



Математическая модель динамики массообменных процессов в сорбционно-мембранном микронасосе

Тетерин К.А., Тихонов Н.А

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Бастрыкина Н.С., Хамизов Р.Х.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

Аннотация

Данная работа посвящена исследованию процессов, протекающих в анодной и катодной микроколонках сорбционно-мембранного микронасоса. Описана математическая модель динамики массообмена в системе.

В предложенной модели учитываются процессы диффузии и переноса ионов водорода и меди под действием электрического поля, диффузии молекулярного и атомарного водорода, обмена ионов в слоях сильнокислотного и слабокислотного катионита, изменения электрического сопротивления в системе из-за изменения ионных форм катионитов.

При помощи модели изучены экспериментально не определяемые характеристики: формы и динамика переноса концентрационных профилей (фронтов обмена) в микроколонках, а также проведено сравнение эксперимента и теории для наиболее точно определяемого параметра: зависимости тока от времени

Введение

Ранее было дано подробное описание электрокинетического микронасоса [1] для тонкого и управляемого дозирования жидкостей на уровне микро- и нанолитров в минуту. Важнейшими составными частями микронасоса являются сорбционно-мембранные системы, отделяющие электроды первого рода от поликапиллярного тела, являющегося переносчиком жидкости. В таких системах экспериментальное исследование закономерностей формирования и поведения фронтов обмена является весьма сложной задачей. В то же время, эти характеристики чрезвычайно важны для управления микронасосом, в том числе расчета времени одного рабочего цикла, после которого анодную и катодную камеры необходимо переставить местами. Проблема может быть решена с помощью математической модели, которая учитывает как диффузионно протекающие ионообменные и молекулярные процессы, так и электромиграцию ионов под действием электрического поля.

Краткое описание модели

Со стороны многоканальной системы в катодную камеру, включающую микроколону с двумя слоями катионита (рис.1) поступают ионы водорода. Под действием поля, а также за счет механизма диффузии они движутся в сторону катода, частично сорбируясь на ионите, в результате чего высвобождаются ионы меди (находившиеся в ионите) и по тем же причинам движутся в сторону катода, на котором восстанавливаются и осаждаются. В анодной камере протекают противоположные процессы, с эквивалентным медленным растворением медного электрода и движением фронта обмена H^+ - Cu^{2+} в направлении, соответствующем обогащению катионита ионами меди и вытеснению в раствор ионов водорода. Для написания полной модели следует учитывать возможность протекания "паразитных" процессов. Одним из таких процессов в катодной микроколоне является возможность проникновения ионов водорода к катоду с восстановлением до атомарного водорода и последующим образованием молекулярного водорода в виде газа. Так как на атомы не действует электрическое поле, они по диффузионному механизму движутся во все стороны, в том числе, обратно в микроколону. При контакте с ионами меди, движущимися в противоположную сторону, возможны различные процессы химического восстановления ионов меди, результирующий итог которых можно свести к реакции:

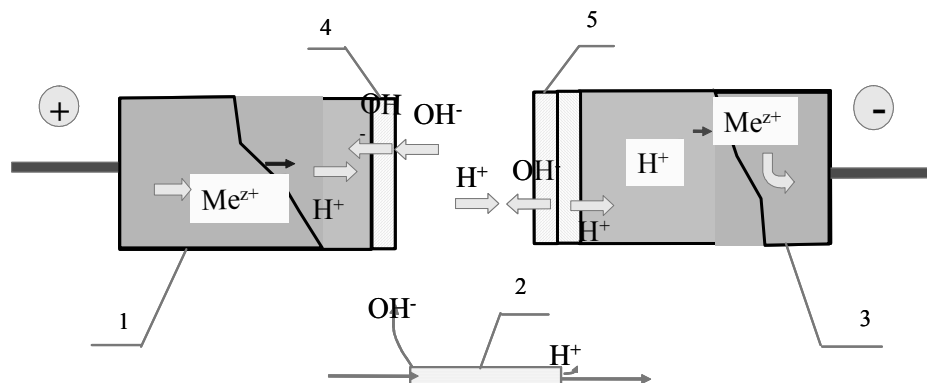
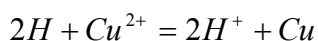


Рис.1. Ионообменные микроколоники в анодной (1) и катодной (3) камерах микронасоса; 2- поликапиллярный столбик, расположенный между камерами; 4 и 5 - анионитная и биполярная мембраны, соответственно

В соответствии с указанной реакцией, может иметь место частичное осаждение меди в слое сорбента в микроколоне, что представляет собой второй паразитный процесс, приводящий к неполной эквивалентности изменения масс электродов первого рода.

