

УДК 519.6:574:544.6

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРАВИТАЦИОННОЙ КОНВЕКЦИИ В
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ¹***М. Х. Уртенов², А. В. Письменский³***SIMULATION OF GRAVITATIONAL CONVECTION IN ELECTROMEMBRANE SYSTEMS
FOR WATER PURIFICATION**

Urtenov M. Kh., Pismensky A. V.

A two-dimensional mathematical model of nonstationary transfer of the binary electrolyte in diluted solutions in a electro dialyzer desalting cell is developed taking into account both free and forced convection. A boundary-value problem is solved numerically for the combined system of the Navier-Stokes, Nernst-Planck equations, electroneutrality condition and heat conductivity equation. The numerical solution is analyzed; an estimate of the gravitational convection contribution in the mass transfer is given.

Как известно, пресная вода занимает особое положение среди природных богатств Земли. По данным, приведенным в работе [1], соленая вода составляет свыше 96% мировой гидросферы. Из оставшихся 4% лишь малая доля (всего 0,36%) пресной воды находится в легкодоступных для добычи местах. Уже сейчас индустриально развитые страны (США, страны Европы) испытывают существенную нехватку чистой воды. Одним из методов решения данной проблемы является очистка сточных вод. В Европе на очистку промышленно загрязненных сточных вод электрохимическими методами уже в 2000 г. потрачено 450 млн долларов, а к 2007 г. эту сумму планируется увеличить до 771 млн долларов [2].

Большинство химических методов очистки приводят к вторичным загрязнениям окружающей среды. По классификации, предложенной в работе [3], электродиализ является наиболее экологичным методом очистки растворов с содержанием до 50 г-экв/м³.

Мембранный пакет электродиализатора образован чередующимися катионо- и анионообменными мембранами. Обрабатываемый

раствор прокачивается с некоторой скоростью V_0 . Под действием электрического поля катионы переносятся через катионообменную, а анионы — через анионообменную мембраны, образуя камеры обессоливания и концентрирования.

Возникающая при этом концентрационная поляризация сопровождается появлением сопряженной конвекции. В основном это гравитационная и электрическая конвекция. Моделированию сопряженной конвекции в электродных системах посвящена работа [4]. Изучение электроконвекции в электро мембранных системах проведено в работах [5–11] и других. Естественная конвекция в мембранных системах с учетом изменения концентраций и джоулева разогрева исследована в [9]. Однако в этих работах изучен только стационарный перенос и не рассматриваются вынужденная конвекция и перенос тепла через мембрану, имеющие важное значение в ряде случаев.

Несовершенство модельных представлений делает невозможным адекватное описание процессов, протекающих в реальных электрохимических модулях. Развитие этих мо-

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ (03-03-96593).

²Уртенов Махамед Али Хусеевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной математики Кубанского государственного университета.

³Письменский Александр Владимирович, аспирант кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета.

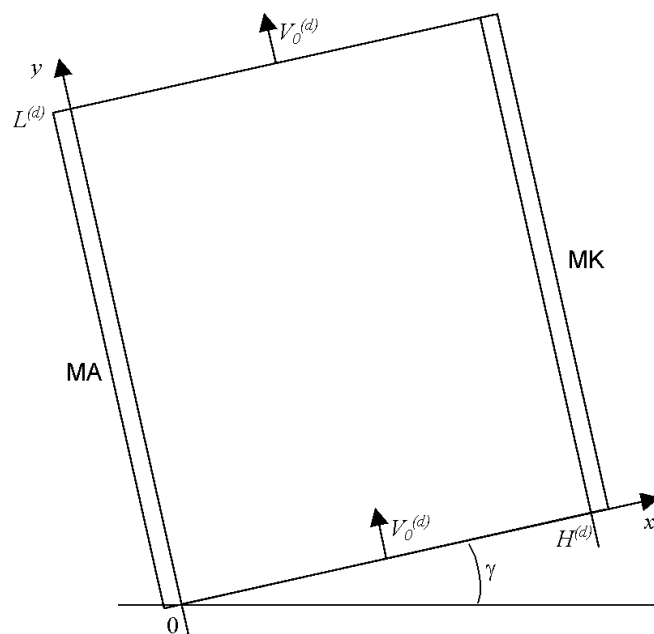


Рис. 1. Схематическое изображение мембранного канала (камеры обессоливания)

дельных представлений, более корректное математическое описание сопряженной конвекции, в частности, гравитационной, позволит выявить условия, при которых этот эффект в наибольшей степени способствует интенсификации массопереноса, и усовершенствовать оборудование, предназначенное для очистки промышленных стоков и природных вод от антропогенных загрязнений.

