

# Математическая модель двухимпульсного электролиза щелочей

Н. Д. Кошель<sup>a,\*</sup>, С. А. Кошель<sup>a,b</sup>, Ю. В. Полищук<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, г. Днепр, 49005, Украина

<sup>b</sup>Украинский государственный университет науки и технологий, г. Днепр, 49010, Украина

\*e-mail: [kknnd@ua.fm](mailto:kknnd@ua.fm)

Поступила в редакцию 13.05.2024

После доработки 06.08.2024

Принята к публикации 15.08.2024

Сформулирована и обоснована математическая модель простого двухкамерного электролизера для изучения возможных процессов, происходящих при электролизе щелочных растворов. Учитываются электрохимические реакции, электромиграция ионов в поле градиента потенциала, диффузия через мембрану, разделяющую катодную и анодную камеры, электроосмотические потоки воды в гидратных оболочках ионов, эффекты электрострикции (изменение объема раствора при изменении концентрации щелочи через уплотнение молекул). Режим электролиза состоит из двух последовательных импульсов тока – первого катодного и последующего анодного. Поскольку химический состав электролита в момент переключения тока продолжается, а направления электродных реакций, электромиграции и электроосмоса изменяются, теоретические расчеты состояния системы в двух импульсных режимах будут наиболее точными. В режиме электролиза с большим количеством импульсов рассчитать параметры состояния было бы невозможно. Математическая модель предназначена для сравнительного анализа влияния разных условий электролиза на соотношение скоростей разных процессов.

*Ключевые слова:* электролиз, материальный баланс, электрострикция, электроосмос, мембрана, диффузия

УДК 541.183.12:541.135

<https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.5.19>

## ВВЕДЕНИЕ

При электролизе водного раствора простого сильного электролита можно теоретически рассчитать материальный баланс всех компонентов раствора за некоторый конечный период времени, используя авторитетные источники [1–3]. Электролиз с мембраной, герметично разделяющей рабочее межэлектродное пространство на две части, изменяет состояние отдельных катодной и анодной камер за счет того, что через мембрану переносятся в разных направлениях ионы электролита и вода под действием градиентов потенциала и давления. Параллельно испаряется вода. Количественное различие между параметрами электролиза без мембраны и с мембраной содержит информацию о многофакторных закономерностях неэлектрохимических процессов, сопровождающих электролиз, – электроосмосе, электрострикции (ЭС), диффузии, испарении. Эту информацию можно извлечь с помощью адекватной математической модели.

Создание такой математической модели и было основной целью данной работы.

Используя адекватную математическую модель для обработки данных электролиза с

мембраной и без нее, для произвольной конкретной мембраны с известными свойствами можно количественно определить ее влияние на уровни неконтролируемых процессов, сопровождающих электролиз. Такая информация нужна как методологический принцип, которым полезно руководствоваться при проектировании разных систем мембранного электролиза для предварительной оценки уровней возможных негативных последствий возникновения в проектируемой полномасштабной технической системе неконтролируемых неэлектрохимических явлений.

**Программа и задачи работы с конкретной мембраной с известными свойствами:**

1. Провести серию гальваностатических экспериментов по электролизу без мембраны (первый опыт) и с мембраной (второй опыт) при различных токах и начальных концентрациях электролита в растворе в первом опыте.

2. Составить математическую модель эксперимента по электролизу в виде системы уравнений, описывающих электрохимические и параллельно идущие неэлектрохимические процессы. Общие закономерности этих явлений и формулы приводятся в монографической и учебной литературе применительно к

конкретным условиям [1–3]. Эти же формулы иногда используются в современных публикациях, например в [4–8].

Сформулированная математическая модель системы электролиза создана как одна универсальная система таким образом, чтобы результаты ее прогноза для заданных начальных условий всегда совпадали с данными эксперимента. Алгоритм работы модели основан на выборе уравнения процесса, наиболее точно отражающего эффект при заданных условиях.

Сама математическая модель представляет собой систему уравнений массового или объемного баланса компонентов, записанных с учетом действия всех возможных физических явлений – диффузии, электромиграции, испарения, электрострикции, электроосмоса.

Следует заметить, что имеется огромное число публикаций, в которых содержание касается электрокинетических явлений, преимущественно электроосмоса и электрофореза. Это связано с проявлением действия электрокинетических процессов в разнообразных областях человеческой деятельности и биологических объектах – от изучения гиперосмотического транспорта воды в прямой кишке [9] до исследования режима вертикального электроосмоса в сваях, забитых в глинистый грунт [10].

Ряд работ посвящен электроосмотической фитоэкстракции веществ различными растениями. Авторы [11] изучали клетку растения как мембрану и выделили в общем объемном потоке компоненту числа переноса и мгновенную составляющую электроосмоса (ЭО). Для стенок клетки ЭО-компонент внес 53 моль/Ф из суммарных 112. Для полной клетки он равен соответственно 38 и 100 моль/Ф. В [4] найдено количество молекул воды, переносимых на протон в мембране (МБ). При низких содержаниях воды связность ее кластеров уменьшается, подвижность протонов и воды уменьшается с увеличением эквивалентной массы МБ из-за структурных изменений в доменах водного кластера. Установлена прямая связь между электроосмосом и наноскопической структурой водных доменов в различных полимерных структурах.

В [7] изучена проводимость двухслойных липидных мембран, нанесенных на нержавеющей стали и проводящем полимере. Структура мембраны неоднородна и зависит от ее типа подложки, что указывает на существование электрострикции.

В работе [8] изучали электроосмотический перенос через мембраны эритроцитов. На фракции эритроцитов в буферах действовали электроимпульсами (700 В/мм, 1 мс) и

наблюдали перенос красителя через мембраны эритроцитов как следствие электроосмоса.

Анализ литературных данных показал, что в подавляющем большинстве случаев сообщается об эффектах, которые можно объяснить проявлением действия электрокинетических механизмов [12–15]. Другая часть работ целенаправленно создает объекты, предназначенные для улучшения их функциональных свойств путем использования электрокинетических механизмов (например, использование растений для экстракции веществ из грунта, загрязненных сточных вод, водохранилищ; техника осушения грунтов и т.д.) [17–20].

В третьей части работ предпринимаются попытки теоретического моделирования электрокинетических явлений, однако они тоже основываются на известных теориях и вариантах их модернизации.

Таким образом, все указанные выше материалы не решают той задачи, которая сформулирована в данной статье – создание единой математической модели, адекватно отражающей все возможные физико-химические механизмы и пригодной для применения в произвольно выбранных условиях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве физической модели использовался двухкамерный электролизер-реактор, схема которого показана на рис. 1. Подробно конструкция электролизера-реактора описана в [12]. Анодная и катодная камеры имели рабочую высоту на уровне электролита  $h = 7-9$  см, общую площадь поверхности электрода  $S_{hd} = h \times d = (7-9) \times 2$  см<sup>2</sup> и объемы  $V_o = S_{hd} \times h \approx 14$  см<sup>3</sup>. Камеры разделялись сепаратором (мембраной). В качестве разделительных материалов использовали ионообменные мембраны (ИОМ) МА-40, МРФ-4М, МРФ-26 и пленку-100 (целлофан, модифицированный серебром).

