УДК 519.7:544.6, 22.18:24.57

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ СИСТЕМЕ ПРИ НАЛИЧИИ ВЫНУЖДЕННОЙ КОНВЕКЦИИ

***Узденова А. М.*[1], *Коваленко А. В.*[2], *Уртенов М. Х.*[3]**

MODELING OF AN ELECTRO CONVECTION IN THE ELECTROMEMBRANE SYSTEM IN THE PRESENCE OF FORCED CONVECTION

Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Urtenov M. Kh.

The mathematical model of influence electroconvection on transportation of ions of salt in diffusion layer of the chamber desalination electrodialysis plant is offered in article. The basic laws of process electroconvection are revealed.

Keywords: mathematical modelling, electro-convection, electrodialysis plant, electromembrane systems

Введение

Изучение электроконвекции в электромембранных системах важно для понимания механизмов сверхпредельного тока, интенсификации массопереноса, манипулирования потоками жидкостей в наноустройствах.

Электрокинетические явления в электромембранных системах связаны с существованием на границе фаз двойного электрического слоя. Его строение определяет особенности электроконвекции и прохождения тока через электромембранную систему. В зависимости от структуры двойного электрического слоя для электроосмотического скольжения у проводящей селективной границы выделяют два фундаментально различных режима: электроосмос первого и второго родов.

Теория электроосмоса первого рода или квазиравновесного электроосмоса у селективной границы была развита С. С. Духиным, Б. В. Дерягиным, Н. А. Мищук и др. [1, 2]. Скорость электроосмотического скольжения (тангенциальная скорость движения жидкости под действием электрического поля на заряд двойного электрического слоя), находилась из решения уравнения Навье-Стокса, в котором фигурируют две силы: первая обусловлена воздействием тангенциального поля на объёмный заряд диффузионного слоя, вторая — изменением давления вдоль заряженной зоны.

При токах выше предельного значения область пространственного заряда расширяется, занимая макроскопическую область, сопоставимую с толщиной диффузионного слоя [3, 4]. Электрическое поле не только генерирует индуцированный заряд, но и двигает жидкость вдоль неподвижной поверхности. Это явление называют электроосмосом второго рода. Плотность и толщина слоя индуцированного заряда быстро увеличивается с ростом плотности тока, создавая скорости, превышающие скорости электроосмоса первого рода на порядок и более. Теория электроосмоса второго рода развита в работах И. Рубинштейна, Б. Зальцмана [5, 6] и др. Но используемые в этих работах математические модели имеют существенные ограничения: не учитывается вынужденная конвекция, уравнение Пуассона используется лишь для одномерного случая, в двумерном случае вместо него используется условие электронейтральности в сочетании с условием скольжения на межфазной границе. В настоящей

[1]Узденова Аминат Магометовна, аспирантка кафедры математического анализа Карачаево-Черкесского государственного университета им. У. Д. Алиева; e-mail: uzd_am@mail.ru

[2]Коваленко Анна Владимировна, кандидат экономических наук, доцент кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: savanna-05@mail.ru

[3]Уртенов Махамет Хусеевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: urtenovmax@mail.ru

работе дано решение задачи без этих ограничений.

1. Постановка задачи

Чтобы оценить влияние электроконвекции на процессы в электромембранной системе, рассмотрим двумерную задачу нестационарного переноса бинарного электролита в диффузионном слое смежном с селективной катионообменной гомогенной мембраной в камере обессоливания электродиализного аппарата.

Пусть H — ширина диффузионного слоя, L — длина канала, начальная концентрация имеет кусочно-линейный вид, соответствующий предельной плотности тока, V_0 — начальная (линейная) скорость прокачивания раствора, $x = 0$ — соответствует условной межфазной границе катионообменная мембрана/раствор, $x = H$ — границе диффузионного слоя, $y = 0$ — входу, а $y = L$ — выходу из камеры обессоливания.

