

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.13

А. В. Габриелян¹, Р. К. Костанян¹, Г. А. Вартан¹, Г. А. Мартоян²

Математическое моделирование процесса переноса ионов через ионообменную мембрану

(Представлено академиком Л. А. Тавадяном 1/II 2020)

Ключевые слова: *математическая модель, электродиффузия, ионообменная мембрана.*

Введение. Прежде чем приступить к моделированию процесса миграции ионов через ионообменные мембраны, ознакомимся с основными параметрами, характеризующими мембраны. В данной работе рассмотрены селективные свойства переноса ионов через ионообменные мембраны, т.е. способность последних пропускать только положительные или отрицательные ионы.

Ионообменные мембраны широко используются в электрохимических процессах с целью получения электрического тока в топливных элементах, в электродиализаторах для извлечения металлов, а также получения чистых металлов и др. Ионообменники обычно моделируются как заполненная водой пористая среда, которая содержит фиксированные ионы, а также имеет возможности для движения ионов. После контакта и набухания в воде размеры пор достигают нескольких нанометров. Селективность ионообменных мембран по ионам разного знака обеспечивается расположением ионов, закрепленных в мембране. Например, помещение анионов SO_3^- в катионообменные мембраны предотвращает проникновение анионов в полости мембран, в то время как катионы свободно входят и преодолевают эффекты притяжения фиксированных отрицательных ионов из-за влияния приложенного внешнего электрического поля. Очевидно, что в этом случае при транспорте ионов через ионообменную мембрану большую роль играют концентрации фиксированных в ней анионов и значения их зарядов. Важными характеристическими параметрами являются также толщина мембраны и диаметры пор [1].

Модель и ее решения. В качестве модели выберем транспорт катионов в мембране толщиной h в случае, когда в правой и левой частях мембраны имеем однородные слои электролита одинаковой толщины. Примем также, что все межмембранное пространство однородно и анионные группы, локализованные посредством ионитов внутри мембраны, также распределены равномерно. В этих условиях было бы приемлемо применить пространственную одномерную модель явлений переноса, когда концентрации ионов и разность потенциалов в правой и левой частях мембраны фиксированы. Такая модель может быть применена, например, в электродиализаторах, где концентрации в правой и левой частях ионообменной мембраны обеспечиваются турбулентностью, а разность потенциалов регулируется электроникой.

Если поверхность цилиндра заряжена равномерно, то электрическое напряжение внутри цилиндра равно нулю. Заряд в таком пустотелом цилиндре будет двигаться только за счет разности потенциалов по краям.

На рис. 1 изображен процесс переноса катионов в катионообменной мембране. Однако можно утверждать, что этот случай идеален для транспорта катионов, поскольку отрицательные ионы обеспечивают селективность мембран по катионам, а равномерно закрепленные анионы на стенках цилиндрической полости уменьшают напряжение поля внутри цилиндра до нуля, что способствует переносу катионов. Фактическая картина

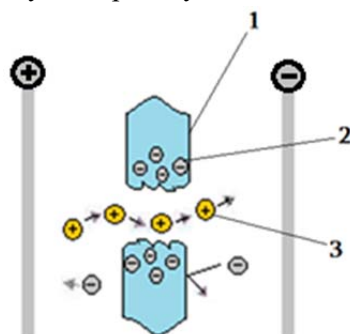


Рис. 1. Транспорт катионов через катионообменную мембрану, когда анионы равномерно прикреплены к стенкам полости: 1 – катионообменная мембрана, 2 – фиксированные анионы, 3 – переносимые катионы.

в полости мембраны ближе к изображению на рис. 2, где неравномерное распределение фиксированных анионов в полости вызывает силы, блокирующие движение катионов.

Таким образом, проблема в том, что заряженная частица попадает под влияние электрического поля на однородную ионообменную мембрану. Определим вероятность преодоления мембраны. Решение задачи позволит определить характеристики мембраны, при которых условия для переноса конкретных ионов в растворе будут наилучшими.