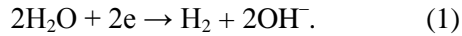
В начале эксперимента камеры заполнялись раствором NaOH с суммарными начальными объемами  $V_o^+, V_o^-$  23–25 см<sup>3</sup> и начальной концентрацией  $C_o < 0,2 \times 10^{-3}$  моль/см<sup>3</sup>. Этот диапазон концентраций подробно представлен в известных справочниках с точными физическими и химическими параметрами, необходимыми для расчетов. Периодический контроль концентраций с интервалом 1–3 минуты (10–20 точек на цикл) выполняли с помощью встроенного кондуктометрического сенсора КСН [13], параллельно регистрируя моменты измерения, уровни растворов и производные параметры, обрабатываемые методом компьютерной резистометрии [14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

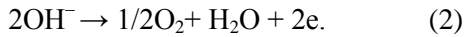
## Математическая модель процессов электролиза

## Основные процессы

Основным процессом является электролиз щелочного раствора. В электролизере молекулы воды в электролите NaOH или KOH разряжаются на отрицательном электроде в катодной камере (–) и происходит процесс образования водорода и щелочи по реакции:



Реакция, которая протекает на аноде (+):



Процесс массопереноса, который мы моделируем, рассматривается в наиболее простом варианте и состоит всего из двух импульсов тока. Первый импульс тока  $I = i \times S_{hd}$  является катодным, его длительность принята  $\tau_-^0 = 30$  мин, а параметры системы заданы начальными условиями.

Следующий анодный импульс  $\tau_+^0$  длится также 30 минут и начинается на 31-й минуте переключением полярности и изменением направления тока. Но состояние на 31-й минуте уже сформировано, и динамика изменения системы продолжается не с нуля, а с точки  $\tau = 31$  мин, согласно уравнениям математической модели.

На рис. 16 анодная камера реактора-электролизера заштрихована. Но мы рассматриваем процессы, протекающие во время обоих импульсов в одной и той же катодной камере. При этом учитываем, что с точки зрения массового баланса заштрихованная область анодной камеры адекватно отражает (моделирует) катодную камеру при прохождении анодного импульса.

Эта простейшая двухэтапная процедура решения модели позволяет выполнить корректные расчеты, точность которых также можно определить с учетом точности определения параметров физической модели (точности датчика, измерительных приборов, алгоритмов и т.д.). Варианты с импульсами переменной амплитуды, скважности и длительности значительно сложнее и требуют отдельного подхода, поэтому в данной работе не рассматриваются.

## Электромиграция ионов и электроосмос

В процессе электролиза в модели измеряются и рассчитываются текущие ( $f(\tau)$ ) значения концентрации электролита  $C$  и объемы растворов в обеих камерах ( $V^+$ ,  $V^-$ ).

Ионы  $\text{Na}^+(\text{K}^+)$  и  $\text{OH}^-$  мигрируют через мембрану и переносят воду, образуя электроосмотические потоки. Суммарное влияние обоих противоположно направленных потоков воды в гидратных оболочках ионов проявляется в виде одного параметра – скорости электроосмотического потока  $\mathcal{G} = dV^+/d\tau = -dV^-/d\tau$ ,  $\text{см}^3/\text{с}$ . Действительный знак направления электроосмотического потока зависит от соотношения скоростей обоих ионов.

Отметим, что суммарное влияние факторов, проявляющихся за счет измеряемых изменений объема растворов в обеих камерах в ходе эксперимента ( $J^+ = dV^+/d\tau$ ,  $J^- = -dV^-/d\tau$ ,  $\text{см}^3/\text{с}$ ) включает в себя сам электроосмотический поток  $\mathcal{G}$ , потери воды  $J_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2}$  при испарении во внешнюю среду и при выделении молекулярного водорода, а также потери воды в катодной реакции  $J_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{R}} = g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{R}} \times 18$ ,  $\text{см}^3/\text{с}$ .

Уравнение баланса объемных расходов компонентов в катодной камере можно записать следующим образом:

$$0 = (-J_{\text{OH}^-}^{\text{M}} + J_{\text{OH}^-}^{\text{R}}) + J_{\text{Na}^+}^{\text{M}} - J_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{R}} \pm J_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2}, \text{см}^3/\text{с}, \quad (3)$$

где верхние индексы означают следующие процессы: R – реакция; M – электромиграция;  $\text{H}_2$  – суммарный эффект измеренного изменения объема растворов в обеих камерах.

$$J_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2} = \pm (J^+ + J^-), \text{см}^3/\text{с}. \quad (4)$$

Правая часть (4) представляет собой выражение модуля баланса объема  $|J^+| = -|J^-|$ .

Знаки параметров в уравнении (3) соответствуют направлениям соответствующих потоков (процессов).

Все параметры объемного баланса компонентов можно перевести в соответствующие параметры массового баланса, обозначая вещество индексами  $X$ , а процесс – индексами  $Y$ :

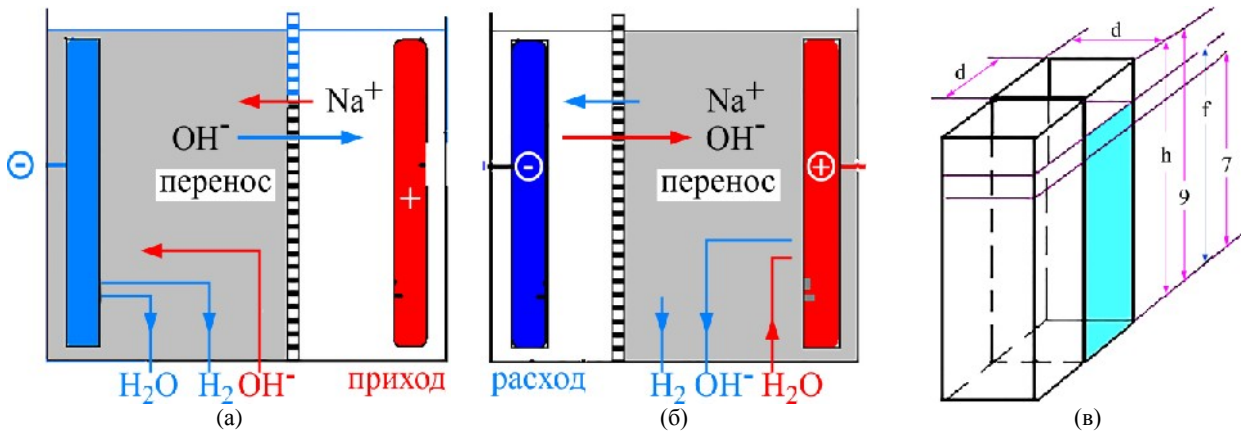
$$g_X^Y = J_X^Y \times C_X, \quad (5)$$

где концентрация вещества  $X$  может быть указана в массовых или молярных единицах  $C_{X, \text{сп}}^Y$  или  $C_{X, \text{моль}}^Y$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ,  $\text{моль}/\text{см}^3$  соответственно).

