

УДК 517.958:544.6

DOI: 10.31429/vestnik-16-1-73-82

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИХРЕВЫХ СТРУКТУР ПРИ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В КАНАЛЕ ЯЧЕЙКИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА НА МОДЕЛЬНЫХ МЕМБРАНАХ С ДВУМЯ ПРОВОДЯЩИМИ УЧАСТКАМИ

Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Василенко П. А., Кузякина М. В.

MATHEMATICAL MODELING OF VORTEX STRUCTURES DURING  
ELECTROCONVECTION IN THE ELECTRODIALYZER CELL CHANNEL ON MODEL  
MEMBRANES WITH TWO CONDUCTING SECTIONS

V. I. Zabolotsky, K. A. Lebedev, P. A. Vasilenko, M. V. Kuzyakina

Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia  
e-mail: klebedev.ya@yandex.ru

*Abstract.* The article deals with mathematical modeling of the mechanism of electroconvection in electromembrane systems. The simulation is carried out by solving two-dimensional Navier–Stokes equations for incompressible fluid with boundary adhesion conditions and a given volume force distribution in accordance with the Rubinstein theory. It is shown that the volume force induced by current flow that can generate paired electroconvective vortices (electroosmosis of the second kind). It is shown that the most important parameters affecting the electroconvection are the limit current, the size of the inhomogeneities and the value of the space charge.

*Keywords:* ion exchange membrane, electroconvection, morphology, vortexes, modeling.

### Введение

Одной из приоритетных задач современной мембранной электрохимии и технологии является создание теории сверхпределного состояния при высокоинтенсивном электродиализе. Теоретические [1, 2] и экспериментальные [3–6] исследования, развивающие идею электроконвекции в электромембранных системах, показали, что она является одним из основных механизмов интенсификации массопереноса при электродиализе разбавленных растворов. Недавний краткий обзор дан в [7, 8]. Сопряжённые сверхпределные эффекты проявляются не только для ионообменных мембран при электродиализе, но и для микро-, наноканальных систем. Поток жидкости в таких системах и связанные с ним процессы, происходящие в нанометровом и микрометрическом масштабах, изучаются на нанофлюидикой и микрофлюидикой соответ-

ственно. Исследования этих процессов проводились десятилетиями в области химии, физики, биологии, материаловедения и многих областей техники. Среди применений таких систем имеются электрокинетические микронасосы, электрофорез, способы молекулярной манипуляции [7].

Характерной особенностью электродиализа, когда он работает в режимах интенсивного тока, является то, что электрическое поле индуцирует движение как ионов, так и объёма раствора. Электроконвекция в электродиализных ячейках — это микроскопические гидродинамические явления (даже при нулевом  $Re = 0$ ), демонстрирующие многие особенности обычной турбулентности при больших значениях  $Re$ . Это явление представляет собой сложное нелинейное взаимодействие между зарядом, электрическим полем и движением жидкости. Приложенная электриче-

Заболоцкий Виктор Иванович, д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Кубанского государственного университета; e-mail: vizab@chem.kubsu.ru.

Лебедев Константин Андреевич, д-р физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: klebedev.ya@yandex.ru.

Василенко Полина Александровна, аспирант Кубанского государственного университета; e-mail: polig@mail.ru.

Кузякина Марина Викторовна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры геоинформатики Кубанского государственного университета; e-mail: MarinaVKuazykina@gmail.com.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и администрации Краснодарского края (проект №16-48-230433р\_а).

ская объёмная сила играет роль, аналогичную влиянию числа  $Re$  на характер течения: от стабильных ламинарных течений до полностью хаотичных режимов. В отличие от традиционной турбулентности, которую интенсивно изучают на протяжении многих десятилетий, электроконвективная «турбулентность» прошла первые базовые численные эксперименты и теперь стоит перед формулировкой результирующих математических утверждений, описывающих экспериментальные данные [8, 9].

Численные исследования показывают, что электроконвекция может усилить перенос ионов на поляризованных поверхностях. Наступление такого усиления транспорта может зависеть от морфологии поверхности ионно-селективных мембран, а также от неоднородностей их электрохимических свойств. Однако недостаточно изучен механизм, благодаря которому эти изменения поверхности способствуют транспорту ионов при электроконвекции.

В работе [2] сформулирована постановка задачи по теоретическому исследованию закономерностей электроконвекции в гладком прямоугольном канале обессоливания электродиализатора с гетерогенными ионообменными мембранами. Построена 2D модель электроконвекции для бинарного электролита при предельных токовых режимах в виде системы уравнения Нернста–Планка и Навье–Стокса. В ней показано, что объёмная сила, индуцированная протеканием тока, способна генерировать парные электроконвективные вихри (электроосмос второго рода), причем размеры индуцированных вихрей сопоставимы с межмембранным расстоянием в камерах электродиализатора. Математические модели электроконвекции в мембранных каналах с гетерогенными мембранами могут явиться теоретической основой для целенаправленной модификации морфологии поверхности ионообменных мембран и создания ионообменных мембран нового поколения, основным механизмом переноса ионов электролита через которые при высоких плотностях тока является гетероэлектроконвекция. Оптимизацией морфологии можно обеспечить существенное наращивание массопереноса в электродиализаторах.

Целью данной работы является дальнейшее изучение структуры электроконвективных вихрей вблизи гетерогенной мембраны в зависимости от плотности протекающего

тока, размеров неоднородных участков и размеров пространственного заряда в котором согласно теории Рубинштейна происходит преимущественно электрогмиграционный перенос ионов.

