УДК 519.6, 544.6

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ В УСЛОВИЯХ ОДНОВРЕМЕННОГО ДЕЙСТВИЯ ВЫНУЖДЕННОЙ, ГРАВИТАЦИОННОЙ И ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ НАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Письменский А. В., Коваленко А. В., Уртенов М. Х.

MATHEMATICAL MODELING OF MASS TRANSFER PROCESSES IN ELECTROMEMBRANE SYSTEMS UNDER THE SIMULTANEOUS INFLUENCE OF[FORCED, GRAVITATIONAL AND ELECTROCONVECTION. DEPENDENCE ON THE INITIAL CONCENTRATION

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

Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia
e-mail: archer812@mail.ru

Abstract. We formulated the sufficiently general 2D mathematical model of time-dependent non-isothermal transport process of binary electrolyte in electromembrane system (EMS) in coaction of forced, gravitational and electroconvection in potentiostatic mode. For definiteness, we consider desalination channel of electrodialysis apparatus (EDA) as EMS.

The model is a boundary value problem for a system of quasilinear partial differential equations. The initial system of equations describing time-dependent transfer of binary electrolyte ions in an electric field consists of the hydrodynamic equations and the equations of the Nernst-Planck-Poisson. For the density of the solution the Boussinesq approximation is used. The density of buoyancy forces in this paper is supposed to be conditioned just by a concentration polarization of the solution. A detailed description of the initial and boundary conditions is given.

Computational experiments are made with varying the initial concentration of the solution from 100 mol/m^3 down to 1 mol/m^3 using the Comsol Multiphysics software.

It is shown that at the beginning of the desalination process of the pumping solution with a concentration of 10 mol/m3 or more, the gravitational convection is a dominating process, while the role of electroconvection is negligible. However, when the time goes by and the concentration decreases in the desalting process, the role of gravitational convection declines, while the role of electroconvection increases. For sufficiently diluted solutions, with a concentration of less than 1 mol/m^3, the role of gravitational convection is negligible, and the electroconvection dominates from the beginning of the desalination process.

Keywords: mathematical modelling, boundary value problems, partial differential equations, mass transfer, electromembrane system, purification of water solutions, water treatment, forced convection, gravitational convection, electroconvection

1. Физическая постановка задачи

В [1] обосновано, что при математическом моделировании процесса обессоливания во многих случаях достаточно рассмотреть электромассоперенос только в камере обессоливания, считая концентрацию в камерах концентрирования постоянной и учитывая влияние катионообменной и анионообменной мембран в виде граничных условий.

Чтобы теоретически изучить взаимодействие вынужденной, гравитационной и электроконвекции в процессе массопереноса, рас-

Письменский Александр Владимирович, канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: archer812@mail.ru.

Коваленко Анна Владимировна, канд. экон. наук, доц. кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: savanna-05@mail.ru.

Уртенов Махамет Али Хусеевич, д-р физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: urt@fpm.kubsu.ru.

Работа выполнена при поддержки грантов РФФИ (14-08-31472_мол_а, 13-08-96519р юг-а, 13-08-93105 НЦНИЛ_а).

смотрим двумерную задачу переноса бинарного электролита в гладком прямоугольном канале обессоливания ЭДА (рис. 1) в потенциостатическом режиме с учетом гравитационной, вынужденной и электроконвекции. В [2] показано, что влияние третьего пространственного измерения на процессы в каналах ЭДА незначительно, поэтому, как правило, достаточно рассмотрения двумерного случая. Будем считать рассматриваемые катионообменные и анионообменные мембраны гомогенными.

2. Математическая постановка задачи

2.1. Система уравнений

Исходная система уравнений, описывающая нестационарный перенос ионов бинарного электролита под действием наложенного электрического поля, состоит из уравнений гидродинамики и уравнений Нернста–Планка–Пуассона [3]. Векторная запись этой системы для бинарного электролита имеет вид

$$\mathbf{j}_{ic} = -\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \nabla\varphi - D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{V}, \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div}(\mathbf{j}_i), \quad i = 1,\ 2, \quad (2.2)$$

$$\Delta\varphi = -\frac{F}{\varepsilon}(z_1 C_1 + z_2 C_2), \quad (2.3)$$

$$\mathbf{I} = F(z_1 \mathbf{j}_1 + z_2 \mathbf{j}_1), \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_0}\nabla P + \nu\Delta\mathbf{V} + \frac{1}{\rho_0}\mathbf{f}, \quad (2.5)$$

