

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ В ТРЕХСЛОЙНОЙ СИСТЕМЕ С ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЙ НЕРНСТА–ПЛАНКА И ТОКА СМЕЩЕНИЯ

© 2024 г. А. М. Узденова^{а, *}

^аКарачаево-Черкесский государственный университет имени У. Д. Алиева,
ул. Ленина, 29, Карачаевск, 369200 Россия

*e-mail: uzd_am@mail.ru

Поступила в редакцию 10.07.2023 г.

После доработки 18.09.2023 г.

Принята к публикации 09.10.2023 г.

Моделирование переноса ионов в трехслойной системе, содержащей ионообменную мембрану и два смежных с ней диффузионных слоя, позволяет описывать селективность мембраны путем определения плотности ее фиксированного заряда. Для теоретического анализа переноса ионов в таких системах широко используются уравнения Нернста–Планка и Пуассона. В статье показано, что в гальванодинамическом режиме функционирования мембранной системы, когда задается плотность протекающего тока, уравнение Пуассона в модели переноса ионов может быть заменено на уравнение для тока смещения. Построена новая модель в виде краевой задачи для системы уравнений Нернста–Планка и уравнения для тока смещения, на основе которой рассчитаны концентрации ионов, напряженность электрического поля, плотность пространственного заряда и хронопотенциограмма ионообменной мембраны и смежных с ней диффузионных слоев в режиме постоянного тока. Результаты расчета предлагаемой модели хорошо согласуются с результатами моделирования на основе ранее описанного подхода с использованием уравнений Нернста–Планка и Пуассона, а также с аналитической оценкой переходного времени. Показано, что в случае трехслойной геометрии задачи требуемая точность численного расчета с использованием предлагаемой модели достигается при меньшем количестве элементов вычислительной сетки и занимает меньше (в 26.7 раза для рассматриваемых параметров системы) процессорного времени по сравнению с моделью на основе уравнений Нернста–Планка и Пуассона.

Ключевые слова: ионообменная мембрана, трехслойная мембранная система, перенос ионов, постоянный ток, уравнения Нернста–Планка–Пуассона, уравнение для тока смещения

DOI: 10.31857/S2218117224010012, **EDN:** OKZVCE

ВВЕДЕНИЕ

Электромембранные процессы являются технологической основой электролизных аппаратов, нано- и микрофлюидных устройств, которые применяются при очистке растворов, переработке сельскохозяйственной продукции, выполнении химических анализов и многих других сферах человеческой деятельности [1–5].

Математическое моделирование является важным инструментом исследования мембранных систем, дополняющим экспериментальные знания. Для математического описания явлений массопереноса в растворах электролитов в литературе описано несколько соотношений, подробные обзоры которых даны в работах [6–8]. Наиболее полное

описание явлений переноса в многокомпонентных растворах электролитов основано либо на так называемом подходе Стефана–Максвелла, либо на термодинамике необратимых процессов, связывающей потоки тепла, электричества, импульса и отдельных компонентов с соответствующими движущими силами в системе феноменологических уравнений [8–10].

Более упрощенный подход к описанию процесса массопереноса в растворах электролитов дает уравнение переноса Нернста–Планка, учитывающее диффузию, миграцию ионов и конвекцию раствора. Уравнение Нернста–Планка получено для разбавленных растворов и требует задания таких параметров, как коэффициент диффузии и подвижность ионов, которые считаются постоянными.

Подробный обзор других ограничений уравнений Нернста–Планка можно найти в [6].

Уравнения Нернста–Планка вместе с уравнением Пуассона (НПП) для электрического потенциала образуют систему связанных уравнений, которая широко используется при исследованиях электромембранных систем [6–12]. Эта система позволяет описать нарушение электронейтральности раствора и образование области пространственного заряда (ОПЗ) вблизи поверхности мембраны, обусловленное ее селективностью [13, 14]. Уравнения НПП совместно с уравнениями Навье–Стокса (которые описывают гидродинамику раствора электролита) позволяют строить математические модели, посвященные изучению влияния ОПЗ и связанных с ним явлений на эффективность массопереноса [15–17].

Другим подходом к теоретическому описанию электрического поля в задачах переноса ионов в мембранных системах является определение напряженности электрического поля на основе уравнения для тока смещения, то есть модель строится на основе уравнений Нернста–Планка и уравнения для тока смещения (НПС). Впервые возможность замены уравнения Пуассона уравнением для тока смещения была отмечена Козном Г. и Кули Дж. [18]. В работе [18] был выполнен расчет задачи переноса ионов на основе уравнений Нернста–Планка и тока смещения в полностью механически проницаемой мембране, без описания других ее физических свойств. Брумлив Т.Р. и Бак Р.П. [19] на основе данного подхода выполнили расчет частотных характеристик импеданса пермиселективной мембраны при постоянном допределельном электродиффузионном токе. Уртенков М.Х. использовал уравнение для напряженности электрического поля при декомпозиции нестационарной одномерной системы уравнений НПП [20]. Позже декомпозиция системы уравнений НПП была выполнена в двумерном и трехмерном случаях для растворов бинарного [21] и тернарного электролита [22]. Декомпозиционная система уравнений удобна для вывода различных упрощенных моделей и применения асимптотических методов [22, 23].