Ионы, фиксированные в мембране, согласно нашей модели равномерно распределенные по поверхности мембраны, могут неравномерно распределяться вокруг внутримембранных полостей (пор), а также могут

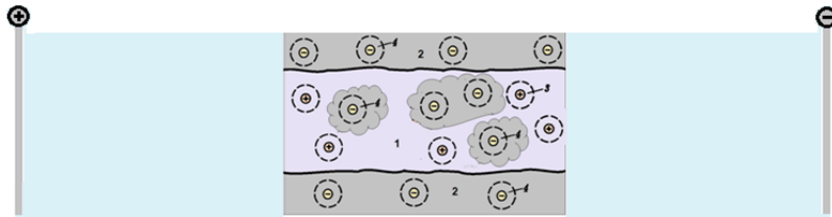


Рис. 2. Транспорт катионов через катионообменную мембрану, когда анионы неравномерно фиксированы в мембране: 1 – фиксированные анионы, 2 – катионообменная мембрана, 3 – переносимые катионы, 4 – фиксированные анионы в мембранные полости.

быть перераспределены с определенной плотностью в этих полостях (см. рис. 2). В этом случае применима одномерная модель, но при переносе катионов через мембрану следует учитывать фактор поля, создаваемого этими фиксированными анионами. При этом, как и в случае трансмембранного переноса в межмембранном пространстве [2], необходимо определить зависимость длины свободного пробега от плотности фиксированных ионов в полости, зарядов этих ионов и значений приложенного напряжения.

Предположим, что плотность фиксированных ионов в полости равна ρ , а величина заряда равна q . В этом случае общий заряд будет равен

$$Q = \rho \cdot q,$$

в многокомпонентном случае

$$Q = \sum \rho_i \cdot q_i.$$

Напряжение электрического поля, создаваемое этими зарядами, будет влиять на ион силой

$$f = E_{\text{внутр.}} \cdot Q,$$

где

$$E_{\text{внутр.}} = \sum E_i,$$

а E_i – напряженность электрического поля, создаваемая фиксированными ионами.

Напряжение, создаваемое приложенным напряжением, будет равно

$$4E_{\text{внешн.}} = \Delta\varphi / \Delta d,$$

где $U = \Delta\varphi = (\varphi_1 - \varphi_2)$ – приложенное напряжение, а Δd – толщина слоя электролита вокруг мембраны.

Силы, влияющие на положительные ионы, которые проходят через полость мембраны, представляют собой разность приложенных извне потенциалов, а также электростатические силы, вызванные фиксированными отрицательными ионами, и силы Стокса в мембране, связанные с вязкостью жидкости. Силами Стокса в процессе переноса ионов ионообменными мембранами в водных растворах с учетом диаметров полостей

(2-4 нм) можно пренебречь в отличие от электростатических сил. Таким образом, перенос ионов через мембрану произойдет под влиянием эквивалентной силы

$$F = q \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta d} - \Sigma\rho_i \cdot q_i \cdot E_i.$$

Решим задачу с использованием принципа инвариантности В. Амбарцумяна (ПИ) [3], который широко применяется не только к задачам переноса света, но и при решении различных задач химической [4] и математической [5] физики.

Рассмотрим следующий случай: положительно заряженная частица А (ион) подвергается воздействию электрического поля и попадает в мембрану толщиной x , состоящую из определенной плотности тех же В заряженных частиц. Заряженные частицы А и В в этом случае химически не взаимодействуют. Рассмотрим смещение частицы А в слоях x и $x+h$ (рис. 3), причем добавленный h -слой несопоставимо меньше x и стремится к нулю, как того требует ПИ.

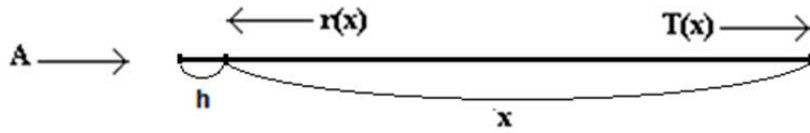


Рис. 3. Смещение заряженной частицы в одномерном слое $(x+h)$.

Определим вероятность отражения от слоя $r(x)$ и вероятность прохождения через слой $T(x)$ после введения заряженной частицы А в систему в случае воздействия электрического поля E в течение периода наблюдения Δt . Очевидно, что

$$T(x) = 1 - r(x).$$

Запишем вероятность того, что частица А отразится от слоя $x+h$, уже используя ПИ, т.е. что $r(x)$ останется неизменным в слое x при добавлении к нему малого слоя h :

$$r(x+h) = k_0 h + (1 - k_0 h)r(x), \quad (1)$$

где k_0 – вероятность рассеяния частицы при пересечении единицы пути.

В правой части уравнения первое слагаемое – вероятность отражения частицы А от слоя h , а второе – вероятность отражения той же частицы, когда она прошла через слой h и отразилась от слоя x .