$$\operatorname{div}\mathbf{V} = 0. \quad (2.6)$$

Здесь и далее ∇ — градиент, Δ — оператор Лапласа, $\bar{\Delta}$ — разность, приращение; $\mathbf{f} = \mathbf{f}_{el} + \mathbf{f}_g$ — плотность объемных сил, $\mathbf{f}_{el} = \rho\mathbf{E} = -\varepsilon\Delta\phi\mathbf{E} = \varepsilon\Delta\phi\nabla\varphi = = \varepsilon\mathbf{E}\operatorname{div}\mathbf{E}$ — плотность электрической силы, $\mathbf{f}_g = -\mathbf{g}\bar{\Delta}\rho$ — плотность архимедовых сил плавучести (первая координата $\mathbf{f}_g$ равна $f_{g,1} = -g\bar{\Delta}\rho\sin\gamma$, вторая координата равна $f_{g,2} = -g\bar{\Delta}\rho\cos\gamma$), $\bar{\Delta}\rho = \rho - \rho_0$ — изменение плотности, ρ — плотность раствора, ρ_0 — характерная плотность раствора, $\mathbf{g}$ — вектор ускорения свободного падения, φ — электрический потенциал, $\mathbf{I}$ — плотность электрического тока, $\mathbf{V}$ — скорость течения жидкости, P — давление, T — абсолютная температура раствора, $\mathbf{j}_i$, C_i — потоки и концентрации, D_i, z_i — коэффициенты диффузии и заряды ионов i-го сорта, ν, λ — коэффициенты кинематической вязкости и теплопроводности, F — число Фарадея, R — универсальная газовая постоянная. При этом $\mathbf{j}_i$, C_i, φ, $\mathbf{I}$, $\mathbf{V}$, P — неизвестные функции, в общем случае зависящие от времени t и координат x, y, а остальные величины считаются известными.

Здесь (2.1) — уравнение Нернста–Планка с учетом соотношения Нернста–Эйнштейна, (2.2) — условие материального баланса, (2.3) — уравнение Пуассона, (2.4) – условие протекания электрического тока, (2.5), (2.6) — уравнения Навье–Стокса.

В приближении локального термодинамического равновесия плотность раствора бинарного электролита является функцией давления P, температуры T и концентрации C [4]. В данной работе температура раствора предполагается постоянной, то есть игнорируется Джоулев разогрев раствора, что допустимо для не слишком разбавленных растворов. В этом случае плотность раствора не зависит от температуры. Выберем в жидкости произвольный объем V и разложим функцию $\rho(P, C_1, C_2)$ в ряд Тейлора около характерных значений давления P_0 и концентрации C_0. Ограничиваясь первыми членами разложения, получим

$$\rho = \rho_0 + \frac{\partial\rho}{\partial P}(P - P_0) + \frac{\partial\rho}{\partial C_1}(C_1 - C_0) + + \frac{\partial\rho}{\partial C_2}(C_2 - C_0).$$

В приближении Буссинеска вторым слагаемым можно пренебречь, таким образом, для рассматриваемой задачи получаем

$$\bar{\Delta}\rho = \rho - \rho_0 = \frac{\partial\rho}{\partial C_1}(C_1 - C_0) + + \frac{\partial\rho}{\partial C_2}(C_2 - C_0). \quad (2.7)$$

Величины $\partial\rho/\partial C_1$, $\partial\rho/\partial C_2$ в формуле (2.7), в общем случае зависят от концентраций C_1, C_2, но при небольших изменениях C_1, C_2 их можно считать постоянными [5]

$$\frac{\partial\rho}{\partial C_1} = A_{C_1} = 0{,}04127\ \frac{\text{кг}}{\text{моль}}, \qquad \frac{\partial\rho}{\partial C_2} = A_{C_2} = 0{,}04127\ \frac{\text{кг}}{\text{моль}}. \quad (2.8)$$

Таким образом, плотность архимедовых сил плавучести в приближении Бусси-

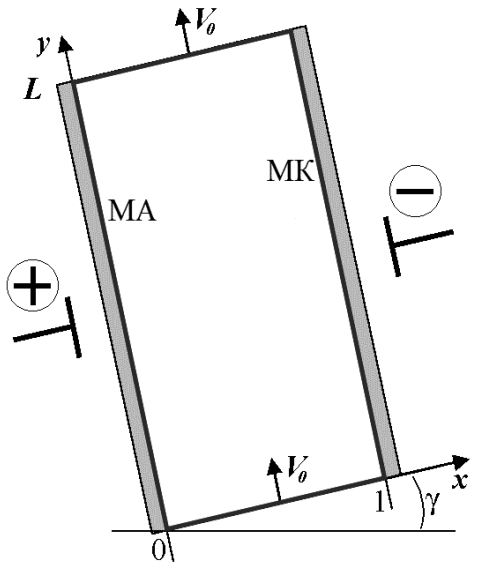


Рис. 1. Схематическое изображение канала обессоливания: γ — угол наклона; МА — анионообменная мембрана; МК — катионообменная мембрана, H — ширина канала (межмембранное расстояние), L — длина канала, V_0 — скорость прокачивания раствора

неска, возникающая за счет концентрационной поляризации раствора, равна $\mathbf{f}_g = -\mathbf{g}\left(A_{C_1}(C_1 - C_0) + A_{C_2}(C_2 - C_0)\right)$.

Замечение 1. Подставляя (2.1) в (2.2), получаем для C_1, C_2 уравнения

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

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

2.2. Краевые условия

Будем рассматривать потенциостатический режим, предполагая проводящие поверхности ионообменных мембран эквипотенциальными, следовательно

$$\varphi(H, y, t) - \varphi(0, y, t) = d_\varphi, \qquad (2.9)$$

$$y \in [0, L], \quad t \geqslant 0,$$

где d_φ — известное падение потенциала на камере обессоливания.

Наряду с условием (2.9) будем использовать следующие граничные условия:

1) На поверхности анионообменной мембраны будем считать граничную концентрацию анионов равной фиксированному заряду внутри мембраны

$$C_2\,(0, y, t) = C_{am}, \qquad (2.10)$$

$$y \in [0, L], \quad t \geqslant 0.$$

Кроме того, предположим анионообменную мембрану идеально селективной, т.е. непроницаемой для катионов

$$-\mathbf{n}\mathbf{j}_1 = -\mathbf{n}\Big(-\frac{F}{RT} z_1 D_1 C_1 \nabla\varphi - \\ - D_1 \nabla C_1 + C_1 \mathbf{V}\Big) = 0. \qquad (2.11)$$

Здесь и далее $\mathbf{n}$ — вектор внешней нормали к поверхности.