В работе [24] на основе уравнений НПС выполнено математическое моделирование переноса ионов и численный расчет концентрационных профилей и напряженности электрического поля в обедненном диффузионном слое у поверхности ионообменной мембраны, а также в сечении камеры обессоливания, в гальванодинамическом режиме (когда задается плотность тока, протекающего через систему). Было показано, что данный подход позволяет описать формирование расширенной ОПЗ под действием сверхпределного постоянного тока, так же как и подход на основе уравнений НПП. Результаты подходов НПП и НПС

согласуются достаточно хорошо, но отличаются требуемым временем вычислений и точностью расчета. В работе [24] селективные свойства мембраны (которая исключена из геометрии задачи) моделируются с помощью граничных условий. Математические модели переноса ионов в обедненном диффузионном слое у поверхности мембраны имеют важное значение для исследования концентрационной поляризации, формирования расширенной ОПЗ [13]; модели переноса ионов в камере обессоливания важны для учета влияния обессоливания раствора под действием электрического поля на процесс массопереноса [25–28]. Особое значение также имеют многослойные математические модели, включающие в рассмотрение мембрану и смежные с ней диффузионные слои. В этом случае в математическую постановку вводится параметр плотности фиксированного заряда в мембране, позволяющий описывать селективный перенос ионов в мембране [29–32].

В данной статье разработана новая математическая модель переноса ионов в трехслойной системе в виде краевой задачи для системы уравнений НПС, позволяющая численно рассчитать концентрации ионов, напряженность электрического поля, пространственный заряд и хронопотенциограмму ионообменной мембраны и двух смежных с ней диффузионных слоев в гальванодинамическом режиме. В работе выполнено сопоставление результатов расчетов и сравнение точности подходов к моделированию переноса ионов в трехслойной мембранной системе на основе уравнений НПП и НПС.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим мембранную систему, включающую катионообменную мембрану (толщиной d) и два смежных диффузионных слоя, толщина которых (δ) для простоты принята одинаковой, рис. 1. Предположим, что рассматриваемая мембрана является гомогенной с равномерным распределением фиксированных заряженных групп с концентрацией χ . Пусть мембрана помещена в раствор бинарного электролита (с концентрацией c_0) и течение раствора ламинарное. Также предположим, что рассматриваемая система является частью достаточно короткой электродиализной ячейки, так что толщина диффузионного слоя мала по сравнению с межмембранным расстоянием и приближенно постоянна в тангенциальном направлении [6]. Тогда можно рассматривать процесс массопереноса в направлении, нормальном к поверхности мембраны, без учета конвективного переноса (поскольку течение ламинарное). Плотность, температура и диэлектрическая проницаемость раствора считаются постоянными; химические реакции не учитываются. В системе течет постоянный ток i .

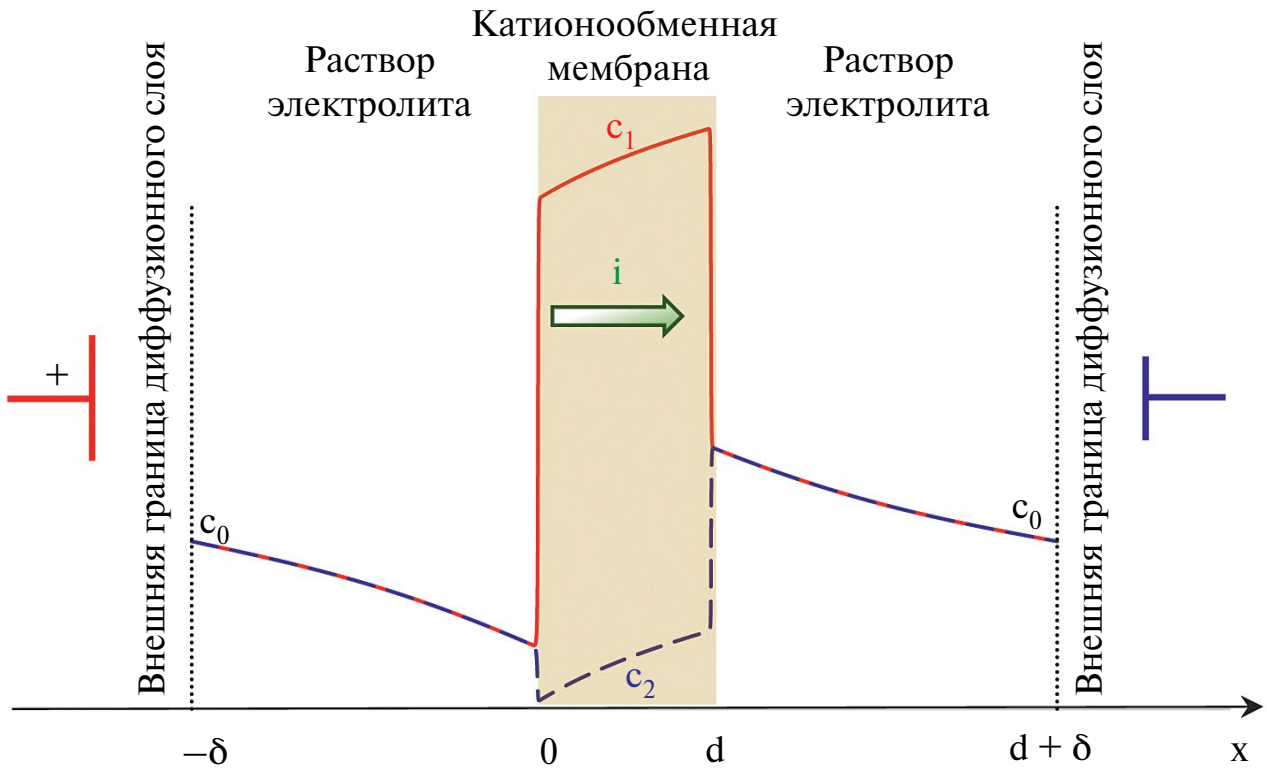


Рис. 1. Схема мембранной системы и профилей концентраций катионов (c_1 , сплошная линия) и анионов (c_2 , пунктирная линия) при протекании тока плотностью i .

