

УДК 544.6

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ КАНАЛА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА НА УВЕЛИЧЕНИЕ ПЕРЕХОДНОГО ВРЕМЕНИ ХРОНОПОТЕНЦИОГРАММ

© 2022 г. А. Д. Горобченко^а, Е. Д. Сколотнева^а, С. А. Мареев^а, *

^аФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, д. 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: mareev-semyon@bk.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Более века теоретические представления, предложенные в работах Санда, используются учеными в области хронопотенциометрии электродных и мембранных систем. Развитие данных представлений позволяет точнее определять параметры исследуемых объектов и выявлять значимые факторы, казавшиеся несущественными. В данной статье с помощью нестационарной двумерной гальваностатической конвективно-диффузионной модели переноса ионов соли проводится теоретический анализ влияния размеров проточной камеры обессоливания электродиализатора на переходные времена, τ , хронопотенциограмм. Показано, что локальная плотность электрического тока распределена неравномерно по всей длине канала обессоливания, и у входа ее значение более чем на порядок выше среднего, а в остальной области на 1–13% (в зависимости от длины канала) ниже. Теория Санда в свою очередь предполагает равномерное распределение плотности тока. Установлено, что τ , полученные с помощью двумерной модели больше, чем рассчитанные по уравнению Санда, τ_s . С уменьшением длины канала обессоливания, L , разница между τ и τ_s увеличивается от 3% (при $L = 30$ мм) до 14% (при $L = 1$ мм). Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для гомогенной мембраны Neosepta CMX, представленные нами ранее. Найденная зависимость позволит уменьшить погрешность измерения свойств проточных электродиализаторов по переходному времени хронопотенциограмм.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, электродиализ, математическое моделирование, хронопотенциограмма, сверхпределный токовый режим

DOI: 10.31857/S2218117222030051

ВВЕДЕНИЕ

Хронопотенциометрия (ХП) считается одним из наиболее информативных нестационарных методов изучения электро-мембранных систем [1]. Суть метода заключается в оценке вклада различных явлений, параметров и изменений состояния отдельных слоев системы мембрана-раствор в регистрируемый скачок потенциала при протекании постоянной плотности тока. Так ХП позволяет определить числа переноса в ионообменной мембране (ИОМ) [2, 3]; количественно оценить кинетику фаулинга [4, 5] и/или образования минерального осадка на поверхности ИОМ [6]; определить параметры электрической неоднородности поверхности мембраны [7–9] и изучить ее влияние на развитие электроконвекции [10]. Данные ХП также применяются для получения стационарных вольтамперных кривых [11, 12].

При протекании электрического тока, значение которого равно или превышает предельное

значение, концентрация электролита на межфазной границе с течением времени стремится к нулю. В электродной системе концентрация исследуемого электролита на границе электрод-раствор снижается до нуля (при наличии фонового электролита), а время, за которое достигается такое состояние, называется переходным. В мембранных системах концентрация электролита на межфазной границе стремится к нулю, но никогда его не достигает, так как при достижении ею некоторого критически низкого значения (которое в теории иногда принимается равным нулю) в системе развиваются новые механизмы переноса (электроконвекция, эффект экзальтации) или появляются новые носители заряда (диссоциация воды или других слабых электролитов). Таким образом, в мембранных системах переходное время является важнейшей характеристикой, позволяющей определить момент перехода от электро-диффузионного к сверхпределным механизмам переноса.

В 1901 г. Санд [13] вывел ставшее классическим уравнение для расчета переходного времени (τ_s) в электродных системах, сделав предположение о бесконечной толщине диффузионного слоя. Позже, в 1966 г., Block and Kitchener [14] адаптировали данное уравнение для применения в мембранных системах (1):

$$\tau_s = \left(\frac{\pi D}{4} \right) \left(\frac{c_{10} z_1 F}{T_1 - t_1} \right) \frac{1}{i^2}, \quad (1)$$

где D – коэффициент диффузии электролита, c_{10} – концентрация противоионов в объеме раствора, z_1 – заряд противоиона, F – постоянная Фарадея, t_1 – число переноса противоионов в растворе, T_1 – число переноса противоионов в мембране, i – плотность электрического тока.

Теория Санда и уравнение (1) не учитывают многие параметры системы, влияние которых обуславливает отклонение экспериментального значения переходного времени от теоретического: электрическая (чередование хорошо проводящих и плохо проводящих участков поверхности мембраны) [15–18], и геометрическая (шероховатость и волнистость) неоднородности поверхности мембран [19], конечная толщина диффузионного слоя [20, 21], состав раствора [11, 22–27], геометрические параметры канала обессоливания и скорость протока раствора [28].

При теоретическом исследовании переноса ионов в канале обессоливания, образованного монополярными ИОМ, при протекании постоянной плотности тока Узденова [28] отметила расхождение в значениях переходного времени, рассчитанного численно и по уравнению (1) даже при приложенной плотности тока в два раза превышающей предельное значение. В качестве основной причины было выдвинуто предположение о влиянии конечной толщины диффузионного слоя.

Действительно, в реальных системах естественная или вынужденная конвекция уменьшают толщину диффузионного слоя, в котором доминирующим механизмом переноса является диффузия. Van Soestbergen и соавторы [29] исследовали влияние конечной толщины диффузионного слоя на значение переходного времени в электродных системах и показали, что уравнение Санда удовлетворительно описывает поведение системы лишь при токах в 1.9 раз выше предельного. Авторы предложили новое уравнение, точно описывающее переходное время при сверхпредельных значениях приложенного тока ниже $1.9i_{lim}$:

$$\tau_{app} = -\frac{4\delta^2}{\pi^2 D} \ln \left[\frac{\pi^2}{8} \left(1 - \left| \frac{i_{lim}}{i} \right| \right) \right], \quad (2)$$

где δ – толщина диффузионного слоя, i_{lim} – предельная плотность электрического тока в системе.