После простых преобразований (1) получим

$$\frac{dr}{dx} = k_0 - k_0 r(x). \quad (2)$$

Интегрируя (2) при условии $r(0) = 0$, получим

$$r(x) = 1 - \exp(-k_0 x), \quad (3)$$

$$T(x) = \exp(-k_0 x), \quad (4)$$

$k_0 = \sigma_{AB} N_B$ – макросечение рассеяния заряженной частицы А на частице В, N_B – плотность частиц В в полости мембраны, σ_{AB} – микросечение рассеяния. Ионный транспорт через мембрану происходит под влиянием эквивалентной силы

$$F = q \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta d} - \Sigma \rho_i \cdot q_i \cdot E_i.$$

Определим длину свободного пробега заряженных частиц А в зависимости от приложенного потенциала и количества заряженных фиксированных частиц в полости мембраны.

Длина свободного пробега будет определяться по следующей формуле:

$$\lambda = 1/\sigma_B \cdot N_B,$$

$$F = q \cdot \frac{\Delta\varphi}{\Delta d} - \Sigma \rho_i \cdot q_i \cdot E_i = q \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta d} - \frac{\Sigma \rho_i q_i E_i}{q} \right),$$

$$F = q_A \cdot (\Delta d - N_B \cdot q_B \cdot E_B / q_A),$$

$$F = q_A \cdot E,$$

где

$$E = \frac{\Delta\varphi}{\Delta d} - N_B \cdot q_B \cdot E_B / q_A,$$

$$N_B \cdot q_B \cdot \frac{E_B}{q_A} = \frac{U}{d} - E.$$

Предположим, что заряженная частица движется в среднем электрическом поле, создаваемом всеми частицами В в полости, тогда

$$F = q_A \cdot \left(\frac{U}{d} - \Sigma N_i \cdot q_i \cdot \frac{E_i}{q_A} \right), \quad (5)$$

где N_i , – число частиц типа i в полости. Для прохождения заряженной частицы А через мембрану необходимо иметь $F > 0$. Как показано в (5), это условие регулируется параметром U , но при этом нужно учитывать, что чрезмерное увеличение напряжения может привести к увеличению размера двойного электрического слоя, что отрицательно будет влиять на общую эффективность мембранного процесса.

Получается, что существует оптимальное значение напряжения для эффективного транспорта ионов через ионообменную мембрану.

Определим минимальное значение напряжения для осуществления процесса переноса ионов согласно (5):

$$U_{\min} = d \cdot \Sigma N_i \cdot q_i \cdot \frac{E_i}{q} \quad (6)$$

Если в полости присутствуют только частицы типа В с одинаковыми зарядами q_B , то

$$U_{\min} = d \cdot N_B \cdot q_B \cdot \frac{E_B}{q_A} = d \cdot \rho_B \cdot q_B \cdot \frac{E_B}{q_A},$$

$$\rho_B = q_A \cdot U_{\min} / (d \cdot q_B \cdot E_B).$$

В случае модели для наблюдения фиксированных ионов в отдельных сферах:

$$\sigma_B = 4\pi r_B^2,$$

$$\lambda = \frac{1}{k_0} = \frac{1}{\sigma_B} \cdot \rho_B = d \cdot q_B \cdot \frac{E_B}{q_A \cdot U_{\min} \cdot 4\pi r_B^2},$$

где r_B – радиус Дебая (расстояние, на которое электрическое поле отдельного заряда распространяется в квазинейтральной среде, содержащей свободные положительно и отрицательно заряженные частицы). Вероятность преодоления мембраны определяется следующей формулой:

$$T(x) = \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right) = \exp\left(-\frac{4q_A \cdot U_{\min} \cdot \pi r_B^2 \cdot x}{d \cdot q_B \cdot E_B}\right).$$

Рассмотрим вероятность преодоления мембраны в зависимости от параметров h , U_{\min} , d , q_A и q_B , E_B и построим соответствующие графики (рис. 4, 5). Как уже упоминалось, нашей целью является не решение классических уравнений для выяснения динамики движения ионов, а определение общей качественной зависимости (взаимосвязи) между параметрами, которые влияют на транспорт ионов в системе. Задача состоит в подборе такого набора параметров, чтобы вероятность преодоления мембраны заряженной частицы была максимальной. Следует отметить, что для решения задачи максимума необязательно определять идеальноточные распределения концентраций ионов, получение которых кроме того что невозможно, но и не рационально. Рассмотрим графики вероятности прохождения заряженной частицы А через мембрану (рис. 4, 5).

