

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ В ДИФФУЗИОННОМ СЛОЕ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ В УСЛОВИЯХ ЗАПРЕДЕЛЬНОГО РЕЖИМА

Н.В. Алексеева, В.А. Набатов, О.С. Татаринцева

*Кафедра «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»;  
alexejewa.nadja@gmail.com*

*Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым*

**Ключевые слова и фразы:** диссоциация воды; диффузионный слой; за-предельный режим; концентрационная поляризация; предельный ток; числа переноса.

**Аннотация:** Для однокомпонентных растворов в условиях идеально селективной катионообменной мембраны применительно к электродиализу получено численное решение задачи формирования потоков ионов в диффузионном пограничном слое, сформулированное на основе уравнений Нернста–Планка при нелинейном характере изменения концентраций с участием продуктов диссоциации воды – ионов водорода и гидроксила. При электродиализе в запредельном режиме получены зависимости чисел переноса для ионов, участвующих в массопереносе, от плотности тока и изменения локальных чисел переноса по толщине диффузионного слоя.

### Обозначения

$c$ – концентрация, кг-экв/м <sup>3</sup> ;	$T$ – температура, К;
$D$ – коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с;	$t$ – число переноса;
$E$ – напряженность электрического поля, В;	$x$ – текущая координата;
$F$ – число Фарадея;	$z$ – заряд иона;
$i$ – плотность тока, А/м <sup>2</sup> ;	$\delta$ – толщина диффузионного слоя, м;
$j$ – плотность потока ионов, кг-экв/(м <sup>2</sup> ·с);	$\varepsilon$ – диэлектрическая проницаемость;
$R$ – универсальная газовая постоянная, м <sup>2</sup> ·кг/(с <sup>2</sup> ·К·моль);	$\varphi$ – потенциал электрического поля, В.

Скорость массопереноса в процессах электродиализа, как правило, определяется скоростью переноса вещества из раствора к мембранной поверхности. Возникновение градиента концентраций у поверхности мембраны при протекании тока обусловлено тем, что числа переноса противоионов в мембране выше, чем в растворе. Толщина диффузионного пограничного слоя (ДПС) и характер распределения концентраций в нем определяют значения коэффициента массопереноса через мембрану, а, следовательно, и кинетику электромембранного разделения.

Развитие теории диффузионного пограничного слоя и определение его характеристик, особенно в условиях запредельного режима, когда резко возрастает поток ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в слое, представляет большой интерес для понимания процесса переноса в системе раствор–мембрана. К настоящему времени этот вопрос был рассмотрен в ряде работ [1–11]. В рамках модели Нернста [1] перенос вещества в пределах ДПС осуществляется диффузией, а изменение концентрации аппроксимируется линейной зависимостью (рис. 1). В теории Левича при переносе вещества в примембранной области учитывается вклад как молекулярной, так и

конвективной диффузий [1]. Также была предложена модель, рассматривающая примембранную область в виде нескольких слоев, характеризующихся нарушением электронейтральности и образованием области пространственного заряда (ОПЗ) [3, 5]. Все рассмотренные модели используют ряд упрощений и допущений, однако, полученные аналитические решения в ряде случаев удовлетворительно согласуются с результатами выполненных экспериментальных работ [3, 7].

Рассмотрим возможный характер распределения концентраций в примембранной области для запределного режима с участием продуктов диссоциации воды – ионов водорода и гидроксила на основе модели с пространственным зарядом.

Запределный режим характеризуется высокой разностью потенциалов, приложенной к системе раствор – мембрана. В силу этого, концентрация электролита у принимающей стороны мембраны уменьшается, снижается электропроводимость примембранного слоя и повышается напряжение в области слоя, примыкающего к мембране. Из уравнения Пуассона

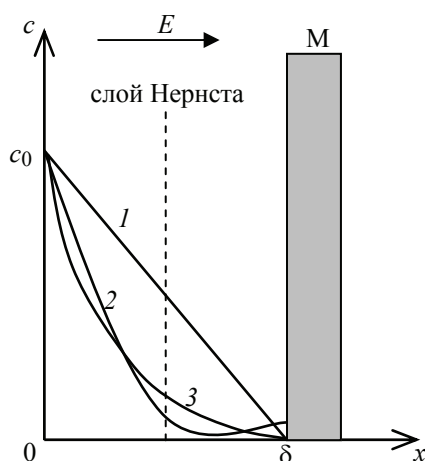
$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi F}{\varepsilon} (c_k - c_a) \quad (1)$$

следует, что с увеличением напряженности поля, нарушается условие приближенной электронейтральности и в этой области формируется пространственный заряд [3]. В условиях приближенной электронейтральности в электролите при диссоциации воды содержатся ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , причем  $H^+$  уходит в мембрану, а  $OH^-$  в электронейтральную область. Следовательно, числа переноса для ионов раствора в области диффузионного слоя будут переменными, а характер распределения концентраций нелинейным. Однако в сложившихся к настоящему времени подходах решения задач формирования потоков ионов в примембранной области в запределном режиме с участием продуктов диссоциации воды используется линейный характер изменения концентраций в диффузионном слое.