Уравнение (2) впервые применено к мембранным системам в работе [30]. Показано, что в случае гомогенных мембран наблюдается хорошее согласие экспериментальных и теоретических данных. Green [31] получил выражение аналогичное уравнению (2) и использовал его для определения временной области применения тех или иных допущений при выводе аналитического решения для ХП.

В своей работе Узденова [28] также учитывает развитие электроконвекции и геометрические особенности канала электродиализатора (ЭД) (длину и межмембранное расстояние), которые могут оказывать влияние на значение переходного времени при плотности тока $2i_{lim}$. Тем не менее зависимость отклонения значения τ от τ_{Sand} от геометрических параметров системы в известных нам работах не обсуждается.

В данной работе с помощью двумерной конвективно-диффузионной модели исследуется влияние геометрических размеров проточной камеры ЭД на значение переходного времени и проводится сравнение результатов с теорией Санда.

ТЕОРИЯ

Математическая модель

Исследуемая система представляет собой парную камеру ЭД (рис. 1) с поочередно сменяющимися камерами обессоливания (КО) и концентрирования (КК), разделенными анионообменной (АОМ) и катионообменной (КОМ) мембранами (рис. 1). Рассматривается перенос ионов в половине КО шириной $h = 0.5H$, образованного КОМ слева (при $x = 0$) и слоем раствора справа (при $x = h$). На схеме вход в канал обессоливания расположен внизу (при $y = 0$), а выход из данного канала сверху (при $y = L$). На рис. 1 исследуемая область обведена красной рамкой.

Допущения и ограничения, принимаемые при формулировке задачи:

- мембрана считается гомогенной и идеально селективной;
- потоки воды через мембрану (конвекция, осмос, электроосмос), градиенты температуры, активности, давления и плотности раствора, диссоциация воды и электроконвекция не учитываются.

Система уравнений

Поток ионов в растворе включает миграционную, диффузионную и конвективную (вынужденную или индуцированную током) составляющие, и описывается “расширенным” уравнением Нернста–Планка (3) с учетом материального баланса (4). Конвективный перенос в исследуемой системе описывается системой уравнений Навье–

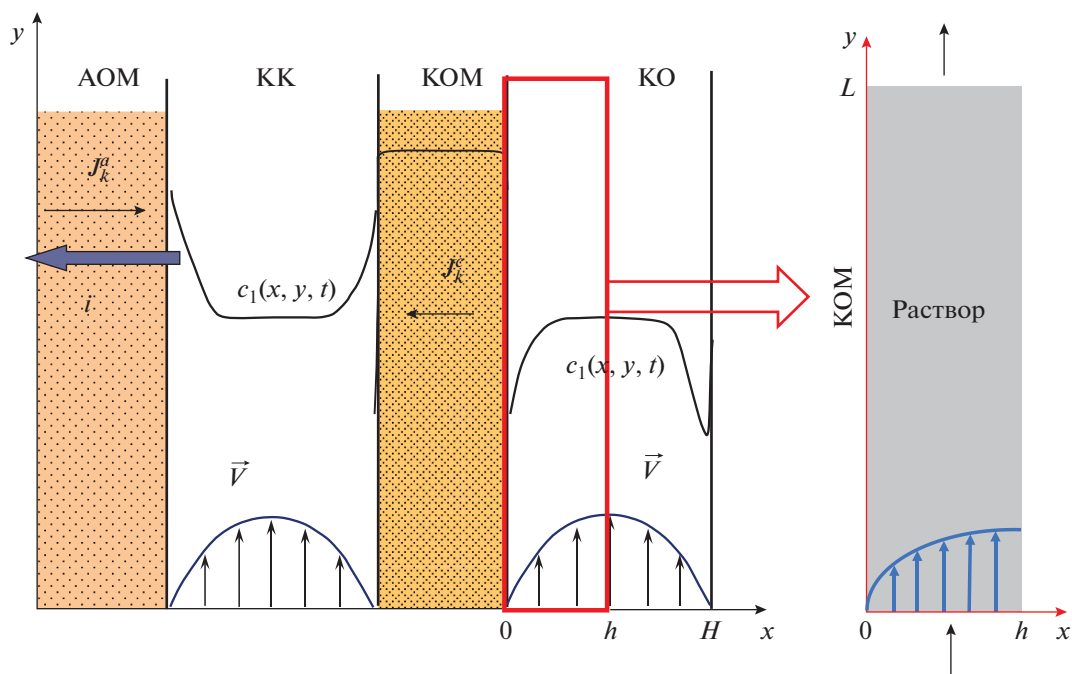


Рис. 1. Схематичное представление парной камеры ЭД. H, L – ширина и длина канала обессоливания, J_k^a и J_k^c – потоки соответственно анионов и катионов, $c_1(x, y, t)$ – концентрационный профиль.

Стокса (5)–(6), а распределение электрического потенциала и тока уравнениями Пуассона (7) и функцией электрического тока (8):

$$\vec{J}_k = -D_k \left(\frac{F}{RT} z_k c_k \nabla \phi + \nabla c_k \right) + c_k \vec{V}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div} \vec{J}_k, \quad (4)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V}, \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0, \quad (6)$$

$$\Delta \phi = -\frac{F}{\epsilon \epsilon_0} \sum_k z_k c_k, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \Delta \eta = & -\frac{F^2}{RT} \left(\left(\sum_k z_k^2 D_k \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) \frac{\partial \phi}{\partial x} - \right. \\ & \left. - \left(\sum_k z_k^2 D_k \frac{\partial c_k}{\partial x} \right) \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \\ & + F \left(\left(\sum_k z_k \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) V_x - \left(\sum_k z_k \frac{\partial c_k}{\partial x} \right) V_y + \right. \\ & \left. + \left(\sum_k z_k c_k \right) \left(\frac{\partial V_x}{\partial y} - \frac{\partial V_y}{\partial x} \right) \right). \end{aligned} \quad (8)$$

здесь \vec{J}_k, c_k, D_k, z_k – плотность потока, молярная концентрация, коэффициент диффузии и зарядовое число k -го иона; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; t – вре-

мя; ϕ – потенциал; \vec{V} – линейная скорость раствора; ρ_0 – плотность раствора; P – давление; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ν – кинематическая вязкость; η – электрическая функция тока.

