

**ВКЛАД ИОНОВ ДИССОЦИИИ ВОДЫ
В ПЕРЕНОС ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ
В УСЛОВИЯХ ЗАПРЕДЕЛЬНОГО РЕЖИМА**

Н.В. Алексеева¹, Ю.А. Костылев², В.И. Коновалов¹, **В.Б. Коробов¹**

*Кафедры: “Процессы и аппараты химической технологии” (1),
“Общих теоретических дисциплин” (2), ТГТУ*

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

Аннотация: Для условий идеально селективной мембраны и двухкомпонентного раствора применительно к электродиализу получено численное решение задачи, сформулированной на основе уравнений Нернста – Планка, формирования потоков ионов в прилегающем к катионообменной мембране диффузионном слое с участием продуктов диссоциации воды – ионов водорода и гидроксидов. При электродиализе в предельном режиме получена зависимость чисел переноса для ионов, участвующих в массопереносе, от плотности тока.

Обозначения и аббревиатуры

| | |
|---|---|
| c – концентрация, кг·эquiv/м ³ ; | T – температура, К; |
| D – коэффициент диффузии, м ² /с; | t – число переноса; |
| F – число Фарадея; | x – текущая координата; |
| j – плотность потока ионов, кг·эquiv/м ³ ·с; | z – заряд иона; |
| i – плотность тока, А/м ² ; | δ – толщина диффузионного слоя, м; |
| R – универсальная газовая постоянная; | φ – потенциал электрич. поля, В. |

Одним из путей интенсификации процесса электродиализа является использование предельного режима концентрационной поляризации ионообменных мембран [1], когда резко возрастает поток ионов Н⁺ и ОН⁻ через мембрану.

В настоящее время перенос ионов в пределах диффузионного слоя рассматривается либо с классической точки зрения, исходя из предположения о выполнении условия электронейтральности в любой области слоя, когда концентрация ионов линейно зависит от координаты [2], либо слой рассматривается как сложная структура, состоящая из нескольких слоев, характеризующихся нарушением условия электронейтральности с образованием области пространственного заряда [3, 4]. Оба подхода связаны с рядом допущений и упрощений, тем не менее полученные аналитические решения удовлетворительно согласуются с результатами ряда выполненных экспериментальных работ [5, 6].

Рассмотрим формирование потока ионов в принимающем диффузионном слое раствора с участием продуктов диссоциации воды для электродиализа в предельном режиме с идеально селективной ионообменной мембраной. Известно, что попытки создания модели поляризации ионообменных мембран с участием ионов водорода и гидроксидов предпринимались неоднократно [7, 8]. Сложившиеся к настоящему времени подходы к решению подобных задач рассматривают бинарные растворы простых солей. Рассмотрим процесс концентрационной поляризации для двухкомпонентного раствора солей с многовалентными зарядами катионов и анионов с учетом участия в транспортных потоках ионов – продуктов диссоциации воды. Поставленную задачу

рассмотрим на основе дифференциальных уравнений электромассопереноса, представленных уравнениями Нернста – Планка для каждого иона:

$$j_{+1} = -L_1 \cdot \left(R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_1}{dx} + F \cdot z_1 \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (1)$$

$$j_{-1} = -L_2 \cdot \left(R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_2}{dx} - F \cdot z_2 \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (2)$$

$$j_{+2} = -L_3 \cdot \left(R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_3}{dx} + F \cdot z_3 \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (3)$$

$$j_{-2} = -L_4 \cdot \left(R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_4}{dx} + F \cdot z_4 \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (4)$$

$$j_{\text{H}} = -L_{\text{H}} \cdot \left(R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_{\text{H}}}{dx} + F \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right), \quad (5)$$

$$j_{\text{OH}} = -L_{\text{OH}} \cdot \left(R \cdot T \cdot \frac{d \ln c_{\text{OH}}}{dx} - F \cdot \frac{d\varphi}{dx} \right) \quad (6)$$

