ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ИНТЕНСИВНЫХ ТОКОВЫХ РЕЖИМАХ: РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Володина Е.И., Письменская Н.Д., Ковалев И.В., Никоненко В.В.
Кубанский государственный университет, г.Краснодар

Володина Е.И.
Письменская Н.Д.
Ковалев И.В.
Никоненко В.В.
Кубанский государственный университет

Развитие и совершенствование электродиализа требует понимания механизмов массопереноса через ионообменные мембраны. Как правило, мембраны в канале обессоливания (КО) имеют различную каталитическую активность по отношению к реакции диссоциации воды. Свойства поверхности (однородность, наличие шероховатостей и выступов) также различны. Установив связь между свойствами и развитием сопряженных эффектов концентрационной поляризации, становится возможным целенаправленно управлять интенсификацией технологического процесса, создавая мембраны с заданными свойствами.

В работе использована модель В.В. Никоненко, описывающая перенос ионов соли и воды в трехслойной системе, содержащей мембрану и два прилегающих к ней диффузионных слоя. В качестве уравнений переноса используются уравнения Нернста-Планка; отклонение от электронейтральности учитывается с помощью уравнения Пуассона; плотности потоков ионов соли и воды считаются известными из эксперимента функциями плотности тока. Модель позволяет рассчитывать минимальную концентрацию противоионов соли в растворе на границе с мембраной c_{+s}, толщину различных частей диффузионного слоя (ДС) и скачки потенциала в каждой из этих частей как функции c_{+s}. Для расчета c_{+s} используется выражение

$$\frac{2}{j}\left(1-c_{+s}\right)+\frac{\tilde{\varepsilon}\, j_{+}^{2}}{2c_{+s}^{2}j}+\sqrt{\frac{2\tilde{\varepsilon}}{c_{+s}}}=1, \qquad (1)$$

где три слагаемых в левой части уравнения отвечают безразмерным толщинам трех различных зон ДС: первое слагаемое ($\tilde{\delta}_1$) – толщина электронейтральной части ДС, второе ($\tilde{\delta}_2$) – толщина миграционной зоны области пространственного заряда (ОПЗ), и третье ($\tilde{\delta}_3$) – толщина квазиравновесной зоны ОПЗ. Скачки потенциала в различных зонах ДС рассчитываются соответственно из уравнений (2)-(4):

$$\Delta\varphi_1=\frac{RT}{F}\frac{j'}{j}\ln c_{+s}\ , \qquad (2)$$

$$\Delta\varphi_2=-\frac{RT}{F}\frac{\tilde{\varepsilon}\, j_{+}^{2}}{8c_{+s}^{3}j}\left(2j_{+}+j'\right)\ , \qquad (3)$$

$$\Delta\varphi_3=-\frac{RT}{z_{+}F}\ln\frac{c_{+m}}{c_{+s}}\ , \qquad (4)$$

где j_+, j и j' – безразмерные параметры, определяемые плотностями потоков ионов соли и воды и толщиной ДС, $\tilde{\varepsilon}$ – малый безразмерный параметр, равный квадрату отношения дебаевской длины к толщине ДС, c_{+m} – концентрация противоионов соли на границе ДС с мембраной в камере концентрирования. Далее к перечисленным скачкам потенциала добавляются скачки в диффузионном слое концентрируемого раствора, внутри мембраны и доннановские скачки на границах раздела фаз. Аналогично рассчитываются скачки потенциала через различные слои, относящиеся к анионообменной мембране, а затем суммарный скачок потенциала между измерительными электродами. Подгонка расчетной и экспериментальной

вольтамперной характеристики позволила найти толщину ДС возле катионообменной (Cation 67HMR) и анионообменной (Anion 204SZRA) мембран при электродиализе в 0.002M NaCl. Исследованный канал обессоливания не содержит наполнителя, имеет длину L = 3см и межмембранное расстояние h = 0.1см. Поскольку ток не превышал предельного значения для анионообменной мембраны, толщина ДС возле этой мембраны не изменялась. Толщина диффузионного слоя возле катионообменной мембраны (δ_c) уменьшается. Наиболее вероятным механизмом уменьшения δ_c является электроконвекция. Интенсивность электроконвекции зависит от величины пространственного заряда q_s и от толщины области пространственного заряда $\delta_{ОПЗ}=\delta_2+\delta_3$. Показано, что q_s и $\delta_{ОПЗ}$ в системе Cation 67HMR/0.002M NaCl значительно больше, чем в системе Anion 204SZRA/0.002M NaCl (рис. 1).

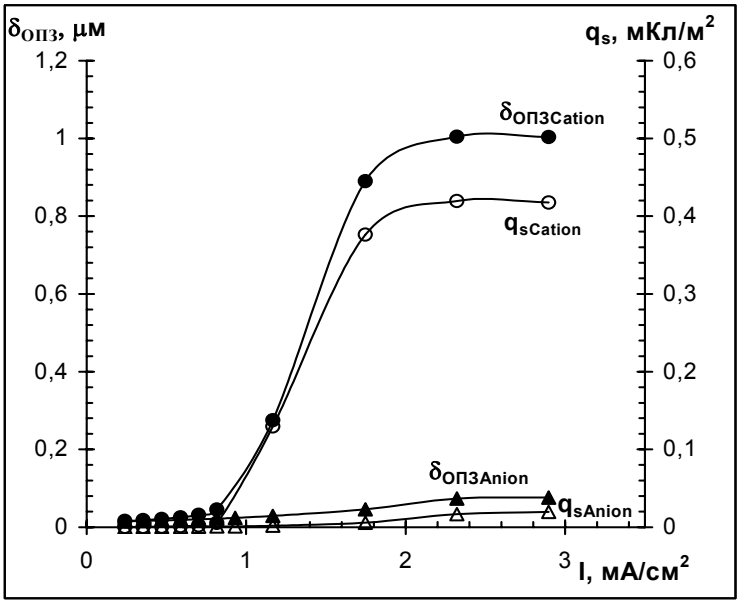

Рис.1. Пространственный заряд и толщина ОПЗ в зависимости от плотности тока

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 02-03-22001-НЦНИ_а.