Пусть x — это нормальная к поверхности мембраны координата; $x = -\delta$ соответствует внешней границе обедненного диффузионного слоя, $x = d + \delta$ — внешней границе обогащенного диффузионного слоя. Перенос ионов в данной системе описывается уравнениями Нернста–Планка [9]:

$$j_n = -\frac{F}{RT} z_n D_n c_n \frac{\partial \phi}{\partial x} - D_n \frac{\partial c_n}{\partial x}, \quad n = 1, 2, \quad (1)$$

уравнениями материального баланса [9]:

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial x}, \quad n = 1, 2, \quad (2)$$

и уравнением Пуассона [14]:

$$\epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \begin{cases} -F(z_1 c_1 + z_2 c_2 - \chi), & 0 \leq x \leq d \\ -F(z_1 c_1 + z_2 c_2), & -\delta \leq x < 0 \\ 0, & d < x \leq d + \delta \end{cases} \quad (3)$$

где j_n, c_n, D_n, z_n — это плотность потока, концентрация, коэффициент диффузии и зарядовое число n -го иона соответственно; ϕ — потенциал электрического поля; ϵ_0 — электрическая постоянная;

ϵ_r — диэлектрическая проницаемость раствора; F — постоянная Фарадея; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура. В системе уравнений (1)–(3) величины j_1, j_2, c_1, c_2, ϕ — это неизвестные функции координаты x и времени t .

Задача переноса, как правило, решается относительно концентраций ионов и электрического потенциала, с этой целью из уравнений (2) исключаются потоки ионов (с использованием уравнения (1)):

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{RT} z_n D_n c_n E - D_n \frac{\partial c_n}{\partial x} \right), \quad n = 1, 2. \quad (4)$$

Уравнения для концентраций ионов (4) решаются совместно с уравнением для электрического потенциала (3). Граничные условия задаются на внешних границах диффузионных слоев при $x = -\delta$ и $x = d + \delta$, где предполагается выполнение условия электронейтральности раствора, то есть

$$c_n(-\delta, t) = c_0, \quad c_n(d + \delta, t) = c_0, \quad n = 1, 2. \quad (5)$$

Для потенциала на границе $x = -\delta$ зададим нулевой потенциал и на границе $x = d + \delta$ условие,

которое определяет плотность протекающего тока [33]:

$$\begin{aligned} \phi(0, t) &= 0, \\ \frac{\partial \phi}{\partial x}(d + \delta, t) &= -\frac{RT}{F^2} \left[\frac{i + Fz_1 D_1 \frac{\partial c_1(d + \delta, t)}{\partial x} +}{z_1^2 D_1 c_1(d + \delta, t) +} \right. \\ &\quad \left. + Fz_2 D_2 \frac{\partial c_2(d + \delta, t)}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. + z_2^2 D_2 c_2(d + \delta, t) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

В качестве начальных условий используются соотношения равновесия Доннана, которые предполагают, что концентрации ионов и электрический потенциал равномерно распределены вплоть до границ раствор/мембрана, где есть разрывы [14]:

$$c_1(x, 0) = \begin{cases} \chi/2 + \left((\chi/2)^2 + c_0^2 \right)^{1/2}, & 0 \leq x \leq d, \\ c_0, & -\delta \leq x < 0 \text{ и } d < x \leq d + \delta \end{cases}, \quad (7)$$

$$c_2(x, 0) = \begin{cases} -\chi/2 + \left((\chi/2)^2 + c_0^2 \right)^{1/2}, & 0 \leq x \leq d, \\ c_0, & -\delta \leq x < 0 \text{ и } d < x \leq d + \delta \end{cases}, \quad (8)$$

$$\phi(x, 0) = \begin{cases} \frac{RT}{F} \ln \left(-\chi/2c_0 + \left((\chi/2c_0)^2 + 1 \right)^{1/2} \right), & 0 \leq x \leq d, \\ 0, & -\delta \leq x < 0 \text{ и } d < x \leq d + \delta \end{cases}. \quad (9)$$

В начальный момент времени предполагается, что система находится в равновесии: в диффузионных слоях концентрации ионов обоих сортов равны исходной концентрации c_0 ; в мембране концентрации ионов удовлетворяют соотношениям равновесия Доннана [14]. Отличие начального значения электрического потенциала в мембране от его значения в диффузионных слоях обусловлено разностью концентраций ионов.

Плотность полного тока описывается уравнением:

$$i_{tot} = i_F + i_c, \quad (10)$$

где $i_F = F(z_1 j_1 + z_2 j_2)$ – это плотность тока Фарадея (или тока проводимости), а $i_c = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial t \partial x}$ – плотность тока заряжения (или тока смещения), связанного с формированием и изменением пространственного заряда.

Преобразование системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона для слоя электролита позволяет записать уравнение для напряженности электрического поля. В работе [21] уравнение для

напряженности электрического поля введено в рамках теории декомпозиции уравнений НПП. Выполним подобные преобразования и сформулируем краевую задачу модели на основе уравнений НПС для трехслойной системы (мембрана и два смежных диффузионных слоя). Умножим каждое уравнение (2) на z_n и сложим:

$$F \frac{\partial}{\partial t} (z_1 c_1 + z_2 c_2) = -F \frac{\partial}{\partial x} (z_1 j_1 + z_2 j_2). \quad (11)$$

С использованием уравнения Пуассона (3) и соотношения для тока проводимости уравнение (11) можно переписать в виде:

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} \left(-\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + F\chi \right) = -\frac{\partial}{\partial x} i_F, & 0 \leq x \leq d, \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(-\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right) = -\frac{\partial}{\partial x} i_F, & -\delta \leq x < 0 \text{ и } d < x \leq d + \delta \end{cases}. \quad (12)$$

В случае, когда концентрация фиксированного заряда мембраны χ постоянна, $\partial \chi / \partial t = 0$ и во всех трех слоях рассматриваемой системы уравнения (12) имеют форму:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial t} + i_F \right) = 0. \quad (13)$$