Рассмотрим процесс концентрационной поляризации однокомпонентного раствора с многовалентными зарядами катионов и анионов с учетом участия в транспортных потоках ионов диссоциации воды при параболическом характере распределения концентраций

$$\frac{dc}{dx} = \frac{2c_0}{\delta^2} (x - \delta). \quad (2)$$

Поставленную задачу рассмотрим на основе дифференциальных уравнений электро- и массопереноса Нернста–Планка для каждого иона:



**Рис. 1. Профиль концентраций катионов с принимающей стороны катионообменной мембраны:**

1 – в рамках модели Нернста с выполнением условий приближенной электронейтральности; 2 – в соответствии с моделью, характеризующейся пространственным зарядом; 3 – параболический характер распределения

$$j_{+1} = -L_1 \left( RT \frac{d \ln c_1}{dx} + z_1 F \frac{d\varphi}{dx} \right); \quad (3)$$

$$j_{-1} = -L_2 \left( RT \frac{d \ln c_2}{dx} - z_2 F \frac{d\varphi}{dx} \right); \quad (4)$$

$$j_{H^+} = -L_{H^+} \left( RT \frac{d \ln c_{H^+}}{dx} + F \frac{d\varphi}{dx} \right); \quad (5)$$

$$j_{OH^-} = -L_{OH^-} \left( RT \frac{d \ln c_{OH^-}}{dx} - F \frac{d\varphi}{dx} \right); \quad (6)$$

и соотношения, отражающие дополнительные условия:

$$i = F(j_{+1} - j_{-1} + j_{H^+} - j_{OH^-}); \quad (7)$$

$$c_1 + c_{H^+} = c_2 + c_{OH^-}. \quad (8)$$

Для примера рассмотрим диффузионный пограничный слой у катионообменной мембраны. Подробное решение подобной системы уравнений и принимаемые допущения рассмотрены в работе [10].

В результате решения полученной системы уравнений получаем:

$$i_{OH^-} = \frac{i - \frac{2(\delta-x)}{\delta} i_{пр1}}{1 + z_1 \frac{D_1}{D_{OH^-}}}; \quad (9)$$

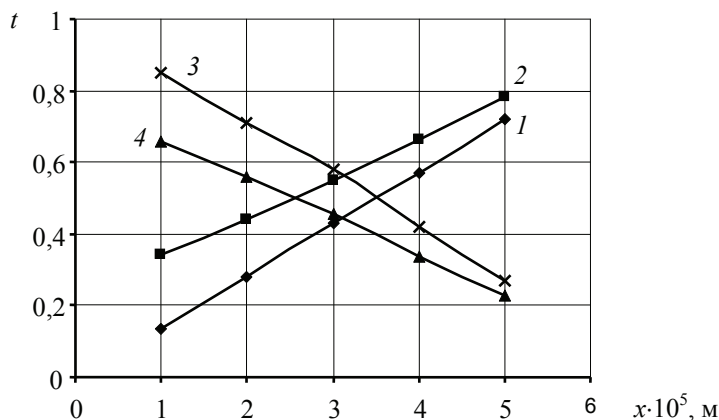
$$i_1 = i - i_{OH^-}. \quad (10)$$

где  $i_{пр1}$  – величина предельной плотности тока,  $A/m^2$ .

Отсюда для чисел переноса:

$$t_{OH^-} = \frac{1 - \frac{2(\delta-x)}{\delta} \left( \frac{i}{i_{пр1}} \right)^{-1}}{1 + z_1 \frac{D_1}{D_{OH^-}}}; \quad (11)$$

$$t_1 = 1 - t_{OH^-}. \quad (12)$$



**Рис. 2.** Изменение расчетных локальных чисел переноса для однокомпонентного раствора по толщине диффузионного пограничного слоя:

для ионов гидроксидов (11): 1 –  $i/i_{пр} = 2$ ; 2 –  $i/i_{пр} = 3$ ;