Параметр  $g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2}$  в (6) играет важную роль в качестве критерия оценки, который количественно выражается непосредственно как измеренный результат эксперимента:

$$\pm g_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2} = \pm J_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{H}_2} \times C_{\text{NaOH}}, \text{г}/\text{с}. \quad (6)$$

Возможные предсказуемые потери невозможно измерить отдельно. Поскольку они могут



**Рис. 1.** Принципиальная схема строения двухкамерного реактора-электролизера. Стрелками показаны направления движения основных элементов массового баланса при электролизе NaOH в катодной камере в катодном (а) и анодном (б) импульсах. Схема камер реактора с обозначением габаритных размеров (в). Уровень раствора в экспериментах (в) находится между уровнями 7 и 9 и обозначен буквой *f*.

**Таблица 1.** Характеристики мембраны из пленки-100

Компонент	Электрохимический эквивалент $q$ , мг/(А·с)	Число переноса	Число гидратации
OH <sup>-</sup>	0,176	0,27	17 [15] 1 [16]
H <sub>2</sub> O	0,186	–	–
Na <sup>+</sup>	0,404	0,73	–
K <sup>+</sup>	0,611	0,73	7

быть как положительными, так и отрицательными, знак  $\pm$  в уравнении (6) означает, что определение  $g_{H_2O}^{H_2}$  требует специального анализа для конкретных условий.

Значение параметра  $g_{H_2O}^{H_2}$  в виде суммарного потока изменения массы веществ  $dm_x/dt$  можно записать для NaOH следующим образом:

$$g_{H_2O}^{H_2} = C_{NaOH, \text{моль}} \times (J + \mathcal{G}), \quad (7)$$

где  $C_{NaOH, \text{моль}}$  – концентрация NaOH, моль/см<sup>3</sup>;  $J$  – объемный расход, см<sup>3</sup>/с,  $\mathcal{G}$  – электроосмотический параметр, см<sup>3</sup>/с.

Знак электроосмотического параметра  $\mathcal{G}$  в каждом импульсе указывает на направление потока. Он является функцией частиц, участвующих в балансе воды, образующейся в результате реакции в анодной камере и переносимой в гидратных оболочках ионов K<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>:

$$\mathcal{G} = I \times \left[ q^{OH} \times n^{OH} \times n_H^{OH} \times (1 - \gamma_{est}) - q^{Na} \times n^{Na} \times n_H^{Na} \right] + g_{H_2O}^{H_2}, \quad (8)$$

где индекс  $H$  указывает на число гидратации иона  $H^+$ ;  $\gamma_{est} = 0,15$  – доля эстафетно-дырочного механизма движения ионов OH<sup>-</sup>, при котором вода не переносится;  $q$  – электрохимический эквивалент соответствующего компонента,

моль/(А·с);  $n$  – число переноса;  $I$  – ток на электроде, А.  $I = i \times S_{hd}$ .

В следующей части мы рассмотрим процессы в электролизере для варианта использования мембраны из пленки-100, для которого в [14] определялись числа переноса и числа гидратации. Характеристики мембраны из пленки-100 приведены в табл. 1.

Параметр  $g_{H_2O}^{H_2}$  в (7) содержит заданное произвольное число неконтролируемых потерь массы H<sub>2</sub>O+NaOH за 30 минут (моль/30) за счет возможных механизмов измеряемого уменьшения объема камеры (–). Принимая потерю объема 6%,  $V = 22 \text{ см}^3$  (1,32 см<sup>3</sup>), механизм эффекта можно оценить из двух возможных, но неконтролируемых альтернатив:

вариант 1 – потери H<sub>2</sub>O+NaOH (KOH) возникают при утечке в размере 6% за 30 минут,  $C_0(0,06)$ , моль;

вариант 2 – испарение H<sub>2</sub>O. Если предположить, что уменьшение объема вызвано испарением воды, то исходная масса NaOH, KOH ( $m_0 = C_0 \times V_0 = 0,0022$  моль) останется неизменной, но концентрация увеличится. Таким образом, эффект воздействия возрастает:  $C = C_0 \times V / (V_0 - 1,32) > C_0$ , моль/мин.

Учитывая сложность, многофакторность и неопределенность законов электроосмоса, исследователи попытались построить полуэмпирические формулы для оценки этого явления.

Например, в [12] использованы данные эксперимента на анионитовой мембране МА-40 ( $S = 14 \text{ см}^2$ ), из которых получена случайная величина  $4,94 \text{ см}^3/(\text{А}\cdot\text{ч})$ .

Согласно известной формуле Гельмгольца-Смолуховского, скорость электроосмотического потока через пористую мембрану пропорциональна отношению тока  $I$  к удельной электропроводности  $\kappa$ .

Как известно из справочных данных [16], среднее число гидратации катионов  $\text{Na}^+$  в растворе  $\text{NaOH}$   $\epsilon^{\text{Na}^+} \approx 5-7$ . Предполагается, что анионы (здесь  $\text{OH}^-$ ) минимально гидратированы, а значение  $\epsilon^{\text{OH}^-}$  можно принять примерно равным единице. Следует отметить, что, по экспериментальным данным [15], числа гидратации ионов  $\text{OH}^-$  и  $\text{K}^+$  радикально отличаются от справочных и равны 6–17 и 6–7 соответственно. При пористости  $\gamma_{\text{пор}} \approx 0,2$  эти соображения можно положить в основу выражения следующего вида для расчета скорости электроосмотического потока через мембрану:

$$\mathcal{Q} = J_{\text{Na}^+}^{\text{M}} \times \epsilon^{\text{Na}^+} - 0,8 \times J_{\text{OH}^-}^{\text{M}} \times \epsilon^{\text{OH}^-}, \quad (9)$$

Знак направления потока (9) формируется знаками параметров уравнения и соответствует первому катодному импульсу.

Выражение (9) логично и понятно, но пригодно лишь для грубых приближенных расчетов на уровне порядка величины. В действительности явление электроосмоса сложнее и требует более детального анализа. Во-первых, скорость электромиграции  $v_-$  ионов, согласно теории электропроводности, зависит от концентрации раствора, например, для иона  $\text{OH}^-$ :

$$i_- = (v_- \times C_{\text{OH}^-} \times F), \quad \left( v_- = \frac{i}{C_{\text{OH}^-} \times F} \right), \quad (10)$$

где  $i_-$  – плотность тока,  $\text{А}/\text{см}^2$ ;  $C_{\text{OH}^-}$  – концентрация ионов  $\text{OH}^-$ ,  $\text{моль}/\text{см}^3$ ;  $F$  – константа Фарадея;  $F = 96500, \text{ А}\cdot\text{с}/\text{моль}$ .

Во-вторых, максимальная скорость потока  $\mathcal{Q}$  возникает в сильно разбавленных растворах и снижается с увеличением концентрации электролита. Кроме того, на величину  $\mathcal{Q}$  влияют индивидуальные характеристики конкретной мембраны (толщина  $h$ , число переноса  $n$ , пористость  $\gamma_{\text{пор}}$ , температура  $t$ , концентрация  $C_{\text{OH}^-}$  и др.).

В этом случае знак  $\mathcal{Q}$  в (9) декларативно определяется формальной особенностью направлений миграции ионов и не учитывает тот факт, что числа гидратации ионов зависят от концентрации электролита. Их определение является приблизительным в достаточно широком диапазоне. Поэтому найденное по (9) направление течения

зависит от выбора конкретных значений чисел гидратации  $\epsilon^{\text{Na}^+}$ ,  $\epsilon^{\text{K}^+}$ ,  $\epsilon^{\text{OH}^-}$ .