## 1. Моделирование электроконвекции в электродиализной ячейке

Прямые эксперименты по наблюдению электроконвективной неустойчивости возможно проводить с помощью лазерной интерферометрии. Например, в [9] эксперименты проводились в горизонтальной ячейке, как показано на рис. 1а. Сверху расположена катионообменная мембрана, снизу медный анод, а сверху через сопротивление массивный медный катод. Эксперименты проводились в непрерывном и дискретном режимах. Наблюдалось отсутствие качественного отличия вольтамперных кривых в двух режимах, хотя временные зависимости дают дополнительную информацию о процессах в предельных состояниях.

Электрический ток также увеличивается приблизительно линейно с напряжением. Показано, что с наступлением предельного состояния на вольтамперной кривой (рис. 2б) одновременно начинают появляться сверху у мембранной поверхности вихри (рис. 2в). Это позволяет предполагать, что эти два факта: наступление предельного состояния и появление вихрей, являются разными сторонами одного физического явления — электроконвективной неустойчивости [9].

Ионообменная мембрана расположена на верхней границе для разных приложенных напряжений ( $V$ -Вольты) (рис. 2а); соответствующая  $I$ - $V$  вольтамперная кривая (рис. 2б); средний размер (высота) измеренный (пунктирная линия) и численно вычисленный (сплошная линия) вихревых структур (с) в зависимости от приложенного напряжения. Адаптированный рисунок из [9].

## 2. Математическая модель

В основе двумерной математической модели для предельного режима работы электродиализной ячейки лежат уравнения Навье–Стокса, записанные в форме с условием неразрывности для стационарного режима [2]

$$(u \nabla) u = \nabla \cdot \left( -\frac{1}{\rho} p + \nu (\nabla u) \right) + \frac{1}{\rho} \bar{f}(x, y), \quad (2.1)$$

$$(u \nabla) = 0, \quad (2.2)$$

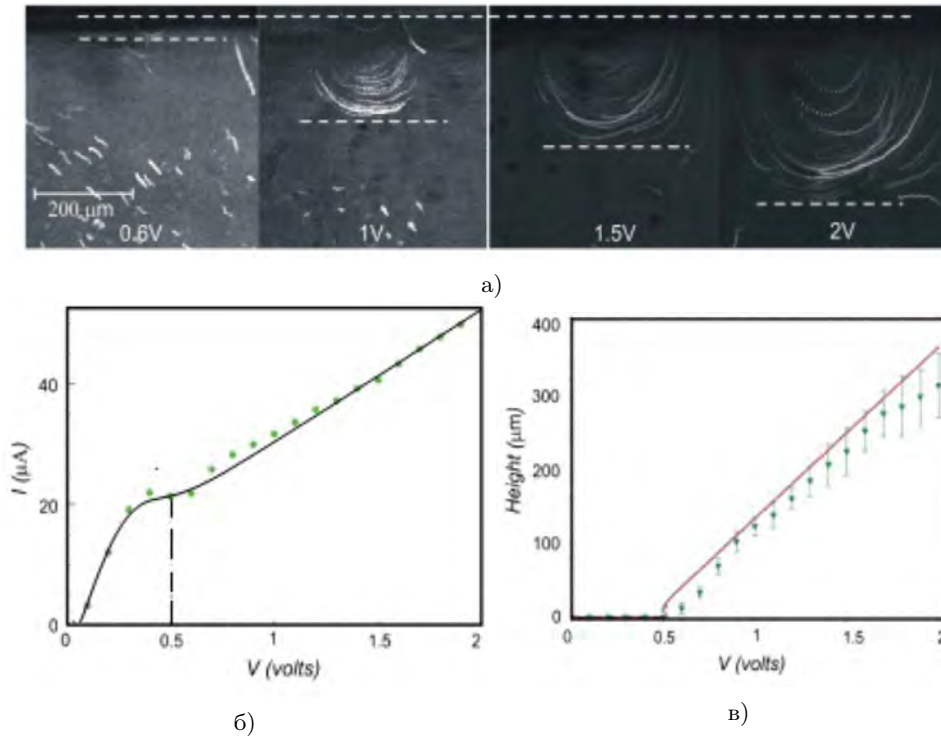


Рис. 1. Снимки экспериментальной ячейки, с добавленными частицами-трассерами и с визуализацией линий тока

где  $u$  — вектор скорости,  $\bar{f}(x, y)$  — объемная сила (в  $\text{Н м}^{-3}$ ), действующая в области пространственного заряда,  $\rho$  — плотность раствора ( $1000 \text{ кг/м}^3$ ),  $\nu = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  — динамическая вязкость,  $Re_y = V_{\text{max}}H/\nu$  — критерий Рейнольдса,  $V_{\text{max}}$  — продольная максимальная скорость протока раствора в камере электродиализатора,  $p$  — давление;  $\rho$  и  $\nu$  — плотность и кинематическая вязкость жидкости, соответственно.

При формулировке краевых условий примем, что на входе в мембранный канал профиль скоростей параболический (ламинарный режим течения). На поверхности мембран принимаются условия прилипания. На выходе из канала гидростатическое давление равно нулю

$$\begin{aligned} y = 0 : u &= u_{\text{max}}x \left( l - \frac{x}{h} \right); \\ x = 0 : u &= 0; \\ y = L : p &= 0; \quad x = H : u = 0. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Для решения уравнений (2.1)–(2.3) необходимо знать распределение объемной силы  $\bar{f}(x, y)$ , возникающей под действием электрического поля на объемный пространственный заряд возле границ канала.