2) На поверхности катионообменной мембраны будем считать граничную концентрацию катионов равной фиксированному заряду внутри мембраны

$$C_1\,(H, y, t) = C_{km}, \qquad (2.12)$$

$$y \in [0, L], \quad t \geqslant 0.$$

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

$$-\mathbf{n}\mathbf{j}_2 = -\mathbf{n}\Big(-\frac{F}{RT} z_2 D_2 C_2 \nabla\varphi - D_2\nabla C_2 + C_2\mathbf{V}\Big) = 0. \quad (2.13)$$

3) Для скорости на поверхности ионообменных мембран используем условие прилипания

$$\mathbf{V}(0,y,t) = 0, \quad \mathbf{V}(H,y,t) = 0, \quad (2.14)$$

$$y \in [0,L], \quad t \geqslant 0.$$

4) На входе в канал обессоливания ($y = 0$, $x \in [0,H]$, $t \geqslant 0$) будем считать заданными концентрацию ионов и скорость течения раствора. В зависимости от целей исследования, они могут считаться либо постоянными, либо распределенными по другому закону, например, концентрацию можно считать постоянной, а течение на входе — Пуазейлевским

$$V_x(x,0,t) = 0, \quad V_y(x,0,t) = 6V_0\frac{x}{H}\left(1 - \frac{x}{H}\right).$$

Будем считать, что концентрации на входе удовлетворяют условию электронейтральности и через вход канала ток не течет, т.е. $\mathbf{n}\mathbf{I} = 0$. Откуда следует, что для потенциала на входе получим условие

$$\mathbf{n}\nabla\varphi = -\mathbf{n}\nabla(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2)\times \frac{RT}{(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)F}. \quad (2.15)$$

Для симметричного бинарного электролита с одинаковыми коэффициентами диффузии катионов и анионов (2.15) предельно упрощается $\mathbf{n}\nabla\varphi = 0$.

5) На выходе из рассматриваемой области ($y = L$, $\in [0,H]$, $t \geqslant 0$) для концентрации будем использовать условие, означающее, что ионы выносятся из канала только за счет конвективного течения:

$$-\mathbf{n}\mathbf{j}_i(x,L,t) = -V_y(x,L,t)C_i(x,L,t),$$

т.е.

$$-\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \frac{\partial\varphi}{\partial y} - D_i\frac{\partial C_i}{\partial y} = 0, \quad i = 1,\ 2.$$

Для потенциала будем использовать условие, отсутствия протекание тока через выход, т.е. условие (2.15).

Поскольку в данной задаче возможно возникновение нестационарных вихрей, то граничные условия для скорости на выходе из канала обессоливания могут дать вычислительные артефакты близи выхода. Для решения этой проблемы используется предположение, что течение на выходе также является Пуазейлевским, но задается давление в угловых точках

$$V_x(x,L,t) = 0, \quad V_y(x,L,t) = 6V_0\frac{x}{H}\left(1 - \frac{x}{H}\right),$$

$$P(0,L,t) = P(H,L,t) = P_0.$$

6) Начальные условия при $t = 0$ зависят от целей исследования, примем их, по возможности, согласованными с остальными граничными условиями, например:

$$C_i(x,y,0) = C_{i,0}, \quad i = 1,\ 2,$$

$$\varphi(x,y,0) = d_\varphi\frac{x}{H},$$

$$V_x(x,y,0) = 0,$$
$$V_y(x,y,0) = 6V_0\frac{x}{H}\left(1 - \frac{x}{H}\right). \quad (2.16)$$

Линейное распределение потенциала соответствует выполнению закона Ома на входе в канал обессоливания.

3. Основные закономерности взаимодействия вынужденной, гравитационной и электроконвекции

Ниже представлены некоторые результаты численных экспериментов для раствора NaCl при следующих значениях входных параметров: ширина канала $H = 1$ мм, длина канала $L = 2$ мм. Начальная скорость прокачивания раствора равна $V_0 = 10^{-6}$ м/с, падение потенциала $d_\varphi = -0{,}1$ В, начальная концентрация раствора уменьшалась от $C_0 = 100$ моль/м^3 до $C_0 = 1$ моль/м^3, температура раствора $T = 293$ К, угол $\gamma = 0$ (вертикальное положение канала, раствор прокачивается снизу-верх).

3.1. Взаимодействие вынужденной, гравитационной и электроконвекции при начальной концентрации 100 моль/м^3

Ниже на рис. 2–6 приведены линии тока раствора при различных временах в случае $C_0 = 100$ моль/м^3, когда учитывается: а) вынужденная конвекция и гравитационная конвекция, б) вынужденная конвекция и электроконвекция, в) все три вида конвекции. Распределение концентрации катионов отражено тоном согласно шкалам на рисунках. Распределение концентрации анионов практически симметрично распределению концентрации катионов относительно середины канала, в пределах возможности визуализации.

Как видно из рис. 2 течение раствора в случаях а) и б) совершенно разные. Из рис. 2в следует, что в случае совместного действия всех трех видов конвекции электроконвекция на течение раствора практически не влияет. Аналогичная картина наблюдается и на рис. 3 при $t = 15c$, хотя, как следует из рис. 3б, к тому времени имеется достаточно развитая электроконвекция.