Указанные паразитные процессы становятся незначительными при использовании двухслойных микроколонок с расположением слоя слабокислотного катионита ближе к электродам.

В анодной камере, в процессе перехода ионита из H-формы в Cu-форму, может иметь место уменьшение объемов слоев ионитов в микроколоне, вследствие чего может повышаться удельное сопротивление ионита и уменьшение во времени электрического тока до выхода его на стационарный режим.

В соответствии с перечисленными физическими процессами, могут быть составлены приведенные ниже дифференциальные уравнения:

$$\begin{cases} \frac{\partial Cu^{++}}{\partial t} + \alpha ED_{Cu} \frac{\partial Cu^{++}}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial a_{Cu}}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} kE \frac{\partial a_{Cu}}{\partial z} - D_{Cu} \frac{\partial^2 Cu^{++}}{\partial z^2} = -\beta h^2 Cu^{++} & (1) \\ \frac{\partial H^+}{\partial t} + \alpha ED_H \frac{\partial H^+}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial a_H}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} kE \frac{\partial a_H}{\partial z} - D_H \frac{\partial^2 H^+}{\partial z^2} = \beta h^2 Cu^{++} & (2) \\ \frac{\partial h}{\partial t} - D_h \frac{\partial^2 h}{\partial z^2} = -\beta h^2 Cu^{++} & (3) \end{cases}$$

Уравнение (1) характеризует процесс переноса ионов меди, а также меди в сорбированном виде под действием электрического поля и диффузии (только для ионов), где Cu^{++} - концентрация ионов меди, г-ион/дм³; t - время, с; α - постоянная, причем $\alpha = \frac{F}{RT}$, где $F = 96486,7$ Кл/моль - константа Фарадея, $R = 8,31 \cdot 10^2$ кг*дм²(моль*с² К) - универсальная газовая постоянная, $T = 300$ К - температура. E - напряженность поля; ε - порозность; $k = 5 \cdot 10^{-10}$ дм²/(Вольт*с) - коэффициент переноса; $D_{Cu} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ дм²/с - коэффициент диффузии ионов меди; $\beta = 2 \cdot 10^6$ дм⁶/ (моль² *с) - некий коэффициент; h - концентрация атомарного водорода.

Уравнение (2) характеризует процесс переноса ионов водорода, а также водорода в сорбированном виде под действием электрического поля и диффузии (только для ионов), где H^+ - концентрация ионов водорода; $D_H = 1,2 \cdot 10^{-6}$ дм²/с - коэффициент диффузии ионов водорода.

В соответствии с законом Нерста-Планка поток ионов, вызванный действием электрического поля, равен:

$$J = \alpha E D c,$$

где J - поток ионов; D - коэффициент диффузии этих ионов; c - концентрация.

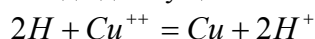
По аналогии поток ионов в сорбенте создаваемый полем равен:

$$J = k E a,$$

где a - концентрация ионов в сорбенте.

Уравнение (3) характеризует диффузию атомов водорода, где $D_h = 5 \cdot 10^{-8}$ дм²/с - коэффициент диффузии атомарного водорода.

Атомы водорода движущиеся от катода под действием диффузии, взаимодействуют с ионами меди движущимися к катоду по реакции:



Появление членов " $\pm \beta h^2 Cu^{++}$ " является результатом указанной выше реакции.

$$a_{Cu} + a_H = a_{\Sigma} \quad (4)$$

Емкость сорбента выражается уравнением (4), где a_{Cu} - количество меди в сорбенте; a_H - количество водорода в сорбенте; $a_{\Sigma} = 4$ г-экв.