Можно воспользоваться более простым выражением, сформулированным в результате аппроксимации отдельных специальных экспериментов на нейтральных мембранах в данных условиях:

$$\mathcal{Q} = (\mathcal{Q}_k \in h, n^+, \gamma, t^o) + \zeta_0 + \zeta_1 \times C_{\text{OH}^-} + \zeta_2 \times (C_{\text{OH}^-})^2, \quad \text{см}^3/\text{с}, \quad (11)$$

где  $\zeta_0, \zeta_1, \zeta_2$  – коэффициенты полинома аппроксимации 2-й степени;  $\mathcal{Q}_k$  – постоянный параметр, который в физическом смысле представляет собой предельную скорость электроосмотического потока при  $C_{\text{OH}^-} \rightarrow 0$  и является результатом прямого измерения на конкретной мембране.

Это выражение дает точный результат, но подходит только для одноразовых условий, то есть для отдельного эксперимента. При математической обработке конкретных экспериментов этого достаточно, чтобы понять механизм влияния электроосмоса в данном случае.

Можно составить очень простое формальное выражение для определения скорости электроосмотического потока, которое образует зависимости, показанные на рис. 2:

$$\mathcal{Q} = \mathcal{Q}_k \times \left( \frac{\tau}{30} \right)^z, \quad \text{см}^3/\text{с}, \quad (12)$$

где  $\tau$  – время;  $z$  – показатель степени;  $\mathcal{Q}_k = 2,5$  – константа, верхняя граница графиков на рис. 2.

Выражение (12) сформулировано именно так, чтобы можно было отобразить различные формы динамики электроосмоса, которые можно наблюдать в экспериментах. Графики отражают характер динамики электроосмоса при увеличении концентрации  $\text{NaOH}$  в растворе. Экспериментально можно определить только конечную точку  $\mathcal{Q}_k(\tau \rightarrow 30 \text{ мин})$ ,  $\text{см}^3/\text{с}$ , и известна точка  $\mathcal{Q}_k = 0$ . Если построить экспериментальные динамические кривые  $\mathcal{Q} = f(\tau)$  для определенной мембраны, то форма кривых покажет, является ли результат измерения  $dV/dt$  следствием электроосмоса или действует другой механизм. Во втором (анодном) импульсе знак меняется на противоположный.

В табл. 2 приведены параметры электроосмотического эффекта, верхний ряд для  $z = 0,1$ , нижний ряд для  $z = 3$  (нижняя и верхняя границы применимости формулы (12)).

На рис. 3 представлена временная динамика суммарного электроосмотического эффекта, рассчитанного по данным [15] и формуле (12). При этом высказанные соображения приводят к

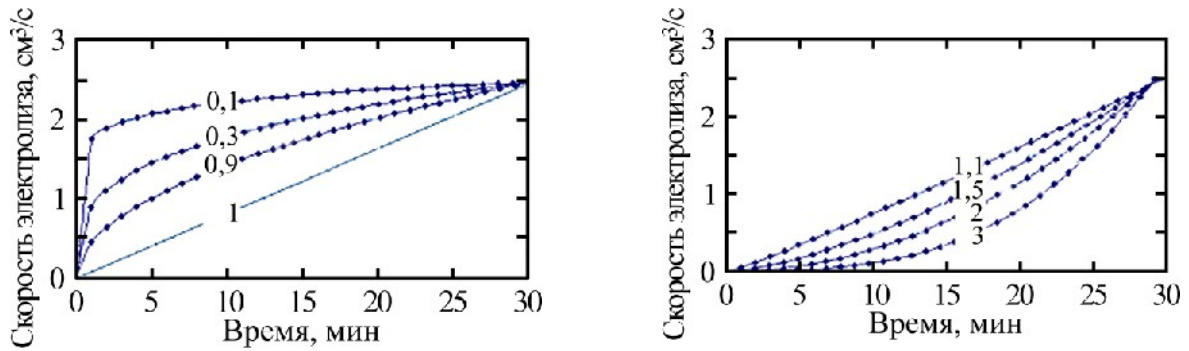


Рис. 2. Динамика изменения во времени скорости электроосмотического потока  $\mathcal{Q} = f(\tau)$ . Числа на кривых – показатели степени в уравнении (12).

Таблица 2. Значения параметров электроосмотического эффекта и показателей  $z$ , согласно рис. 2

Показатель степени $z$ в уравнении (12)							
0,1	0,3	0,9	1	1,1	1,5	2	3
0,0001212	0,0001718	0,0001479	0,0001453	0,0001429	0,0001354	0,0001288	0,0001206
0,0026664	0,0037796	0,0032538	0,0031966	0,00314	0,002979	0,002834	0,002653

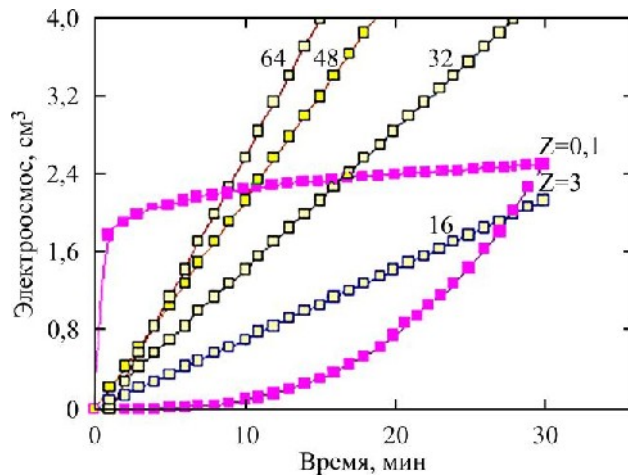


Рис. 3. Графики  $\mathcal{Q} = f(\tau)$ , рассчитанные по формуле (12) ( $z = 0,1, z = 3$ ) и по [15]. Числа 16, 32, 48, 64 – заданная продолжительность импульса, мин.

мнению, что все описанные выше оценки электроосмотического потока относительно и их использование допустимо исходя из цели сравнения влияния условий эксперимента. Но в то же время уравнение (9) является наиболее полезным в силу своей многофакторности и возможности оценки влияния на процесс различных активных факторов.

#### Электрострикционный эффект

Вторым объемным эффектом в реакторе-электролизере является электрострикция  $\Phi$ . Под этим понятием мы подразумеваем увеличение плотности расположения молекул воды в гидратных оболочках ионов и заряженных поверхностей (в двойных электрических слоях на электродах или на частицах твердой или жидкой фаз в растворах). Эффект  $\Phi$  проявляется в виде изменения объема раствора при образовании или исчезновении растворенных веществ в процессе

химических превращений или переноса через мембрану.

Для количественной оценки параметра  $\Phi$ , характеризующего уровень эффекта электрострикции, введем понятие формального удельного парциального объема вещества  $[\text{см}^3/\text{г}]$  из условия баланса масс:

$$\rho_0 \times V_0 = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}}^g + C_{\text{NaOH}}^g \times V_{\text{NaOH}}^g, \quad (13)$$

где  $\rho_0, \rho_{\text{H}_2\text{O}}$  – плотность раствора и воды,  $\text{г}/\text{см}^3$ ;  $V_0$  – общий объем раствора,  $\text{см}^3$ ;  $V_{\text{H}_2\text{O}}^g$  – парциальный объем воды в растворе,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $V_{\text{NaOH}}^g$  – парциальный объем NaOH в растворе,  $\text{см}^3/\text{г}$ ,  $C_{\text{NaOH}}^g$  – концентрация NaOH в растворе,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Надстрочный индекс  $g$  указывает на использование массы в граммах (в отличие от обозначения массы «моль»).