В данной статье предлагается двумерная математическая модель нестационарного неизотермического переноса бинарного электролита в разбавленных растворах в камере обессоливания электромембранной системы в допредельном токовом режиме с учетом как гравитационной, так и вынужденной конвекции. Производится оценка вклада гравитационной конвекции в перенос ионов соли, причем, используется условие электронейтральности и приближение Буссинеска. Модель также учитывает перенос тепла через мембрану.

1. Постановка задачи

Пусть n_1 и n_2 — числа катионов и анионов, возникающих при диссоциации одной молекулы электролита; C_1 и C_2 — концентрации катионов и анионов соответственно.

Будем считать, что раствор в камере обессоливания электрически нейтрален, т.е. $\sum_i z_i C_i = 0$.

Как известно [12], такая электронейтральность с хорошим приближением выполняется везде, за исключением тонкого двойного слоя вблизи электродов и на границе раздела мембрана/раствор.

Тогда концентрация C электролита будет определяться соотношением $C = C_1/n_1 = C_2/n_2$.

На рис. 1 приведено схематическое изображение прямоугольной камеры обессоливания электромембранной системы. Раствор прокачивается со скоростью V_0 между анионообменной (МА) и катионообменной (МК) мембранами. Камера отклонена от своего вертикального положения на угол γ , L — длина канала, H — ширина (межмембранное расстояние). Ось Y направлена вдоль канала, ось X — перпендикулярно мембранам. Индекс (d) означает, что соответствующая величина является размерной.

Процесс обессоливания в данных условиях описывается совместной системой уравнений Навье-Стокса [4], Нернста-Планка [12] и уравнения конвективной теплопроводности [11]. Уравнения Навье-Стокса, описывающие движение раствора, представлены в пе-

ременных функций вихря $\xi = \xi(t, x, y)$ и тока жидкости $\psi = \psi(t, x, y)$ [13]. Используемые ниже величины $\mathbf{V} = \{V_x, V_y\}$ (скорость течения раствора электролита), C (эквивалентная концентрация электролита в растворе), T (температура), $\mathbf{E} = \{E_x, E_y\}$ (напряженность электрического поля), φ (электрический потенциал), $\mathbf{i} = \{i_x, i_y\}$ (плотность электрического тока) также являются неизвестными функциями. Краевая задача описывается уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} = & -V_x \frac{\partial \xi}{\partial x} - V_y \frac{\partial \xi}{\partial y} + \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \xi}{\partial y^2} \right) - \\ & - \frac{Gr}{Re^2} K_d \left[2A_C \left(\frac{\partial C}{\partial y} \sin \gamma - \frac{\partial C}{\partial x} \cos \gamma \right) + \right. \\ & \left. + A_T \left(\frac{\partial T}{\partial y} \sin \gamma - \frac{\partial T}{\partial x} \cos \gamma \right) \right], \quad (1.1) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \nabla^2 \psi - \xi, \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial y} = V_x, \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = -V_y, \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} = & -V_x \frac{\partial C}{\partial x} - V_y \frac{\partial C}{\partial y} + \\ & + \frac{1}{Pe} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right), \quad (1.4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} = & -V_x \frac{\partial T}{\partial x} - V_y \frac{\partial T}{\partial y} + \\ & + \frac{1}{Re \cdot Pr} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \\ & + \frac{BE}{Pe} (i_x E_x + i_y E_y). \quad (1.5) \end{aligned}$$

К уравнениям (1.1)–(1.5) добавляются естественные граничные условия

$$V|_{x=0, x=1} = \{0, 0\}, \quad (1.6)$$

$$V|_{y=0, y=L} = \{0, 1\}, \quad (1.7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=0} = i_x t_A, \quad \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=1} = -i_x t_K, \quad (1.8)$$

$$C|_{y=0} = 1, \quad \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0, \quad (1.9)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = -k(T - 1), \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=1} = k(T - 1),$$

$$T|_{y=0} = 1, \quad \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0. \quad (1.11)$$

Для скорости \mathbf{V} раствора на межфазных границах используется условие «прилипания» (1.6), на входе и выходе камеры обессоливания задается постоянная скорость (1.7), для концентрации C на межфазных границах используются условия Фика (1.8) [11], для температуры T — условия Ньютона (1.10) [14].