$P, \vec{V}, \phi, \eta, \vec{J}_k$ и c_k являются функциями t, x и y . Уравнения (3), (4) и (7) описывают распределение концентрации, потоков и потенциала, (5) и (6) – скорости течения жидкости, (8) – плотности тока в системе. Уравнения (3)–(7) являются классическими при описании переноса ионов в мембранной системе, а (8) вытекает из формулы электрического тока $\vec{i} = F \sum_k z_k \vec{J}_k$ и условия $\text{div} \vec{i} = 0$, что подробно описано в работах [15] и [28]. Стоит отметить, что функция тока связана с плотностью тока следующим образом: $\frac{\partial \eta}{\partial x} = -i_y$ и $\frac{\partial \eta}{\partial y} = i_x$.

При отсутствии влияния электрического тока на скорость течения раствора в канале ЭД и при условии прилипания жидкости на поверхности мембран, система уравнений (5)–(6) может быть упрощена и заменена уравнением Гагена–Пуазейля для плоского канала:

$$V_y(x, y, t) = 6V_0 \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H} \right), \quad V_x = 0, \quad (9)$$

где H – ширина канала обессоливания; V_y и V_0 – соответственно тангенциальная составляющая и средняя линейная скорость течения жидкости.

Граничные условия

На входе в канал ($x \in [0, h], y = 0$):

– концентрация принимается постоянной и равной концентрации исходного раствора, c_0 :

$$c_k(x, 0, t) = c_0, \quad k = 1, 2, \quad (10)$$

– сумма составляющих диффузионных и электромиграционных тангенциальных потоков катионов ($k = 1$) и анионов ($k = 2$) равна нулю:

$$-D_k \left(\frac{F}{RT} z_k c_k \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) (x, 0, t) = 0, \quad k = 1, 2, \quad (11)$$

– условие для электрической функции тока [15]:

$$\eta(x, 0, t) = 0. \quad (12)$$

На выходе из канала ($x \in [0, h], y = L$):

– сумма составляющих диффузионных и электромиграционных тангенциальных потоков катионов ($k = 1$) и анионов ($k = 2$) равна нулю:

$$-D_k \left(\frac{F}{RT} z_k c_k \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\partial c_k}{\partial y} \right) (x, L, t) = 0, \quad k = 1, 2, \quad (13)$$

– условие для электрического потенциала задано с учетом нулевой плотности тока через эту границу:

$$\frac{\partial \varphi(x, L, t)}{\partial y} = 0, \quad (14)$$

– условие для электрической функции тока [15]:

$$\eta(x, L, t) = i_{av} L, \quad (15)$$

где i_{av} – средняя плотность тока в системе.

На границе КОМ/раствор ($x = 0, y \in [0, L]$)

– концентрация противоионов c_1 принимается постоянной, значение которой в N раз выше начальной концентрации:

$$c_1(0, y, t) = N c_0, \quad (16)$$

– нормальная составляющая потока катионов c_2 к поверхности ИОМ принимается равной нулю;

$$-D_2 \left(\frac{F}{RT} z_2 c_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial c_2}{\partial x} \right) (0, y, t) = 0, \quad (17)$$

– значение электрического потенциала принимается постоянным:

$$\varphi(0, y, t) = 0, \quad (18)$$

– тангенциальная составляющая электрического тока равна нулю:

$$\frac{\partial \eta}{\partial x}(0, y, t) = 0. \quad (19)$$

В середине канала ($x = h, y \in [0, L]$):

– концентрация противоионов и катионов принимается постоянной и равной концентрации исходного раствора:

$$c_k(h, y, t) = c_0, \quad k = 1, 2, \quad (20)$$

– нормальная составляющая напряженности электрического поля к границе выражается из формулы электрического тока и определяется через электрическую функцию тока и концентрацию, а тангенциальная равна нулю (условие эквипотенциальности поверхности ИОМ):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x}(h, y, t) = -\frac{RT}{F} \frac{\left(\frac{\partial \eta}{\partial y} F^{-1} + z_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} + z_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \right)}{\left(z_1^2 D_1 c_1 + z_2^2 D_2 c_2 \right)}, \quad (21)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y}(h, y, t) = 0,$$

– нормальная составляющая плотности электрического тока к границе равна нулю:

$$\frac{\partial \eta}{\partial x}(h, y, t) = 0. \quad (22)$$

Начальные условия

В качестве начальных значений концентрации, потенциала и функции тока (при $t = 0$) принято следующее:

$$c_k(x, y, 0) = c_0, \quad k = 1, 2, \quad (23)$$

$$\varphi(x, y, 0) = -x \left(\frac{i_{av} RT}{c_0 F^2 (z_1^2 D_1 + z_2^2 D_2)} \right), \quad (24)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x}(x, y, 0) = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial y}(x, y, 0) = i_{av}. \quad (25)$$