Таким образом, в одномерном случае плотность полного тока i_{tot} не зависит от пространственной координаты x и равна задаваемой плотности тока i :

$$i_{tot} = i_c + i_F = i. \quad (14)$$

Поэтому из уравнения (14) можно вывести уравнение для напряженности электрического поля $E = -\partial \phi / \partial x$, которое позволяет моделировать гальванодинамический режим:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} = i - F(z_1 j_1 + z_2 j_2). \quad (15)$$

Подстановка плотностей потоков ионов из уравнений Нернста–Планка (1) в уравнения материального баланса (2) и уравнение для тока смещения (15) дает замкнутую систему уравнений для искомых концентраций ионов c_1 , c_2 и напряженности электрического поля E :

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{RT} z_n D_n c_n E - D_n \frac{\partial c_n}{\partial x} \right), \quad n = 1, 2, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} &= i - \frac{F^2}{RT} (z_1^2 D_1 c_1 + z_2^2 D_2 c_2) E + \\ &+ F \left(z_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} + z_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

В данном случае задача переноса решается в терминах концентраций ионов и напряженности электрического поля. Уравнения (16) решаются с использованием граничных условий (5) и начальных условий (7), (8). Уравнение (17) включает производную по времени, для его решения необходимо определить только начальное условие. Предположим, что в начальный момент времени ток в системе равен нулю и напряженность электрического поля равна нулю:

$$E(x, 0) = 0. \quad (18)$$

Таким образом, величина фиксированного заряда мембраны χ (когда $\chi = \text{const}$) входит в математическую постановку модели переноса ионов в трехслойной системе на основе уравнений НПС только в начальных условиях.

В работе [24] для задачи переноса ионов в диффузионном слое выполнено сопоставление результатов численного моделирования на основе краевых задач для систем уравнений НПС и НПП при одинаковых параметрах системы и установлено, что оба подхода позволяют описать формирование расширенной ОПЗ при сверхпредельных токах; распределения концентраций и напряженности, рассчитанные на основе данных подходов, совпадают; время расчета на основе модели с использованием уравнений НПС больше, чем на основе модели с использованием уравнений НПП, но точность расчета выше в первом случае. В данной работе сопоставим результаты моделирования на основе краевых задач для систем уравнений НПС и НПП переноса ионов в трехслойной системе, включающей не только диффузионный слой, но и мембрану.

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Большие градиенты концентраций ионов и напряженности в областях раздела фаз раствор/мембрана (рис. 1) обуславливают вычислительную сложность рассматриваемой проблемы. Сложность вычислений возрастает с уменьшением толщины этой области, порядком которой оценивается длиной Дебая $L_D = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_r RT / (2c_0 F^2)}$ [34]. Поэтому для уменьшения вычислительной сложности и сокращения времени расчетов вычисления выполнялись для раствора электролита NaCl с концентрацией $c_0 = 0.1$ моль/м³, которая меньше примерно на два порядка, чем значения, используемые в реальных электродиализных системах. Толщины диффузионных слоев $\delta = 237$ мкм оценены по формуле $\delta = (H/1.47)(LD/H^2V_0)^{1/3}$ [35] для следующих значений параметров мембранной системы: межмембранное расстояние $H = 0.5 \cdot 10^{-3}$ м, длина канала $L = 2 \cdot 10^{-3}$ м, температура $T = 298$ К,

средняя скорость прокачивания раствора $V_0 = 3.8 \cdot 10^{-3}$ м/с, плотность раствора электролита $\rho_0 = 1002$ кг/м³; вязкость $\nu = 0.89 \cdot 10^{-6}$ м²/с, коэффициенты диффузии катионов $D_1 = 1.33 \cdot 10^{-9}$ м²/с и анионов $D_2 = 2.05 \cdot 10^{-9}$ м²/с, зарядовые числа ионов $z_1 = 1$, $z_2 = -1$. Толщина мембраны принята $d = 0.5\delta$.

Числа переноса ионов, определяющие селективность мембраны, зависят от концентрации раствора [36, 37]. Для выбранного значения концентрации электролита c_0 число переноса катионов в катионообменной мембране, близкое к реальным значениям ($T_{IC} = 0.972$), рассчитывается при концентрации фиксированных заряженных групп, равной $\chi/c_0 = 250$ (Приложение А). Поэтому, хотя концентрация фиксированных заряженных групп в ионообменных мембранах, как правило, имеет порядок 10^3 моль/м³ (например, обменная емкость гетерогенных мембран МК-40, МА-40 и МА-41 находится в диапазоне $1.8 \cdot 10^3 - 4.4 \cdot 10^3$ моль/м³ [38]), числа переноса моделируемой мембраны близки значениям, наблюдаемым в экспериментальных исследованиях для типичных значений концентрации электролита [36].

Плотность тока задавалась значением $i/i_{\text{lim}} = 2$, где i_{lim} — это предельная плотность тока, определяемая по формуле Левека

$$i_{\text{lim}} = FDc_0/H(T_{IC} - t_1) \left[1.47 \left(H^2 V_0 / LD \right)^{1/3} - 0.2 \right] \quad [35],$$

где $D = D_1 D_2 (z_1 - z_2) / (D_1 z_1 - D_2 z_2)$ — коэффициент диффузии электролита, $T_{IC} = 0.972$ и $t_1 = 0.395$ — это числа переноса катионов в катионообменной мембране и в растворе соответственно.