Можно показать, что напряженность электрического поля \mathbf{E} вычисляется по формулам

$$E_x = \frac{1}{(n_1 z_1^2 + n_2 z_2^2 D_2) C} \times \left(D i_x + n_1 z_1 (1 - D_2) \frac{\partial C}{\partial x} \right),$$

$$E_y = \frac{1}{(n_1 z_1^2 + n_2 z_2^2 D_2) C} \times \left(D i_y + n_1 z_1 (1 - D_2) \frac{\partial C}{\partial y} \right).$$

Учитывая равенства (1.3) и условия (1.6), (1.7), получаем граничное условие на функцию тока $\psi|_{x=0, x=1, y=0, y=L} = -x + \psi_0$, где ψ_0 — некоторая константа. Для удобства полагаем $\psi_0 = 1$.

Связь между безразмерным и размерным параметрами задается соотношениями

$$x = \frac{x^{(d)}}{H^{(d)}}, \quad y = \frac{y^{(d)}}{H^{(d)}}, \quad L = \frac{L^{(d)}}{H^{(d)}},$$

$$t = \frac{V_0^{(d)} t^{(d)}}{H^{(d)}}, \quad \rho = \frac{\rho^{(d)}}{\rho_0^{(d)}},$$

$$C = \frac{C^{(d)}}{C_0^{(d)}}, \quad T = \frac{T^{(d)}}{T_0^{(d)}},$$

$$V_x = \frac{V_x^{(d)}}{V_0^{(d)}}, \quad V_y = \frac{V_y^{(d)}}{V_0^{(d)}}, \quad P = \frac{P^{(d)}}{\rho_0^{(d)} V_0^{(d)2}},$$

$$i_x = \frac{i_x^{(d)} H^{(d)}}{D^{(d)} C_0^{(d)} F^{(d)}}, \quad i_y = \frac{i_y^{(d)} H^{(d)}}{D^{(d)} C_0^{(d)} F^{(d)}},$$

$$E_x = \frac{E_x^{(d)} H^{(d)} F^{(d)}}{R^{(d)} T_0^{(d)}}, \quad E_y = \frac{E_y^{(d)} H^{(d)} F^{(d)}}{R^{(d)} T_0^{(d)}},$$

$$\varphi = \frac{\varphi^{(d)} F^{(d)}}{R^{(d)} T_0^{(d)}}, \quad B_E = \frac{R^{(d)} C_0^{(d)}}{\rho_0^{(d)} c_P^{(d)}}, \quad K_d = \frac{\rho_0^{(d)}}{\Delta \rho_0^{(d)}},$$

$$A_C = \frac{C_0^{(d)} \partial \rho^{(d)}}{\rho_0^{(d)} \partial C^{(d)}} = \frac{C_0^{(d)} A_C^{(d)}}{\rho_0^{(d)}},$$

$$A_T = \frac{T_0^{(d)} \partial \rho^{(d)}}{\rho_0^{(d)} \partial T^{(d)}} = \frac{T_0^{(d)} A_T^{(d)}}{\rho_0^{(d)}},$$

$$D_i = \frac{D_i^{(d)}}{D_1^{(d)}}, \quad i = 1, 2, \quad D = \frac{D^{(d)}}{D_1^{(d)}},$$

$$\Delta_\varphi = \frac{\Delta_\varphi^{(d)} F^{(d)}}{R^{(d)} T_0^{(d)}}, \quad k = k^{(d)} H^{(d)}.$$

$$\text{Здесь } Gr = \frac{\Delta \rho_0^{(d)} g^{(d)} (H^{(d)})^3}{\rho_0^{(d)} (\nu^{(d)})^2}, \quad Re = \frac{V_0^{(d)} H^{(d)}}{\nu^{(d)}},$$