Параметры модели

Параметры исследуемой системы были выбраны таким образом, чтобы максимально соответствовать экспериментальным в проточных электродиализных ячейках [32–35]. Длина, L , и ширина, H , канала обессоливания варьировались, остальные параметры были зафиксированы (табл. 1). Средняя плотность тока $i_{av} = 2i_{lim}$, где i_{lim} – предельная плотность электрического тока, рассчитываемая по уравнению:

$$i_{lim} = \frac{F D c_0}{H(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{H^2 V_0}{L D_0} \right)^{1/3} - 0.2 \right], \quad (26)$$

$$\text{где } D_0 = \frac{D_1 D_2 (z_1 - z_2)}{D_1 z_1 - D_2 z_2}.$$

Данное выражение получено путем решения системы уравнений (3), (4) и (9) при условии локальной электронейтральности раствора электролита для случая установившегося ламинарно-

Таблица 1. Параметры модели, используемые при расчетах

Параметр	Значение	Описание
c_0	0.02 моль/л	Начальная и граничная молярная концентрация раствора
D_1	1.33×10^{-9} м ² /с	Коэффициент диффузии Na ⁺ в растворе
D_2	2.04×10^{-9} м ² /с	Коэффициент диффузии Cl ⁻ в растворе
ϵ	81	Относительная диэлектрическая проницаемость электролита
H	0.25L и 0.5L	Ширина канала обессоливания ЭД аппарата (варьируется при проведении расчетов)
i_{av}	$2i_{lim}$	Средняя плотность тока в системе
L	1–30 мм	Длина канала обессоливания ЭД аппарата (варьируется при проведении расчетов)
μ	1.006×10^{-3} Па·с	Коэффициент динамической вязкости раствора
N	1	Отношение концентрации на границе с КОМ к ее значению на входе в канал ЭД [41]
ρ	1002 кг/м ³	Плотность раствора
T	293 К	Температура
T_1	1	Эффективное число переноса противоионов в мембране
t_1	0.395	Число переноса ионов Na ⁺ в растворе
V_0	4 мм/с	Средняя скорость потока раствора в камере обессоливания
z_1	1	Зарядовое число Na ⁺
z_2	-1	Зарядовое число Cl ⁻

го течения между двумя параллельными плоскими однородными селективными стенками. Уравнение (26) справедливо для относительно “коротких” каналов ($L \leq 0.02h^2V_0/D$), получено Левеком для теплообмена [36] и адаптировано Ньюманом для электродных [37] и Гнусиным и соавт. для электромембранных систем [38]. Двумерное численное решение конвективно-диффузионной задачи подробно обсуждается в недавних работах [39, 40].

Поставленная задача решена методом конечных элементов с использованием программного пакета COMSOL Multiphysics 5.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Получены теоретические хронопотенциограммы (рис. 2а) при различных геометрических параметрах канала обессоливания ЭД. Концентрация вдоль поверхности мембраны убывает неодинаково во времени: у входа в канал медленней, у выхода – быстрее. Это обусловлено постоянным притоком раствора начальной концентрации со стороны входа в канал обессоливания. В данной ситуации определение переходного времени по значению концентрации у поверхности мембраны не представляется возможным. В результате значение τ определялось по максимуму производной скачка потенциала по времени (рис. 2б). Данный подход является общепринятым при обработке

экспериментальных и расчетных данных и позволяет достаточно точно идентифицировать переходное время. Существуют два возможных варианта определения максимума (i) истинное значение (обозначено крестиком на рис. 2б) и (ii) асимптотическое (пересечение касательных на рис. 2б), разброс между которыми учтен в виде доверительного интервала.

Так как в поставленной задаче не учитываются сопряженные с протеканием электрического тока эффекты концентрационной поляризации, такие как электроконвекция и диссоциация воды, то при приближении концентрации у поверхности мембраны к критически малому значению скачок потенциала в диффузионном слое стремительно растет и достигает высоких значений, не характерных для реальных систем (>4 В на рис. 2а). В связи с этим расчет проводился вплоть до 4 В, в предположении, что переходное время, τ , однозначно наступает при скачке потенциала ниже этого значения, а именно начинается развитие сопряженных эффектов [28].

Все расчеты проведены при плотности тока, в два раза превышающей предельное теоретическое значение, и согласно анализу, проведенному в [29, 30], для расчета переходного времени при $i_{av} > 1.9i_{lim}$ необходимо использовать уравнение Санда (1). Дальнейший анализ результатов будет проведен, опираясь на значение τ_s для заданной плотности тока.

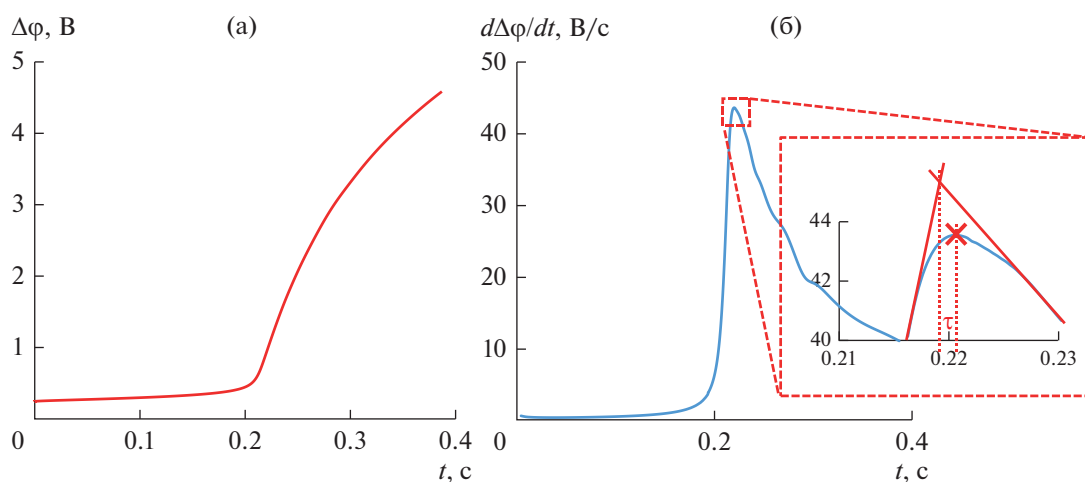


Рис. 2. Теоретическая хронопотенциограмма (а) и производная скачка потенциала по времени (б), рассчитанные при $L = 1$ мм и $H = 0.5$ мм. Остальные параметры представлены в табл. 1.