При 50 с (рис. 4), 100 с (рис. 5), 200 с (рис. 6) и более все заметнее существенное влияние электроконвекции, хотя гравитационная конвекция является определяющей. По-видимому, электроконвекцию нужно рассматривать как возмущающий фактор при доминирующей роли гравитационной конвекции.

3.2. Взаимодействие вынужденной, гравитационной и электроконвекции при начальной концентрации 10 моль/м^3

Как показывают результаты моделирования, вышеуказанные закономерности сохраняются и при уменьшении начальной концентрации до $C_0 = 10$ моль/м^3. В целях сокращения объема статьи приведем только результат для времени $t = 200$ с (рис. 7).

3.3. Взаимодействие вынужденной, гравитационной и электроконвекции при начальной концентрации 1 моль/м^3

Как показывают результаты моделирования, при достаточно малых начальных концентрациях гравитационная конвекция на первых секундах практически не влияет на течение раствора. В то же время уже при 5 с имеются ощутимые искажения течения, вызванные электроконвекцией. Влияние гравитационной конвекции заключается в некотором количественном уменьшении влияния электроконвекции без изменения качественного характера течения, эта тенденция сохраняется и при 15 с. Однако с дальнейшим уменьшением концентрации влияние гравитационной конвекции на течение раствора практически отсутствует (рис. 8б, 8в), при определяющей роли электроконвекции, несмотря на то, что при отсутствии электроконвекции гравитационная конвекция существенно влияет на течение раствора (рис. 8а). При временах, больших чем 200 с, концентрация становится настолько малой, что гравитационная конвекция практически не влияет на течение раствора и течение раствора полностью определяется взаимодействием электроконвекции и вынужденной конвекции.

Выводы

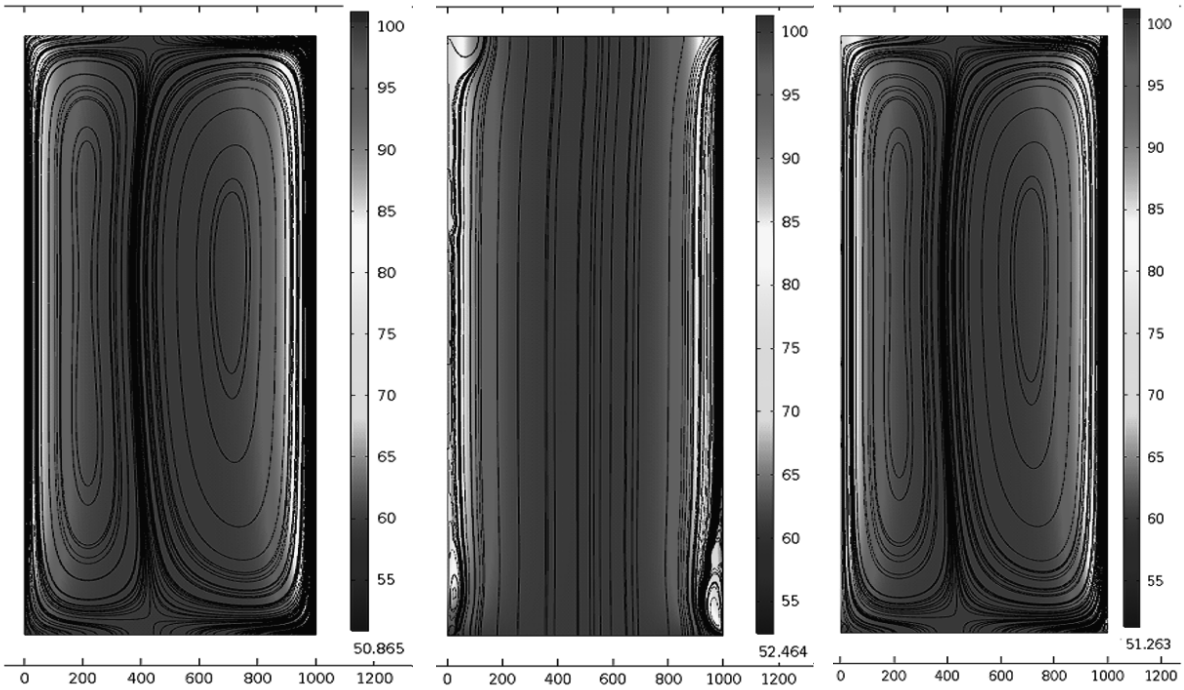
1) Построена достаточно общая математическая модель нестационарного переноса бинарного электролита в электромембранных системах с учетом совместного действия гравитационной, вынужденной и электроконвекции. Она представляет собой краевую задачу для системы квазилинейных уравнений в частных производных.

2) Показано, что вначале процесса обессоливания движущего раствора с концентрацией от 10 моль/м^3 и более, гравитационная конвекция является определяющим процессом, при незначительной или ничтожной роли электроконвекции. Однако со временем, когда концентрация в процессе обессоливания уменьшается, роль гравитационной конвекции начинает падать при одновременном возрастании роли электроконвекции.

3) Для достаточно разбавленных растворов, с концентрацией меньше 1 моль/м^3, роль гравитационной конвекции ничтожна, а электроконвекция является определяющим процессом с самого начала процесса обессоливания.