$Pe = \frac{V_0^{(d)} H^{(d)}}{D^{(d)}}$, $Pr = \frac{\nu^{(d)}}{\alpha^{(d)}}$ — безразмерные числа Грасгофа, Рейнольдса, Пекле и Прандтля, соответственно; P — давление; C_0 — характерная (начальная) концентрация; T_0 — характерная температура; φ — электрический потенциал; g — ускорение свободного падения; F — число Фарадея; R — газовая постоянная; ρ_0 — характерная плотность раствора, $\Delta \rho = \rho - \rho_0$ — изменение плотности; $\Delta \rho_0$ — характерное изменение плотности; c_p — удельная теплоемкость раствора; $A_C = \partial \rho / \partial C = const$, $A_T = \partial \rho / \partial T = const$; ν , D , α — коэффициенты кинематической вязкости, диффузии и температуропроводности соответственно, k — коэффициент теплообмена; $t_A = t_1 - t_{1A} = t_{2A} - t_2$, $t_K = t_{1K} - t_1 = t_2 - t_{2K}$, t_i, t_{iA}, t_{iK} — соответственно числа переноса ионов i в растворе, а также в анионо- и катионообменных мембранах. Предполагается, что t_{iA} и t_{iK} — известные константы. Остальные обозначения даны выше.

Краевая задача рассматривается в предположении, что компонентами вектора плотности тока $\mathbf{i}(t, x, y)$ являются функции $\{i_x(t, y), i_y(t, x)\}$, причем i_x — функция, подлежащая определению, а i_y задается в соответствии с условиями

$$\operatorname{div} \mathbf{i} = 0,$$

$$\int_0^L i_x dy \Big|_{x=0-, x=1+} = i_{av} L, \quad (1.12)$$

$$i_y|_{x=0-, x=1+} = 0,$$

где i_{av} — заданное среднее значение плотности тока $|\mathbf{i}|$.

Решая поставленную краевую задачу (1.1)–(1.11), получаем гидродинамические (ξ , ψ , \mathbf{V}), концентрационное (C) и температурное (T) поля с точностью до вектора плотности тока \mathbf{i} . Для нахождения этой неизвестной вектор-функции используются соотношения (1.12) и следующие условия:

$$\Delta \varphi = \varphi|_{x=1} - \varphi|_{x=0} = \Delta_\varphi,$$

$$\varphi = - \int_0^x E_x dx - \int_0^y E_y dy, \quad (1.13)$$

$\Delta \varphi$ — падение потенциала в камере, Δ_φ — некоторая заданная константа.

Величины A_C , A_T зависят от концентрации C и температуры T соответственно. При небольших изменениях C и T их можно считать постоянными. Размерные значения $A_C^{(d)}$ и $A_T^{(d)}$ взяты из экспериментальных данных:

$$A_C^{(d)} = 0,04127 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}, \quad A_T^{(d)} = 0,00025 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \text{К}},$$

характерная (максимальная) разность плотностей $\Delta \rho_0 = 15 \text{ кг/м}^3$, удельная теплоемкость раствора $c_P = c_P$ (H_2O , $P = 1 \text{ атм}$, $T = 20^\circ \text{C}$) = 4183 Дж/(кг·К).

2. Алгоритм численного решения

Для численного решения поставленной задачи использовалась стандартная равномерная сетка и дискретное представление функций. Алгоритм решения краевой задачи (1.1)–(1.11) основан на использовании явной разностной схемы и представляет переход от текущего слоя по времени к следующему слою. При этом применяются конечно-разностные схемы и вычисляются следующие характеристики: ξ , ψ — функции вихря и тока жидкости; C , T — концентрационное и температурное поля; V_x , V_y — координаты вектора скорости, E_x , E_y — координаты вектора напряженности.

Каждая вышеуказанная дискретная функция представляется двумерным массивом $(N + 1) \times (M + 1)$ вещественных чисел. Для вычисления компонентов полей ξ , C , T требуется по дополнительному массиву того же размера для хранения «новых» значений. Для расчета ψ достаточно одного массива.