и соотношений, отражающих дополнительные условия:

$$i = F \cdot (j_{+1} - j_{-1} + j_{+2} - j_{-2} + j_{\text{H}} - j_{\text{OH}}), \quad (7)$$

$$c_1 + c_3 + c_{\text{H}} = c_2 + c_4 + c_{\text{OH}}. \quad (8)$$

Совокупность соотношений (1) – (6) образует замкнутую систему уравнений, позволяющую по заданной толщине диффузионного пограничного слоя δ и коэффициентам диффузии D_i , плотности тока i и сформулированным краевым условиям на границе диффузионного слоя решить поставленную задачу, т.е. найти искомые потоки ионов, а с их помощью вычислить поток противоионов и другие параметры процесса.

Для примера рассмотрим диффузионный пограничный слой у катионообменной мембраны. Граничные условия на одной стороне слоя должны соответствовать концентрации в ядре потока c_{0i} . На другой стороне диффузионного слоя, граничащего с мембраной, величину концентрации c_i , для запредельного состояния мембрана – электролит, принимаем равной нулю.

При протекании тока, в условиях идеальной селективности катионообменной мембраны, анионы соли оказываются под влиянием двух соизмеримых, но противоположно направленных сил: диффузионной и электрической. Диффузионная сила связана с положительно направленным градиентом концентрации, а электрическая вызвана градиентом потенциала обратного направления. В силу этого принимаем: $j_{-1} = 0$, $j_{-2} = 0$.

Все другие ионы участвуют в переносе тока. Предположим, что ионы водорода, образующиеся в примембранной области диффузионного слоя, сразу же переходят в фазу мембраны и не принимают участие в переносе тока, т.е. $j_{\text{H}} = 0$. При решении данной задачи не рассматривается процесс диссоциации воды и не указывается источник появления гидроксильных ионов, а задается лишь их поток, не зависящий от точки на пути их движения.

Характер изменения концентраций противоионов в диффузионном слое у катионообменной мембраны с учетом сделанных допущений в запредельном режиме показан на рис. 1.

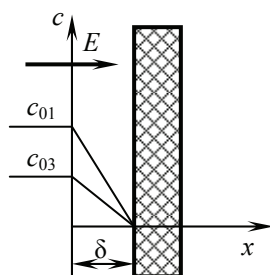


Рис. 1 Профиль концентраций катионов с принимающей стороны катионообменной мембраны

Полученную совокупность уравнений и соотношений со сформулированными (1) – (8) дополним неадиабатными замыкающими соотношениями:

$$j_{-1} = 0, j_{-2} = 0, \quad (9)$$

$$c_{s1} = 0, c_{s3} = 0, \quad (10)$$

$$\frac{dc_1}{dx} = \frac{c_{01}}{\delta}, \frac{dc_3}{dx} = \frac{c_{03}}{\delta}. \quad (11)$$

Электродиффузионные коэффициенты L_i связаны с коэффициентами диффузии D_i соотношением

$$L_i = \frac{c_i \cdot D_i}{R \cdot T}. \quad (12)$$

Равенства (9) означают, что катионообменная мембрана является идеально селективной. Условия (11) означают линейное изменение концентраций c_1 и c_3 в рассматриваемой области (см. рис. 1). Зависимости концентраций c_1 и c_3 от координаты x являются линейными:

$$c_1 = c_{01} \cdot \left(1 - \frac{x}{\delta}\right); \quad c_3 = c_{03} \cdot \left(1 - \frac{x}{\delta}\right). \quad (13)$$

Совместное решение (1), (3) и (13) при $z_1 = z_3$ (в рассматриваемом случае $z_1 = z_3 = 2$) приводит к соотношению между потоками i_1 и i_3 следующего вида:

$$\frac{i_1}{i_3} = \frac{c_1 \cdot D_1}{c_3 \cdot D_3}. \quad (14)$$

Исключая из (1), (3) и (6) градиент потенциала $d\varphi/dx$, с учетом (12) получаем:

$$-\frac{j_{+1}}{z_1 \cdot c_1 \cdot D_1} - \frac{j_{+2}}{z_3 \cdot c_3 \cdot D_3} - \frac{2 \cdot j_{OH}}{c_{OH} \cdot D_{OH}} = \frac{1}{z_1} \cdot \frac{d \ln c_1}{dx} + \frac{1}{z_3} \cdot \frac{d \ln c_3}{dx} + 2 \cdot \frac{d \ln c_{OH}}{dx}. \quad (15)$$

