ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЕРЕНОСА СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЧЕРЕЗ ИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ

Володина Е.И., Сеник Ю.В., Лопаткова Г.Ю., Письменская Н.Д, Лебедев К.А., Никоненко В.В.
Кубанский государственный университет, г.Краснодар

Володина Е.И.
Сеник Ю.В.
Лопаткова Г.Ю.
Письменская Н.Д.
Лебедев К.А.
Никоненко В.В.
Кубанский государственный университет

Слабые электролиты входят в состав живых структур, природных вод, биологически активных веществ. Они используются в медицинской практике, сельском хозяйстве, микробиологическом и органическом синтезах. Наиболее перспективными методами получения, очистки и кондиционирования таких веществ являются мембранные методы, в частности, электродиализ. Транспорт слабых электролитов в мембранных системах сопровождается химическими реакциями, приводящими к изменению концентрации и химической природы переносчиков заряда, что осложняет экспериментальное исследование. Наличие большого количества частиц в таких системах, перенос которых необходимо учесть при математическом моделировании, ограничивает число работ, посвященных описанию таких систем. Разработка моделей необходима, так как с их помощью можно раскрыть суть транспортных процессов, что позволит создавать новые ионообменные материалы, оптимизировать процессы электродиализа, прогнозировать технико-экономические параметры аппаратов в реальных технологических процессах.

В нашей работе проведено сравнение экспериментальных данных по электродиализу раствора $NaHCO_3$ и численного расчета с использованием двух математических моделей. Модель I [1] основана на уравнениях Нернста-Планка для трехслойной системы: мембраны и двух диффузионных слоев. Модель I позволяет рассчитывать плотности потоков ионов и молекул в диффузионном слое (ДС) при переносе компонентов через мембрану под действием электрического тока. Рассматривается анионообменная мембрана (АОМ), с обеих сторон которой находится раствор, содержащий Na^+, HCO_3^-, CO_3^{2-} H^+, OH^- и молекулы H_2CO_3. Состав раствора задается параметрами pH и величиной концентрации ионов Na^+. АОМ представляется как гомогенная фаза с концентрацией ионогенных групп c_m, равной обменной емкости мембраны. Используется предположение о локальном химическом и термодинамическом равновесии, а также условие локальной электронейтральности для фаз мембраны и раствора. Скорость химических реакций между компонентами предполагается намного большей, чем скорость массопереноса.

При наложении электрического поля HCO_3^--ионы при переходе из обедненного ДС в мембрану превращаются в CO_3^{2-} и H^+. CO_3^{2-} мигрируют через мембрану в обогащенный ДС, увеличивая pH в камере концентрирования (КК), в то время как H^+ возвращаются в обедненный ДС, где взаимодействуют с HCO_3^- с образованием H_2CO_3. Концентрация молекул H_2CO_3 на границе мембраны с обедненным раствором имеет максимум, от этой границы H_2CO_3 диффундирует в объем раствора. При превышении «предельного» значения тока (I_{lim}) вблизи границы мембраны появляется макроскопическая пограничная зона, в которой перенос тока осуществляется ионами H^+ и HCO_3^-. В этой зоне концентрация ионов Na^+ стремится к нулю, в то время как ионы HCO_3^- не исчезают, – вследствие диссоциации H_2CO_3. Максимум концентрации молекул H_2CO_3 при этом сдвигается от поверхности мембраны и соответствует левой границе погранзоны (рис. 1). Таким образом, эффективная толщина диффузионного слоя уменьшается на ширину погранзоны, что объясняет «сверхпредельный» перенос ионов HCO_3^-.

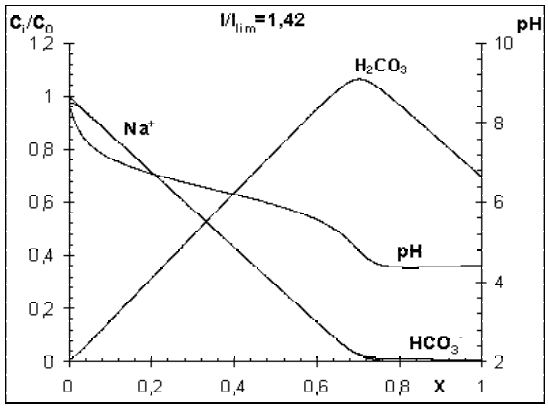

Рис.1. Концентрационные профили основных ионов (HCO_3^-, Na^+) и молекул H_2CO_3 и изменение pH в ДС при сверхпредельной (I/I_{lim} = 1.42) плотности тока

Используя результаты, полученные при расчетах по модели I, вычислены параметры раствора $NaHCO_3$ на выходе из электродиализной ячейки с применением модели II [2], позволяющей рассчитывать равновесные концентрации компонентов в растворе.

Как видно из рис. 2, имеется хорошее согласие расчета и эксперимента при допредельных плотностях тока. При токах выше предельного адекватность модели I нарушается, главным образом потому, что в модели предполагается локальное равновесие реакций диссоциации-рекомбинации, что, очевидно, не соответствует действительности при необратимом разложении воды на границе мембрана/раствор.

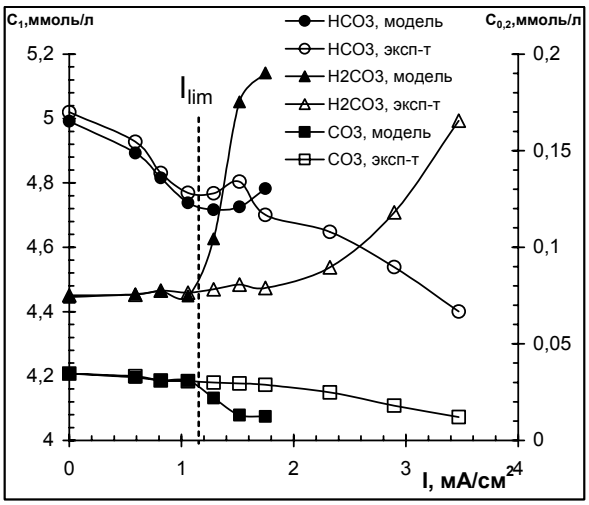

Рис.2. Концентрации ионов HCO_3^-, CO_3^{2-} и молекул H_2CO_3 на выходе из КО, определенные из экспериментальных данных и рассчитанные по величинам потоков, определенным по модели [1], в зависимости от общей плотности тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 03-03-96571.

Литература

1. *Nikonenko V., Lebedev K., Manzanares J.A., Pourcelly G.* Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. N 24. P. 3639-3650.
2. *Сеник Ю.В., Никоненко В.В.* Моделирование электродиализа растворов слабых электролитов // Сборник материалов конференции ИВТН-2003. http://www.ivtn.ru/2-session/enter/paper.phtml?r=25