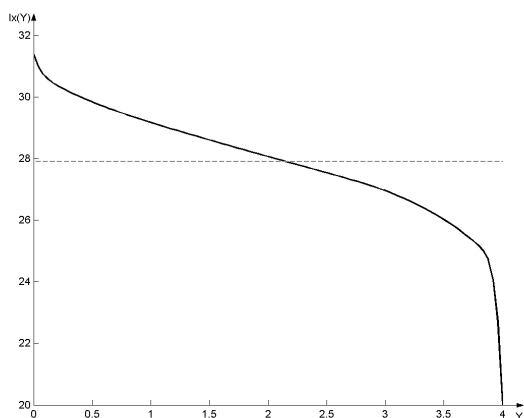


Рис. 2. Распределение плотности тока $i_x(y)$ по длине камеры обессоливания

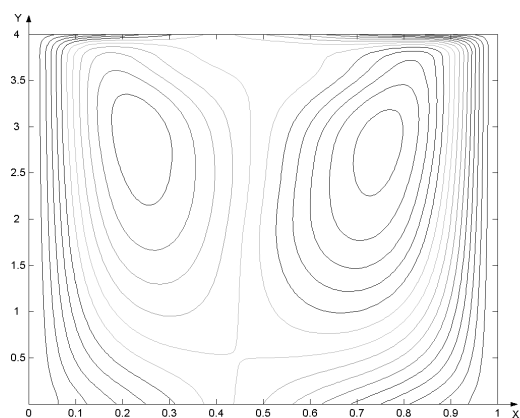


Рис. 3. Линии уровня функции тока (жидкости) ψ

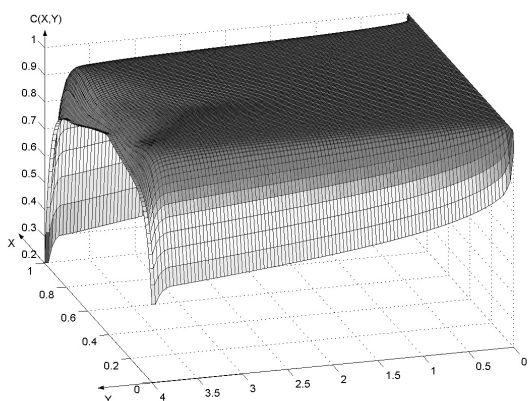


Рис. 4. Концентрационное поле C , общий вид

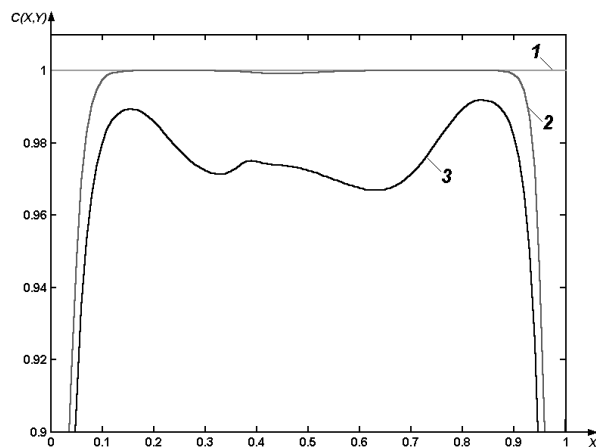


Рис. 5. Сечения концентрационного поля C по длине канала: 1 — на входе; 2 — в середине; 3 — у выхода

В начальный момент времени все массивы инициализируются некоторыми согласованными значениями. Граничные условия (значения крайних элементов массивов) задаются или отпределяются.

Вычисление значений неизвестных функций на очередном слое осуществляется по схеме:

1. По значениям, рассчитанным на предыдущем временном слое (предыдущей итерации цикла по времени), определяются значения ξ , ψ , C , T во внутренних узлах сетки.

2. По найденным значениям функции тока ψ рассчитываются компоненты скорости V_x , V_y во внутренних точках.

3. По формулам (1.6)–(1.11) и соответствующим разностным схемам находятся граничные значения ξ , \mathbf{V} , C , T .

4. По найденным значениям C вычисляются компоненты напряженности \mathbf{E} , а затем распределение электрического потенциала φ .

Описанный выше алгоритм численного решения краевой задачи (1.1)–(1.11) позволяет рассчитать гидродинамические поля, а также концентрационное и температурное поля для некоторого времени при известном значении плотности тока \mathbf{i} .

Алгоритм численного расчета плотности тока \mathbf{i} основан на итерационном методе Ньютона и представляет собой переход от текущего приближенного решения к новому приближению. Итерационный про-

цесс продолжается до выполнения неравенства $|\Delta\varphi - \Delta\varphi^{(K)}| \leq \varepsilon$, где $\Delta\varphi^{(K)}$ – падение потенциала в камере обессоливания на K -ой (текущей) итерации, $\Delta\varphi$ – заданная константа, ε – точность, с которой требуется найти решение.