Так как при запредельном режиме концентрация противоионов в диффузионном слое равна нулю ($c_2 = 0$, $c_4 = 0$), то в этом случае (8) принимает вид:

$$c_1 + c_3 = c_{\text{ОН}}. \quad (16)$$

Теперь система (9) – (16) сводится к эквивалентной:

$$-\frac{i_{+1}}{z_1 \cdot c_1 \cdot D_1} - \frac{i_{+2}}{z_3 \cdot c_3 \cdot D_3} - \frac{2 \cdot i_{\text{ОН}}}{c_{\text{ОН}} \cdot D_{\text{ОН}}} = \frac{F}{z_1} \cdot \frac{d \ln c_1}{dx} + \frac{F}{z_3} \cdot \frac{d \ln c_3}{dx} + 2 \cdot F \cdot \frac{d \ln c_{\text{ОН}}}{dx}, \quad (17)$$

$$i = i_{+1} + i_{+2} - i_{\text{ОН}}, \quad (18)$$

$$c_1 + c_3 = c_{\text{ОН}}, \quad (19)$$

$$\frac{dc_1}{dx} = -\frac{c_{01}}{\delta}, \quad \frac{dc_3}{dx} = -\frac{c_{03}}{\delta}, \quad (20)$$

$$\frac{i_1}{i_3} = \frac{c_1 \cdot D_1}{c_3 \cdot D_3}. \quad (21)$$

После исключения $c_{\text{ОН}}$ и перехода от c_1 , c_3 к c_{01} , c_{03} получает:

$$\frac{i_1}{z_1 \cdot c_{01} \cdot D_1} + \frac{i_3}{z_3 \cdot c_{03} \cdot D_3} + \frac{2 \cdot i_{\text{ОН}}}{(c_{01} + c_{03}) \cdot D_{\text{ОН}}} = -\frac{F}{\delta} \cdot \left(\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_3} + 2 \right), \quad (22)$$

$$i = i_1 + i_3 - i_{\text{ОН}}, \quad (23)$$

$$\frac{i_1}{i_3} = \frac{c_1 \cdot D_1}{c_3 \cdot D_3}. \quad (24)$$

Или

$$-\left(\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_3} \right) \cdot \frac{i}{c_{01} \cdot D_1 + c_{03} \cdot D_3} - \left(\frac{z_1 + z_3}{z_1 \cdot z_3 \cdot (c_{01} \cdot D_1 + c_{03} \cdot D_3)} - \frac{2}{(c_{01} + c_{03}) \cdot D_{\text{ОН}}} \right) \cdot i_{\text{ОН}} = \frac{F}{\delta} \cdot \left(\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_3} + 2 \right), \quad (25)$$

$$i_3 = \frac{c_{03} \cdot D_3}{c_{01} \cdot D_1 + c_{03} \cdot D_3} \cdot (i_{\text{ОН}} + i), \quad (26)$$

$$i_1 = \frac{c_{01} \cdot D_1}{c_{03} \cdot D_3} \cdot i_3. \quad (27)$$

Обозначим

$$A = -\left(\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_3} \right) \cdot \frac{1}{c_{01} \cdot D_1 + c_{03} \cdot D_3},$$

$$B = \frac{z_1 + z_3}{z_1 \cdot z_3 \cdot (c_{01} \cdot D_1 + c_{03} \cdot D_3)} - \frac{2}{(c_{01} + c_{03})D_{OH}},$$

$$z = \frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_3} + 2.$$

Тогда получим

$$A \cdot i - B \cdot i_{OH} = \frac{F \cdot z}{\delta}, \quad (28)$$

$$i_3 = \frac{c_{03} \cdot D_3}{c_{01} \cdot D_1 + c_{03} \cdot D_3} \cdot (i_{OH} + i), \quad (29)$$