Для моделирования электроконвекции в данных условиях будем использовать связанную систему электродиффузионных уравнений [7] и уравнений Навье–Стокса [8] в приближении Буссинеска с учетом пространственной силы. Векторная запись этой системы для бинарного электролита, в случае отсутствия химических реакций, имеет вид:

$$\mathbf{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \mathbf{E} - D_i \operatorname{grad} C_i + C_i \mathbf{V}, \quad (1.1)$$

$$i = 1, 2;$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_i, \quad i = 1, 2; \quad (1.2)$$

$$\varepsilon_0 \Delta\varphi = F\left(z_1 C_1 + z_2 C_2\right); \quad (1.3)$$

$$\mathbf{I} = F\left(z_1 \mathbf{j}_1 + z_2 \mathbf{j}_2\right); \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_0}\nabla P + \nu \Delta \mathbf{V} + \frac{1}{\rho_0}\mathbf{f}, \quad (1.5)$$

$$\operatorname{div}(\mathbf{V}) = 0, \quad (1.6)$$

где ∇ — градиент, Δ — оператор Лапласа, $\mathbf{f} = \varepsilon_0 \Delta\varphi \nabla\varphi$ — плотность силы электрического поля, $\mathbf{V}$ — скорость течения раствора электролита, ρ_0 — характерная плотность раствора, P — давление, C_1, C_2 — соответственно концентрации катионов и анионов в растворе, z_1, z_2 — зарядовые числа катионов и анионов, D_1, D_2 — коэффициенты диффузии катионов и анионов, соответственно, φ — потенциал электрического поля, ε_0 — диэлектрическая проницаемость электролита, F — постоянная Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, t — время, ν — коэффициенты кинематической вязкости. При этом P, $\mathbf{V}$, φ, C_1, C_2 — неизвестные функции, зависящие от времени t и координат x, y. В системе уравнений (1.1)–(1.6) уравнения (1.1)–(1.4) описывают электрохимические поля, а уравнения Навье–Стокса (1.5), (1.6) — движение раствора под действием пространственной электрической силы в приближении Буссинеска. Электромембранные системы используют, как правило, в двух разных режимах работы: отенциостатическом режиме, когда поддерживается постоянное падение потенциала в цепи, и гальваностатическом режиме, когда ток в цепи является постоянным.

В этой работе рассматривается потенциостатический режим, которому соответствует условие

$$\varphi(H, y, t) - \varphi(0, y, t) = d_\varphi = \text{const}, \quad (1.7)$$

означающее, что величина падения потенциала в диффузионном слое постоянна.

После ряда преобразований уравнения (1.1)–(1.6) запишутся в виде

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_0}\nabla P + \nu \Delta V + \frac{1}{\rho_0}\varepsilon_0 \Delta\varphi \nabla\varphi, \quad (1.8)$$

$$\operatorname{div}(\mathbf{V}) = 0, \quad (1.9)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(-\frac{F}{RT} z_1 D_1 C_1 \nabla\varphi - D_1 \nabla C_1 + C_1 \mathbf{V}\right), \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(-\frac{F}{RT} z_2 D_2 C_2 \nabla\varphi - D_2 \nabla C_2 + C_2 \mathbf{V}\right), \quad (1.11)$$

$$\Delta\varphi = -\frac{F}{\varepsilon_0}(z_1 C_1 + z_2 C_2). \quad (1.12)$$

Наряду с условием (1.7) будем использовать следующие граничные условия:

1) На поверхности катионобменной мембраны $x = 0$, $y \in [0, L]$, $t \geqslant 0$ граничная концентрация катионов равно фиксированному заряду внутри мембраны

$$\mathrm{C}_1(0, y, t) = \mathrm{C}_m. \tag{1.13}$$

Кроме того, будем считать катионообменную мембрану идеально селективной, т. е. непроницаемой для анионов

$$\left(\frac{\partial C_2}{\partial x} - \frac{F}{D_2 RT} z_2 D_2 C_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) \times \\ \times (0, y, t) = 0. \tag{1.14}$$

Используем также условие прилипания

$$V_i(0, y, t) = 0, \quad i = 1, 2; \tag{1.15}$$

2) На внешней границе диффузионного слоя или в ядре потока, $x = H$, $y \in [0, L]$, $t \geqslant 0$, будем считать концентрацию ионов постоянной

$$\mathrm{C}_i(H, y, t) = \mathrm{C}_{i,0}, \quad i = 1, 2. \tag{1.16}$$

Будем использовать условие исчезновения нормальной скорости течение и условие вязкого напряжения на внешнем «свободном» краю диффузионного слоя

$$\begin{gathered} V_1(H, y, t) = 0, \\ \frac{\partial V_2(H, y, t)}{\partial x} = 0. \end{gathered} \tag{1.17}$$

