УДК 541.24

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ С УЧЕТОМ ГОМОГЕННОЙ И ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ НЕЙТРАЛЬНОГО КОМПОНЕНТА

© 2006 Д.А. Воронков, Е.Н. Коржов

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.10.04

В работе приведены результаты вычислительного эксперимента по исследованию математической модели электромассопереноса пятикомпонентной смеси взаимодействующих в объеме и на межфазной границе компонентов.

При моделировании процессов массопереноса через ионоселективные мембраны возникает необходимость учитывать химические взаимодействия переносимых ионов вблизи межфазных границ [1]. В некоторых случаях эти взаимодействия представляются гомогенными, т.е. происходящими внутри фазы раствора или мембраны, а иногда, – гетерогенными, протекающими на границе мембраны с раствором [2-4]. Общий подход к построению такого рода математических моделей представлен в [5]. В [6] рассмотрены особенности процессов переноса пятикомпонентной смеси, когда электронейтральный компонент диссоциирует внутри отдающего диффузионного слоя. Цель настоящей работы заключается в исследовании основных закономерностей процесса переноса пятикомпонентной смеси через ионообменную мембрану с учетом диссоциации нейтрального компонента, происходящей как внутри отдающего диффузионного слоя, так и на межфазной границе раствор / мембрана.

Рассматривается трехслойная система, образованная отдающим и принимающим диффузионными слоями, а также разделяющей их ионоселективной мембраной (рис. 1).

Фиксированный электрический заряд матрицы мембраны распределён равномерно, и его концентрация значительно превосходит концентрацию



Рис. 1. Общая схема процесса переноса компонентов смеси в мембранной системе

заряженных компонентов вне мембраны. Под действием внешнего электрического поля в системе возникает электрический ток, вектор плотности которого ортогонален поверхностям мембраны. Мембрана преимущественно пропускает через себя положительно заряженные компоненты, а проход компонентов с отрицательным знаком заряда затруднён. Концентрация диссоциирующего компонента на несколько порядков превосходит концентрацию других компонентов и в этой связи считается постоянной. Начало оси координат *x* совмещено с границей отдающий слой – мембрана, а сама ось сонаправлена с вектором плотности электрического тока.

Математическая модель включает дифференциальные уравнения, описывающие изменение концентраций компонентов смеси и электрического потенциала.

$$-D_{i}\left(\frac{d^{2}c_{i}}{dx^{2}} + \frac{z_{i}e}{kT}\frac{d}{dx}\left(c_{i}\frac{d\phi}{dx}\right)\right) = \kappa_{i}^{\nu} \quad (i=1,...4),$$

$$-\delta_{1} \leq x < 0,$$

$$-D_{i}\left(\frac{d^{2}c_{i}}{dx^{2}} + \frac{z_{i}e}{kT}\frac{d}{dx}\left(c_{i}\frac{d\phi}{dx}\right)\right) = 0 \quad (i=1,...4),$$

$$0 \leq x \leq h + \delta_{2},$$

$$(1)$$

где c_i, z_i, D_i – концентрация, зарядовое число и коэффициент диффузии *i*-го компонента; ϕ – электрический потенциал; $e = 1.6021892 \cdot 10^{19}$ Кл – элементарный электрический заряд; $k = 1.380662 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана; T = 293 К – абсолютная температура, κ_i^{v} – удельные скорости приращения массы *i*-го компонента за счет гомогенных химических реакций, определяемые по формулам:

$$\kappa_i^{\nu} = 0$$
 (*i*=1,2), $\kappa_i^{\nu} = k_1^{\nu}c_0 - k_2^{\nu}c_3c_4$ (*i*=3,4), (2) где k_1^{ν} и k_2^{ν} – константы скоростей прямой и обратной реакций диссоциации нейтрального компонента в объеме.

Добавляя к уравнениям (1) алгебраическое уравнение, выражающее собой условие локальной электронейтральности,

$$\sum_{i=1}^{n} z_i c_i - Q\delta^* = 0, \qquad (3)$$

получаем пять уравнений для пяти неизвестных функций, где Q – заданная концентрация фиксированного электрического заряда матрицы мембраны;

$$\delta^* = \begin{cases} 1 & \text{при} & 0 \le x \le h; \\ 0 & \text{при} & -\delta_1 \le x < 0 & \text{или} & h < x \le h + \partial_2. \end{cases}$$

На внешних границах диффузионных слоев концентрации компонентов считаются известными величинами

$$x = -\delta_1: c_i = c_i^0 \quad (i=1, 2, 3, 4),$$
(4)

$$x = h + \delta_2 : c_i = c_i \quad (i = 1, 2, 3, 4).$$
(5)

На границе отдающий слой – мембрана скачки плотностей молярных потоков компонентов определяются скоростями гетерогенных реакций, а на границе мембрана – принимающий слой они равны нулю: x = 0:

$$\left[-D_{i}\left(\frac{dc_{i}}{dx}+\frac{z_{i}e}{E}c_{i}\frac{d\varphi}{dx}\right)\right]=\kappa_{i}^{s} \quad (i=1, 2, 3, 4), \qquad (6)$$

$$x=h:$$

$$\left[-D_{i}\left(\frac{dc_{i}}{dx}+\frac{z_{i}e}{E}c_{i}\frac{d\varphi}{dx}\right)\right]=0 \quad (i=1, 2, 3, 4).$$
(7)