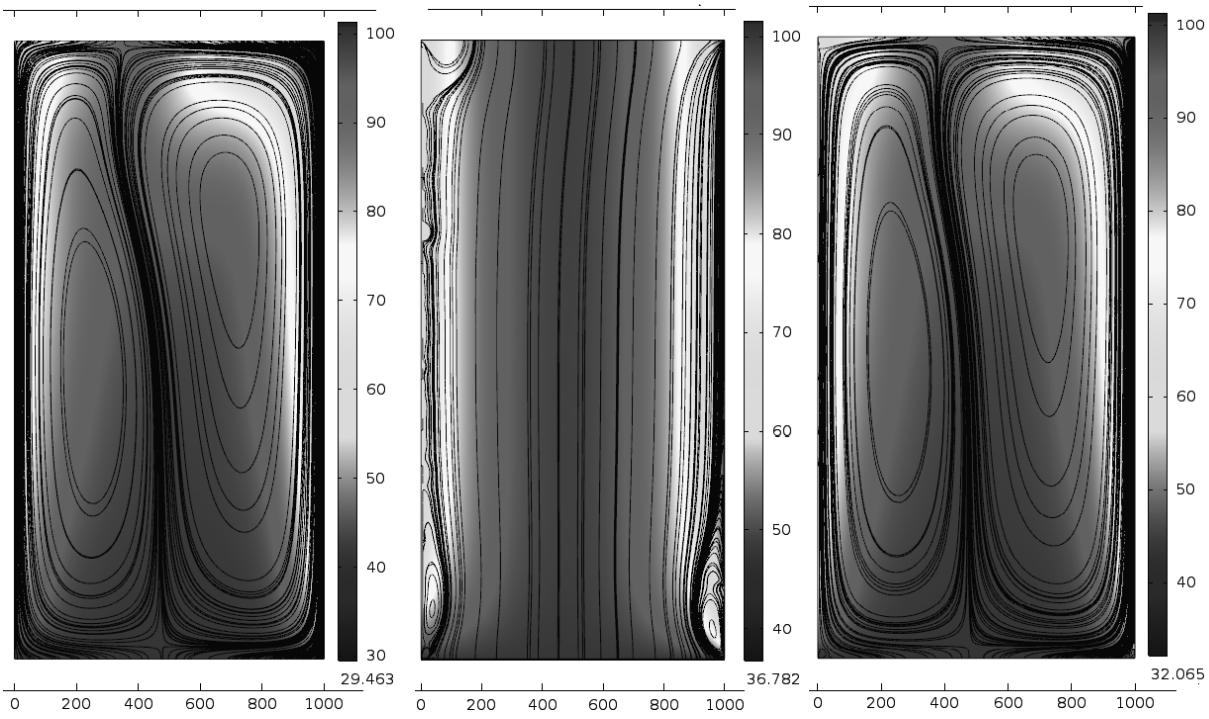
4) В коротких каналах обессоливания электроконвекция может более активно проявляться у анионообменной мембраны и слабо зависать от концентрации раствора.

Как показывает проведенное выше исследование, в области высоких скачков потенци-



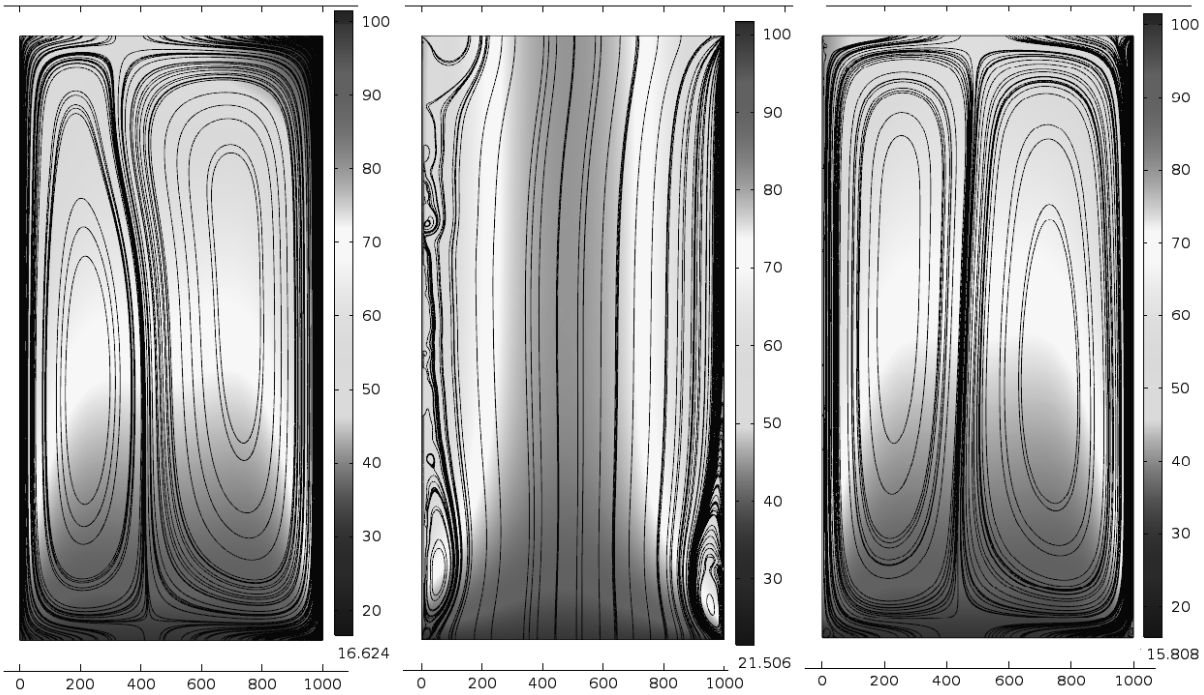
а) б) в)

