

УДК 004.421:519.63

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ВОЛЬТ-АМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ДИФФУЗИОННОМ СЛОЕ ДЛЯ МЕМБРАННЫХ СИСТЕМ В ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

¹Чубырь Н.О., ²Уртенев М.Х., ²Коваленко А.В., ³Узденова А.М.

¹ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»,
Краснодар, e-mail: chubyr-natalja@mail.ru;

²ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, e-mail: savanna@mail.ru;

³ФГБОУ ВО «Карачаево-Черкесский государственный университет
имени У.Д. Алиева», Карачаевск, e-mail: uzd_am@mail.ru

Электромембранные системы функционируют либо в потенциодинамическом режиме, когда задается скачок потенциала в системе, или в гальванодинамическом режиме, когда задается плотность тока. Для моделирования переноса в потенциодинамическом режиме используется система уравнений Нернста – Планка совместно с уравнением Пуассона для вычисления потенциала. В предыдущих работах были предложены формула и алгоритм вычисления вольт-амперной характеристики (ВАХ) в потенциодинамическом режиме, устойчивый относительно ошибок округления, рассчитаны ВАХ и проведено сравнение с некоторыми экспериментальными ВАХ, снятыми в потенциодинамическом режиме. Однако большинство экспериментальных ВАХ измерено для гальванодинамического режима, для которого в настоящее время нет математической модели переноса и, соответственно, алгоритма расчета ВАХ. Таким образом, появляется проблема вывода уравнений и краевых условий, для моделирования переноса произвольной соли в диффузионном слое в гальванодинамическом режиме и алгоритма расчета ВАХ. Решению этих проблем посвящена данная работа. В работе выведено новое уравнение для плотности тока, которое совместно с уравнениями Нернста – Планка и известной формулой для напряженности электрического поля позволяет построить математическую модель и алгоритм расчета вольт-амперной характеристики в диффузионном слое возле ионообменной мембраны для одномерного нестационарного переноса произвольной соли в гальванодинамическом режиме. Показано, что для бинарной соли полученные уравнения значительно упрощаются.

Ключевые слова: вольт-амперная характеристика, диффузионный слой, мембранная система, ионообменная мембрана, электродиализ, математическая модель, уравнение Нернста – Планка – Пуассона

THE ALGORITHM FOR CALCULATING THE CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS IN THE DIFFUSION LAYER FOR THE MEMBRANE SYSTEMS IN GALVANO-CHEMICAL MODE

¹Chubyr N.O., ²Urtenov M.Kh., ²Kovalenko A.V., ³Uzdenova A.M.

¹Kuban State Technological University, Krasnodar, e-mail: chubyr-natalja@mail.ru;

²Kuban State University, Krasnodar, e-mail: savanna@mail.ru;

³Karachay-Cherkess State University, Karachayevsk, e-mail: uzd_am@mail.ru

Electromembrane systems operate either in the potentiodynamic mode, when a potential jump is set in the system or in the galvanodynamic mode, when the current density is set. The system of Nernst-Planck equations together with the Poisson equation for calculating the potential is used to model the transport in the potentiodynamic mode. In [] was being proposed was the formula and the algorithm to calculate the current-voltage characteristics (CVC) in potentiodynamic mode stable with respect to rounding errors, the calculated CVC and were compared with some experimental CVC shot in the potentiometric mode. However, most of the experimental CVC is measured for the galvanodynamic regime, for which there is currently no mathematical model of transport and, accordingly, the algorithm for calculating CVC. Thus, there is a problem of derivation of equations and boundary conditions for modeling the transfer of an arbitrary salt in the diffusion layer in the galvanodynamic mode and the algorithm for calculating the CVC. This work is devoted to solving these problems. The paper presents a new equation for the current density, which together with the Nernst-Planck equations and the well-known formula for the electric field strength allows us to construct a mathematical model and an algorithm for calculating the current-voltage characteristic in the diffusion layer near the ion-exchange membrane for one-dimensional unsteady transfer of an arbitrary salt in the galvanodynamic regime. It is shown that the equations obtained for the binary salt are significantly simplified.