для противоионов (12): 3 –  $i/i_{пр} = 2$ ; 4 –  $i/i_{пр} = 3$

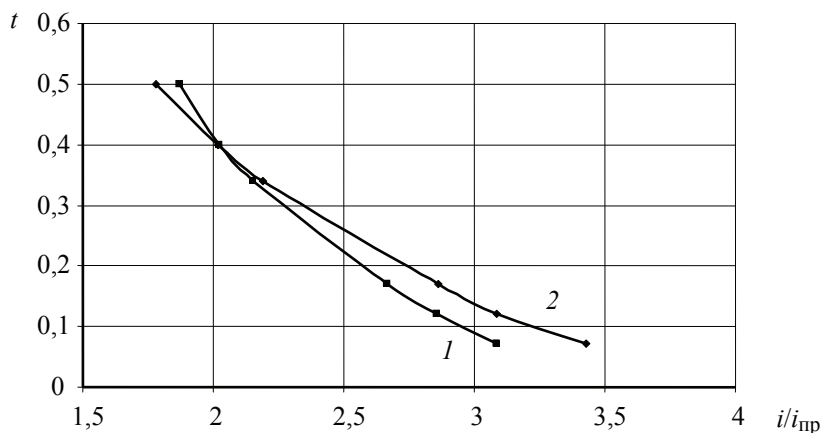
На рисунке 2 показано изменение локальных чисел переноса для противоиона и  $\text{OH}^-$  по толщине диффузионного слоя, рассчитанные по уравнениям (11), (12). Началом координат является граница раздела ядра потока и диффузионного слоя. Как видно из полученных зависимостей, локальные числа переноса для противоиона уменьшаются с приближением к поверхности мембраны, а ионов гидроксила увеличиваются, что соответствует модели диффузионного пограничного слоя с пространственным зарядом и принятому параболическому характеру распределения концентраций в диффузионном слое.

По уравнениям (11) и (12) рассчитываются локальные числа переноса в пределах диффузионного слоя  $\delta$ . Для анализа процесса электродиализа и его расчета используются усредненные числа переноса, переход к которым может быть осуществлен по зависимости [12]:

$$t = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} \bar{t} dx. \quad (13)$$

Зависимость усредненных чисел переноса противоионов от плотности тока в запредельном режиме, рассчитанная по уравнению (13), показана на рис. 3. С целью проверки значений чисел переноса, полученных на основе теоретической модели, были проведены экспериментальные исследования на трехкамерной модели электродиализатора с ионообменными мембранами МК-40 и МА-40. По методу Гитторфа были рассчитаны числа переноса для  $1,25 \cdot 10^{-2}$  М раствора  $\text{CuSO}_4$  в камере обессоливания при скорости потока 0,1 м/с (см. рис. 3, линия 2).

Сопоставление полученных зависимостей показывает близость экспериментально полученных чисел переноса для противоиона  $\text{Cu}^{2+}$  числам переноса, полученным на основе рассмотренной модели. Наблюдаемое различие в скорости изменения чисел переноса противоиона от плотности тока для рассмотренных зависимостей вероятнее всего обусловлено некоторым отличием реальной поляризационной кривой от принятого параболического закона распределения концентрации в диффузионном слое. Причинами данного отличия могут являться ряд факторов: неидеальная селективность рабочих мембран, изменение толщины диффузионного слоя с изменением скорости потока и др. Несмотря на указанные рас-



**Рис. 3. Зависимость изменения чисел переноса противоионов в диффузионном пограничном слое катионообменной мембраны в запредельном режиме для однокомпонентного раствора от плотности тока:** 1 – рассчитанное по уравнению (13); 2 – экспериментальные данные для мембраны МК-40, раствор  $\text{CuSO}_4$  концентрация  $1,25 \cdot 10^{-2}$  моль/л при скорости потока 0,1 м/с и межмембранном расстоянии  $1,0 \cdot 10^{-3}$  м [13]

хождения расчетной и экспериментальной зависимостей, абсолютные значения находятся в доверительном интервале.

Таким образом, уточнение закона распределения концентраций компонентов раствора в пограничном диффузионном слое в запредельном режиме с учетом процесса диссоциации воды позволяет установить истинный механизм переноса при электродиализе.