Краевые задачи рассматриваемых математических моделей решались методом конечных элементов с использованием пакета Comsol Multiphysics. Все вычисления выполнены с использованием процессора Intel(R) Core(TM) i9-10900K CPU 3.70 GHz, оперативной памяти объемом 64 Гб, 64-разрядная операционная система. Поэтому для упрощения численного решения задачи использовалась неравномерная вычислительная сетка. С двух сторон границ раздела раствор/мембрана $x = 0$ и $x = d$ созданы области толщиной $100L_D$ с линейно возрастающим расстоянием между узлами вычислительной сетки (для рассматриваемых параметров длина Дебая $L_D = 3.06 \cdot 10^{-8}$ м). Основными управляющими параметрами расчетной сетки в указанных областях являются количество элементов и отношение длины первого элемента к последнему (расстояние между узлами линейно возрастает). В остальных частях рассматриваемой системы построена равномерная сетка, которая определяется количеством элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а, б приведены концентрационные профили в моменты времени $t = 0, 7.2, 100$ с, рассчитанные на основе подходов НПП (сплошные линии) и НПС (пунктирные линии). В начальный момент времени ($t = 0$) равномерное распределение концентраций катионов и анионов в диффузионных слоях и мембране (согласно начальным условиям (7)–(9)) определяет начальное сопротивление раствора электролита. На хронопотенциограмме (ХП) наблюдается начальный почти вертикальный участок (рис. 3, $t \approx 0$). Со временем процесс электродиффузии снижает концентрацию ионов у поверхности мембраны, что уменьшает электропроводность раствора и ограничивает скорость массопереноса. Поэтому на ХП наблюдается участок медленного увеличения скачка потенциала во времени (рис. 3, $0 < t < \tau$). При $t = \tau = 7.2$ с касательная к профилям концентрации (в электронной части диффузионного слоя) стремится к 0 при $x = 0$ (рис. 2в). Далее начинает формироваться расширенная ОПЗ, а на ХП отмечается быстрый рост скачка потенциала (рис. 3, $t > \tau$). Локальный максимум плотности пространственного заряда смещается в объем раствора. С течением времени, когда система переходит в стационарное состояние (с постоянным скачком потенциала), локальный максимум пространственного заряда располагается практически посередине диффузионного слоя (рис. 2г). Образование расширенной ОПЗ увеличивает напряженность электрического поля в этой области (рис. 2д). Отличие ХП, рассчитанных с использованием моделей на основе НПП и НПС (рис. 3), на всем рассматриваемом временном интервале (от 0 до 100 с, когда устанавливается стационарное состояние), не превышает 0.3%.

Следует отметить хорошее совпадение (отличие <5%) между временем $\tau = 7.2$ с и аналитической оценкой переходного времени Санда, определяемой уравнением (19) [39]:

$$\tau_S = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{c_0 F z_1}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2}. \quad (19)$$

Точность расчета задачи переноса ионов в режиме постоянного тока можно оценить по погрешности выполнения уравнения (14), так как плотность полного тока в одномерном случае в каждой точке рассматриваемой области должна быть равна заданной плотности тока [24]. Вычислительная сложность расчета полей с большими градиентами приводит к увеличению погрешности расчета плотности тока вблизи точек раздела фаз ($x = 0$ и $x = d$) и в окрестности локального максимума расширенной ОПЗ. Поэтому погрешность расчета определялась в основной части обедненного диффузионного слоя:

$$r_I(t) = \max_{x \in [-\delta, -100L_D]} \frac{|i_{tot}(x, t) - i|}{i} \quad (20)$$

и вблизи границ фазового раздела раствор/мембрана ($x = 0$ и $x = d$):

$$r_{II}(t) = \max_{x \in (-100L_D, 100L_D)} \frac{|i_{tot}(x, t) - i|}{i}, \quad (21)$$

$$r_{III}(t) = \max_{x \in (d-100L_D, d+100L_D)} \frac{|i_{tot}(x, t) - i|}{i}. \quad (22)$$