Keywords: voltampere characteristic, diffusion layer, membrane system, ion exchange membrane, electrodiagnosis, mathematical model, Nernst – Planck – Poisson equation

Электромембранные технологии в настоящее время считаются критически важными технологиями. Они используются для решения таких актуальных проблем, как создание безотходных технологий, включая очистку сточных вод, например, гальванического производства, содержащих ионы тяжелых металлов (цинк, свинец,

кадмий и др.) [1]. Важнейшей проблемой является очистка воды от радиоактивных изотопов. Электромембранные технологии могут быть использованы для дезактивации воды, если радиоактивные вещества находятся в ней в растворенном состоянии в виде ионов, например для дезактивации слабоминерализованных сбросных вод

ядерных реакторов, воды контурного охлаждения. При этом требуется ее глубокое обессоливание. Одной из наиболее важных интегральных характеристик переноса ионов соли в мембранных системах является вольт-амперная характеристика (ВАХ), которая применяется при разработке оптимальной конструкции и выборе технологического режима работы, оценке соответствия теоретических и экспериментальных ВАХ [2, 3]. Именно используя ВАХ, вводятся фундаментальные понятия таких критических плотностей токов, как предельная, экзальтационная и Харкаца, и так далее [1]. В работе выведено новое уравнение, заменяющее уравнение Пуассона, позволяющее построить математическую модель переноса и алгоритм расчета вольт-амперной характеристики для произвольной соли в гальванодинамическом режиме. Статья является продолжением и обобщением результатов работы [4] на общий случай произвольной соли.

Рассмотрим отдающий диффузионный слой (ДС). Пусть H – ширина диффузионного слоя, $x = 0$ соответствует глубине раствора, где выполняется условие локальной электронейтральности, а $x = H$ – границе ионообменная мембрана/раствор.

Перенос ионов произвольной соли в ДС в потенциодинамическом режиме, описывается уравнениями [2, 4]:

$$j_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i E - D_i \frac{dC_i}{dx}, i = 1, \dots, n, \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{d}{dx} j_i, i = 1, \dots, n, \quad (2)$$

$$\varepsilon \frac{d}{dx} E = F \sum_{i=1}^n z_i C_i, \quad (3)$$

$$I = F \sum_{i=1}^n z_i j_i, \quad (4)$$

где $E = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$.

В связи с тем, что уравнение Пуассона (3) позволяет вычислить значение потенциала, то (1)–(3) используется для моделирования переноса в потенциодинамическом

режиме [2]. Нашей целью является вывод дифференциального уравнения для плотности тока, которая должна заменить уравнение (3), формулы и алгоритма расчета ВАХ.

Материалы и методы исследования

Путем тождественных преобразований из (1)–(4) выводятся:

1) формула для вычисления E , которое заменяет формулу (4) для вычисления I ;

2) новое дифференциальное уравнение для I .

В итоге получаем математическую модель переноса ионов произвольной соли в гальванодинамическом режиме.

На основе этой модели разработан алгоритм численного расчета теоретической вольт-амперной характеристики. Рассмотрены упрощения, которые возможны в частных случаях стационарного переноса, а также при выполнении условия локальной электронейтральности. Показано, что в этих частных случаях уравнения совпадают с уравнениями из работ [4–6], что свидетельствует об адекватности результатов работы.

Результаты исследования и их обсуждение

1. Преобразование (1)–(4)

1) Вывод формулы для вычисления I .

Из (1) и (4) имеем

$$I = F \left(\frac{F}{RT} E \sum_{i=1}^n z_i^2 D_i C_i - \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^n z_i D_i C_i \right),$$

следовательно (см. [2]):

$$E = \frac{RT}{F^2 \sum_{i=1}^n z_i^2 D_i C_i} I + \frac{RT}{F \sum_{i=1}^n z_i D_i C_i} \sum_{i=1}^n z_i D_i \frac{d}{dx} C_i. \quad (5)$$

Обозначим

$$\chi(C) = \frac{F^2}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 D_i C_i, \quad R_{\text{Ом}}(C) = 1/\chi(C),$$

тогда получим

$$E = R_{\text{Ом}}(C) I + F R_{\text{Ом}}(C) \sum_{i=1}^n z_i D_i \frac{d}{dx} C_i. \quad (6)$$

Заметим, что $R_{\text{Ом}}(C)$ проводимость раствора [2].