#### *Список литературы*

1. Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика / В.Г. Левич. – М. : Физматгиз, 1959. – 700 с.
2. Гребенюк, В.Д. Электродиализ / В.Д. Гребенюк. – Киев : Техніка, 1976. – 160 с.
3. Листовничий, А.В. Возникновение области пространственного заряда в процессе электродиализа / А.В. Листовничий // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 8. – С. 675-680.
4. Турбулентный диффузионный слой в электрохимических системах / Б.М. Графов [и др.]. – М. : Наука, 1990. – 294 с.
5. Духин, С.С. Влияние объемного заряда на запредельный ток в плоскопараллельном канале электродиализатора в ламинарном режиме / С.С. Духин // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 8. – С. 675–681.
6. Sistat, P. Chronopotentiometric Response of an Ion-Exchange Membrane in the Underlimiting Current-Range. Transport Phenomena within the Diffusion Layers / P. Sistat, G. Ponreelly // J. Membr. Sci. – 1997. – V. 123. – P. 121.
7. Гнусин, Н.П. Роль диссоциации воды в условиях запредельного режима процесса электродиализа / Н.П. Гнусин // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 11. – С. 1311–1315.
8. The Real Meaning of Nernst's Steady Diffusion Layer Concept Under Non-Forced Hydrodynamic Conditions. A Simple Model Based on Levich's Seminal View of Convection / C. Amatori [at al.] // J. Electroanal. Chem. – 2001. – V. 500. – P. 62.
9. Шапошник, В.А. Явления переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук – М. : Изд-во Моск. физ.-техн. ин-та, 2001. – 200 с.
10. Вклад ионов диссоциации воды в перенос тока при электродиализе в условиях запредельного режима / Н.В. Алексеева [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2002. – Т. 8, № 2. – С. 246 – 251.
11. Определение толщины диффузионного слоя в мембранной системе по данным вольтамперометрии и хромопотенциометрии / А.Э. Козмай [и др.] // Электрохимия. – 2010. – Т. 46, № 12. – С. 1477–1483.
12. Шапошник, В.Г. Интерферометрический метод измерения чисел переноса в растворах на границе с ионообменными мембранами / В.Г. Шапошник, В.И. Васильева // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 7. – С. 607–610.
13. Алексеева, Н.В. Массо-, тепло- и электроперенос при электродиализом разделении гальваносток в запредельном режиме : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.08 : защищена 14.06.2002 : утв. 11.10.2002 / Алексеева Надежда Вячеславовна. – Тамбов, 2002. – 226 с.

---

### **Concentration Distribution in Diffusion Layer in the Overlimiting Mode of Electrodialysis**

**N.V. Alekseeva, V.A. Nabatov, O.S. Tatarintseva**

*Department "Processes and Devices", TSTU;  
alexejewa.nadja@gmail.com*

**Key words and phrases:** concentration polarization; diffusion layer; dissociation of water; limiting current; overlimiting mode; transfer numbers.

**Abstract:** For single-component solutions in conditions of perfectly selective cation-exchange membrane in relation to electro dialysis we obtained numerical solution to the problem of formation of ion fluxes in the diffusion boundary layer formulated on the basis of Nernst–Planck equations under nonlinear character of concentration change with dissociation products of water – hydrogen and hydroxyl ions. In the overlimiting mode of electro dialysis we obtained the dependences of transfer numbers for ions, involved in mass transfer, on the current density and changes in local transfer numbers by the thickness of the diffusion layer.

---

### **Verteilung der Konzentrationen in der Diffusionsschicht bei der Elektrodialyse in den Bedingungen des Überlastungsregimes**

**Zusammenfassung:** Für die Einkomponentenlösungen in den Bedingungen der idealelektiven Kationenaustauschmembran der Elektrodialyse gemäß ist die zahlenmäßige Lösung der Aufgabe der Formierung der Ionenströme in der Diffusionsgrenzschicht erhalten. Die Lösung wurde auf Grund der Gleichungen von Nernst–Planck bei dem nichtlinearen Charakter der Veränderung der Konzentrationen mit der Teilnahme der Erzeugnissen der Wasserdissaziation – der Wasserstoff- und Hydroxylionen formuliert. Bei der Elektrodialyse im Überlastungsregim sind die Abhängigkeiten der Übertragungszahlen für die in der Massenübertragung teilnehmenden Ionen von der Stromdichte und die Veränderung der Lokalzahlen der Übertragung nach der Stärke der Diffusionsschicht erhalten.

---

### **Répartition des concentrations dans une couche diffusive lors de l'électrolyse dans les conditions du régime au dessus des limites**

**Résumé:** Pour les solutions à un composant dans les conditions d'une membrane sélective idéale de l'échange de cation appliquée à l'électrolyse est obtenue une solution numérique du problème de la formation des courants des ions dans une couche diffusive limitée formulée à la base des équations de Nernst–Planck du caractère non-linéaire du changement des concentrations avec la participation des produits de la dissociation de l'eau – des ions de l'hydrogène et de l'hydroxyle. Lors de l'électrodialyse dans le régime au dessus des limites sont obtenues les dépendances des nombres du transfert pour les ions participant au transfert de masse de la densité du courant ainsi de le changement des nombres locaux du transfert de masse sur l'épaisseur d'une couche diffusive.

---

**Авторы:** *Алексеева Надежда Вячеславовна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические процессы и аппараты»; *Набатов Вячеслав Александрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические процессы и аппараты»; *Татаринцева Ольга Сергеевна* – магистрант кафедры «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».