На поверхности гетерогенных мембран можно выделить проводящие участки с характерным размером 20–50 мкм, непроводящие участки протяженностью около 30–120 мкм и переходную область, заполненную равновесным раствором, протяженностью около 1 мкм. Соответственно объемная сила  $\bar{f}$  задается в областях зоны нарушения электронейтральности **П1** и **П2**, примыкающих к границам  $x = 0$ ,  $x = H = 400$  мкм (рис. 2б). Протяженность пространственного заряда должна быть выбрана. По теории Рубинштейна [1] она может достигать половины толщины диффузионного слоя. В работе [2] она полагалась  $\lambda = 2$  мкм, в данной работе выберем её  $\lambda = 20$  мкм, что более соответствует модели Рубинштейна, в которой постановкой задачи постулируется большие размеры пространственного заряда, тогда как другие модели предсказывают меньшие размеры. Вполне возможно, что толщина пространственного заряда может быть в пределах 200–1200 нм [8] и даже меньше 50–100 нм, если рассматривать микроструктуру поверхности мембраны и строить модели согласно данным атомно-силовой микроскопии [10]. Вопрос о размерах пространственного заряда является достаточно сложным, его разрешение требует учета

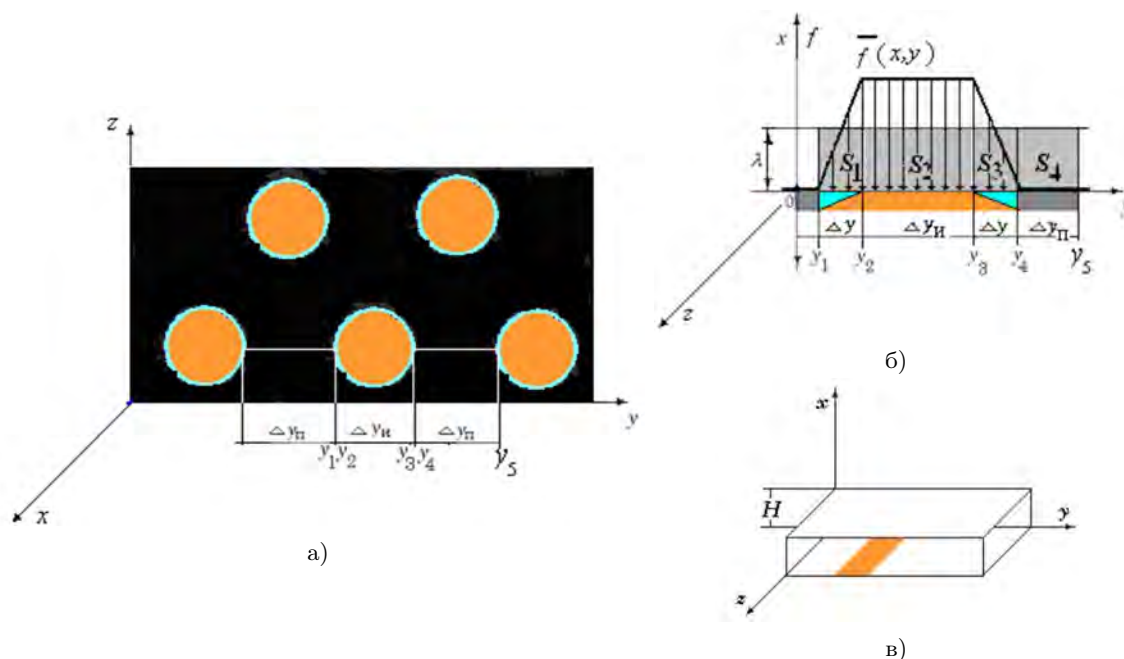


Рис. 2. Схематичное изображение поверхности модельной мембраны в электродиализной ячейке (а): круги — проводящие участки ионита  $\Delta y_{и}$ , темное поле — непроводящие участки полиэтилена  $\Delta y_{н}$ , граница — переходные участки  $\Delta y$ . Профиль электрической силы (б), действующей на участках  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ :  $S_1 = \{(x, y) : y_1 \leq y \leq y_2, 0 \leq x \leq \lambda\}$ ,  $S_2 = \{(x, y) : y_3 \leq y \leq y_4, 0 \leq x \leq \lambda\}$ ,

$S_3 = \{(x, y) : y_2 \leq y \leq y_3, 0 \leq x \leq \lambda\}$ ,  $S_4 = \{(x, y) : y_4 \leq y \leq y_5, 0 \leq x \leq \lambda\}$  с характерными размерами  $\Delta y$ ,  $\Delta y_{и}$ ,  $\Delta y_{н}$ , соответственно;  $\lambda$  — толщина области пространственного заряда.

многих факторов, в том числе принятия во внимание фундаментальной теории двойных слоёв при контакте двух фаз [1–4]. В данной статье пока будем исходить из согласования данных в модели Рубинштейна и работ других авторов, в которых пространственный заряд рассматривался как основная движущая сила электроконвекции [11, 12].