3) Будем считать, что в рассматриваемую область $y = 0$, $x \in [0, H]$, $t \geqslant 0$ будем считать, что концентрации, потенциал, скорость течения раствора распределены линейно, причем их распределение соответствует предельной плотности тока.

$$\begin{gathered} C_i(x, 0, t) = \frac{C_{i,0} x}{H}, \quad i = 1, 2, \\ \varphi(x, 0, t) = d_\varphi \left(1 - \frac{x}{H}\right), \\ V_1(x, 0, t) = 0, \\ V_2(x, 0, t) = V_0 \frac{x}{H}. \end{gathered} \tag{1.18}$$

При $x \in (0, H]$ выполняется условие электронейтральности

$$z_1 C_1(x, 0, t) + z_2 C_2(x, 0, t) = 0.$$

Как следует из (1.17) и (1.18), граничные условия в точке $x = 0$, $y = 0$ не согласованы. Однако при численном решении это достаточно быстро сглаживается.

4) На выходе из рассматриваемой области $y = L$, $x \in [0, H]$, $t \geqslant 0$ будем использовать «мягкие» условия на концентрации ионов и потенциал:

$$\begin{gathered} \frac{\partial C_i(x, L, t)}{\partial y} = 0, \quad i = 1, 2, \\ \frac{\partial \varphi(x, L, t)}{\partial y} = 0, \\ P(x, L, t) = P_0. \end{gathered} \tag{1.19}$$

5) Начальные условия при $t = 0$ примем в следующем виде:

$$\begin{gathered} C_i(x, y, 0) = \frac{C_{i,0} x}{H}, \quad i = 1, 2, \\ \varphi(x, y, 0) = d_\varphi \frac{x}{H}, \\ V_1(x, y, 0) = 0, \\ V_2(x, y, 0) = V_0. \end{gathered} \tag{1.20}$$

Для решения задачи (1.8)–(1.20) использовался метод конечных элементов:

1) Физическая область задачи делится на подобласти (конечные элементы).

2) Зависимые переменные аппроксимируются функциями специального вида на каждом конечном элементе и, следовательно, во всей области. Параметры этих аппроксимаций в последующем становятся неизвестными параметрами задачи.

3) Подстановка аппроксимаций в определяющие уравнения (или эквивалентные им) дает систему множества уравнений с неизвестными параметрами. Решая эти уравнения, можно определить значения этих параметров и, следовательно, получить приближенное решение задачи [9].

В результате исследования были проведены численные эксперименты для раствора NaCl в широком спектре таких параметров как начальная концентрация, скорость прокачивания раствора, межмембранное расстояние, длина канала, скачок электрического потенциала и определены основные закономерности распределения электрохимических (концентрации, напряженности электрического поля, и т.д.) и гидродинамических полей. Ниже представлены некоторые результаты численных экспериментов при следующих входных параметрах: ширина канала обессоливания $H = 0{,}5$ мм, длина канала $L = 4$ мм,

начальная скорость прокачивания раствора $V_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ мм/с, начальная концентрация раствора $C_0 = 10$ моль/м^3, температура раствора $T = 293$ К, начальная плотность раствора $\rho_0 = 1002{,}5$ кг/м^3, коэффициент кинематической вязкости $\nu = 1006 \cdot 10^{-9}$ м^2/с, коэффициент диффузии катиона и аниона, соответственно, $D_1 = 1{,}33 \cdot 10^{-9}$ м^2/с, $D_2 = 2,05 \cdot 10^{-9}$ м^2/с, падение электрического потенциала в диффузионном слое: а) $d_\varphi = -0{,}1$В, б) $d_\varphi = -0{,}3$ В, в) $d_\varphi = -0{,}5$ В.

2. Основные закономерности процесса электроконвекции

Рассмотрим закономерности изменения электрохимических и гидродинамических полей в зависимости от величины d_φ.

При $d_\varphi = -0{,}1$ В (рис. 1а) концентрация катионов практически линейно убывает почти до нуля и только в окрестности мембраны увеличивается, удовлетворяя граничному условию (1.13). При этом можно наблюдать практически линейное уменьшение концентрации анионов до нуля. Расчеты показывают, что поле электрического потенциала (рис. 2а) и линии тока жидкости практически не возмущены, течение является безвихревым. Такое поведение концентраций качественно соответствуют допредельному и предельному режимам.