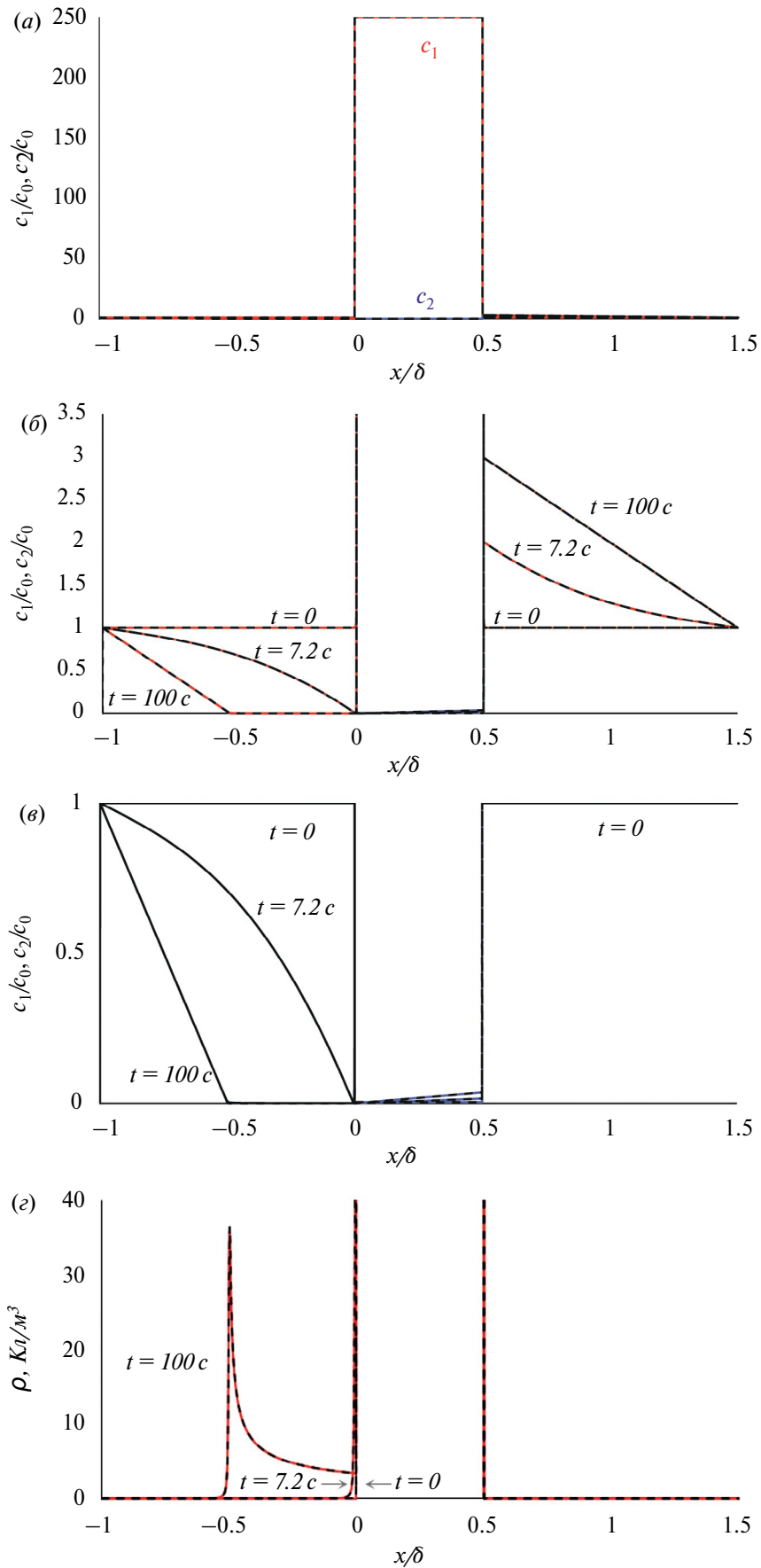
Для выбора оптимальной вычислительной сетки выполнена серия расчетов, в которых постепенно увеличивалось количество элементов сетки и рассчитывались значения максимальной погрешности на рассматриваемом временном отрезке (от 0 до 100 с) в каждой части системы, то есть $r_I = \max_{t \in [0, 100s]} r_I(t)$,

$r_{II} = \max_{t \in [0, 100s]} r_{II}(t)$, $r_{III} = \max_{t \in [0, 100s]} r_{III}(t)$. Процедура улучшения вычислительной сетки была остановлена при достижении погрешности менее 1%.

Результаты расчета задачи переноса ионов для указанных выше параметров на основе уравнений НПС с погрешностью менее 1% (а именно: $r_I \approx 0.3\%$, $r_{II} \approx 0.5\%$ и $r_{III} \approx 1\%$) были получены для следующих параметров вычислительной сетки: в основной части диффузионных слоев количество элементов установлено равным 1000; в пограничных слоях вблизи точек $x = 0$ и $x = d$ количество элементов – 7000 и отношение длины первого элемента к последнему установлено равным 1000. Таким образом, вычислительная сетка состояла из 31 тыс. элементов. Дополнительно были установлены относительная погрешность равной 10^{-6} , и максимальный шаг по времени – равным 0.05 с.

При указанных значениях параметров вычислительной сетки время расчета на основе уравнений НПС от 0 до 100 с составило ≈ 0.43 ч (≈ 26 мин), а требуемый объем памяти – 1.73 Гб.

В случае расчета задачи переноса ионов для тех же параметров системы на основе уравнений НПП погрешность менее 1% в основной части диффузионных слоев ($r_I \approx 0.9\%$) была достигнута при количестве элементов в данной части рассматриваемой системы, равном 6000. Для рассматриваемой концентрации $c_0 = 0.1$ моль/м³ и значения $\chi = 250c_0$ достигнуть погрешности расчета плотности тока в пограничных слоях вблизи точек $x = 0$ и $x = d$ на основе уравнений НПП увеличением количества элементов сетки не получилось, только при малых концентрациях раствора и фиксированных заряженных групп в мембране можно получить приемлемую ошибку вычислений. Поэтому остальные параметры вычислительной сетки были установлены аналогично модели на основе уравнений



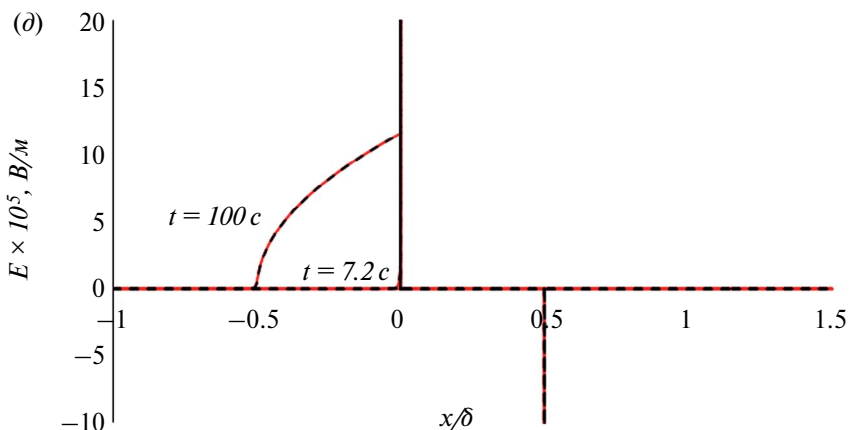


Рис. 2. (а) Нормированные концентрационные профили катионов c_1/c_0 и анионов c_2/c_0 ; (б) и (в) – увеличение фрагментов рис. (а); (г) плотность пространственного заряда $\rho = F(z_1 c_1 + z_2 c_2)$; (д) напряженность электрического поля. Результаты расчетов в моменты времени $t = 0, 7.2, 100$ с на основе подходов НПП (сплошные линии) и НПС (пунктирные линии).