Рис. 2. Течение раствора и концентрация катионов при $t = 5$ с. Начальная концентрация 100 моль/м^3



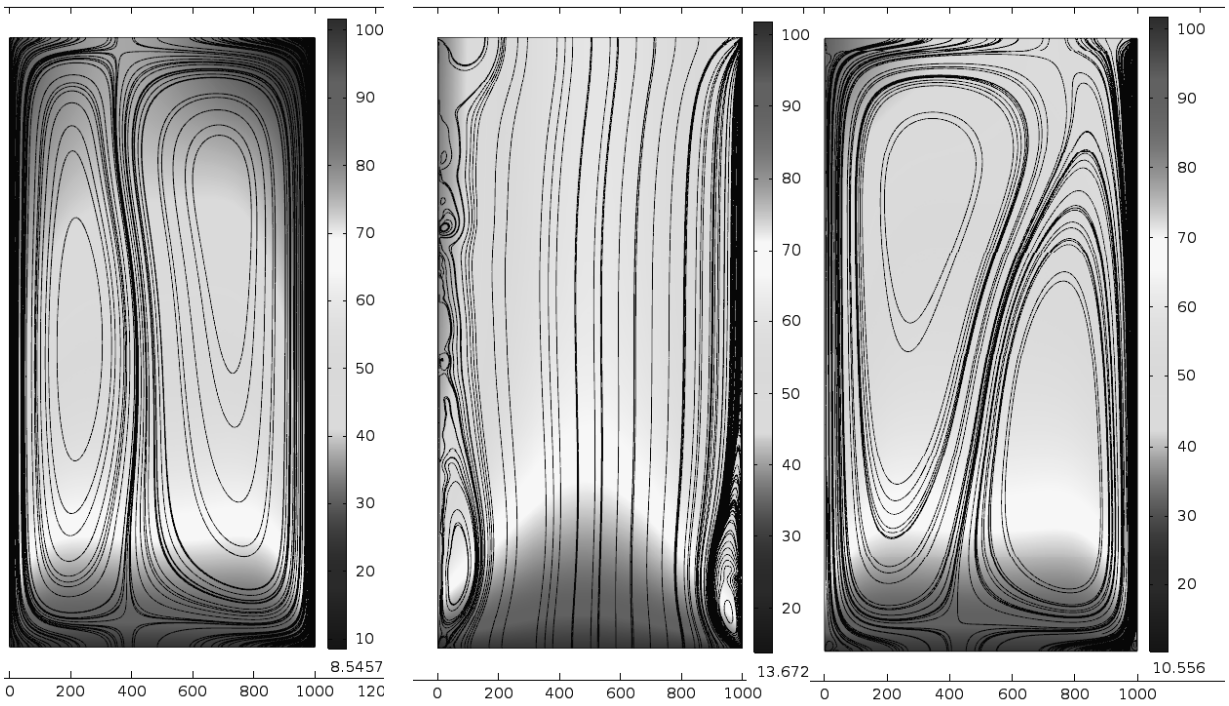
а) б) в)

Рис. 3. Течение раствора и концентрация катионов при $t = 15$ с. Начальная концентрация 100 моль/м^3



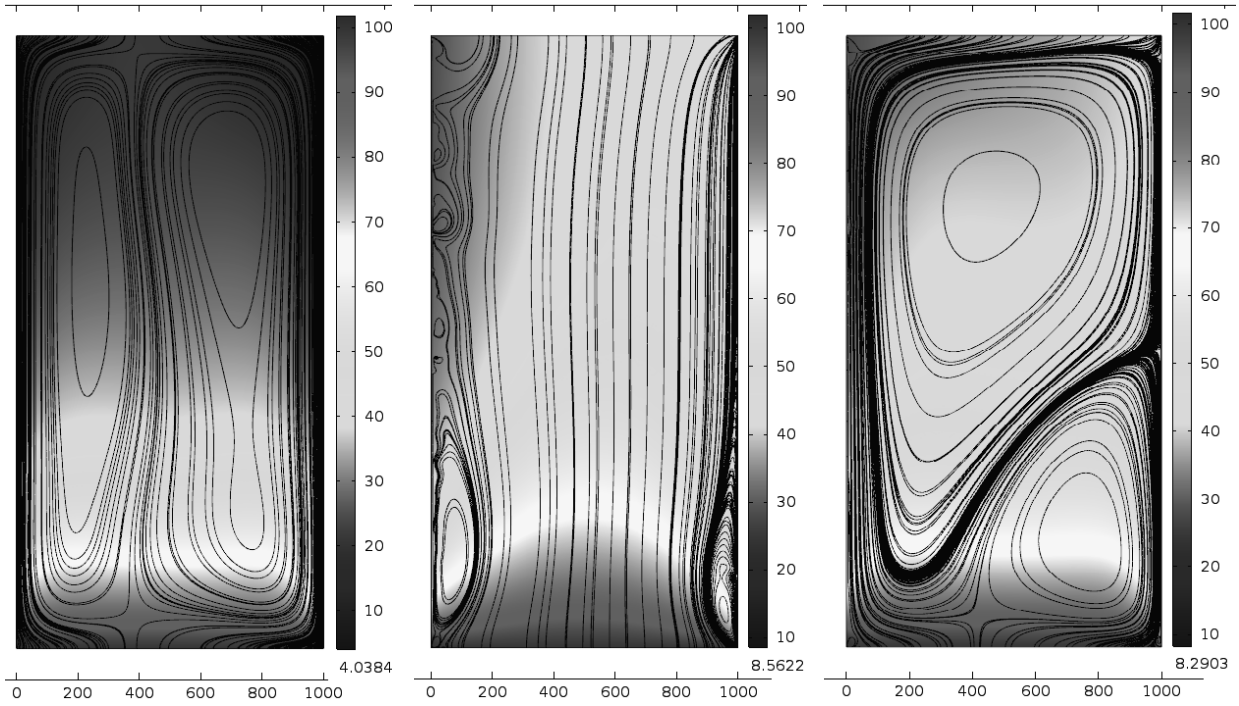
а) б) в)