Высота трапеции  $f_{max}$  (рис. 2б) соответствует максимуму функции, описывает распределение пространственного заряда у поверхности мембраны и рассчитывается по выведенной формуле (2.5). Объёмная электрическая сила  $f_x = \rho_e E_x$  (в Н м<sup>-3</sup>) определяется плотностью электрического заряда  $\rho_e$  и напряженностью электрического поля  $E$ . В результате действия электрического поля в области пространственного заряда толщиной  $\lambda$  возникает силовое векторное поле. Составляющая силы по оси  $y$  равна нулю:  $f_y(x, y) = 0$ . Как и в [2], примем, что  $\bar{f}$  изменяется кусочно-линейно вдоль продольной оси  $y$  (рис. 2б): на участке  $S_1$  сила изменяется от 0 до  $|f_{max}|$ , а на  $S_2$  — убывает от  $|f_{max}|$  до 0 (рис. 2). На участке  $S_3$  сила постоянна и равна  $f = f_{max}$ . На непроводящем участке  $S_4$  электрическая

сила равна нулю. Таким образом, имеем:

$$f(x, y) = \begin{cases} \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} f_{max}, & (x, y) \in S_1, \\ f_{max}, & (x, y) \in S_3, \\ \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} f_{max}, & (x, y) \in S_2, \\ 0, & (x, y) \notin S_i, i = 1, 2, 3. \end{cases} \quad (2.4)$$

В [2] была выведена формула для величины объёмной силы, действующей на область пространственного заряда у поверхности проводящих участков мембраны в зависимости от плотности тока

$$f_{max} = F c_1 E = \frac{RT}{D_1 F} i = k_f i, \quad (2.5)$$

где  $k_f = 2,5 \cdot 10^7$  и имеет размерность [Н/(м·А)], если плотность тока выражена в А/м<sup>2</sup>. Электрическая сила направлена по нормали к мембране (соосно с пространственной координатой  $x$ ). Координаты электродиализной ячейки (рис. 2в):  $y$  — длина,  $0 \leq y \leq L$ ;  $x$  — высота,  $0 \leq x \leq H$ ;  $H$  — межмембранное расстояние.  $z$  — ширина электродиализной ячейки.

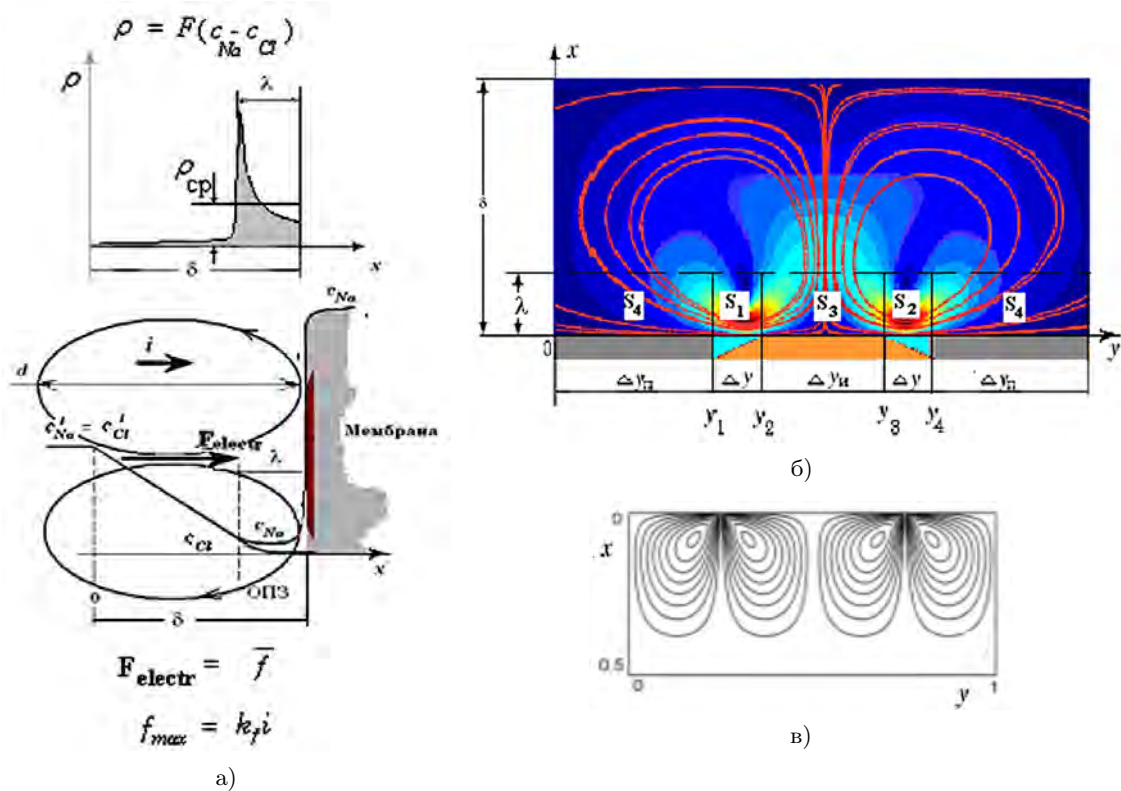


Рис. 3. Схема возникновения электроконвективных вихрей у поверхности гетерогенной мембраны

Через  $\Pi$  обозначается прямоугольник (ответчающий проводящим участкам мембраны), состоящий из объединения прямоугольников  $S_1, S_2, S_3$ , с высотой  $\lambda$  и шириной  $2\Delta y + \Delta y_{II}$ .  $S_4$  — не проводящий участок.

### 3. Численные эксперименты

Численные расчёты выполнены при условии, что имеется трапецидальное распределение объемной силы формула (2.4), на прямоугольных участках  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ , каждый из которых является объединением прямоугольников  $S_1, S_2, S_3$  (рис. 2б), в соответствии с определением, данным выше, и с характерными размерами, найденными экспериментальными методами [10] (рис. 4–5).

