

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОБЕССОЛИВАНИЯ ВОДЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Т.А. Краснова, А.Г. Семёнов

Кемеровский технологический институт пищевой промышленности
бульвар Строителей, 47, Кемерово, Россия, 650056

Описано применение электродиализа для очистки природной воды от избыточного количества неорганических солей. Предложены принципы построения математической модели электродиализного аппарата, получены уравнения модели, учитывающей динамику движения воды и изменение характеристик мембран по длине аппарата и с течением времени.

Ключевые слова: электродиализ, неорганические соли, динамика движения воды.

Проблема опреснения соленых и обессоливания пресных вод в настоящее время является актуальной. Одним из перспективных способов очистки природной воды от содержащихся в ней неорганических солей является электродиализ. В аппарате для электродиализа очищаемая вода проходит через систему параллельных каналов, образованных чередующимися катионо- и анионообменными мембранами. Находясь в воде, мембраны приобретают определенный заряд и получают способность обмениваться с ней ионами, имеющими заряд противоположного знака («противоионами»). Под действием приложенного электрического поля ионы растворенных солей мигрируют. При этом каждая мембрана пропускает через себя в основном противоионы. В результате в одних (рассольных) камерах происходит концентрирование растворенных веществ, а в других (дилюатных) раствор освобождается от них.

Сочетание процессов конвективного, диффузионного и электромиграционного переноса ионов в потоках, протекающих через камеры, приводит к возникновению концентрационной поляризации — перераспределению содержания растворенных солей и появлению у поверхностей мембран концентрационных пограничных слоев, называемых также поляризационными или диффузионными. Концентрация примесей в диффузионном слое резко отличается от их концентрации в основном потоке через камеру. Оптимизация конструкции электродиализатора и определение оптимальных режимных параметров процесса электродиализа требуют построения адекватных математических моделей, учитывающих как перенос ионов в мембранах, так и конвективный перенос в камерах.

Наиболее известная гидродинамическая модель электродиализа [1] основана на следующих основных допущениях: движение воды в камерах является ламинарным; мембраны обладают идеальной селективностью; рассматривается разбавленный раствор бинарного электролита, диссоциация воды не учитывается; выполняется условие локальной электронейтральности; рассматривается стационарный процесс. Полученные уравнения решены приближенным методом [1]. Получены численные решения для той же модели [2]. Аналогичная модель, построенная для нестационарного процесса, использована для моделирования уста-

новоков порционной обработки воды [3]. Модель обобщена за счет введения в качестве постоянных параметров чисел переноса ионов в мембранах и отказа от условия бинарности электролита [4]. Полученные уравнения также решены приближенным методом.

В данной статье предлагается гидродинамическая модель процесса электродиализного обессоливания природной воды и растворов минеральных солей. Приняты следующие допущения: движение воды в камерах является ламинарным и профиль скорости описывается уравнением Хагена-Пуазейля; выполняется условие локальной электронейтральности; диссоциация воды не учитывается. Перенос ионов соли в сплошной среде описывается уравнениями

$$\vec{g}_i = \tilde{c}_i \vec{V} - D_i \tilde{z}_i \tilde{c}_i \nabla \psi - D_i \nabla \tilde{c}_i, \quad (1)$$

$$\vec{j}_i = F \tilde{z}_i \vec{g}_i \quad (2)$$

где: \vec{g}_i — плотность потока ионов i -сорта (т.е., катионов или анионов электролита), \vec{j}_i — плотность парциального тока, \tilde{c}_i — концентрация ионов, \tilde{z}_i — заряд иона (с учетом знака), D_i — коэффициент диффузии иона в среде, F — константа Фарадея, $\psi = F\phi/RT$ — безразмерный электрический потенциал (ϕ — потенциал, R — газовая постоянная, T — температура).

После подстановки (1, 2) в уравнения сохранения числа ионов

$$\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \tilde{c}_i = D_i \nabla^2 \tilde{c}_i$$

и сохранения заряда $\nabla \cdot \vec{j} = 0$ (\vec{j} — суммарный ток), после ряда преобразований получаем:

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \nabla \tilde{c} = D \nabla^2 \tilde{c}, \quad (3)$$

$$\nabla \cdot (\tilde{c} \nabla \psi) + \theta \nabla^2 \tilde{c} = 0, \quad (4)$$

где $\tilde{c} = z_c \tilde{c}_c = z_a \tilde{c}_a$ — приведенная концентрация электролита (индексы c, a обозначают характеристики соответственно катионов и анионов), z_c, z_a — абсолютные величины зарядов ионов.

В уравнениях введены параметры

$$D = \frac{D_c D_a (z_c + z_a)}{z_c D_c + z_a D_a}, \quad \theta = \frac{D_c - D_a}{z_c D_c + z_a D_a}. \quad (5)$$

Поскольку длина аппарата значительно превышает толщину камер и мембран, используется допущение тонкого слоя: в камерах пренебрегаем конвективным переносом вдоль координатной оси Oy , направленной по нормали к поверхности мембран и продольным (вдоль оси Ox) переносом электрического заряда. В мембранах учитывается перенос и изменение всех характеристик только вдоль оси Oy . В этом случае уравнение (3) принимает вид

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + \frac{3G}{4mhd} \left(1 - \frac{y^2}{d^2} \right) \frac{\partial \tilde{c}}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial y^2}. \quad (6)$$

Граничные условия к этому уравнению учитывают, что мембраны пропускают как противоионы, так и некоторое количество коионов (имеющих заряд того же знака, что и мембрана). Этот факт учитывается путем введения чисел переноса ионов в мембране $t_i = j_i / j$. Граничные условия имеют вид

$$FD \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} = (t_a - t_{ap}) j \quad (7)$$