Мы считаем, что ионы меди и водорода переносятся с одним и тем же эффективным коэффициентом диффузии и поле, действующее на них одно и то же. Тогда будет выполняться следующее равенство:

$$Cu^{++} + H^+ = C_{\Sigma} \quad (5),$$

где Cu^{++} - концентрация ионов меди; H^+ - концентрация ионов водорода; C_{Σ} - суммарная концентрация, равная 10^{-5} г-экв

Закон действующих масс выражается уравнением

$$\frac{H_p^+}{a_H} = K \left(\frac{C_{p}^{++}}{a_{Cu}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6),$$

где K - коэффициент ионного обмена, для КУ-2: $K = 1,41$; для КБ-4: $K = 0,112$; H_p^+ , C_{p}^{++} -

равновесные концентрации водорода и меди в растворе соответствующие двум концентрациям в сорбенте a_H и a_{Cu} ;

$$\frac{\partial H^+, Cu^{++}}{\partial t} = \gamma(H_p^+, Cu_p^{++} - H^+, Cu^{++}).$$

Для упрощения нашей модели будем полагать, что $\gamma = \infty$

$$C_{H, Cu_p} = C_{H, Cu}$$

$D_{Cu} = D_{H^+}$ - эффективные коэффициенты диффузии для ионов меди и водорода соответственно.

$$\frac{\partial h}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \text{ - левое граничное условие для атомов водорода; } z \text{ - координата,}$$

параллельная оси цилиндра; $z = 0$ - координата стенки камеры, соприкасающаяся с многоканальной структурой.

$$D_h \frac{\partial h}{\partial z} \Big|_{z=L} = -D_H \frac{\partial H^+}{\partial z} \Big|_{z=L} + \alpha E D_h H^+ \Big|_{z=L} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} k E a h \Big|_{z=L} \text{ - правое граничное}$$

условие для атомов водорода;

$$z = l \text{ - координата катода, } l = 0,19 \text{ дм.}$$

$$h \Big|_{t=0} = 0 \text{ - начальное условие для атомов водорода.}$$

$$H^+ \Big|_{z=0} = C_\Sigma; \text{ - начальное условие для ионов водорода;}$$

C_Σ - суммарная концентрация в единицу объема раствора

$$Cu^{++} \Big|_{z=0} = 0 \text{ - начальное условие для ионов меди.}$$

Выражение (7) показывает уменьшение электрического поля в катодной камере вследствие падения электропроводности в анодной камере:

$$E = \frac{E_0}{1 + \frac{\log a^4}{\log(a/z_0)}} \quad (7),$$

где E - сила поля (напряженность поля в катодной камере); E_0 - начальная напряженность поля в катодной камере, $E_0 = 131,6$ В/дм; a - некий коэффициент, $a = 3 \cdot 10^6$;

Отношение объема сорбента в медной форме к общему объему сорбента в анодной камере находится по формуле:

$$z_0 = \frac{0,9 Cu}{S a_\Sigma (1-\varepsilon) L},$$

где Cu - количество заряда (в молях) растворенной меди, ε - порозность, $\varepsilon = 0,4$; S - площадь сечения, дм², $S = 0,013$ дм²; L - длина камеры, дм;

Для КУ-2 $L = 0,11$ дм;

Для КБ-4 $L = 0,08$ дм.

Результаты моделирования

На рисунках 2.1-2.4. изображены рассчитанные для различных моментов времени концентрационные профили (фронты) для ионов водорода, меди и атомов водорода в (1- фронт атомов водорода, 2- фронт ионов водорода, 3- часть камеры с ионитом КУ-2, 4- фронт ионов меди, 5- часть камеры с ионитом КБ-4). Рис.2.1. соответствует моменту "прорыва" ионов H^+ в ионит КБ-4, при этом видно, что фронт ионов H^+ становится заметно круче, чем в ионите КУ-2.