На рис. 1а представлено распределение концентраций ионов у поверхности катионообменной мембраны и формирование двух разнонаправленных электроконвективных вихрей (пространственные координаты  $xOy$  и концентрационные координаты  $xOc$  совмещены);  $d$  — диаметр вихря;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя;  $\lambda$  — толщина ОПЗ;  $c_{Na}$  и  $c_{Cl}$  — концентрации противоионов и коионов соответственно,  $\rho_{ср} = \int_0^\lambda \rho(x) dx / \lambda$  — среднеинте-

гральная плотность заряда,  $c_{Na}$  в ОПЗ приближенно постоянна. Рис. 2б фрагмент канала с гетерогенной мембраной (численный расчёт),  $y$  — горизонтальная координата;  $x$  — вертикальная координата  $\Delta y, \Delta y_{II}, \Delta y_{I}$  — протяженность переходных, проводящих (ионит) и непроводящих (полиэтилен) участков соответственно;  $S_1, S_2$  — области переходных участков,  $S_3$  — область проводящего участка,  $S_4$  — области инертных участков. Рисунок здесь и далее выполнен на фоне поля абсолютной величины скорости. Рис. 2в — рисунок из работы [9], в которой рассматривались вихри у верхней мембраны из рис. 1.

Было выполнено две серии численных расчётов зависимостей диаметров вихрей от плотности тока для разных геометрических размеров проводящих участков  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ , изображенных на рис. 4 (30 + 70 + 30 мкм) и на рис. 5 (50 + 30 + 50 мкм) общим размером области неоднородности 130 мкм. На рис. 4, 5 представлено распределение линий тока жидкости в случае, когда электроконвекция возникает возле обеих мембран (в отличие от рис. 1) сверху и снизу, формирующих канал обессоливания в электродиализной ячейке. Из рисунков видно, что размеры вихрей



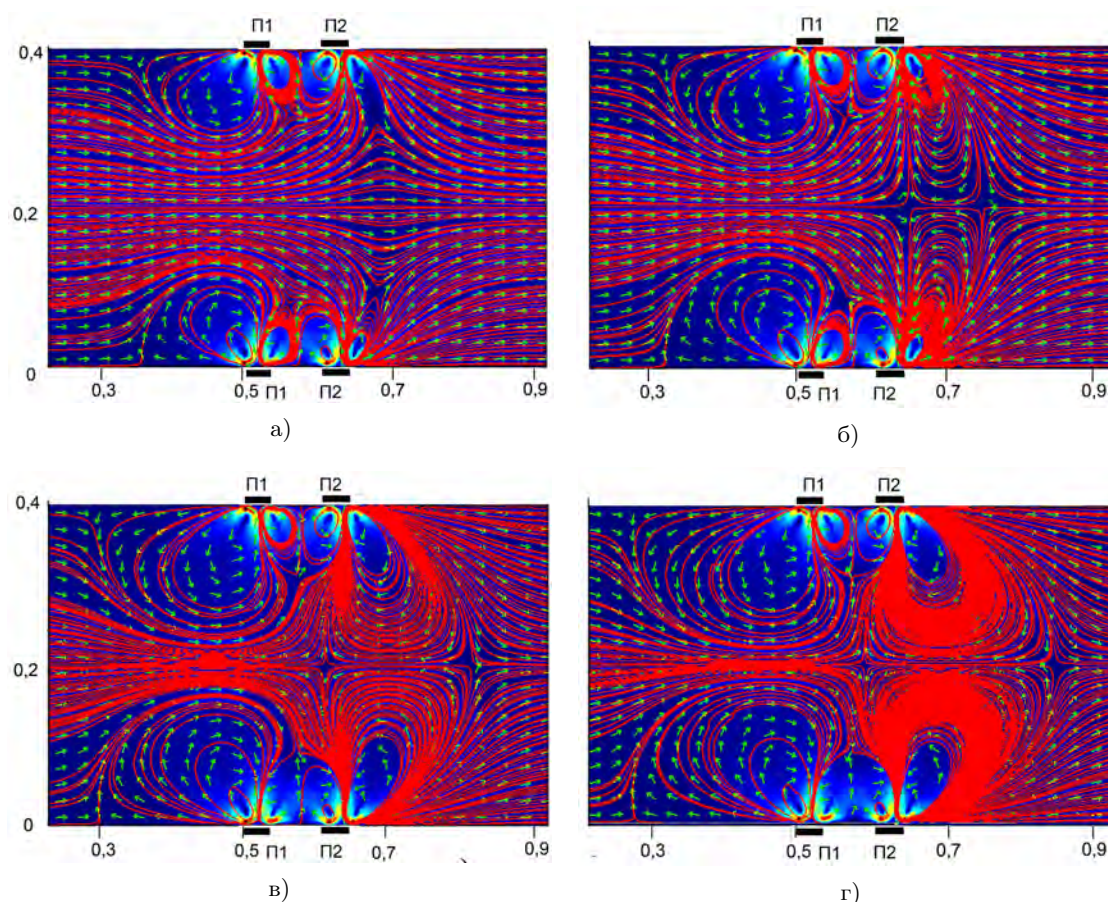


Рис. 4. Линии тока и вектора скорости течения жидкости в мембранном канале шириной  $H = 400$  мкм и длиной  $L = 2200$  мкм (на рисунках показана часть длины канала ячейки), максимальная скорость течения раствора в канале обессоливания  $V_{\max} = 500$  мкм/с

по мере возрастания плотности тока достигают половины толщины канала. Дальнейший их рост ограничивается размерами канала и взаимодействием противоположных вихрей на верхней и нижней мембранах. Под диаметром вихря понимается наибольшее расстояние  $d$  между точками принадлежащими области  $\Omega$ , охватываемой замкнутыми линиями тока. Они генерируются вблизи областей неоднородности  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  сил (рис. 2, 4, 5). Два внутренних вихря имеют меньшие размеры, чем крайние. Этот факт обусловлен тем, что движение жидкости, генерируемое этими вихрями, возле поверхности мембраны параллельно поверхности и направлено навстречу друг другу, что приводит к взаимному торможению скорости их вращения и уменьшению их диаметров, тогда как у внешних вихрей направление движения жидкости направлено наружу из области вихреобразования и встречает меньшее сопротивление. Диаметр первого вихря больше четвертого.