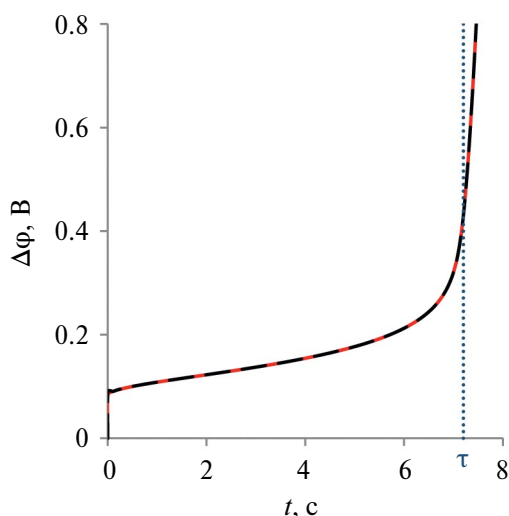


Рис. 3. Хронпотенциограммы, рассчитанные на основе подходов НПП (сплошная линия) и НПС (штриховая линия). Пунктирной линией отмечено переходное время $\tau = 7.2$ с.

НПС (36 тыс. элементов), время расчета в этом случае составило от 0 до 100 с ≈ 11.5 ч, требуемый объем памяти – 1.75 Гб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построена новая математическая модель переноса ионов в трехслойной мембранной системе в виде краевой задачи для системы уравнений НПС. Данная модель позволяет описать распределение концентраций ионов и напряженности электрического поля в ионообменной мембране и смежных с ней диффузионных слоях с учетом фиксированного заряда мембраны. Предлагаемая модель на основе уравнений НПС позволяет описать формирование расширенной ОПЗ в области у поверхности

мембраны под действием сверхпредельного постоянного тока.

Решение задачи описания переноса ионов, найденное с использованием предлагаемой модели на основе уравнений НПС, хорошо согласуется с результатами моделирования на основе ранее описанного подхода с использованием уравнений НПП, а также с аналитической оценкой переходного времени. Сопоставление вычислительной трудоемкости численного моделирования на основе уравнений НПП и НПС показало, что в случае трехслойной геометрии задачи требуемая точность расчета при использовании уравнений НПС достигается при меньшем количестве элементов вычислительной сетки и занимает меньше (в ≈ 26.7 раза для рассматриваемых параметров системы) процессорного времени по сравнению с расчетом на основе НПП.

Развитие предлагаемого подхода для случая двумерной геометрии и включение в рассмотрение гидродинамики позволит с большой точностью описать явления на межфазной границе раствор/мембрана.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00534, <https://rscf.ru/project/23-29-00534/>.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

На основе результатов моделирования переноса ионов в трехслойной системе можно оценить числа переноса в мембране. В предлагаемой модели (уравнения (16), (17) и условия (5), (7), (8), (18)) числа переноса катионов и анионов в мембране

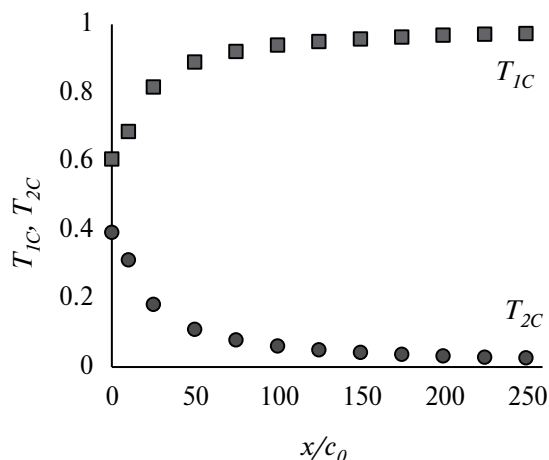


Рис. А1. Значения чисел переноса катионов T_{IC} (квадратные маркеры) и анионов T_{2C} (круглые маркеры) в катионообменной мембране при различных значениях концентрации фиксированных заряженных групп χ . Расчет при плотности тока $i/i_{lim} = 2$.

могут быть определены с помощью уравнений (A1) и (A2) соответственно:

$$T_{IC} = \frac{Fz_1 \left(-D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_1 D_1 c_1 E \right)}{i}, \quad (A1)$$

$$T_{2C} = \frac{Fz_2 \left(-D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_2 D_2 c_2 E \right)}{i}. \quad (A2)$$