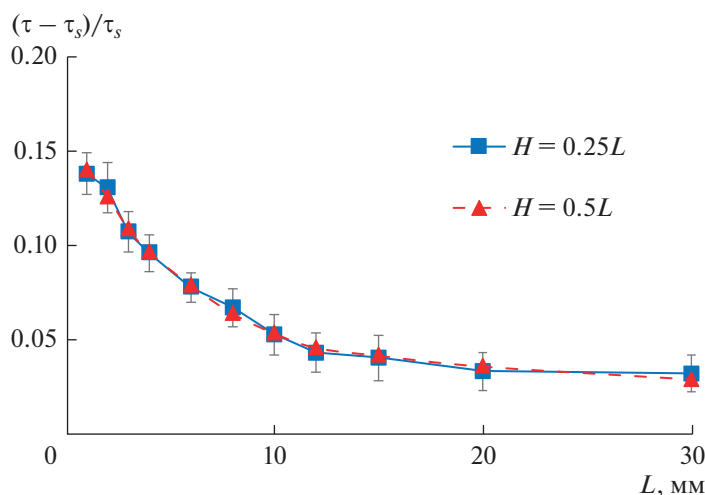


Рис. 3. Зависимость разницы между τ и τ_s от длины канала. Ширина канала указана на графике, остальные параметры представлены в табл. 1. Погрешность определения τ по максимуму производной скачка потенциала указана в форме доверительных интервалов. Расчет с помощью модели.

В данной работе мы рассматриваем короткие каналы с относительно большим межмембранным расстоянием, H , что характерно для экспериментальных ЭД ячеек. Видно, что изменение H в два раза не оказывает влияния на результаты расчета в пределах погрешности определения τ по производной скачка потенциала (рис. 3).

Установлено, что, с уменьшением длины канала увеличивается отклонение переходного времени ХП, найденного путем численного моделирования, τ , от τ_s . Разница достигает 15% при длине канала $L = 1$ мм. Минимальное же отличие составляет 3% при $L = 30$ мм. Как было сказано выше, наличие доверительных интервалов на рис. 3 обусловлено методикой определения переходного времени. Тем не менее точность измерения τ

является достаточной для дальнейшего анализа результатов расчета.

Наблюдаемое отклонение τ от τ_s при всех значениях L обусловлено тем, что при $t > 0$ локальная плотность электрического тока в моделируемой системе, i_{loc} , отличается от заданного среднего значения i_{av} (рис. 4): в начале канала (при $y = 0$) $i_{loc} > i_{av}$, а в конце канала (при $y = L$) $i_{loc} < i_{av}$. Это приводит к отличному от теории Санда уменьшению концентрации у поверхности мембраны. Высокое значение i_{loc} у входа в канал обессоливания не позволяет снизить концентрацию раствора у поверхности ИОМ при $y = 0$, так как ее значение поддерживается постоянным за счет конвективного потока извне. В основной же области канала (при $y > 0.2L$) $i_{loc} < i_{av}$. Данная зависимость наблю-

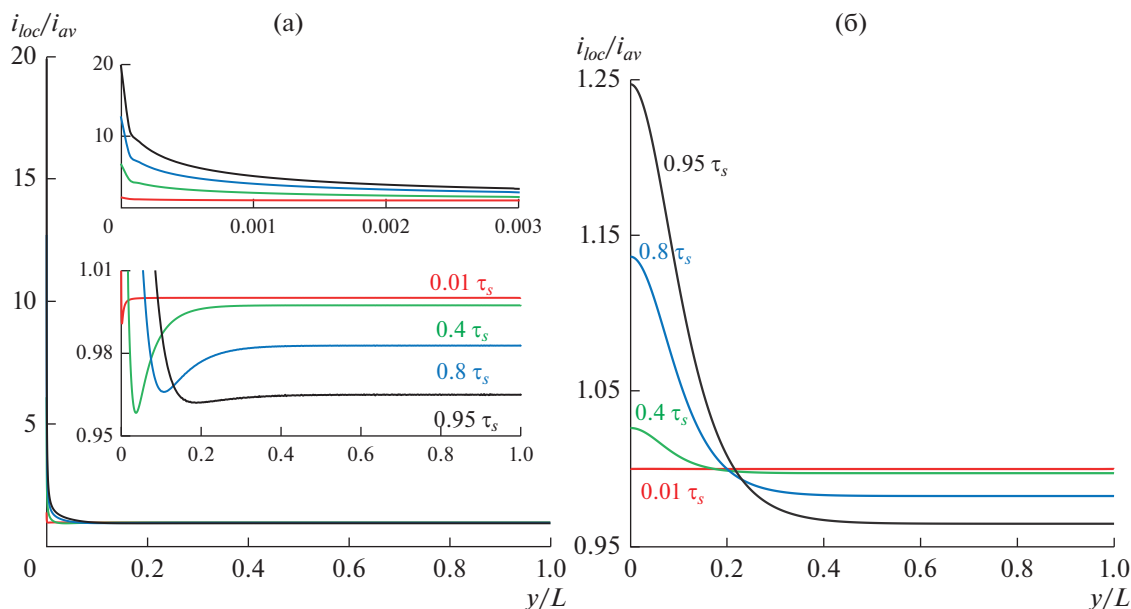


Рис. 4. Распределение плотности тока по длине канала ($L = 2$ мм) в зависимости от времени: (а) – на границе КОМ-раствор (при $x = 0$); (б) – в середине канала обессоливания (при $x = h$). i_{loc} – рассчитанная локальная плотность тока в исследуемой системе. На рис. 4а приведены графики распределения i_{loc} в различных масштабах.