2) Вывод нового дифференциального уравнения для I .

Подставим (6) в уравнение Пуассона (3), тогда получим уравнение для плотности тока I :

$$\varepsilon \frac{d}{dx} (R_{\text{Ом}}(C) I + F R_{\text{Ом}}(C) \sum_{i=1}^n z_i D_i \frac{d}{dx} C_i) = F \sum_{i=1}^n z_i C_i$$

или

$$\varepsilon \frac{d}{dx} (R_{\text{Ом}}(C) I) + \varepsilon F \frac{d}{dx} \left(R_{\text{Ом}}(C) \sum_{i=1}^n z_i D_i \frac{d}{dx} C_i \right) = F \sum_{i=1}^n z_i C_i$$

или

$$\varepsilon \frac{d}{dx} (R_{\text{Ом}}(C)I) = -\varepsilon F \frac{d}{dx} \left(R_{\text{Ом}}(C) \sum_{i=1}^n z_i D_i \frac{d}{dx} C_i \right) + F \sum_{i=1}^n z_i C_i. \quad (7)$$

3) Преобразование уравнений (1), (2).
Дифференцируем (1) по x и получим

$$\frac{\partial}{\partial x} j_i = \frac{F}{RT} z_i D_i \frac{\partial}{\partial x} (C_i E) - D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, i = 1, \dots, n,$$

$$-\frac{\partial}{\partial t} C_i = \frac{F}{RT x} z_i D_i \frac{\partial}{\partial x} (C_i E) - D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, i = 1, \dots, n,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{F}{RT} z_i D_i \frac{\partial}{\partial x} (C_i E), i = 1, \dots, n,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{F}{RT} z_i D_i E \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \frac{\partial}{\partial x} E, i = 1, \dots, n.$$

Заменим $\frac{\partial}{\partial x} E$ исходя из (3):

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{F}{RT} z_i D_i E \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{F^2}{\varepsilon RT} z_i D_i C_i \sum_{i=1}^n z_i C_i, i = 1, \dots, n$$

или

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} C_i = \varepsilon D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \varepsilon \frac{F}{RT} z_i D_i E \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{F^2}{RT} z_i D_i C_i \sum_{i=1}^n z_i C_i, i = 1, \dots, n$$

Откуда

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} C_i = \varepsilon D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \varepsilon \frac{F}{RT} z_i D_i E \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{F^2}{RT} z_i D_i C_i \sum_{i=1}^n z_i C_i, i = 1, \dots, n \quad (8)$$

или

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} C_i = \varepsilon D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \varepsilon \frac{F}{RT} z_i D_i \left(R_{\text{Ом}}(C)I + F R_{\text{Ом}}(C) \sum_{i=1}^n z_i D_i \frac{d}{dx} C_i \right) \frac{\partial C_i}{\partial x} - \frac{F^2}{RT} z_i D_i C_i \sum_{i=1}^n z_i C_i, i = 1, \dots, n. \quad (9)$$

Уравнение (9) – это нелинейное параболического типа дифференциальное уравнение для парциальных концентраций C_p , зависящее еще и от плотности тока I .

В итоге получили систему уравнений (7), (8), (9) для $C_p, j_p, i = 1, \dots, n, I$. Она позволяет вместе с соответствующими краевыми условиями однозначно определить $C_p, j_p, i = 1, \dots, n, I$ и являются математической моделью переноса произвольной соли в гальванодинамическом режиме.

4) Алгоритм расчёта ВАХ.

а) задается некоторый темп роста α функции $I(t, H)$, начиная с некоторого значения I_0 : $I(t, H) = I_0 + \alpha \cdot t$.