На рис. А1 приведены результаты расчета чисел переноса катионов T_{IC} и анионов T_{2C} в катионообменной мембране для серии значений концентрации фиксированных заряженных групп $\chi/c_0 = 0, 25, \dots, 250$. При вычислениях чисел переноса по формулам (A1), (A2) использовались средние значения концентрации ионов и напряженности в мембране в стационарном состоянии. Из рис. А1 видно, что увеличение концентрации фиксированных заряженных групп в мембране понижает ее проницаемость для анионов и повышает для катионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., Georgiadis J.G., Mariñas B.J., Mayes A.M. // Nat. Cell Biol. 2008. V. 452. P. 301.
2. Kim S.J., Song Y.-A., Han J. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 912.
3. Elimelech M., Phillip W.A. // Science. 2011. V. 333. P. 712.
4. Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G. // Membranes. 2020. V. 10. P. 146.
5. Slouka Z., Senapati S., Chang H.C. // Annu. Rev. Anal. Chem. 2014. V. 7. P. 317.
6. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В., Заболоцкий В.И. // Усп. хим. 2003. V. 72:5. С. 438–470. (англоязычная версия: Yaroslavtsev A.B., Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I. // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72:5. P. 393).
7. Strathmann H. Electrochemical and Thermodynamic Fundamentals. In Membrane Science and Technology. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2004. V. 9. Pp. 23–88.
8. Masliyah J., Bhattacharjee S. Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2006.
9. Newman J., Thomas-Alyea K.E. Electrochemical Systems, 3rd ed.; John Wiley & Sons: Honoken, NJ, USA, 2004. 708 p.
10. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
11. Рыжков И.И., Минаков А.В. // Журн. СФУ. Сер. Матем. и физ. 2017. Т. 10. В. 2. С. 186.
12. Филиппов А.Н. // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 5. С. 650. (англоязычная версия: Filippov A.N. // Colloid Journal. 2014. V. 76. № 5. P. 600).
13. Rubinstein I., Shtilman L. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. V. 75. P. 231.
14. Manzanares J.A., Murphy W.D., Mafe S., Reiss H. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 8524.
15. Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pourcelly G. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1122.
16. Mani A., Wang K.M. // Annu. Rev. Fluid Mech. 2020. V. 52. P. 509.
17. Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Никоненко В.В. // Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 1419. (англоязычная версия: Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Nikonenko V.V. // Rus. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 1122).
18. Cohen H., Cooley J.W. // Biophys. J. 1965. V. 5. P. 145.
19. Brumleve T.R., Buck R.P. // J. Electroanal. Chem. 1978. V. 90. P. 1.
20. Уртенев М.А.Х. Краевые задачи для систем уравнений Нернста–Планка–Пуассона (факторизация, декомпозиция, модели, численный анализ). Краснодар: Универсеравис, 1998. 126 с.
21. Лаврентьев А.В., Письменский А.В., Уртенев М.Х. Математическое моделирование переноса в электромембранных системах с учетом конвективных течений. Краснодар: КубГТУ, 2006. 147 с.
22. Коваленко А.В., Хромых А.А., Уртенев М.Х. // Доклады Академии наук. 2014. Т. 458. № 5. С. 526.
23. Лаврентьев А.В., Уртенев М.Х., Шапошникова Т.Л. // Глобальный научный потенциал. 2014. № 2 (35). С. 66.
24. Uzdenova A.M. // Membranes. 2023. V. 13. 421.

25. *Liu W., Zhou Y., Shi P.* // Phys. Rev. E. 2020. V. 101. P. 043105.
26. *Urtenov M., Chubyr N., Gudza V.* // Membranes. 2020. V. 10 (8). 10080189.
27. *Kovalenko A., Wessling M., Nikonenko V., Mareev S., Moroz I., Evdochenko E., Urtenov, M.K.* // J. Membrane Science. 2021. V. 636. 119583.
28. *Uzdenova A., Kovalenko A., Urtenov M.* // Membranes. 2022. V. 12. 1125.
29. *Demekhin E.A., Ganchenko G.S., Kalaydin E.N.* // Physics of Fluids. 2018. V. 30 (8): 082006.
30. *Schiffbauer J., Demekhin E., Ganchenko G.* // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. P. 6526.
31. *Lemay N., Mikhaylin S., Mareev S., Pismenskaya N., Nikonenko V., Bazinet L.* // J. Membrane Science. 2020. V. 603. P. 117878.
32. *Gorobchenko A., Mareev S., Nikonenko V.* // Membranes. 2021; 11(2):115.
33. *Uzdenova A., Kovalenko A., Urtenov M., Nikonenko V.* // Membranes. 2018. V. 8. 84.
34. *Rubinstein I., Zaltzman B.* // Phys. Rev. E 2000. V. 62. P. 2238.
35. *Nikonenko V.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Uzdenova A.M., Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Pismenskaya N.D., Mareev S.A., Pourcelly G.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 235. P. 233.
36. *Koter S.* // Separation and Purification Technology. 2001. V. 22–23. P. 643.
37. *Кононенко Н.А., Березина Н.П.* Методы исследования и характеристики синтетических полимерных мембран. Мембраны и мембранные технологии. М.: Научный мир, 2013. С. 401.
38. *Filippov A.N., Akberova E.M., Vasil'eva V.I.* // Polymers. 2023. V. 15. 3390.
39. *Krol J.J., Wessling M., Strathmann H.* // J. Membrane Science. 1999. V. 162. P. 155.

Modeling of Ion Transport in a Three-Layer System with an Ion-Exchange Membrane Based on the Nernst-Planck and Displacement Current Equations

A. M. Uzdenova^{1, *}

¹*Umar Aliev Karachai-Cherkess State University, Lenina 29, Karachaevsk, 369202 Russia*

**e-mail: uzd_am@mail.ru*

Modeling of ion transport in a three-layer system containing an ion-exchange membrane and two adjacent diffusion layers makes it possible to describe the permselectivity of the membrane by determining its fixed charge density. For theoretical analysis of ion transport in such systems, the Nernst–Planck and Poisson equations are widely used. The article shows that in the galvanodynamic mode of operation of the membrane system, when the density of the flowing current is specified, the Poisson equation in the ion transport model can be replaced by the equation for the displacement current. A new model was constructed in the form of a boundary value problem for the system of the Nernst–Planck and displacement current equations. Based on this model, ion concentrations, electric field strength, space charge density and chronopotentiogram of the ion-exchange membrane and adjacent diffusion layers in direct current mode were numerically calculated. The calculation results of the proposed model are in good agreement with the modeling results based on the previously described approach using the Nernst–Planck and Poisson equations, as well as with the analytical assessment of the transition time. It is shown that in the case of the three-layer geometry of the problem, the required accuracy of numerical calculation using the proposed model is achieved with a smaller number of computational mesh elements and takes less (about 26.7 times for the considered system parameters) processor time compared to the model based on the Nernst–Planck and Poisson equations.

Keywords: ion-exchange membrane, three-layer membrane system, ion transport, direct current, Nernst–Planck–Poisson equations, equation for the displacement current