Рис. 4. Течение раствора и концентрация катионов при $t = 50$ с. Начальная концентрация 100 моль/м^3



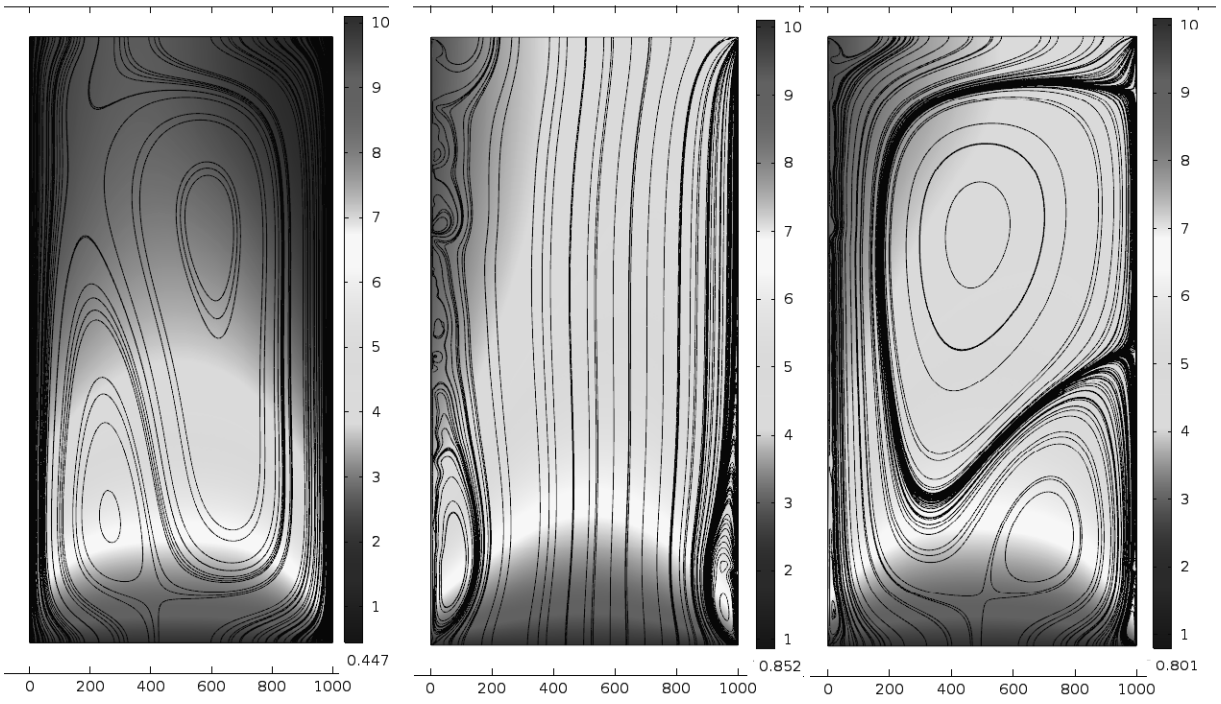
а) б) в)

Рис. 5. Течение раствора и концентрация катионов при $t = 100$ с. Начальная концентрация 100 моль/м^3