б) Решается (7), (8) с соответствующими граничными условиями и $I(t, x)$ и $C_p, i = 1, \dots, n$.

в) Рассчитывается E по формуле (6).

г) Находится скачок потенциала по формуле $\Delta \varphi = - \int_0^h E(t, s, I(t, s)) ds$.

2. Упрощение модели в стационарном случае

Рассмотрим стационарный перенос произвольной соли в гальваностатическом режиме. В этом случае потоки постоянны:

$$0 = - \frac{\partial}{\partial x} j_i, i = 1, \dots, n,$$

$$j_i = \text{const}, i = 1, \dots, n,$$

$$I = F \sum_{i=1}^n z_i j_i = \text{const}$$

поэтому алгоритм расчета ВАХ становится проще.

Алгоритм расчета ВАХ

- а) Задается набор значений $I_l, l = 1, \dots, m$.
- б) Решается уравнение (6) с соответствующими краевыми условиями и $I = I_l$, находятся $C_p, i = 1, \dots, n$.
- в) Определяем E :

$$E = R_{\text{ом}}(C)I + FR_{\text{ом}}(C) \sum_{i=1}^n z_i D_i \frac{d}{dx} C_i.$$

г) Определяем скачок потенциала по формуле $\Delta\phi_l = -\int_0^h E(s, I_l) ds$.

Набор $(\Delta\phi_l, I_l), l = 1, \dots, m$ представляет собой вольт-амперную характеристику.

3. Упрощение модели при выполнении условия электронейтральности $\sum_{i=1}^n z_i C_i = 0$

При выполнении условия $\sum_{i=1}^n z_i C_i = 0$ уравнения (1), (2), (6), (7) упрощаются, так как I не зависит от x , хотя потоки могут зависеть от x . Действительно, из (2) следует

$$0 = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{i=1}^n z_i C_i = -\frac{\partial}{\partial x} \sum_{i=1}^n z_i j_i = -\frac{\partial}{F \partial x} I$$

или

$$\frac{\partial}{\partial x} I = 0, \text{ т.е. } I = I(t)$$

где $I(t)$ задается.

Кроме того, соотношение $\sum_{i=1}^n z_i C_i = 0$ позволяет найти одну из концентраций если известны $n-1$ концентрации, например если известны $C_p, i = 1, \dots, n-1$, то $C_n = -\frac{1}{z_n} \sum_{i=1}^{n-1} z_i C_i$. Следовательно, число уравнений для определения концентраций должно быть $n-1$, поэтому из (6) получаем

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} C_i = \varepsilon D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \varepsilon \frac{F}{RT} z_i D_i E \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad i = 1, \dots, n-1, \quad (10)$$

где E определяется по формуле (6).

Уравнение (7) выполняется тождественно.

Алгоритм расчета ВАХ

- а) Задается некоторый темп роста α плотности тока $I(t)$, начиная с некоторого значения I_0 : $I(t) = I_0 + \alpha \cdot t$.

б) Решается система уравнений (10) и определяется $C_p, i = 1, \dots, n-1$, затем вычисляется C_n по формуле $C_n = -\frac{1}{z_n} \sum_{i=1}^{n-1} z_i C_i$.

в) Рассчитывается напряженность электрического поля по формуле (6).

г) Находится скачок потенциала по формуле $\Delta\phi = -\int_0^h E(s, I) ds$.

4. Упрощение модели п. 3 для бинарного электролита

Для бинарного электролита, можно ввести эквивалентную концентрацию C : $z_1 C_1 = -z_2 C_2 = C$, тогда из (10) получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} - \frac{F}{RT} z_i D_i E \frac{\partial}{\partial x} C_i \quad i = 1, 2$$

или с использованием эквивалентной концентрации получим

$$\frac{\partial}{\partial t} C = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{F}{RT} z_1 D_1 E \frac{\partial}{\partial x} C,$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{F}{RT} z_2 D_2 E \frac{\partial}{\partial x} C.$$

Откуда следует

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_1 D_2 (z_1 - z_2)}{D_1 z_1 - D_2 z_2} \frac{d^2 C}{dx^2}$$

или

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{d^2 C}{dx^2}, \quad (11)$$

где $D = \frac{D_1 D_2 (z_1 - z_2)}{D_1 z_1 - D_2 z_2}$ – коэффициент диффузии электролита [1, 2].