При малых токах (и следовательно, при малых значениях объемной силы) вынужденный поток жидкости огибает первый (слева) вихрь. Вдали от поверхности мембраны скорость этого потока складывается со скоростью вращения первого вихря и гасит энергию четвертого вихря. Поэтому диаметр четвертого вихря при малых токах остаётся меньшим, чем первого (рис. 4, 5).

Иная картина наблюдается, когда ток возрастает и диаметры первого и четвертого вихрей оказываются сопоставимыми с шириной ячейки и происходит их взаимодействие с противоположной границей ячейки, что приводит к значительной деформации вихрей. При возрастании тока диаметры вихрей возрастают приблизительно линейно с ростом плотности тока, как и на рис. 1, однако, начиная с момента, взаимодействия вихрей на противоположных сторонах канала, их рост неизбежно замедляется. Масштаб вихрей становится сопоставим с внешним масштабом потока,

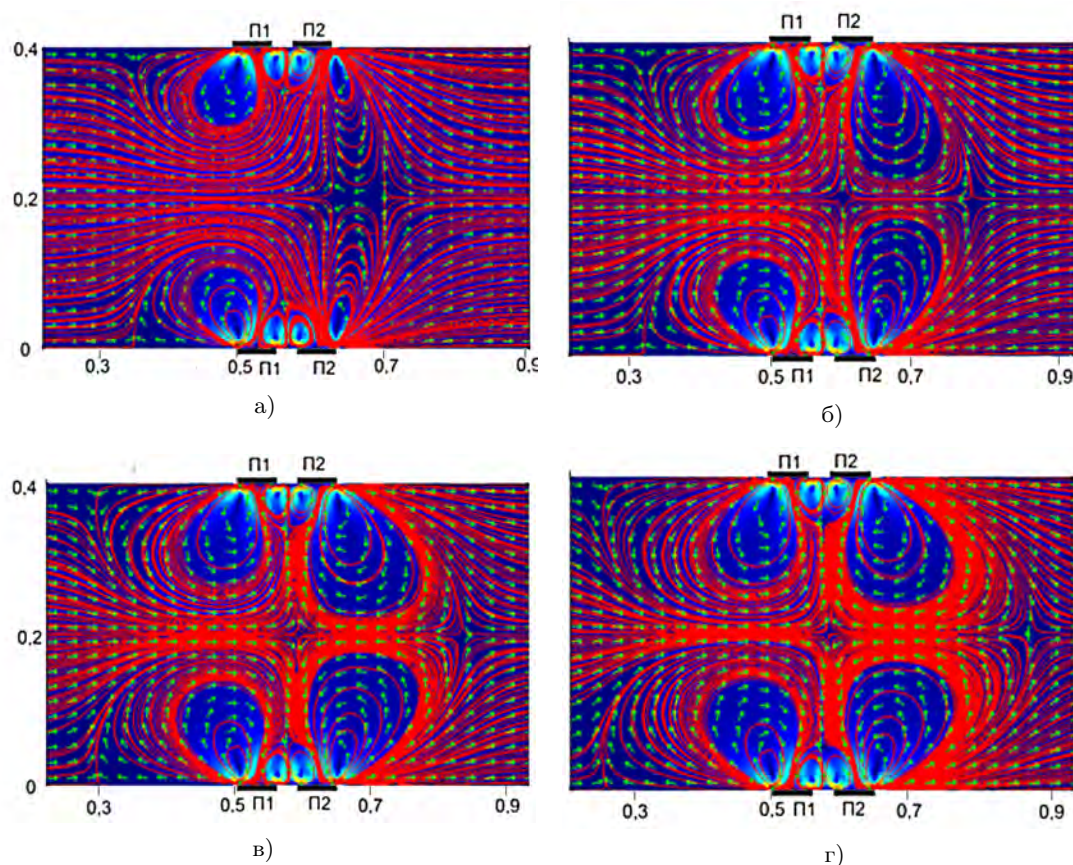


Рис. 5. Линии тока и вектора скорости течения жидкости в мембранном канале

инерционные силы преобладают над вязкими силами. Однако при малых скоростях (рис. 4, 5) они быстро угасают и неспособны перенести информацию о возмущениях далее вниз по потоку, возникших в выше расположенных областях. Кинетическая энергия вихрей имеет энергию местного осреднённого движения по потоку. В проделанных численных экспериментах не наблюдалось образования более мелких вихрей, имеющих на порядок меньшую энергию.

На рис. 6 представлена экспериментальная зависимость размера вихря от плотности тока, полученная Васильевой и др. [2, 13] с помощью метода лазерной интерферометрии. На этом рисунке заметно, что вихревые структуры возникают при безразмерном токе, приблизительно равном единице, т.е. возникновение вихрей начинается с наступлением предельного состояния, когда по теории Рубинштейна начинает формироваться пространственный заряд.