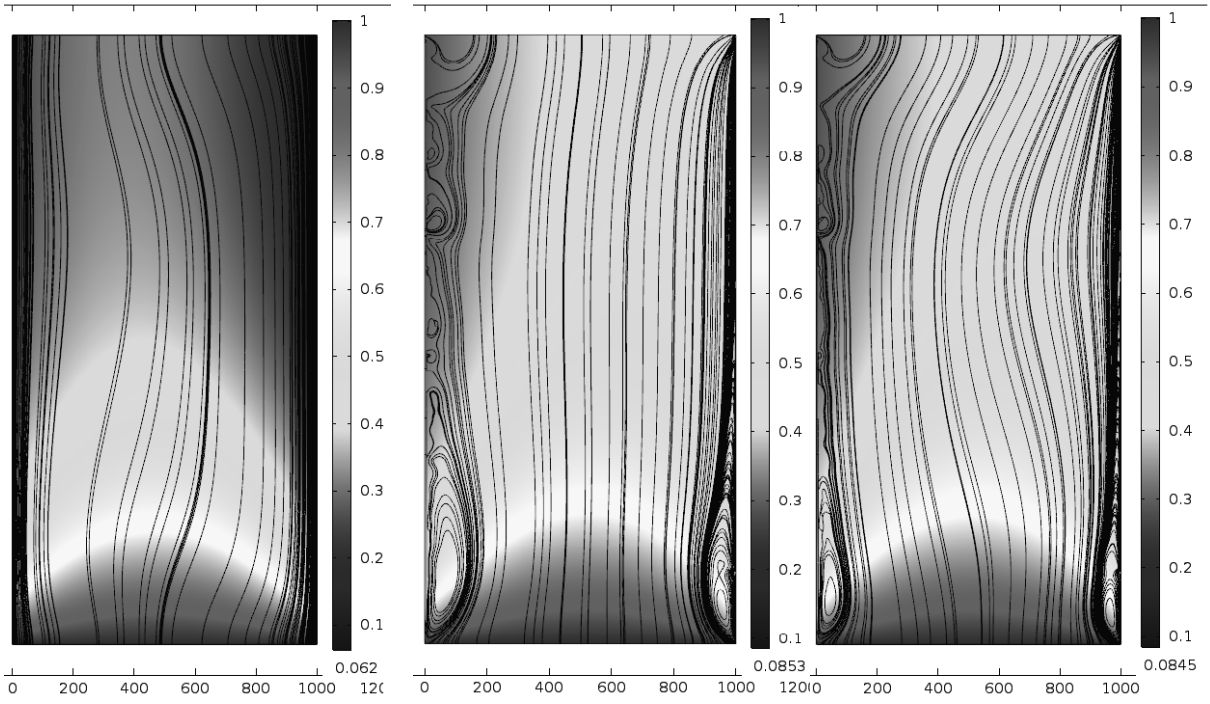
а) б) в)

Рис. 6. Течение раствора и концентрация катионов при $t = 200$ с. Начальная концентрация 100 моль/м^3



а) б) в)

Рис. 7. Течение раствора и концентрация катионов при $t = 200$ с. Начальная концентрация 10 моль/м^3



а) б) в)

Рис. 8. Течение раствора и концентрация катионов при $t = 200$ с. Начальная концентрация 1 моль/м^3

ала концентрация раствора вблизи поверхности мембран сильно падает, что в принципе должно вызвать его Джоулев разогрев. В этом случае процесс переноса становится неизотермическим и модель необходимо дополнить уравнением теплопроводности с источниками тепла и соответствующими граничными условиями [6]. Построению такой модели и ее применению к исследованию неизотермического нестационарного переноса с учетом вынужденной, гравитационной и электроконвекции будет посвящено дальнейшее исследование.

Литература

1. *Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Уртенов М. Х.* Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Предельный ток и диффузионный слой // Электрохимия. 1986. Т. 22. № 3. С. 298–302.
2. *Probstein R. F.* Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction. 2nd ed. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience. 2005. 416 p.
3. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.
4. *Волгин В. М., Давыдов А. Д.* Естественно-конвективная неустойчивость электрохимических систем // Электрохимия. 2006. Т. 42. № 6. С. 635–678.
5. *Бограчев Д. А., Волгин В. М., Давыдов А. Д.* Определение массовых коэффициентов ионов при количественном анализе влияния естественной конвекции на электрохимические процессы // Электрохимия. 2005. Т. 41. С. 1341–1353.
6. *Письменский А. В., Уртенов М. Х., Никоненко В. В., Систа Ф., Письменская Н. Д., Коваленко А. В.* Моделирование и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в электромембранной ячейке // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 830–841.

References

1. Gnusin N. P., Zabolotskiy V. I., Nikonenko V. V., Urtenov M. Kh. Konvektivno-diffuzionnaya model' protsessa elektrodializnogo obessolivaniya. Predel'nyy tok i diffuzionnyy sloy [Convection-diffusion model of the process of electrodialysis desalination. Limiting current and diffusion layer]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1986, vol. 22, no. 3, pp. 298–302. (In Russian)
2. Probstein R. F. *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction.* 2nd ed. Hoboken, NJ, Wiley-Interscience, 2005, 416 p.

3. N'yumen Dzh. *Elektrokhimicheskie sistemy* [Electrochemical Systems]. Moscow, Mir Publ., 1977, 463 p. (In Russian)
4. Volgin V. M., Davydov A. D. Estestvenno-konvektivnaya neustoychivost' elektrokhimicheskikh sistem [Natural convective instability of electrochemical systems]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2006, vol. 42, no. 6, pp. 635–678. (In Russian)
5. Bograchev D. A., Volgin V. M., Davydov A. D. Opredelenie massovykh koeffitsientov ionov pri kolichestvennom analize vliyaniya estestvennoy konvektsii na elektrokhimicheskie protsessy [Determination of the mass coefficients of ions in the quantitative analysis of the effect of natural convection on the electrochemical processes]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2005, vol. 41, pp. 1341–1353. (In Russian)
6. Pis'menskiy A. V., Urtenov M. Kh., Nikonenko V. V., Sista F., Pis'menskaya N. D., Kovalenko A. V. Modelirovanie i eksperimental'noe issledovanie gravitatsionnoy konvektsii v elektromembrannoy yacheyke [Simulation and experimental study of gravitational convection in electro-cell]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2012, vol. 48, no. 7, pp. 830–841. (In Russian)

Статья поступила 18 июля 2014 г.

© Письменский А. В., Коваленко А. В., Уртенов М. Х., 2014