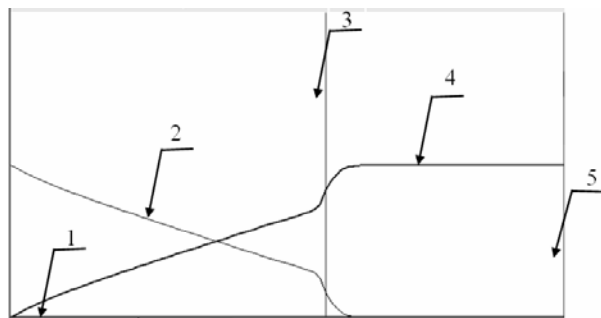


Рис.2.1. Изображение прорыва ионов H^+ в ионит КБ-4

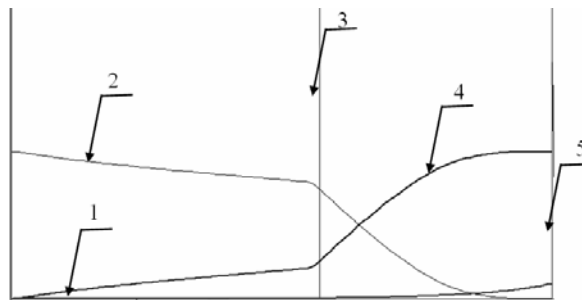


Рис.2.2. Изображение прорыва ионов H^+ к катоду, образование атомов водорода и его движение под действием диффузии

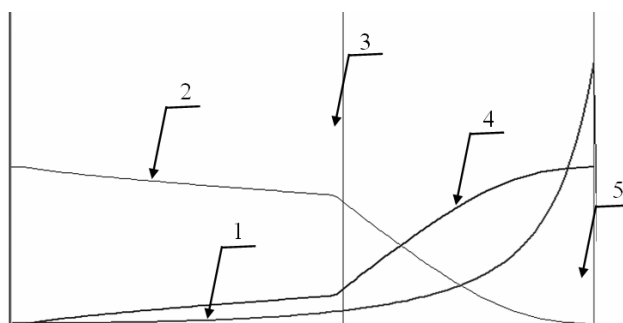


Рис.2.3. Изображение видов фронтов при большем времени по сравнению с рис.1.2.

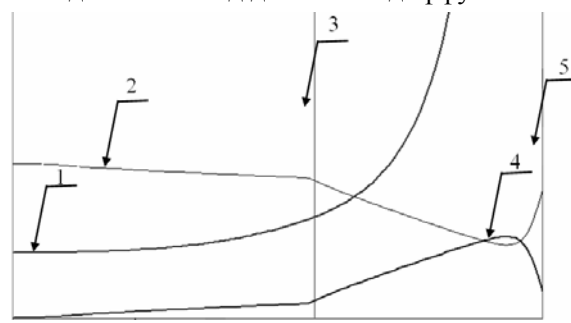


Рис.2.4. Изображение видов фронтов на момент завершения одного рабочего цикла (225,5 ч) для последующего переключения анодной и катодной камер

С целью верификации предложенной модели сопоставлены расчетная и экспериментальная кривые изменения во времени силы тока через микронасос, т.е. кривые для хорошо измеряемого результирующего параметра. Несмотря на определенные различия для начального периода выхода микронасоса на стационарный режим, из кривых, приведенных на рис.3, видно удовлетворительное совпадение результатов расчета и эксперимента.

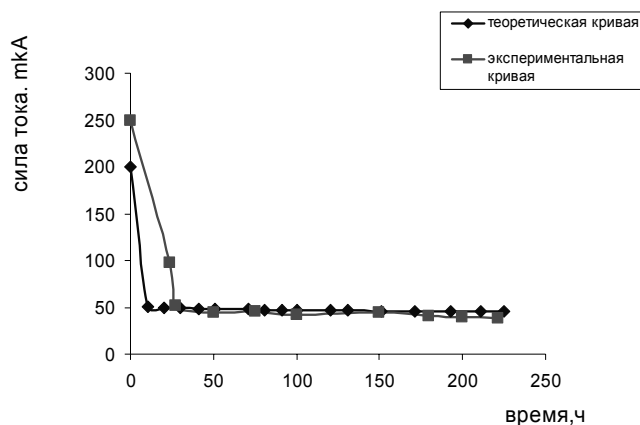


Рис.3. Зависимость силы тока от времени

Заключение

Предложена и апробирована математическая модель для описания динамики процессов массопереноса в сорбционно-мембранном электрокинетическом эксперименте.

Список литературы

1. Бастрыкина Н.С., Хамизов Р.Х., Воронов А.А., Кумахов М.А., Никитина С.В., Матвеева О.А. Сорбционно-мембранный электрокинетический микронасос. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. Вып. 1. с. 11-27.

2. Н.А. Тихонов Колебания проводимости ионообменной мембраны в процессе диффузии и электромиграции сквозь нее ионов при стационарных внешних условиях // Ж.Физ. Химии, 2005, т.79, 8, С 1514-1519.