Здесь в квадратных скобках записывается выражение для скачка какой-либо величины, κ_i^s – удельные скорости приращения массы *i*-го компонента за счет гетерогенных химических реакций:

$$\kappa_i^* = 0$$
 $(i=1, 2), \kappa_i^* = \kappa_i^* c_0 - \kappa_i^* c_3 c_4$ $(i=3, 4).$ (8)
Takwe ha Mexcharulus reparting vehicles of the second second

Также на межфазных границах ставятся условия непрерывности электрохимических потенциалов: x = 0, x = h: $\left[\mu_i^0 + \mathbf{I} \cdot \mathbf{h} c_i + z_i F \phi\right] = 0$

$$(i=1, 2, 3, 4).$$
 (9)

Замыкание краевой задачи осуществляется заданием величины падения напряжения или электрического потенциала в трёхслойной области

$$\varphi(-\delta_1) - \varphi(h + \delta_2) = \Delta \varphi_0$$

(10)

где величина $\Delta \phi_0 > 0$

Вычислительный эксперимент для рассматриваемой системы проводился при следующих числовых значениях входящих в математическую модель параметров. В областях ${}^{-\delta_1 \le x < 0}$ и $h < x \le h + \delta_2$ коэффициенты диффузии D_p , $D_2 \sim 10^{-9}$ M^2/c , $D_3 = 0.9434 \cdot 10^{-8}$ M^2/c , $D_4 = 0.528 \cdot 10^{-8}$ M^2/c , константы прямых и обратных реакций $k_1^v = 2 \cdot 0$ ${}^{-s}c_1^- k_2^v = 1.3 \cdot 0^{-8}$ ${}^{M^3/MOЛb} \cdot c$; концентрации на внешних границах диффузионных слоёв ${}^{C_1}_* = {}^{C_2}_2 = {}^{C_1}_1 = {}^{C_2}_2 = 10$ ${}^{MOЛb}/M^3$; толщина

,

диффузионных слоев $\delta_1 = \delta_2$ принималась величиной порядка ~ 10⁻⁵ м. В области $0 \le x \le h$ коэффициенты диффузии $D_1, D_2 \sim 10^{-11} \, m^2/c, D_3 = 1.85 \cdot 10^{-10} \, m^2/c, D_4 = 0.528 \cdot 10^{-9} \, m^2/c;$ плотность электрического заряда ионогенных групп мембраны $Q = 2 \cdot 10^3 \, \text{моль/m}^3$; толщина мембраны $h = 5 \cdot 0 \, m$. Численные значения для компьютерного эксперимента были взяты из области допустимых значений для соответствующих параметров.

Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 2 – 4. Здесь показана зависимость концентраций и эффективных чисел переноса компонентов смеси от скоростей гомогенных и гетерогенных химических реакций. Варьирование констант скоростей реакций осуществлялось умножением векторов $\mathbf{k}^* = (k_1^v, k_2^v)_{U} \mathbf{k}^s = (k_1^s, k_2^s)_{Ha}$ на величину *c*, которая принимала значения: $\mathbf{0}^{-4}, \mathbf{0}^{-3}, ..., 1$. На рис. 2 показаны концентрационные профили для всех компонентов смеси. Для невзаимодействующих компонентов они имеют вид, близкий к традиционному линейному, убывающему в области отдающего диффузионного слоя и возрастающему - в области принимающего. В фазе мембраны профили концентрации обоих компонентов выпуклые и представляются монотонно возрастающими функциями. Причём концентрация компонента, знак заряда которого совпадает со знаком фиксированного заряда матрицы мембраны, на порядок ниже, чем концентрация компонента с противоположным зарядом. Профили мало зависят от скоростей реакций все кривые сливаются в одну линию.

Профиль концентрации положительно заряженного компонента, образующегося в результате реакции диссоциации, во всех трех слоях монотонно убывающий. В отдающем слое, с увеличением скоростей реакций он меняется от выпуклого до все более вогнутого. Градиенты концентрации вблизи границ растут, а в центральной части отдающего слоя развивается область, где концентрация меняется незначительно. В фазе мембраны и принимающего слоя профили концентрации выпуклые и скорость их изменения растет с увеличением интенсивности реакций. Для компонента с отрицательным электрическим зарядом, с ростом скоростей химических взаимодействий, градиент концентрации вблизи внешней границы отдающего слоя, увеличиваясь, меняет свой знак. В результате, область монотонного убывания смещается к межфазной границе областью монотонного возрастания. В фазе мембраны профиль – выпуклый и монотонно возрастающий, а в принимающем слое – вогнутый и монотонно убывающий. В этих двух фазах фактор реакций незначительно влияет на значения концентрации.

На рис. 3 – 4 показаны графики распределения эффективных чисел переноса компонентов смеси.