Полученные результаты качественно описывают взаимосвязи между основными параметрами, влияющими на процесс при переносе ионов. Это имеет особое практическое значение для обеспечения эффективных физико-химических условий селективного извлечения конкретных ионов. Такой результат также можно ожидать от решения уравнения Нернста–Планка, что практически реализуется в настоящее время с помощью известной программы COMSOL. В результате проведенных сопоставлений на основе представленной программы для одномерной модели получают те же качественные оценки.



Рис. 4. $T(x) = \exp(-4q_A \cdot U_{\text{min}} \cdot \pi r_B^2 \cdot x/d \cdot q_B \cdot E_B)$. Вид качественных зависимостей вероятностей преодоления ионообменных мембран от параметров q_A , $E_{\text{внешний}}$. Вероятность перехода уменьшается с их увеличением.

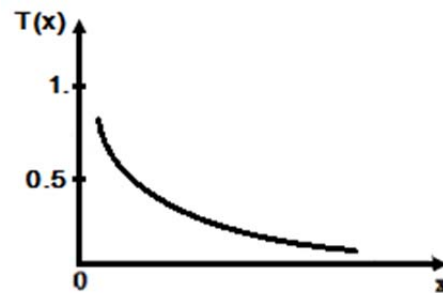


Рис. 5. $T(x) = \exp(-4q_A \cdot U_{\text{min}} \cdot \pi r_B^2 \cdot x/d \cdot q_B \cdot E_B)$. Вид качественных зависимостей вероятностей преодоления ионообменных мембран от параметров q_B и E_B . Вероятность перехода растет с их увеличением.

Выводы. Вместо решения уравнения Нернста–Планка, традиционно используемого для задач переноса ионов в ионообменных мембранах, предложена модель вероятности преодоления ионообменной мембраны. Последняя решена с использованием принципа инвариантности В. Амбарцумяна и позволяет существенно простым способом определять качественные взаимосвязи исходных измеряемых физико-химических параметров в многопараметрической задаче. Сравнение с результатами, полученными с помощью программы COMSOL, является удовлетворительным.

Авторы выражают благодарность Г. Г. Карамяну за обсуждение работы и ценные советы.

¹Институт физической химии НАН РА

²“Экоатом” ООО

e-mail: gabriel.armine@gmail.com, rafokost@mail.ru, martoian@yahoo.com

А. В. Габриелян, Р. К. Костянян, Г. А. Вартан, Г. А. Мартоян

**Математическое моделирование процесса переноса ионов
через ионообменную мембрану**

Предложена математическая модель для описания электродиффузии ионов через ионообменную мембрану с использованием принципа инвариантности В. Амбарцумяна. Задача заключалась в поиске взаимосвязи основных параметров в процессе, избегая методов численного решения.

Ա. Վ. Գաբրիելյան, Ռ. Կ. Կոստանյան, Գ. Ա. Վարթան, Գ. Ա. Մարտոյան

**Իոնափոխանակիչ մեմբրանով իոնների տեղափոխման գործընթացի
մաթեմատիկական մոդելավորումը**

Կիրառելով Վ. Համբարձումյանի ինվարիանտության սկզբունքը՝ հոդվածում առաջարկվել է մաթեմատիկական մոդել՝ իոնների էլեկտրոդիֆուզիան իոնափոխանակիչ մեմբրանի միջով նկարագրելու համար: Խնդիր է դրվել գործընթացում որոնել աշխատանքային պարամետրերի փոխադարձ կապերը՝ խուսափելով թվային լուծման մեթոդների կիրառումից:

:

A. V. Gabrielyan, R. K. Kostanyan, G. A. Vartan, G. A. Martoyan

**Mathematical Modeling of the Process of Ions Transport
through Ion Exchange Membrane**

Using the principle of invariance of V. Hambardzumyan, the article proposes a mathematical model to describe the electrodiffusion of ions through an ion-exchange membrane. The task was to find the relationship of the main parameters in the process, avoiding the methods of numerical solution.

Литература

1. *Заболоцкий В. И., Никоненко В. В.* Перенос ионов в мембранах. М. Наука. 1996. 368 с.
2. *Lebedev K. A., Lovtsov E. G.* – Desalination. 2002. № 147. P. 393-398.
3. *Амбарцумян В. А.* – ЖЭТФ. 1943. Т. 19. № 9-10. С. 224.
4. *Мартоян Г. А., Тавадян Л. А.* – Химическая физика. 1998. Т. 17. № 5. С. 24-31.
5. *Bellman R., Kalaba R.* – Proc. Nat. Sci, USA. 1956. V. 42. № 9. P. 629-632.