дается как у поверхности мембраны (при $x = 0$), так и в середине канала (при $x = h$). В результате концентрация раствора у поверхности мембраны снижается медленней, чем в теории Санда, предполагающей равномерное распределение плотности тока в исследуемой системе.

Высокое значение i_{loc} при $y = 0$ обусловлено смещением линий электрического тока в сторону участков с наименьшим сопротивлением, то есть с наибольшей концентрацией раствора электролита (рис. 5). С течением времени концентрация у поверхности мембраны убывает, и искривление линий тока становится все более выраженным и в случае $L = 2$ мм i_{loc} принимает значение $\approx 0.96i_{av}$ при $t = 0.95\tau_s$ и $\approx 0.87i_{av}$ при $t = \tau$. Согласно уравнению Санда (1) уменьшение плотности тока, усредненное по времени, на 7% приведет к увеличению τ на 13%. В случае более длинных каналов ($L = 20$ и 30 мм) среднее по времени уменьшение i_{loc} составляет 1–2%, что приводит к увеличению τ на 2–4%.

Рассмотрим локальный минимум на графике распределения плотности тока у поверхности мембраны (рис. 4), который появляется практически сразу после включения электрического тока и начала формирования концентрационного профиля. Его наличие обусловлено перераспределением линий тока вблизи входа в канал обессоливания, так как ток предпочтительней течет через область с наименьшим сопротивлением. Из рис. 4а видно, что при $y = 0$ значение i_{loc} в несколько раз выше i_{av} , что приводит к сильному ис-

кривлению линий тока и уменьшению i_{loc} в области, граничащей со входом в канал обессоливания. С течением времени степень обессоливания раствора увеличивается, минимум становится более ярко выраженным, но затем плотность тока перераспределяется таким образом, что минимум сглаживается за счет уменьшения i_{loc} в конце канала. Стоит отметить, что в стационарном состоянии при любой плотности тока данный локальный минимум не наблюдается.

При неизменной концентрации исходного раствора увеличение геометрических параметров системы, а именно длины канала, ведет к снижению вклада области около входа в канал в общую электропроводность системы. Отличие локальной плотности тока от i_{av} становится меньше (рис. 6). Как следствие с увеличением L уменьшается разница между τ и τ_s (рис. 3).

В нашей предыдущей работе [30] показано, что переходные времена гомогенной КОМ Neosepta CMX (Astom, Япония) равны или немного превышают (на 3%) теоретические значения, рассчитанные по уравнениям (1) и (2). Длина и ширина канала обессоливания составляли $L = 20$ мм и $H = 5$ мм. Был сделан вывод о возможном влиянии электроконвекции. Согласно результатам текущей работы такое отклонение в первую очередь обусловлено неравномерным распределением плотности тока по поверхности мембраны из-за влияния вынужденной конвекции в области около входа в канал и хорошо согласуется с результатами расчета по конвективно-диффузионной модели.

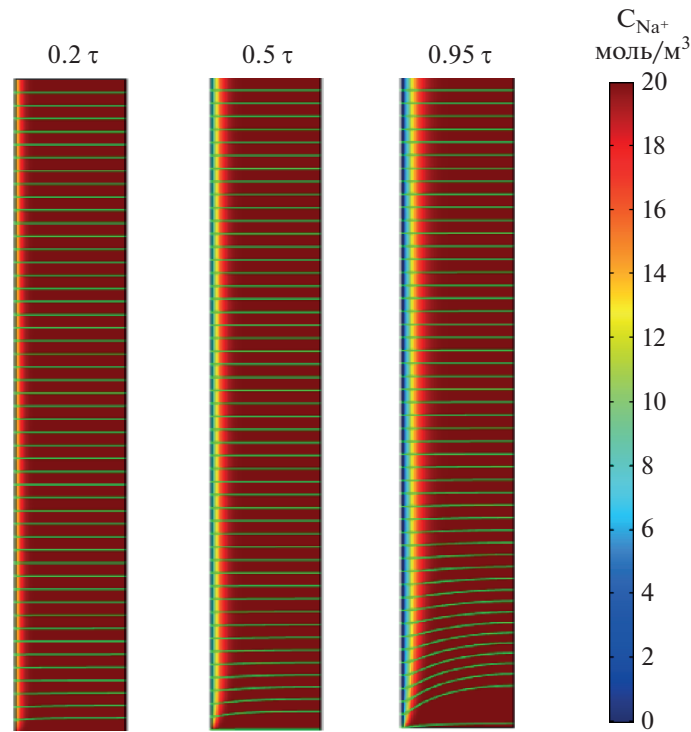


Рис. 5. Изменение концентрационного профиля противоионов с течением времени в системе с длиной канала 2 мм (линии распределения электрического тока выделены зеленым цветом).