Из (13) следует:

$$V_{\text{NaOH}}^g = (\rho_0 \times V_0 - \rho_{\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{H}_2\text{O}}^g) / C_{\text{NaOH}}^g. \quad (14)$$

Выражение (13) некорректно, поскольку два слагаемых в правой части безразмерны, а должны иметь размерность левой части [г]. Чтобы правильно записать уравнение массового баланса, необходимо оба слагаемых в (13), отражающих парциальные массы  $H_2O$  и  $NaOH$ , умножить на *множитель*, который численно был бы равен единице, но имел размерность [г]:

слагаемое 1 – парциальная масса воды, *множитель*  $V(g, H_2O)/\rho_0$ , [г]

$$\rho_{H_2O} \times V_{H_2O}^g \times \frac{V_{H_2O}^g}{\rho_0}, \text{ г}; \quad (15)$$

слагаемое 2 – парциальная масса  $NaOH$ , *множитель*  $V(g, H_2O)/\rho_0$ , г:

$$C_{NaOH}^g \times V_{NaOH}^g \times \frac{V_{H_2O}^g}{\rho_0}, \text{ г}. \quad (16)$$

Теперь уравнение (13) с учетом (15) и (16) можно записать в каноническом виде:

$$\frac{\rho_{H_2O} \times (V_{H_2O}^g)^2}{\rho_0} + C_{NaOH}^g \times V_{NaOH}^g \times \frac{V_{H_2O}^g}{\rho_0} - \rho_0 \times V_0 = 0 \quad (17)$$

или проще в форме алгебраического квадратного уравнения:

$$\left( \frac{V_{H_2O}^g}{\rho_0} \right)^2 + \frac{\rho_0}{\rho_{H_2O}} C_{NaOH}^g \times V_{NaOH}^g \times \frac{V_{H_2O}^g}{\rho_0} - \frac{\rho_0}{\rho_{H_2O}} \times \rho_0 \times V_0 = 0. \quad (18)$$

В формальных обозначениях уравнение электрострикции (18) можно записать:

$$1 \times x^2 + \left( \frac{\rho_0 \times C_{NaOH}^g \times V_{NaOH}^g}{\rho_0} \right) \times x - \frac{\rho_0 \times \rho_0 \times V_0}{\rho_{H_2O}} = 0, \quad (19)$$

где аргумент  $x$  – парциальный объем  $NaOH$  [см<sup>3</sup>/г] в растворе  $NaOH$ .

Решение уравнения (19) имеет два корня:

$$x_{1,2} = - \left( \frac{\rho_{H_2O} \times V_0}{\rho_{NaOH} \times \rho_{H_2O}} \right) / 2 \pm \sqrt{\left( \frac{\rho_{H_2O} \times V_0}{\rho_{NaOH} \times \rho_{H_2O}} \right)^2 - 4 \times 1 \times \left( - \frac{\rho_0 \times \rho_0 \times V_0}{\rho_{H_2O}} \right) / 2}. \quad (20)$$

Действительными будут те корни, в которых дискриминант  $(b^2 - 4ac)$  канонического квадратного уравнения ( $y = ax^2 + bx + c$ ) является отрицательным числом.

Приведем пример расчета парциальных объемов  $NaOH$ ,  $H_2O$  [см<sup>3</sup>/г] в растворе  $NaOH$ . В последнем столбце табл. 3 содержатся расчетные элементы фрагментов формулы (20).

Из приведенных выше расчетов следует, что дискриминант уравнения (20) отрицательный, поэтому оба корня уравнения (20) являются действительными числами.

#### Расчет массового баланса процессов в катодном импульсе

Основными аргументами процессов, происходящих в системе, являются объемы и массы. Теперь мы можем перейти к выражениям массового баланса. Они основаны на массовых потоках, согласно закону Фарадея о миграции и реакции.

Миграционные потоки из катодной камеры в катодном импульсе, моль/с:

$$g_{OH^-}^M = - \frac{i \times S_{hd}}{F} \times (n^{OH^-}), \quad (21)$$

где число переноса иона  $OH^-$   $n^{OH^-} = 0,81-0,85$  [19].

Миграция иона  $Na^+$  в катодную камеру:

$$g_{Na^+}^M = \frac{i \times S_{hd}}{F} \times (n^{Na^+}). \quad (22)$$

Реакция образования ионов  $OH^-$  в катодном импульсе:

$$g_{OH^-}^R = \frac{i \times S_{hd}}{F}. \quad (23)$$

Реакция образования  $H_2O$  в катодном импульсе:

$$g_{H_2O}^R = - \frac{i \times S_{hd}}{F}. \quad (24)$$

После этого уравнение общего баланса массы катодной камеры [моль] в первом катодном импульсе будет иметь следующий вид:

$$- \left( \frac{i \times S_{hd}}{F} \times n^{OH^-} \right) \times \tau + \left( \frac{i \times S_{hd}}{F} \times n^{Na^+} \right) \times \tau + \left( \frac{i \times S_{hd}}{F} \right) \times \tau - \left( \frac{i \times S_{hd}}{F} \right) \times \tau \pm g_{H_2O}^{H_2} = 0, \quad (25)$$

где слагаемое  $g_{H_2O}^{H_2}$  включает в себя несколько отдельных компонентов, которые будут указаны позже.

Чтобы получить уравнения, аналогичные (25), с размерностями слагаемых [г], необходимо каждое слагаемое в (25) [моль] умножить на безразмерный параметр  $\Upsilon(C_{\text{моль}})$ , зависящий от концентрации  $NaOH$  в размерности [г/с] / [моль/с] = [г/моль]:

$$\Upsilon = 0,9982 + 0,0454 \times C_{NaOH, \text{моль}} - 0,0025 \times (C_{NaOH, \text{моль}})^2, \quad (26)$$

Таблица 3. Расчетные параметры уравнения (20)

$a^*$			Слагаемое 1	-10,97
$V(\text{g, H}_2\text{O})$	1	$\text{см}^3/\text{г}$	Слагаемое 2а	481,397
$V(\text{g, NaOH})$	0,0232	$\text{см}^3/\text{моль}$	Слагаемое 2б	87,842
$V_0$	22	$\text{см}^3$	Слагаемое 2	11,929
$\rho(\text{H}_2\text{O})$	0,9982	$\text{г}/\text{см}^3$	Дискриминант D	-87,842
$\rho(\text{NaOH})$	1,0027	$\text{г}/\text{см}^3$	Корень 1: $x(1)$	0,959
$C(\text{g, NaOH})$	0,004	$\text{г}/\text{см}^3$	Корень 2: $x(2)$	22,903

$a^*$  – множитель в каноническом уравнении 2-го порядка  $y = ax^2 + bx + c$ .

где  $\Upsilon$  – число, являющееся результатом расчета по формуле аппроксимационного полинома (26), а  $C_{\text{NaOH, моль}}$  – приведенное в примере значение концентрации,  $\text{см}^3/\text{моль}$ .