На рис. 4 четыре одинаковых прямоугольника П1 и П2, где высота  $\lambda = 20$  мкм прямо-

угольника равна толщине ОПЗ, геометрические размеры проводящих участков П1 и П2 равны  $(30 + 70 + 30)$  мкм, а общий (размер области неоднородности  $130$  мкм [2]), который содержит переходные области, каждая шириной  $1$  мкм, при различных значениях плотности тока: а —  $0,05$ ; б —  $0,1$ ; в —  $0,2$ ; г —  $0,4$  мА/см<sup>2</sup>.

На рис. 5 геометрические размеры проводящих участков П1 и П2 равны  $(50 + 30 + 50)$  мкм и общий (размер области неоднородности  $130$  мкм), который содержит переходные области, каждая шириной  $1$  мкм при различных значениях плотности тока: а —  $0,05$ ; б —  $0,1$ ; в —  $0,2$ ; г —  $0,4$  мА/см<sup>2</sup>. Остальные характеристики те же что и на рис. 4.

Из рис. 6 видно, что и в натуральных (точки) и численных (сплошные) экспериментах до трёх предельных токов пространственные структуры растут приблизительно линейно с ростом плотности тока, как в [9]. Безразмерный ток является определяющим фактором, причем влияние размеров проводящих участков сказывается на скорости возрастания раз-



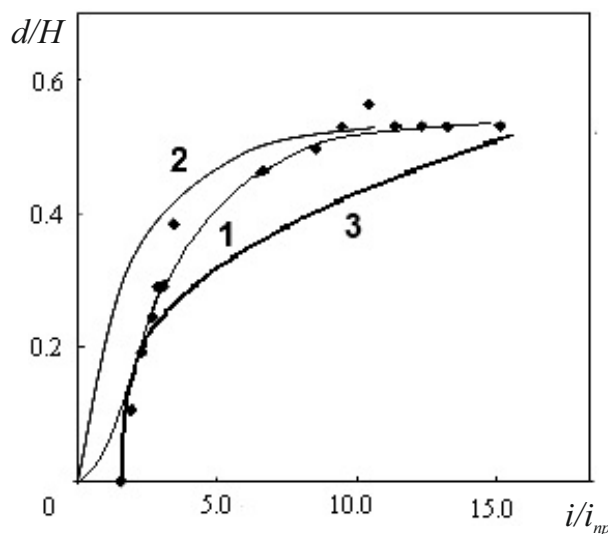


Рис. 6. Качественное сравнение относительных размеров  $d/H$ , экспериментальных (точки) [2, 13] и численных расчетов (сплошная) (1 — для рис. 4, 2, для рис. 5 —  $i_{np} = 0,02$  мА/см<sup>2</sup>) вихрей в электролизной ячейке с мембранами типа МК-40 при исходных данных:  $H = 2$  мм,  $L_3 = 42$  мм,  $Re = 2$ . Кривые 1 и 2 для размеров неоднородности указанных на рис. 5 и 6 соответственно; 3 — размеры вихрей посчитанные по формуле (3.2) при  $\bar{\gamma}_2 = 0,22$ ;  $\bar{\gamma} = 0,005$ ;  $\bar{\gamma}_0 = 0$ ;  $\alpha = 0,28$

меров вихрей. Сила  $F_{max} = f_{max}V$ , действующая на объем  $V = \lambda\pi\frac{D^2}{4} = \pi\frac{D^2}{4}\left(1 - \frac{i_{np}^0}{i}\right)\delta$  электролита в зоне ОПЗ, где  $\lambda = \left(1 - \frac{i_{np}^0}{i}\right)\delta$  — толщина ОПЗ;  $\delta$  — толщина диффузионного слоя;  $D = y_3 - y_2$  — обобщенная протяженность (диаметр) проводящей зоны ионита (рис. 2). Тогда максимальная сила, действующая на объем электролита раствора  $V$  над проводящими участками  $S_3$  (рис. 2), равна

$$F_{max} = f_{max}V = \frac{RT}{D_1F}\pi\frac{(y_3 - y_2)^2}{4}(i - i_{np}^0) = k_F(i - i_{np}^0)\delta, \quad (3.1)$$

где  $k_F = \pi\frac{RT(y_3 - y_2)^2}{4D_1F}$ . Предположим, что диаметр  $d$  вихря у элемента мембраны (рис. 2) зависит от величины электрической силы действующей на объем раствора  $F_{max} = k_F(i - i_{np}^0)\delta$ , по нелинейному закону [14]

$$d(i) = \gamma_2[F_{max}(i)]^\alpha + \gamma_1F_{max}(i) + \gamma_0, \quad (3.2)$$

где  $\gamma_i$ ,  $\alpha$  — априорные числовые коэффициенты:  $\gamma_2$ ,  $\alpha$  — коэффициенты, учитывающие взаимодействие вихрей;  $\gamma_1$  — коэффициент линейного воздействия электроконвекции;  $\gamma_0$  — коэффициент, учитывающий другие силы, влияющие на возникновение вихрей, помимо электрической. Для токов, не слишком

превосходящих предельные, взаимодействия вихрей отсутствует и формула (3.2) упрощается и становится линейной  $d(i) = \gamma_1F_{max} + \gamma_0$ . Переходя к безразмерному виду, можно записать

$$\frac{d(I)}{H} = \bar{\gamma}_2[I - 1]^\alpha + \bar{\gamma}_1(I - 1) + \bar{\gamma}_0, \quad (3.3)$$