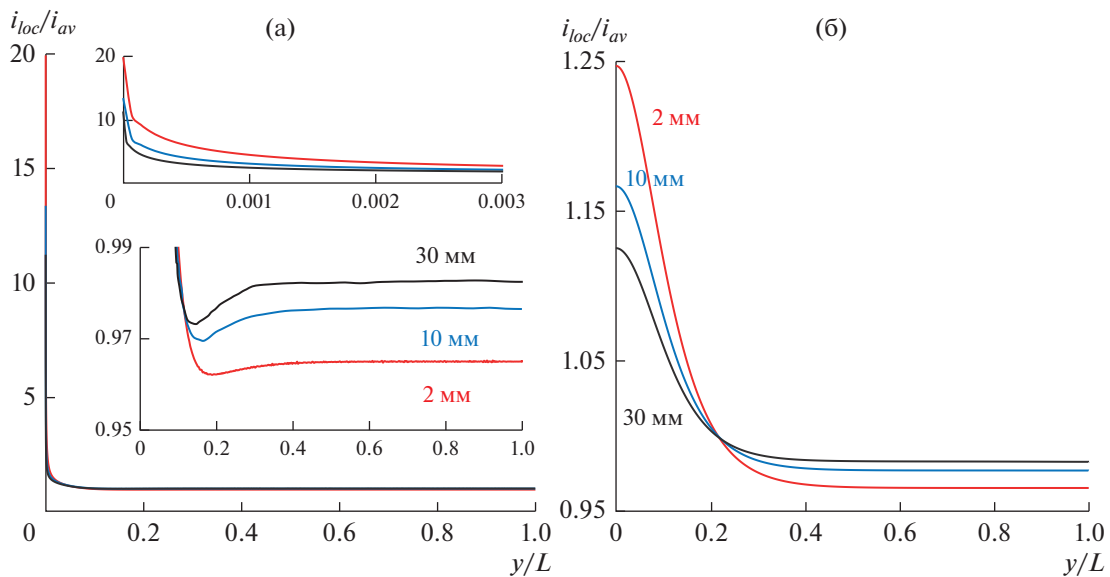


Рис. 6. Распределение плотности тока по длине канала в зависимости от его размеров в момент времени $0.95\tau_s$: а – на границе КОМ-раствор; б – в середине канала обессоливания. На рис. 6а приведены графики распределения i_{loc} в различных масштабах.

В настоящее время в научном сообществе наблюдается большой интерес к явлению электроконвекции, так как ее развитие позволяет увеличивать массоперенос в электродиализном аппарате.

Имеющийся массив экспериментальных данных показывает, что электроконвективное перемешивание раствора влияет на значение переходного времени, но конкретные зависимости в литературе

не встречаются. В связи с чем, теоретическое исследование в данной области является актуальной задачей, требующей скорейшего решения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлена нестационарная двумерная гальваностатическая конвективно-диффузионная модель переноса ионов соли в проточной камере обессоливания ЭД. Показано, что у поверхности ИОМ локальная плотность электрического тока распределена неравномерно по всей длине канала, и у входа ее значение более чем на порядок выше среднего, а в остальной области на 1–13% (в зависимости от длины канала) ниже, что не согласуется с предположениями, выдвинутыми в теории Санда, а именно о равномерном распределении плотности тока во всей системе. Также на графиках зависимости i_{loc} от u наблюдаются локальные минимумы, обусловленные перераспределением линий тока во времени, то есть нестационарностью процесса. Установлено, что τ , полученные с помощью двумерной модели, больше, чем τ_s , и с уменьшением длины канала обессоливания разница между τ и τ_s увеличивается от 3% (при $L = 30$ мм) до 14% (при $L = 1$ мм). Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными для гомогенной мембраны Neosepta CMX, представленные нами ранее. Применение разработанной модели позволит снизить погрешность определения чисел переноса ИОМ по переходному времени ХП.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке FZEN-2020-0022 Государственное задание Минобрнауки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Scarazzato T., Bernardes A.M., Espinosa D.C.R., Pérez-Herranz V. // Adv. Colloid Interface Sci. 2021. V. 293. P. 102439.
2. Freijanes Y., Barragán V.M., Muñoz S. // J. Memb. Sci. 2016. V. 510. P. 79.
3. Barros K.S., Scarazzato T., Espinosa D.C.R. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 193. № June 2017. P. 184.
4. Barros K.S., Tenório J.A.S., Espinosa D.C.R. Evaluation of the Occurrence of Fouling and Scaling on the Membrane HDX 200 for the Treatment of the Effluent of Brass Electrodeposition with EDTA as Complexing Agent. 2018. P. 395.
5. Pismenskaya N., Bdiri M., Sarapulova V., Kozmai A., Fouilloux J., Baklouti L., Larchet C., Renard E., Dammak L. // Membranes. 2021. V. 11. № 11.
6. Andreeva M.A., Loza N.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Larchet C. // Membranes. 2020. V. 10. № 7. P. 145.
7. Gil V., Porozhnyy M., Rybalkina O., Butylskii D., Pismenskaya N. // Membranes. 2020. V. 10. № 6. P. 1.
8. Mareev S.A., Nichka V.S., Butylskii D.Y., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Nikonenko V.V. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 24. P. 13113.
9. Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T., Slouka Z. // J. Memb. Sci. 2018. V. 559. P. 127.
10. Roghmans F., Evdochenko E., Stockmeier F., Schneider S., Smailji A., Tiwari R., Mikosch A., Karatay E., Kühne A., Walther A., Mani A., Wessling M. // Adv. Mater. Interfaces. 2019. V. 6. № 1. P. 1801309.
11. Barros K.S., Martí-Calatayud M.C., Ortega E.M., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R. // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 879. P. 114782.
12. Herraiz-Cardona I., Ortega E., Pérez-Herranz V. // J. Colloid Interface Sci. 2010. V. 341. № 2. P. 380.
13. Sand H.J.S. // Philos. Mag. Ser. 6. 1901. V. 1. № 1. P. 45.
14. Block M., Kitchener J.A. // J. Electrochem. Soc. 1966. V. 113. № 9. P. 947.
15. Mareev S.A., Nebavskiy A. V., Nichka V.S., Urtenov M.K., Nikonenko V.V. // J. Memb. Sci. 2019. V. 575. P. 179.
16. Zyryanova S., Mareev S., Gil V., Korzhova E., Pismenskaya N., Sarapulova V., Rybalkina O., Boyko E., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V. // Int. J. Mol. Sci. 2020.
17. Green Y., Yossifon G. // Phys. Rev. E. 2015. V. 91. № 6. P. 063001.
18. Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T.T., Slouka Z., Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T.T., Slouka Z., Vobecká L., Svoboda M., Beneš J., Belloň T.T., Slouka Z., Bene J. // J. Memb. Sci. 2018. V. 559. № January. P. 127.
19. Pismenskaya N.D., Mareev S.A., Pokhidnya E.V., Larchet C., Dammak L., Nikonenko V.V. // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. № 12. P. 1203.
20. Sizat P., Pourcelly G. // J. Memb. Sci. 1997. V. 123. P. 121.
21. Uzdenova A., Kovalenko A., Urtenov M., Nikonenko V. // Membranes. 2018. V. 8. № 3. P. 1.
22. Marder L., Ortega Navarro E.M., Pérez-Herranz V., Bernardes A.M., Ferreira J.Z. // J. Memb. Sci. 2006. V. 284. № 1–2. P. 267.
23. Scarazzato T., Panossian Z., García-Gabaldón M., Ortega E.M.M., Tenório J.A.S.A.S., Pérez-Herranz V., Espinosa D.C.R.C.R. // J. Memb. Sci. 2017. V. 535. № April. P. 268.
24. Gally C., García-Gabaldón M., Ortega E.M., Bernardes A.M., Pérez-Herranz V. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 238. P. 116421.
25. Titorova V.D., Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Gil V.V., Nikonenko V.V., Sabbatovskii K.G., Pismenskaya N.D. // J. Memb. Sci. 2021. V. 624. № December 2020. P. 119036.
26. Martí-Calatayud M.C.C., Buzzi D.C.C., García-Gabaldón M., Bernardes A.M.M., Tenório J.A.S.A.S., Pérez-Herranz V. // J. Memb. Sci. 2014. V. 466. P. 45.
27. Pismenskaya N., Rybalkina O., Moroz I., Mareev S., Nikonenko V. // Int. J. Mol. Sci. 2021. V. 22. № 24. P. 13518.
28. Uzdenova A. // Membranes. 2019. V. 9. № 3.