Из них видно, что на невзаимодействующие компоненты приходится основная доля переносимого в системе электрического заряда. Числа переноса взаимодействующих компонентов на несколько порядков меньше. Для компонентов, не участвующих в реакциях, чем выше скорости реакций, тем меньше числа переноса, хотя эти изменения относительно небольшие.

Числа переноса взаимодействующих компонентов в отдающем диффузионном слое зависят от координаты, а на межфазной границе отдающего слоя с мембраной претерпевают скачок, что следует из уравнения (1) и граничного условия (6). С ростом влияния фактора реакций, профиль эффективного числа переноса положительно заряженного компонента, в отдающем слое, переходит от почти прямого к все более вогнутому. Вблизи границ, особенно межфазной, возрастает градиент числа переноса, что связано с большими значениями здесь функций скоростей реакций. В результате – величина числа переноса на межфазной границе слева (на рис. За штриховая линия) растет с увеличением интенсивности реакций. Также возрастает скачок, а значит и величина числа переноса на межфазной границе справа (рис. За сплошная линия). Для отрицательно заряженного компонента картина распределения числа переноса в отдающем слое аналогичная, только профили не вогнутые, а выпуклые. Межфазный скачок равен по модулю, но противоположен по знаку скачку для положительно заряженного компонента. Величина числа переноса в фазах мембраны и принимающего слоя снижается с ростом интенсивности реакций, но очень мало.

Также были получены распределения концентраций и чисел переноса для разных значений плотности тока, профиль электрического потенциала, и вольтамперная характеристика. Последняя имеет S-образную форму и почти не отличается от той, что была приведена в [6].

Результаты вычислений говорят о том, что влияние фактора гомогенных и гетерогенных химических реакций оказалось значительным лишь для взаимодействующих компонентов смеси.



Рис. 2. Профили безразмерных концентраций невзаимодействующих компонентов: а) положительно заряженного, б) отрицательно заряженного, и взаимодействующих компонентов: в) положительно заряженного, г) отрицательно заряженного, для различных значений констант скоростей реакций: $\mathbf{k}^{\nu} \cdot \mathbf{c}$, $\mathbf{k}^{s} \cdot \mathbf{c}$, где: $1 - \mathbf{c} = 10^{-4}$, $2 - 10^{-3}$, $3 - 10^{-2}$, $4 - 10^{-1}$, 5 - 1

КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ И МЕЖФАЗНЫЕ ГРАНИЦЫ, Том 8, № 1, 2006

Д.А. ВОРОНКОВ, Е.Н. КОРЖОВ



Рис. 3. Графики распределения эффективных чисел переноса невзаимодействующих компонентов а) положительно заряженного, б) отрицательно заряженного, для различных значений констант скоростей реакций: $\mathbf{k}^{v} \cdot \mathbf{c}$, $\mathbf{k}^{s} \cdot \mathbf{c}$, где: $1 - \mathbf{c} = 10^{-4}$, $2 - 10^{-3}$, $3 - 10^{-2}$, $4 - 10^{-1}$, 5 - 1



Рис. 4. Графики распределения эффективных чисел переноса взаимодействующих компонентов а) положительно заряженного, б) отрицательно заряженного, для различных значений констант скоростей реакций: $\mathbf{k}^{v} \cdot c$, $\mathbf{k}^{s} \cdot c$, где: $1 - c = 10^{-4}$, $2 - 10^{-3}$, $3 - 10^{-2}$, $4 - 10^{-1}$, 5 - 1

На невзаимодействующих компонентах смеси, определяющих поведение системы, оно почти не отразилось. Полученные в ходе компьютерного эксперимента характеристики переноса невзаимодействующих компонентов смеси, качественно согласуются с результатами полученными другими авторами. В то же время модель, предложенная в настоящей работе, учитывающая гомогенные и гетерогенные реакции, дает более детальную картину исследуемого процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобразования РФ (грант № А03-2.10-393).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука. 1996. 396 с.

2. *Rubinstein I.* A diffusional model of "water splitting" in electrodialysis. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 14. P. 1431-1436.

3. *Kikuchi K.-I., Gotoh T., Takahashi H., Higashino S. Dranoff J.S.* Separation of amino acids by electrodialysis with ion-exchange membranes. J. Chem. Eng. Japan. 1995. V. 28. № 1. P. 103-109.

4. Аристов И.В., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Загородных Л.А. Учет гетерогенной химической реакции протонирования при переносе аминокислот через межфазную границу мембрана/раствор // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 2. С. 248-252.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ...

5. Воронков Д.А., Коржов Е.Н. Математическая модель переноса многокомпонентных растворов в случае гомогенных и гетерогенных взаимодействий в электромембранных системах. // Материалы I Всероссийской конференции «ФАГРАН-2002». Воронеж, 2002. С. 405-406.

6. Воронков Д.А., Коржов Е.Н. Математическое моделирование процессов переноса многокомпонентных смесей в электромембранных системах с учетом диссоциации нейтрального компонента. // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. 2004. № 1. С. 38-45.