#### Диффузия через мембрану

Диффузионный поток ионов  $X$ ,  $g(D_X, X)$  через мембрану имеет сложную структуру и определяется первым законом Фика (законом стационарной диффузии):

$$g_X^D = -D_X \times \frac{C_X^+ - C_X^-}{h} \times n_X, \text{ моль}/(\text{с} \cdot \text{см}^2), \quad (27)$$

где  $D_X$  – эффективный коэффициент диффузии иона  $X$ ;  $D_{\text{Na}^+} = 0,519 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ;  $C_X^+, C_X^-$  – концентрации NaOH в катодной и анодной камерах,  $\text{моль}/\text{см}^3$ ;  $h_M$  – толщина мембраны,  $\text{см}$ ;  $S_{hd}$  – площадь мембраны,  $\text{см}^2$ ;  $n_X$  – число переноса иона  $X \in \text{Na}^+, \text{OH}^-$ .

$$m_{\text{OH}^-}^D = g_{\text{OH}^-}^D \times S_{hd} \times (30 \times 60), \quad (28)$$

Величина  $D_{\text{OH}^-}$  рассчитывается по уравнению Нернста-Эйнштейна:

$$D_{\text{OH}^-} = \frac{\lambda^0 RT}{F^2}, \quad (29)$$

где  $\lambda^0$  – предельная молярная проводимость;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

При  $RT/F = 0,059 \text{ В}$  значение  $D_{\text{OH}^-}$  рассчитывается, как  $(172 \times 0,059)/96500 = 1,05 \times 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ .

При использовании формулы (29) необходимо учитывать следующие условия:

– в формулу включена концентрация NaOH в анодной камере, где массовый баланс не рассчитывается, поэтому значение  $C$  ( $X \in \text{Na}^+, \text{OH}^-$ ) необходимо оценивать отдельно;

– формула (29) соответствует стационарному режиму, но процесс в реакторе-электролизере принципиально нестационарен и подчиняется закону нестационарной диффузии, который в одномерном варианте имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C_X}{\partial t} = D^X \frac{\partial^2 C_X}{\partial x^2}, \quad (30)$$

Уравнение (30) отражает скорость изменения концентрации в определенной точке по координате  $x$  во времени. При условии  $dC_X/dx = \text{const}$  процесс на интервале времени замера одной точки  $\Delta t = 1-3 \text{ мин} \ll \tau_0 = 60 \text{ мин}$  можно считать стационарным. Поэтому в расчетах воспользуемся уравнением (24) и представим функцию динамики концентрации  $C_X(\tau)$  в виде последовательного ряда дискретных величин с шагом  $\Delta \tau$ , с:

$$(g_X^D)_\tau = -D_X \times \frac{(C_X^+)_\tau - (C_X^-)_\tau}{h} \times n_X. \quad (31)$$

NaOH в камере (+) расходуется в реакции  $R$  и поступает за счет миграции  $M$ . Поэтому концентрацию в камере (+) можно оценить как ее уменьшение на величину увеличения в камере (-):

$$C_{\text{NaOH}}^+ = C_{\text{NaOH}}^{-RM} - \Delta C_{\text{NaOH}}^{-RM}, \quad (32)$$

$$\Delta C_{\text{NaOH}}^{-RM} = (C_{30} - C_0)$$

и  $-\Delta C_{\text{NaOH}}^{+RM} < 0$  (приход в реакции больше, чем расход вследствие миграции;  $C_0$  – начальная концентрация;  $C_{30} > C_0$  – концентрация после 30 мин электролиза).

Эффективный коэффициент диффузии  $D_{\text{эфф}}$  рассчитывается по формуле:

$$D_{\text{эфф}} = \frac{(z_+ + z_-) \times D_+ \times D_-}{z_+ D_+ + z_- D_-}, \quad (33)$$

где для бинарного электролита  $z^+ = z^- = 1$ .

Рассмотрим результаты экспериментов, проведенных на ионообменных мембранах МА-40, МРФ-4М, МРФ-26 и пленке-100, используя изложенные выше теоретические соображения.

Для ИОМ электроосмотический поток  $\mathcal{Q}$  можно представить одним упрощенным уравнением в  $[\text{см}^3/\text{Ф}]$ , аппроксимированным по данным [18], как функцию числа переноса (рис. 4):

$$v = v_0 - \varphi_1 \times n^+ - \varphi_2 \times (n^+)^2, \quad (34)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – коэффициенты аппроксимационного полинома.



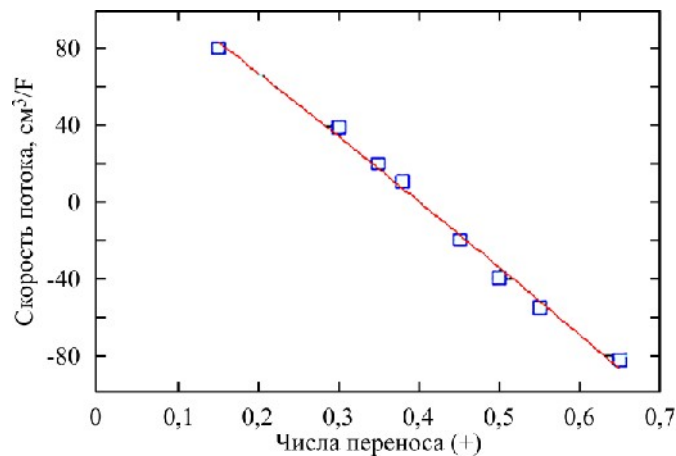


Рис. 4. Усредненная аппроксимационная зависимость скорости потока от числа переноса для мембран МА-40 и МРФ.

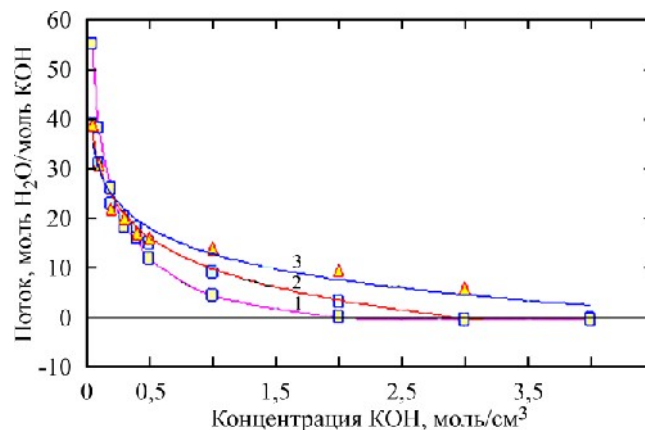


Рис. 5. Концентрационные зависимости относительного потока  $H_2O$   $g_{H_2O}^{H_2O}$  (моль  $H_2O$ )/(моль  $KOH$ ) =  $MM$ , диапазон значений  $MM$  от  $-10... до 60$ . Цифрами обозначено: 1 – мембрана МРФ-26; 2 – МРФ-4М; 3 – пленка-100.