При $d_\varphi = -0,3$ В (рис. 1б) поверхность концентрации катионов, оставаясь близкой к предыдущему случаю уже слегка искривлена. Поверхности концентрации анионов и потенциала электрического тока аналогичны предыдущему случаю (рис. 2а). При $d_\varphi = -0{,}5$ В на графике потенциала видны периодические искривления (рис. 2б). Как видно из рис. 3а, при $d_\varphi = -0{,}3$ В, на входе и выходе появились два вихря, вызванные действием силы электрического поля на раствор электролита.

При $d_\varphi = -0{,}5$ В в области диффузионного слоя образуется множество периодичных парных вихрей, которые занимают всю область диффузионного слоя (рис. 3б), поверхности концентраций катионов (рис. 1в) и анионов (рис. 1г) и поверхность электрического потенциала (рис. 2в) имеют периодические искривления, связанные с периодической структурой течения раствора.

Было проведено исследование динамики возникновения вихревого движения раствора при изменении времени при $d_\varphi = -0{,}5$ В, показавшее, что в начале процесса (приблизительно первые 0,5 с) происходит накопление искривлений течения раствора, которое в некоторый момент времени приводит к возникновению двух вихрей на входе и выходе. Затем эти вихри увеличиваются в размерах, продолжая возмущать окружающую мембрану, раствор и приблизительно при $t = 5{,}5$ с возникает большое количество парных вихрей размеры которых вихрей увеличиваются, а структура четко проявляется, а затем течение раствора стабилизируется, приблизительно при $t = 8$ с и выходит на стационарный режим, показанный на рис. 3б.

Сопоставление полученных результатов с результатами численных расчетов и экспериментов из работ [5,6] показывает их совпадение на качественном уровне.

Заключение

Действие электрического поля на пространственный заряд, образующийся при сверхпредельных токах в диффузионном слое, смежном с мембраной, приводит к образованию парных периодических вихрей, которые обеспечивают доставку раствора из ядра потока к границе мембрана/раствор, что приводит к дополнительному переносу катионов, т.е. к интенсифиции массопереноса. Это явление естественно назвать электроконвекцией. Она характеризуется следующими свойствами:

– процесс возникает в диффузионном слое, прилегающем к катионообменной мембране при истощении концентрации катионов соли при запредельной плотности тока. Видимо, аналогично возникает электроконвекция и в диффузионном слое возле анионообменной мембраны;

– процесс электроконвекция быстро выходит на стационарный режим;

– поскольку протяженность пространственного заряда увеличивается с разбавлением раствора (с уменьшением концентрации соли) или (и) увеличением плотности тока, вклад электроконвекции в сверхпредельный массоперенос растет;

