приложенных на ячейку, или используемое напряжение.

Определим длину свободного пробега в зависимости от заряда, числа заряженных частиц и приложенного потенциала.

Пусть $\sigma_A N_A$ – макросечение заряженных частиц A , где N_A – плотность частиц A , а σ_A – микросечение этих частиц. Тогда длина свободного пробега определится как $\lambda = 1/\sigma_A \cdot N_A$. Для плотности заряженных частиц на бесконечно плоской поверхности получим: $\sigma = dQ/dS$.

Принимая, что $dQ = q n_A$, где n_A – число частиц с зарядом q на поверхности, получим:

$$dS = 4\pi\lambda^2, \quad (12)$$

$$n_A = N_A \cdot 4\pi\lambda^3, \quad (13)$$

$$\sigma = q \cdot N_A \cdot 4\pi\lambda^3 / 4\pi\lambda^2 \quad (14)$$

и окончательно:

$$\sigma = q \cdot \lambda \cdot N_A = q/\sigma_A. \quad (15)$$

Следовательно,

$$E = \frac{U}{d} - q/(8\pi\varepsilon_0\lambda^2), \quad (16)$$

из которого получается

$$\lambda = [qd/8\pi\varepsilon_0(U - Ed)]^{0.5}. \quad (17)$$

В ДЭС $Ed \ll U$, поэтому можно принять:

$$\lambda = [qd/8\pi\varepsilon_0 U]^{0.5}, \quad (18)$$

тогда получим:

$$T(x) = \exp\left(-\frac{\hbar}{\alpha} \cdot U^{0.5}\right), \quad (19)$$

где $\alpha = qd/(8\pi\varepsilon_0)^{0.5}\hbar$ – толщина слоя ДЭС.

Наша задача выбрать U таким образом, чтобы $T(x)$ было бы максимальным. Как уже отмечалось, нашей целью является не решение классических уравнений, а выявление простым способом общей качественной зависимости (связи) между параметрами, влияющими на пере-

нос ионов в системе. Рассмотрим графики функций: $T(x) = \exp\left(-\frac{h}{\alpha} \cdot U^{0.5}\right)$ в зависимости от параметров h, α и U .

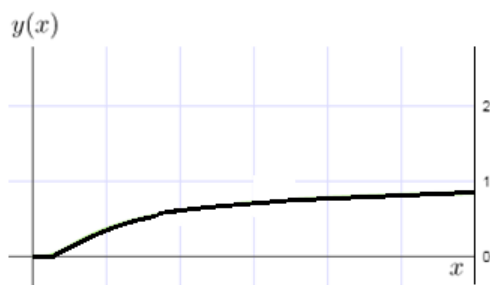


Рис. 4. $y(x)=\exp(-x)$, $x=h/\alpha \cdot U^{0.5}$. При установленном режиме ДЭС зависимость вероятности переноса ионов через слой h от параметров α и U . Вероятность прохождения увеличивается при увеличении α и U .

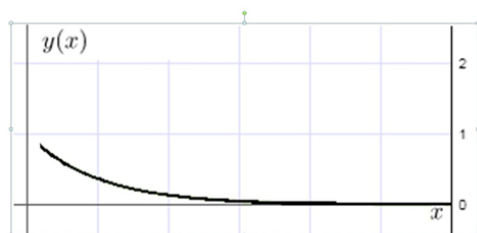


Рис. 5. $y(x)=\exp(-x)$, $x=h/\alpha \cdot U^{0.5}$. При фиксированных параметрах α и U зависимость вероятности переноса ионов через слой h от толщины этого слоя. Вероятность прохождения уменьшается при увеличении h .

Следует отметить, что при преодолении ДЭС получаем качественно аналогичные результаты по сравнению с теорией Гуи-Чепмена, согласно которой, внутри диффузного слоя потенциал можно рассчитать по уравнению: $\varphi = \varphi_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)$, λ – толщина диффузного слоя.

До достижения ДЭС скорость дрейфа является основным параметром для определения скорости процесса. Информацию о скорости в ДЭС получим уже из $T(h)$. Для того, чтобы толщина ДЭС была бы минимальной, необходимо выбирать не только параметры ионообменной мембраны согласно требованиям задачи, но также регулировать поток раствора, межмембранное расстояние, приложенное электрическое напряжение и его форму. То есть получается, что, хотя проблема фрагментирована, ее следует рассматривать как одно целое. Однако такое дифференцирование позволяет сосредоточиться на оптимизации конкретных параметров, решении общей задачи без сложных математических расчетов. Все эти суждения верны для ламинарного режима. Для решения в турбулентном режиме картина иная в зависимости от геометрических параметров межмембранной прокладки и скорости движения электролита.

Таким образом, при решении конкретных задач, связанных с явлениями переноса ионов в системе ионообменных мембран, чтобы не прибегать к решениям с помощью общепринятых уравнений переноса в среде, целесообразно использовать критерии, описывающие вероятности прохождения ионов через ДЭС или же коррелирующие с ним па-

раметры. В качестве альтернативного подхода использован принцип инвариантности В. Амбарцумяна.

Результаты, полученные при решении задачи прохождения ионов сквозь ДЭС, качественно аналогичны результатам, основанным на теории Гуи-Чепмена.

ՄԵՄԲՐԱՆԱՅԻՆ ՆԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԻՈՆՆԵՐԻ ՏԵՂԱՓՈԽՄԱՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՄԱՆ ՄԱՍԻՆ

Ա. Վ. ԳԱԲՐԻԵԼՅԱՆ, Ռ. Կ. ԿՈՍՏՅԱՆՅԱՆ, Գ. Գ. ԿԱՐԱՄՅԱՆ և Գ. Ա. ՄԱՐՏՈՅԱՆ

Հոդվածում առաջարկվում է խոնների էլեկտրոդիֆուզիայի մաթեմատիկական մոդել մեմբրանային համակարգի դիֆուզիոն շերտում՝ լուծույթի էլեկտրական չեզոքության պայմանում: Խնդիր էր դրվել որոնել գործընթացների պարամետրերի ընտրությունը գնահատելու չափանիշներ, միաժամանակ խուսափելով լուծման թվային մեթոդներից: Տրվում են համակարգի հատկությունները նկարագրելու մոդելի հնարավորությունները:

ON MODELING OF ION TRANSFER PHENOMENA IN THE SYSTEM OF ION EXCHANGE MEMBRANES

A. V. GABRIELYAN, R. K. KOSTANYAN, G. G. KARAMYAN and G. A. MARTOYAN

“Ecoatom” LLC, 1, Adanayi Str., Yerevan, Armenia
Tel.: +374 10 56 91 26 E-mail: info@ecoatom.am

The article proposes a mathematical model of the ion electrodiffusion in the diffusion layer of the membrane system under the condition of electroneutrality of the solution. The task was to search for criteria for evaluating the choice of process parameters, while avoiding numerical methods for solving it. The possibilities of the model for describing the properties of the system are given.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Вейник А.И. Термодинамика реальных процессов. Минск, Наука и техника, 1991, 576 с.
- [2] Хуторова О.Г., Стенин Ю.М., Фахртдинов Р.Х., Морозова Л.В., Журавлев А.А., Теплов В.Ю., Зыков Е.Ю. Компьютерное моделирование физических процессов. Методическое пособие. Казань, 2001, 50 с.
- [3] Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М., Наука, 1996, 368 с.
- [4] Амбарцумян В.А. // ЖЭТФ, 1943, т. 19, №9-10, с. 224.
- [5] Мартоян Г.А., Тавадян Л.А. // Химическая физика, 1998, т. 17, №5, с. 24.