Таблица 4. Аппроксимационные формулы для мембран, построенные по концентрационным зависимостям относительного потока  $H_2O$  (рис. 5)

Тип мембраны	Аппроксимационная формула
Пленка-100	$y = -7,494 \ln(C) + 12,786$
МРФ-4М	$y = -9,071 \ln(C) + 9,7947$
МРФ -26	
Эксперимент 1	$y = -12,108 \ln(C) + 8,9374$
Эксперимент 2	$y = -16,057 \ln(C) + 10,167$
МА-40	$y = -1,1303 \ln(C) + 28,33$

$$v = 131,4 - 316,28 \times n^+ - 29,541 \times (n^+)^2.$$

Наиболее точный экспериментальный результат приведен в [15] в виде концентрационной зависимости соотношения мольных потоков  $KOH$  и  $H_2O$  (рис. 5, аппроксимированные данные [15]).

Следует обратить внимание на то, что конечные участки графиков 1 и 2 на рис. 5, которые являются формальным результатом аппроксимации, пересекают линию 0. Точки пересечения линии  $MM=0$  показывают, при какой концентрации щелочи электроосмотический эффект отсутствует.

Аппроксимационные формулы для мембран, построенные по данным зависимостей на рис. 5, приведены в табл. 4.

Вариант результата расчетов по математической модели на всем интервале длительности обоих импульсов тока показан на рис. 6 и 7 в виде динамики изменения концентрации  $KOH$ .

Как видно из рис. 6 и 7, участок катодного импульса тока (0–30 мин) имеет линейную форму. Это означает, что при значениях заданных параметров эксперимента преобладающую роль играют электрохимическая реакция и миграция ионов через мембрану, в данном случае пленку-100. Сопутствующие эффекты электроосмоса и электрострикции на порядки меньше и не проявляются на заметном уровне.

Анодная часть импульса (30–60 мин, рис. 6 и 7) отражает влияние коэффициента формы  $z$  формулы (12). Согласно формуле (12), при  $z = 0,1$  анодная часть импульса имеет форму

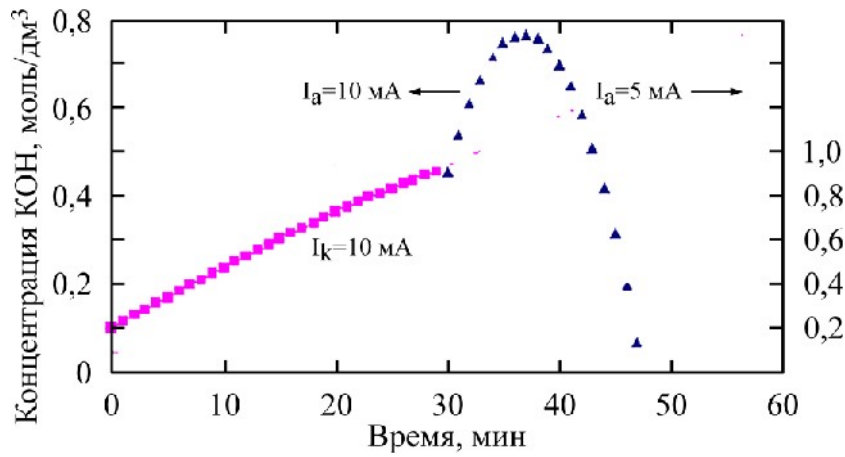


Рис. 6. Динамика изменения концентрации KOH в растворе при электролизе в интервале действия обоих импульсов тока.  $z = 0,1$ , шаг  $\Delta\tau = 1$  мин.

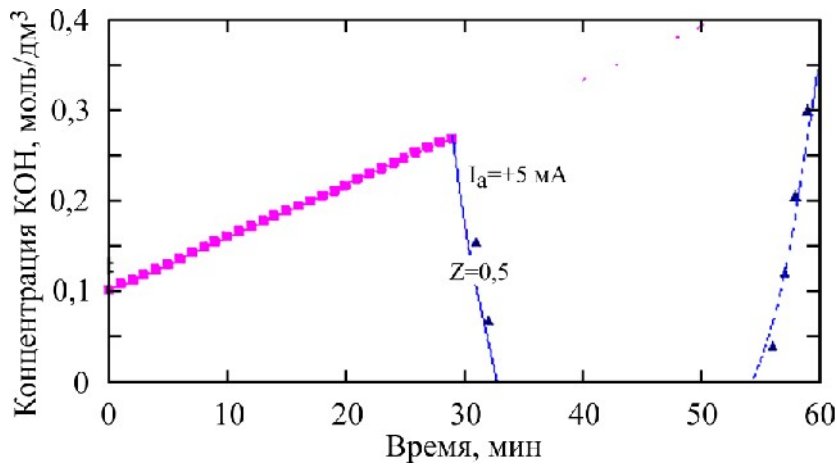


Рис. 7. Динамика изменения концентрации KOH в растворе при значениях коэффициента формы  $z = 0,5$  при числе гидратации ионов  $\text{OH}^-$ , равном 1.

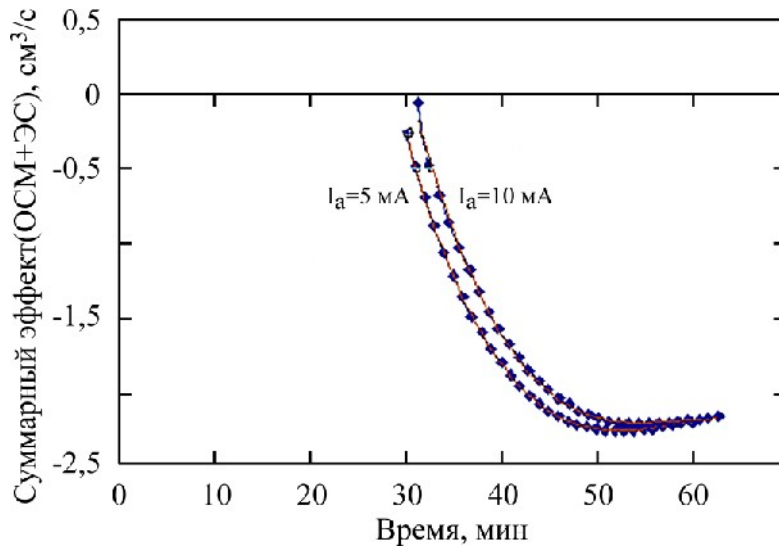


Рис. 8. Суммарный эффект текущей скорости электроосмоса и электрострикции (ЭО+ЭС) для мембраны из пленки-100.

параболы, а вследствие ускоренного расходования KOH процесс прекращается досрочно на 48-й минуте.

Однако при значении  $z = 0,5$  формулы (12) график принимает другую форму выпуклости (рис. 7), при которой концентрация быстро снижается до нуля, а процесс прекращается уже на 33-й минуте.

Суммарное влияние электроосмоса и электрострикции (ЭО+ЭС) на силу тока для мембраны из пленки-100 показано на рис. 8.

Поскольку электроосмотический поток пропорционален величине тока, близкое расположение графиков на рис. 8 указывает на то, что суммарный эффект практически полностью формируется за счет эффекта электрострикции.

## ВЫВОДЫ

Выполнена серия экспериментов по электролизу раствора щелочи в режиме двух последовательных импульсов тока – первого катодного и последующего анодного. В момент переключения импульса направления электродных реакций – электромиграции и электроосмоса изменяются на противоположные. Эксперименты проводились парами – без мембраны и с мембраной, разделяющей межэлектродное пространство на катодную и анодную камеры.