3. Анализ полученных результатов

Расчеты были проведены для входных данных, реализуемых в электромембранных системах для 0,1 М растворов $NaCl$: $H^{(d)} = 0,005$ м, $L^{(d)} = 0,02$ м, $\gamma^{(d)} = 0^\circ$, $V_0^{(d)} = 0,0001$ м/с, $C_0^{(d)} = 100$ моль/м³, $T_0^{(d)} = 293$ К, $\rho_0^{(d)} = 1002,5$ кг/м³; коэффициенты кинематической вязкости $\nu = 1006 \cdot 10^{-9}$ м²/с; диффузии катиона и аниона соответственно $D_1 = 1,33 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $D_2 = 2,05 \cdot 10^{-9}$ м²/с; температуропроводность $\alpha = 142,5 \cdot 10^{-9}$ м²/с [15]; время физического процесса $t^{*(d)} = 60$ с. В безразмерном виде: $H = 1$, $L = 4$, $\gamma = 0$, $V_0 = 1$, $C_0 = 1$, $T_0 = 1$, $\rho_0 = 1$, $t^* = 12$; падение безразмерного потенциала $\Delta\varphi = -15$, точность вычисления плотности тока $\varepsilon = 0,005$, средняя интегральная безразмерная плотность тока $i_{av} = 27,9$. Компонента i_y плотности тока предполагалась равной нулю.

Рис. 2 иллюстрирует распределение плотности тока i_x по длине канала, при $\Delta\varphi = -15$. Пунктиром обозначена средняя интегральная безразмерная плотность тока i_{av} . Линии уровня функции тока жидкости (рис. 3) свидетельствуют о возникновении парного вихря, который осуществляет доставку вещества из ядра потока к межфазным границам. Скорость доставки обессоленного раствора формирует поле концентраций (рис. 4, 5), которое, в свою очередь, определяет напряженность электрического поля, и, как следствие, температурное поле.

Анализ численных результатов показывает, что гравитационная конвекция оказывает существенное влияние на перенос ионов соли за счет их доставки из ядра потока к межфазной границе мембрана/раствор в случаях, когда скорость протока электролита достаточно мала или ширина камеры обессоливания достаточно велика.

Литература

1. Географический энциклопедический словарь. Понятия и термины / Под ред. А. Ф. Трешникова. М.: Сов. энциклопедия, 1988. 432 с.
2. Focus on the Industrial Process Water Treatment Market in Europe // Filtration+Separation. 2001. Vol. 38. № 8. P. 32–35.
3. Мазо А. А. Экологическая оценка методов умягчения и обессоливания воды // Химия и технология воды. 1982. Т. 4. № 4. С. 364–367.
4. Григун А. П., Давыдов А. Д. Естественная конвекция в электрохимических системах // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 11. С. 1237–1263.
5. Rubinstein I., Maletzki F. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface // Trans. Faraday Soc. 1991. Vol. 87. № 13. P. 2079.
6. Мищук Н. А., Духин С. С. Электроосмотический механизм возникновения запредельного тока // Химия и технология воды. 1991. Т. 13. № 11. С. 963–971.
7. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
8. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Urtenov M. Kh., Laktionov E. V., Strathmann H., Wessling M., Koops G. H. The role of coupled transport phenomena in mass transfer enhancement at overlimiting current electro dialysis // Separation and Purification Technology. 1998. Vol. 14. P. 255–267.
9. Григорчук О. В., Коржов Е. Н., Шапошник В. А. Температурное поле в электромембранной системе при естественной конвекции // Электрохимия. 1991. Т. 27. № 12. С. 1676–1679.
10. Кузьминых В. А., Григорчук О. В., Шапошник В. А. Гидродинамическая модель электролиза с ионообменными мембранами разной селективности // Электрохимия. 1994. Т. 15. № 9. С. 1101–1108.
11. Уртенов М. Х., Сеидов Р. Р. Математические модели электромембранных систем очистки воды. Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2000. 139 с.
12. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.
13. Роч П. Вычислительная гидродинамика. М.: Мир, 1980. 616 с.
14. Тихонов А. Н., Самарский А. А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1972. 736 с.
15. Исаченко В. П., Осипова В. А., Суккомел А. С. Теплопередача. М.: Энергоиздат, 1981. 416 с.