29. *van Soestbergen M., Biesheuvel P.M., Bazant M.Z.* // *Phys. Rev. E – Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* 2010. V. 81. № 2. P. 1.
30. *Butylskii D.Y., Skolotneva E.D., Mareev S.A., Gorobchenko A.D., Urtenov M.K., Nikonenko V.V.* // *Electrochim. Acta.* 2020. V. 353.
31. *Green Y.* // *Phys. Rev. E.* 2020. V. 101. № 4. P. 43113.
32. *Kwak R., Guan G., Peng W.K., Han J.* // *Desalination.* 2013. V. 308. P. 138.
33. *Kim J., Kim S., Kwak R.* // *Desalination.* 2021. V. 499. № November 2020. P. 114801.
34. *Akberova E.M., Vasil'eva V.I., Zabolotsky V.I., Novak L.* // *J. Memb. Sci.* 2018. V. 566. № August. P. 317.
35. *Moya A.A.A., Belashova E., Sistat P.* // *J. Memb. Sci.* 2015. V. 474. P. 215.
36. *Lévêque A.* // *Ann. des Mines.* 1928. V. 13. P. 201.
37. *Newman J.* *Electrochemical systems.* N.Y.: Prentice Englewood Cliffs: N.Y., USA, 1973. 432 p.
38. *Gnusin, N.P., Zabolotsky, V.I., Nikonenko, V.V., Urtenov M.K.* // *Sov. Electrochem.* 1986. V. 22. P. 273.
39. *Moya A.A.* // *Desalination.* 2016. V. 392. № April. P. 25.
40. *Mareev S.A., Butylskii D.Y., Kovalenko A.V., Petukhova A.V., Pismenskaya N.D., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V.V.* // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 195. P. 85.
41. *Urtenov M.K.K., Uzdenova A.M.M., Kovalenko A.V.V., Nikonenko V.V.V., Pismenskaya N.D.D., Vasil'eva V.I.I., Sistat P., Pourcelly G.* // *J. Memb. Sci.* 2013. V. 447. P. 190.

On the Nature of the Increase in the Chronopotentiometric Transition Time of in the Flow Channel of an Electrodialyzer in Comparison With Sand's Theory

A. D. Gorobchenko¹, E. D. Skolotneva¹, and S. A. Mareev^{1, *}

¹*Kuban State University, st. Stavropolskaya, 149, Krasnodar, 350040 Russia*

**e-mail: mareev-semyon@bk.ru*

A non-stationary two-dimensional galvanostatic convective-diffusion model of the transport of salt ions in a flow desalination cell of electrodialyzer is presented. It has been shown that near the IEM surface the local current density is distributed unevenly along the entire length of the channel: at the entrance its value is more than in order of magnitude higher than the average one, in the rest of the region it is 1–13% (depending on the channel length) lower, which is inconsistent with the assumptions made in the Sand's theory, namely, the uniform distribution of current density in the entire system. Also on the graphs of the dependences i_{loc} on y the local minima caused by redistribution of streamlines in time, that is, by the nonstationary of the process, are observed. It has been found that τ obtained using the two-dimensional model is higher than τ_s , and with a decrease in the length of desalting channel the difference between τ and τ_s increases from 3% (at $L = 30$ mm) to 14% (at $L = 1$ mm). The calculation results are in a good agreement with the experimental data for homogeneous membrane Neosepta CMX, which we have presented earlier. The applying of the developed model allows to reduce the error of determining the transport numbers IEM according to the transition time of ChPs.

Keywords: ion-exchange membrane, electrodialysis, mathematical modelling, chronopotentiometry, over-limiting current mode