Вычислим

$$R_{\text{ом}} = \frac{RT}{F^2 (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)} = \frac{RT}{F^2 (z_1 D_1 - z_2 D_2) C}$$

$$E = R_{\text{ом}}(C)I + R_{\text{ом}}(C)F(D_1 - D_2) \frac{dC}{dx}$$

или

$$E = \frac{RT}{F^2 (z_1 D_1 - z_2 D_2) C} I + \frac{D_1 - D_2}{F (z_1 D_1 - z_2 D_2) C} \frac{dC}{dx}. \quad (12)$$

Вычислим j_1 и j_2 потоки. Несложно показать

$$j_1 = \frac{F}{RT} D_1 C E - \frac{D_1}{z_1} \frac{dC}{dx}, \quad (13)$$

$$j_2 = -\frac{F}{RT} D_2 C E + \frac{D_2}{z_2} \frac{dC}{dx}. \quad (14)$$

Алгоритм расчета ВАХ

а) Задается некоторый темп роста α плотности тока $I(t)$, начиная с некоторого значения I_0 : $I(t) = I_0 + \alpha \cdot t$.

б) Из (11) находим C , и затем $C_1 = \frac{C}{z_1}$, $C_2 = -\frac{C}{z_2}$.

в) Рассчитываются потоки по формулам (13), (14).

г) Рассчитывается E по формуле (12).

д) Находится скачок потенциала по формуле $\Delta\varphi = -\int_0^h E(s, I) ds$.

В работе выведено новое уравнение для плотности тока, построена математическая модель и разработан алгоритм расчета вольт-амперной характеристики для переноса произвольной соли в гальванодинамическом режиме. Для стационарного переноса или при выполнении условия локальной электронейтральности, уравнения математической модели и алгоритм расчета ВАХ существенно упрощаются. Особенно они упрощаются для бинарной соли. В этом частном случае результаты совпадают с аналогичным частным случаем математических моделей переноса бинарной соли в диффузионном слое из работы [4],

что свидетельствует об адекватности предложенных в работе моделей переноса и алгоритма расчета ВАХ

Заключение

Предложенные в работе математические модели и алгоритм расчета ВАХ могут служить математическим инструментом для теоретического исследования переноса ионов произвольной соли в приборах и устройствах, использующих ионообменные мембраны.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-08-00252 А «Теоретическое и экспериментальное исследование вольт-амперных характеристик электромембранных систем».

Список литературы

1. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.
2. Сарапулова В.В., Небавская К.А., Невакшенова Е.Е., Козмай А.Э., Письменская Н.Д., Ларше К., Сиса Ф. Эволюция электрохимических характеристик мембраны АМХ-SB после контакта её поверхности с красным вином // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 672–685.
3. Коваленко А.В., Бостанов Р.А., Лайпанова З.М., Уртенев М.Х. Моделирование гальванодинамического режима для одномерного нестационарного переноса бинарного электролита // Фундаментальные исследования. 2015. № 12–2. С. 273–277.
4. Харкац Ю.И. О механизме возникновения запредельных токов на границе ионообменной мембрана/электролит // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 7. С. 974–977.
5. Gil V.V., Andreeva M.A., Jansezian L., Han J., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Dammak L. Impact of heterogeneous cation-exchange membrane surface modification on chronopotentiometric and current-voltage characteristics in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ solutions. *Electrochimica Acta*. 2018. V. 281. P. 472–485. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.195.
6. Чубырь Н.О., Коваленко А.В., Уртенев М.А.Х. Численные и асимптотические методы анализа переноса 1:1 электролита в мембранных системах. Краснодар, 2018. 106 с.