При продолжении электролиза в системе накапливаются изменения от предшествующих циклов и расчеты состояния системы неограниченно усложняются. По этой причине математическая модель описывает только первые два импульса, что гарантирует наибольшую возможную точность.

Предложена математическая модель простого двухкамерного электролизера для изучения неэлектрохимических явлений, сопровождающих электролиз щелочных растворов. Учитываются, кроме электрохимических реакций, и электромиграция ионов, диффузия через мембрану, электроосмотические потоки воды в гидратных оболочках ионов, эффекты электрострикции (изменение объема раствора при изменении концентрации щелочи через уплотнение молекул воды в гидратных оболочках ионов). Математическая модель построена на использовании данных, полученных в выполненных сериях экспериментов.

Использование в режиме электролиза двух ступеней с токами противоположной полярности увеличивает объем информации, получаемой в эксперименте, что позволяет сделать математическую модель более информативной и адекватной.

Математическая модель предназначена для сравнительного анализа влияния разных условий электролиза на соотношение скоростей неэлектрохимических неконтролируемых процессов, сопровождающих электролиз.

*Сокращения и обозначения:* ИОМ – ионообменные мембраны; ЭМ – электромиграция; ЭО – электроосмос; ЭС – электрострикция; ЧП – число переноса; ЧГ – число гидратации; МБ – мембраны.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины (номер проекта 0124U000198).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Green, D.W. and Perry, R.H., *Perry's Chemical Engineer Handbook*, McGraw-Hill, 2008. 2400 с.
- International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*. Vol. I, Washburn, E.W., Ed., New York: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1926. 415 p.
- Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., *Электрохимия*, М.: Высшая школа, 1987. 295 с.
- Mabuchi, T., Tokumasu, T. and Aoba-ku, K., Dependence of electroosmosis on polymer structure in proton exchange membranes, *Mech. Eng. J.*, 2017, vol. 4, no. 5, p. 98. <https://doi.org/10.1299/mej.17-00054>
- Han, L., Galier, S. and Balmann, H.R., Ion hydration number and electroosmosis during electro dialysis of mixed salt solution, *Desalination*, 2015, vol. 373, p. 38. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.06.023>
- Leese, H., *Electroosmosis in Nanoporous Membranes: Connecting Material Properties to Flow Behaviour*, PhD thesis, University of Bath, 2013. 228 p.
- Hianik, T., Červeňanská, Z., Krawczyk, T.K. and Šnejdárková M., Conductance and electrostriction of bilayer lipid membranes supported on conducting polymer and their application for determination of ammonia and urea, *Mater. Sci. Eng. C*, 1998, vol. 5, nos. 3–4, p. 301. [https://doi.org/10.1016/S0928-4931\(97\)00063-5](https://doi.org/10.1016/S0928-4931(97)00063-5)
- Dimitrov, D.S. and Sower, A.E., Membrane electroporation - fast molecular exchange by electroosmosis, *Biochim. Biophys. Acta – Biomembranes*, 1990, vol. 1022, no. 3, p. 381. [https://doi.org/10.1016/0005-2736\(90\)90289-Z](https://doi.org/10.1016/0005-2736(90)90289-Z)
- Kuppers, J., Plagemann, A. and Thurm, U., Uphill transport of water by electroosmosis, *J. Membr. Biol.*, 1986, vol. 91, p. 107. <https://doi.org/10.1007/BF01925788>
- Zhong, F., Qi, C., Zhou, Z. and Zhang, Z., Static characteristics study of pile-soil interaction under vertical electroosmosis, *Heliyon*, 2023, vol. 9, no. 4, art ID e15209. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e15209>
- Barry, P.H. and Hope A.B., Electroosmosis in membranes: effects of unstirred layers and transport numbers. II. Experimental, *Biophys. Lab.*, 1969, vol. 9, no. 5, p. 729. [https://doi.org/10.1016/s0006-3495\(69\)86414-3](https://doi.org/10.1016/s0006-3495(69)86414-3)
- Koshel, M.D., Koshel, S.A. and Polishchuk, Yu.V., Mathematical model of two-chamber electrolyser dynamics for studying properties of ion exchange membranes based on proton ionic liquids, *Ukr. Chem. J.*, 2022, vol. 88, no. 2, p. 131. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.02.2022.131-137>

13. Koshel, N.D. and Koshel, S.A., Determining conditional constants of conductometric sensors, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 540. <https://doi.org/10.3103/S1068375522050076>
14. Кошель, Н.Д., Смирнова, Е.В., Кошель, С.А., Исследование обменных процессов в ионитах в электрических полях методом компьютерной резистометрии. Часть 2. Методы и техника, *ЭОМ*, 2018, т. 54, № 5, с. 56.
15. Кошель, Н.Д., Ксенжек, О.С., Чередниченко, А.С., Саранин, О.А., Исследование массопереноса в мембранах, *Электрохимия*, 1977, т. 13, № 10, с. 1534.
16. Никольский, Б.П., *Справочник химика*. Том 3. *Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы*, Book on Demand Ltd., 2019, 524 с.
17. Medina-Díaz, H.L., López-Bellido, F.J., Alonso-Azcárate, J., Fernández-Morales, F.J., et al., Comprehensive study of electrokinetic-assisted phytoextraction of metals from mine tailings by applying direct and alternate current, *Electrochim. Acta*, 2023, vol. 445, art. ID 142051. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142051>
18. Andrade, D.C., Dolic, M.B., Martínez-Huitle, C.A., Santos, E.V., et al., Coupling electrokinetic with a cork-based permeable reactive barrier to prevent groundwater pollution: A case study on hexavalent chromium-contaminated soil, *Electrochim. Acta*, 2022, vol. 429, art ID 140936. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140936>.
19. Qiao, R., Georgiadis, J.G. and Aluru, N.R., Differential ion transport induced electroosmosis and internal recirculation in heterogeneous osmosis membranes, *Nano Lett.*, 2006, vol. 6, no. 5, p. 995. <https://doi.org/10.1021/nl060253b>
20. Ottosen, L.M. and Christensen, I.V., Electrokinetic desalination of sandstones for NaCl removal – Test of different clay poultices at the electrodes, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 86, p. 192. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.06.005>.

### Summary

A mathematical model of a simple two-chamber electrolyzer was formulated and substantiated for the study of possible processes occurring during electrolysis. In the calculations, the following factors were taken into the account: electrochemical reactions, electromigration of ions in the potential gradient field, diffusion through the membrane that separates the cathode and anode chambers, the change in the volume of the solution due to the water molecules compaction in the hydration shells of ions, and the change in the alkali concentration. The electrolysis mode consists of two consecutive current pulses: the first-cathodic and the next – anodic. Theoretical calculations of the system state in the two-pulse mode are the most accurate since the chemical composition of the electrolyte does not change at the moment of switching the current. However, the directions of electrode reactions, electromigration, and electroosmosis change. In the electrolysis mode with more pulses, it would be impossible to calculate the state parameters. A mathematical model was created for a comparative analysis of the influence of different electrolysis conditions on the speed ratio of various processes.

*Keywords:* electrolysis, mass balance, electrostriction, electroosmosis, membrane, diffusion