$$i_1 = \frac{c_{01} \cdot D_1}{c_{03} \cdot D_3} \cdot i_3. \quad (30)$$

Теперь получаем выражение для чисел переноса, учитывая, что $\frac{F \cdot z}{\delta \cdot A} = i_{пр}$, в виде:

$$t_{OH} = \frac{A \cdot (i_{пр}/i - 1)}{B}, \quad (31)$$

$$t_3 = \frac{t_{OH} + 1}{\frac{c_{01} \cdot D_1}{c_{03} \cdot D_3} + 1}, \quad (32)$$

$$t_1 = \frac{c_{01} \cdot D_1}{c_{03} \cdot D_3} \cdot t_3. \quad (33)$$

На рис. 2 показана зависимость эффективных чисел переноса t_{OH} в диффузионном пограничном слое от плотности тока (линии 1, 2), рассчитанные по уравнению (33). Зависимость t_{OH} от плотности тока для однокомпонентных растворов и одновалентных ионов, полученная в работе Гнусина [7], представлена на рисунке 2 линией 3. Сопоставление зависимостей $t_{OH} = f(i)$, полученных в данной работе и в [7], показывает их идентичный характер.

Представленные на рис. 2 зависимости, определяющие перенос ионов OH^- , характеризуют постоянно скорости роста диссоциации воды с увеличением плотности тока. Анализ вольтамперной кривой, характеризующей концентрационную поляризацию мембран, в запредельном режиме показывает наличие двух режимов концентрационной поляризации мембран, каждый из которых определяется своей зависимостью мембранного потенциала от плотности тока. Аналогично следовало ожидать и двух режимов на рисунке 2 при $i > i_{пр}$. Однако, это не наблюдается. Это может быть обусловлено рядом причин, усложняющих реальную картину поляризации: во-первых, не соблюдением условия идеальной селективности мембраны в результате чего на процесс переноса противоионов накладывается перенос коионов через мембрану; во-вторых, концентрационная поляризация в запредельном режиме сопровождается нарушением структуры диффузионного слоя.

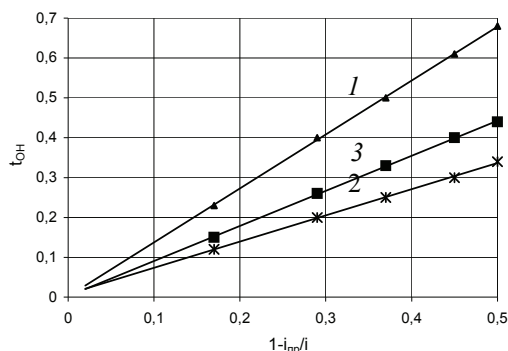


Рис. 2 Зависимость эффективного числа переноса (t_{OH}) в диффузионном пограничном слое у катионообменной мембраны от плотности тока ($1-i_{пр}/i$): 1 – двухкомпонентная система (Cu^{2+} , Zn^{2+}); $c_{01} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ кг·экв/м³ (для ионов Cu^{2+}), $c_{03} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ кг·экв/м³ (для ионов Zn^{2+}); $D_{Cu^{2+}} = 0,72 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $D_{Zn^{2+}} = 0,71 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $D_{OH^-} = 5,28 \cdot 10^{-9}$ м²/с; 2 – однокомпонентная система (Cu^{2+}); $c_{01} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ кг·экв/м³; 3 – однокомпонентная система (Na^+); $D_{Na^+} = 1,33 \cdot 10^{-9}$ м²/с; зависимость рассчитана по уравнению, представленному в работе [7]

Полученное решение задачи концентрационной поляризации диффузионного слоя для двухкомпонентных растворов позволяет оценить поток воды, принимающей участие в электропереносе, при расчете работы электродиализатора в запредельном режиме. Результаты вполне качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными [9].