– с увеличением линейной скорости протока раствора вклад электроконвекции в

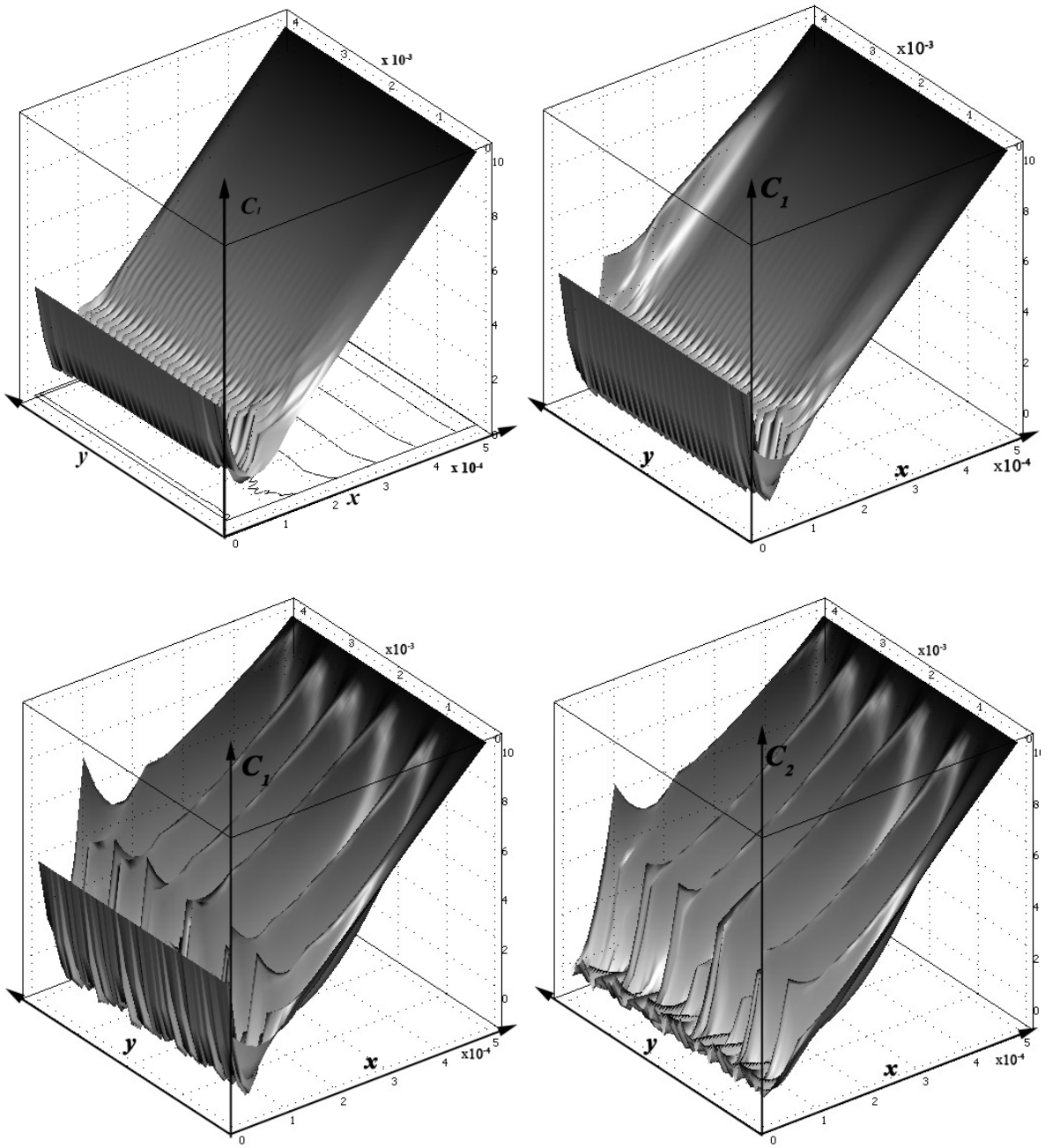

Рис. 1. Поле концентрации катионов в диффузионном слое, рассчитанное спустя 1 000 с с момента включения электрического тока при линейной скорости прокачивания раствора $V_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ мм/с и следующих значениях скачка потенциала: а) $d_\varphi = -0{,}1$ В, б) $d_\varphi = -0{,}3$ В, в) $d_\varphi = -0{,}5$ В, г) поле концентрации анионов при $d_\varphi = -0{,}5$ В