на поверхностях анионообменной мембраны и

$$FD \frac{\partial \tilde{c}}{\partial y} = (t_{cp} - t_c) j - v \quad (8)$$

на поверхностях катионообменной мембраны. В этих условиях введены параметры (миграционные числа переноса ионов в растворе)

$$t_{ap} = \frac{z_a D_a}{z_c D_c + z_a D_a}, \quad t_{cp} = \frac{z_c D_c}{z_c D_c + z_a D_a}.$$

Если в растворе числа переноса можно считать постоянными, то в мембранах они зависят от концентраций прилегающих растворов. По мере нарастания разности примембранных концентраций рассола и дилуата как с течением времени, так и вдоль поверхности мембран числа переноса противоионов в мембранах уменьшаются, что снижает эффективность процесса. Для оценки чисел переноса необходимо проинтегрировать уравнения Нернста—Планка, которые получаются из уравнений (1, 2), рассмотренных в проекции на Oy при отбрасывании конвективных членов. При этом следует учесть, что из закона сохранения числа ионов и уравнения Пуассона при выполнении условия локальной электронейтральности в мембране следует, что парциальные токи ионов и напряженность электрического поля в мембране вдоль оси Oy оказываются неизменными. В результате получаем:

$$t_a = \frac{1}{1 + \left(\frac{z_c}{z_a}\right) \cdot \left(\frac{\tilde{c}''_c}{\tilde{c}'_a}\right) \cdot \left(\frac{\exp(B) - (\tilde{c}''_c / \tilde{c}'_c)}{(\tilde{c}''_a / \tilde{c}'_a) - \exp(-P)}\right) \cdot \left(\frac{1 - \exp(-P)}{\exp(B) - 1}\right)}, \quad (9)$$

$$t_c = 1 - t_a.$$

Здесь одним штрихом отмечены концентрации соответствующих ионов у поверхности мембраны с той стороны, с которой в нее входит вектор напряженности электрического поля, двумя штрихами — поверхностные концентрации с противоположной стороны. Параметры:

$$B = -z_c d_m \frac{d\psi}{dy}, \quad P = -z_a d_m \frac{d\psi}{dy}, \quad (10)$$

где d_m — толщина мембраны.

Поверхностные концентрации ионов в мембране \tilde{c}_{mi} связаны с концентрациями тех же ионов в растворе у поверхности мембраны \tilde{c}_{pi} соотношениями Доннана

$$\frac{\tilde{c}_{mi}}{\tilde{c}_{pi}} = \exp(-\tilde{z}_i \Delta \psi_d). \quad (11)$$

Кроме того, в мембране должно выполняться условие электронейтральности

$$z_c \tilde{c}_c + \tilde{\sigma} = z_a \tilde{c}_a, \quad (12)$$

где $\tilde{\sigma}$ — плотность фиксированного заряда мембраны (с учетом знака).

Совместное решение уравнений (11; 12) позволяет определить доннановский скачок потенциала $\Delta\psi_d$ и поверхностные концентрации ионов в мембране.

Система замыкается интегральным соотношением, выражающим условие постоянства напряжения, приложенного к ячейке, по длине аппарата. Оно получается путем интегрирования (4) в растворе и мембранах вдоль направления Oy с учетом (11):

$$j = \frac{RT}{F} \left[\left(\frac{1}{z_c} - \theta \right) \ln \frac{\tilde{c}_p(d_p)}{\tilde{c}_d(-d_d)} + \left(\frac{1}{z_a} + \theta \right) \ln \frac{\tilde{c}_p(-d_p)}{\tilde{c}_d(d_d)} \right] - \varphi_0, \quad (13)$$

$$R_m + \frac{RT}{F^2 (z_a D_a + z_c D_c)} \left(\int_{-d_p}^{d_p} \frac{dy}{\tilde{c}_p} + \int_{-d_d}^{d_d} \frac{dy}{\tilde{c}_d} \right),$$

где p, d — характеристики рассольных и дилуатных камер соответственно; d — полутолщина камеры; R_m — общее омическое сопротивление пары мембран; φ_0 — напряжение в расчете на ячейку.

Соотношения (6—13) образуют замкнутую систему уравнений, позволяющую моделировать процессы электродиализа и оценить влияние геометрических и режимных параметров.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Sonin A.A., Probstein R.F.* Hydrodynamic theory of desalination by electro dialysis // *Desalination*. — 1968. — V. 168. — P. 293—329.
- [2] *Заболоцкий В.И. и др.* Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания: Распределение концентраций и плотности тока // *Электрохимия*. — 1985. — Т. 21. — № 3. — С. 296—302.
- [3] *Краснова Т.А., Семенов А.Г.* Математическое моделирование электродиализных установок с замкнутыми контурами // *Теоретические основы химической технологии*. — 1994. — Т. 28 — № 2. — С. 158—163.
- [4] *Кузьминых В.А., Григорчук О.В., Шапошник В.А.* Гидродинамическая модель электродиализа с ионообменными мембранами разной селективности // *Электрохимия*. — 1994. — Т. 30. — № 9. — С. 1101—1108.

MATHEMATICAL MODEL OF WATER DESALTING BY ELECTRODIALYSIS

T.A. Krasnova, A.G. Semenov

Kemerovo Technological Institute of Food Industry
Boulevard Builders, 47, Kemerovo, Russia, 650056

Application of an electro dialysis for the natural water treating from superfluous quantity of inorganic salts is described. Principles of the modeling of electro dialysis apparatus are offered. The equations are obtained for the model, that take into account fluid dynamics and changes of membrane characteristics with the length of apparatus and in time.

Key words: water treatment, electro dialysis, mathematical model.