Список литературы

1. Гребенюк В.Д. Электродиализ. – Киев: Техника, 1976. – 160 с.
2. Праслов Д. Б., Шапошник В.А. Диффузионные пограничные слои ионообменных мембран // Электрохимия. – 1991. – Т. 27, № 3. – С. 415 – 420.
3. Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П. Электроперенос ионов через диффузионный слой с нарушенной электронеутральностью // Электрохимия. – 1989. – Т. 25, № 3. – С. 301 – 306.
4. Листовничий А.В. Влияние диссоциации на строение области пространственного заряда вблизи поверхности мембраны // Докл. АН СССР. Сер. Б. – 1989. – № 2. – С. 43 – 47.
5. Духин С.С. Влияние объемного заряда на запредельный ток в плоскопараллельном канале электродиализатора в ламинарном режиме // Химия и технология воды. – 1989. – Т. 11, № 8. – С. 675 – 681.
6. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания / Н. П. Гнусин, В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко и др. // Электрохимия. – 1986. – Т. 22, № 3. – С.298 – 303.
7. Гнусин Н.П. Роль диссоциации воды в условиях запредельного режима процесса электродиализа // Электрохимия. – 1998. – Т. 34, № 11. – С. 1310 – 1315.
8. Листовничий А.В. Возникновение области пространственного заряда в процессе электродиализа // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 8. – С. 675 – 680.
9. Исследование процесса электродиализного обессоливания разбавленного раствора электролита в мембранных каналах / В.И. Заболоцкий, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко // Электрохимия. – 1990. – Т. 26, № 6. – С. 707 – 713.

Contribution of Ions by Water Dissociation in Current Transfer under Electrodialysis in Conditions of Overlimited Regime

N.V. Alekseeva¹, Yu.A. Kostylev², V.I. Konovalov¹, **V.B. Korobov¹**

*Departments: "Processes and Apparatuses of Chemical Technology" (1),
"General Theoretical Courses" (2), TSTU*

Key words and phrases: dissociation of water; diffusion layer; overlimited regime; concentration polarization; transport number.

Abstract: For conditions of ideal selective membrane and two-components solution in connection with electrodialysis the numerical solution of the problem formulated on the basis of Nernst – Plank equations, formation of ions streams in adjoining cation exchange membrane in diffusion layer with the products of water dissociation – hydrogen ions and hydroxyl is obtained. Under electrodialysis in overlimited regime the dependence of transport numbers for ions, taking part in mass transfer from current density is obtained.

Beitrag von Ionen der wasserdissoziation in der Stromübertragung bei der Elektrodialyse unter Bedingungen der übergrenzlichen Arbeitsweise

Zusammenfassung: Es ist die numerische Lösung der Aufgabe für die Bedingungen der idealen selektiven Membrane und der zweikomponenten Lösung gemäß der Elektrodialyse bekommen. Diese Aufgabe ist auf Grund der Nernst-Plank-Gleichungen, der Formierung der Ionenströmung in der zur kationenwechselnden Membrane anliegenden Diffusionsschichte mit der Teilnahme von Erzeugnissen der Wasserdissoziation, und zwar von Ionen des Wasserstoffs und des Hydroxyls formuliert. Bei der Elektrodialyse in der übergrenzlichen Arbeitsweise ist die Abhängigkeit der Zahlen der Übertragungen für die Ionen, die an der Massenübertragung teilnehmen, von der Dichte des Stroms bekommen.

Apport des ions de l'eau de la dissociation dans le transfert de courant au cours de l'électrolyse dans les conditions du régime hors limites

Résumé: Pour les conditions de la membrane sélective idéale et de la solution à deux composants on a reçu la résolution numérique du problème formulé à la base des équations de Nernst–Plank de la formation du flux des ions dans la couche de diffusion contigue à la membrane cationique avec la participation des produits de la dissociation de l'eau – les ions de l'hydrogène et de l'hydroxyle. On a reçu la dépendance des nombres du transfert pour les ions participants au transfert de la densité du courant de l'électrolyse.