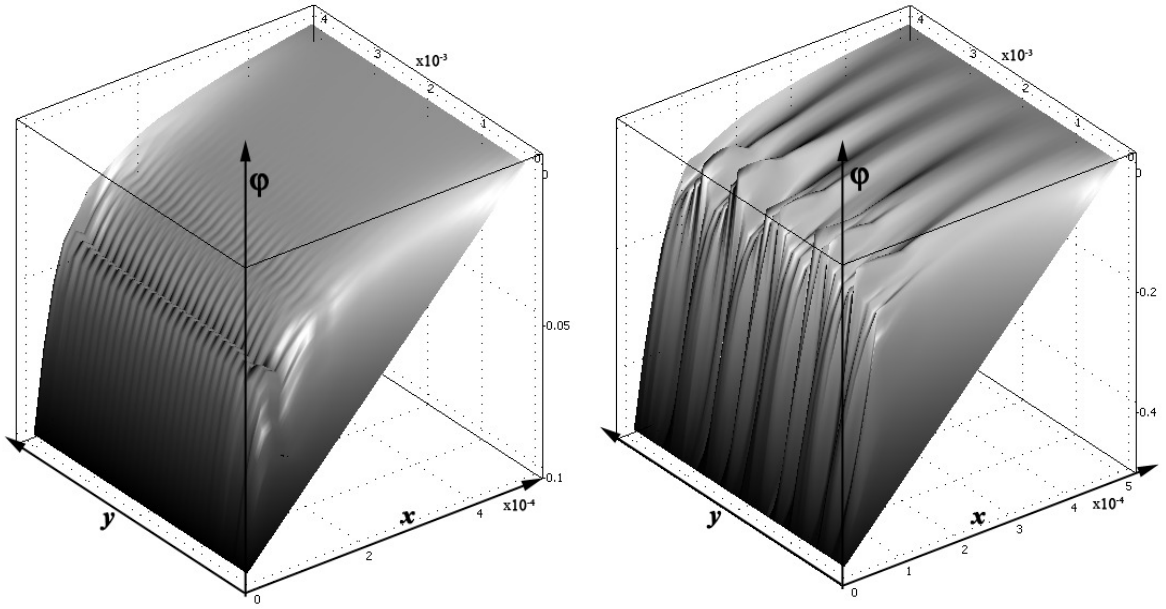

Рис. 2. Поле электрического потенциала в диффузионном слое, рассчитанное спустя 1 000 с с момента включения электрического тока при скорости прокачивания раствора $V_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ мм/с и следующих значениях скачка потенциала: а) $d_\varphi = -0{,}1$ В, б) $d_\varphi = -0{,}5$ В

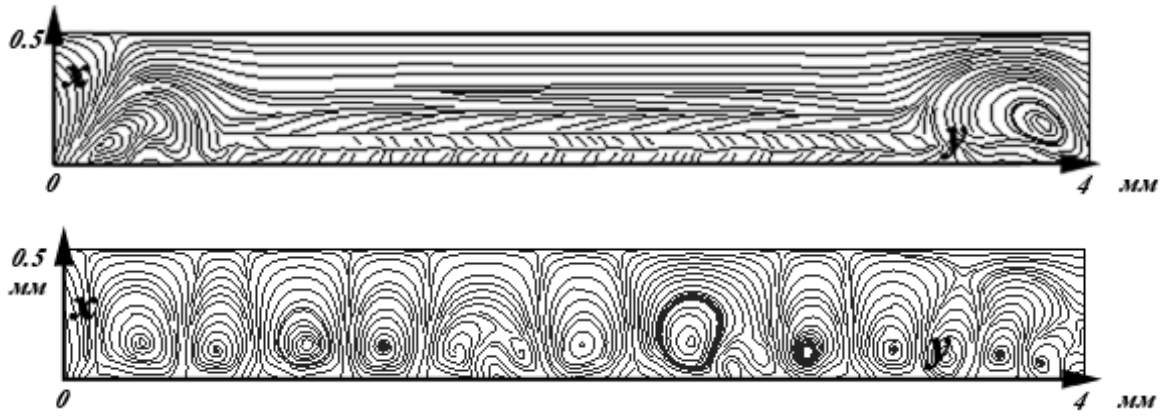

Рис. 3. Линии тока жидкости в рассматриваемой области при скорости прокачивания раствора $V_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ мм/с и значениях скачка потенциала а) $d_\varphi = -0{,}3$ В, б) $d_\varphi = -0{,}5$ В

сверхпредельный массоперенос уменьшается.

Литература

1. *Духин С. С, Дерягин Б. В.* Электрофорез. М.: Наука, 1976. 256 с.
2. *Духин С. С, Мищук Н. А., Тахистов П. В.* Электроосмос второго рода и неограниченный рост тока в смешанном слое монослое ионита // Коллоидний журнал. 1989. Т. 51. №3. С. 616–618.
3. *Rubinshtein I.* Theory of concentration polarization effects in electrodialysis on counter-ion selectivity of ion-exchange membranes with differing counter-ion distribution coefficients // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990. Vol. 86. №10. P. 1857.
4. *Уртенов М. Х.* Краевые задачи для системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона (факторизация, декомпозиция, модели, численный анализ). Краснодар: Кубанский государственный университет. 1998. 140 с.
5. *Rubinshtein I., Maletzki F.* Elektroconvection at an electrically inhomoheneous permselective membrane surface // J. Chem. Soc., Faradey Trans. II. 1991. Vol. 87. No. 13. P. 2079–2087.
6. *Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К.* Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной // Электрохимия. 2002. Т. 38. №8. С. 956–967.
7. *Ньюман Дж.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.
8. *Роуч П.* Вычислительная гидродинамика. М.: Мир, 1980. 616 с.
9. *Норри Д., де Фриз Ж.* Введение в метод конечных элементов. М.: Мир, 1981. 304 с.

Ключевые слова: математическое моделирование, электроконвекция, электродиализный аппарат, электромембранные системы

Статья поступила 17 марта 2011 г.
Карачаево-Черкесский государственный университет им. У. Д. Алиева, г. Карачаевск
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
© Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртенов М. Х, 2011