где  $\bar{\gamma}_2$ ,  $\bar{\gamma}_1$ ,  $\bar{\gamma}_0$  безразмерные параметры

$$\bar{\gamma}_2 = \frac{\gamma_2 k_F \delta^\alpha i_{np}^0}{H}, \quad \bar{\gamma}_1 = \frac{\gamma_1 k_F \delta^\alpha i_{np}^0}{H}, \quad \bar{\gamma}_0 = \frac{\gamma_0}{H}.$$

Как уже отмечалось в [9], и эта формула ещё раз подчеркивают роль безразмерного параметра тока в образовании вихревых структур. Однако ещё более значимым фактором оказываются размеры самой области пространственного заряда. В данной работе размеры пространственного заряда выбраны в соответствии с предсказаниями теории Рубинштейна и в 10 раз больше, чем в исследовании [2], поэтому диапазоны рассматриваемых токов здесь приблизительно в десять раз меньше, однако сравнения с вычислениями [2] показывают, что явления вихреобразования оказываются подобными. Протяженность пространственного заряда является важнейшим параметром и в последнее время её границы для различных устройств электрохимии и наноиндустрии, все более уточняются [7, 8].



### Заключение

Теория Рубинштейна о пространственном заряде, применённая к области формирования заряда (формула (2.5)), соединённая с численным моделированием с помощью гидродинамических уравнений Навье–Стокса позволяет имитировать структуры конвективной неустойчивости. При моделировании наиболее важными параметрами являются размеры участков неоднородности, плотность протекающего тока и сама протяжённость пространственного заряда  $\lambda$ . Проверка теории и оценка размеров области неоднородности осуществляется с помощью атомно-силовой микроскопии. Показано качественное соответствие численных и экспериментальных результатов. Использование математических подходов позволило исследовать возникновение вихрей непосредственно у каждой изучаемой мембраны, включая их взаимное влияние друг на друга. Размеры вихревых структур и их взаимодействие удается смоделировать простыми аналитическими формулами. Оценка такого важного параметра как  $\lambda$  встречает определённые трудности и её размер варьируется в весьма широких пределах от 50–2000 нм в электродиализных ячейках, хотя возможны и более малые величины в современных микроустройствах.

### Литература

1. Rubinshtein Y., Shtilman L. Voltage against current curves of cation-exchange membranes // *Y. Chem. Soc. Faraday Trans. II*. 1979. Vol. 75. P. 231–246.
2. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Уртенев М.Х., Лебедев К.А., Бугаков В.В. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами // *Электрохимия*. 2012. Т. 48, № 7. С. 766–777.
3. Zabolotsky V.I., Novak L., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Urtenov M.H., Lebedev K.A. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes // *Petroleum Chemistry*. September 2017. Vol. 57. Iss. 9. P. 779–789.
4. 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.
5. Заболоцкий В.И., Лоза С.А., Шарафан М.В. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран // *Электрохимия*. 2005. Т. 41. № 10. С. 1185–1192.

6. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Мельник Н.А., Пурсели Ж., Ларше К. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. №6. С. 677–697.
7. Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskay N.D., Uzdenov A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh., Pourcelly G. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electro dialysis (Review) // *Russian J. of Electrochemistry*. 2017. Vol. 53. No. 10. P. 1122–1144.
8. Nikonenko V.V., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D., Han J. Sistat P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives // *Desalination*. 2014. Vol. 342. P. 85–106.
9. Rubinstein S.M., Manukyan G., Staicu A., Rubinstein I., Zaltzman B., Lammertink R., Mugele F., Wessling M. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 236101.
10. Васильева В.И., Битюцкая Л.А., Зайченко Н.А. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. С. 260–271.
11. Уртенев М.Х. Краевые задачи для систем уравнений Нернста–Планка–Пуассона (факторизация, декомпозиция, модели, численный анализ). Краснодар, КубГУ, 1998. 126 с.
12. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р., Уртенев М.Х. Теория стационарного переноса бинарного электролита в слое Нернста // *ДАН*. 1997. Т. 355. С. 488.
13. Zabolotskiy V.I., But A. Yu., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Melnikov S.S. Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electro dialysis conditions // *J. of Membrane Science* 2017. Vol. 526. P. 60–72.
14. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Уртенев М.Х., Никоненко В.В., Василенко П.А., Шапошник В.А., Васильева В.И. Математическая модель для описания вольтамперных кривых и чисел переноса при интенсивных режимах электролиза // *Электрохимия*. 2013. Т. 49. № 4. С. 1–12.

### References

1. Rubinshtein, Y., Shtilman, L. Voltage against current curves of cation-exchange membranes. *Y. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1979, vol. 75, pp. 231–246. DOI: 10.1039/F29797500231
2. Zabolotskii, V.I., Nikonenko, V.V., Urtenov, M.Kh., Lebedev, K.A., Bugakov, V.V. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes. *Russ. J. Electrochem.*,

- 2012, vol. 48, no. 7, pp. 766–777. DOI: 10.1134/S102319351206016X
3. Zabolotsky, V.I., Novak, L., Kovalenko, A.V., Nikonenko, V.V., Urtenov, M.H., Lebedev, K.A. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes. *Petroleum Chemistry*, September 2017, vol. 57, iss. 9, pp. 779–789.
  4. Rubinstein, I., Zaltzman, B., Pratts, I., Linder, K. Experimental verification of the electroosmotic mechanism of overlimiting conductance through a cation exchange electro dialysis membrane. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, iss. 8, pp. 853–863. <https://doi.org/10.1023/A:101686171>
  5. Zabolotskii, V.I., Loza, S.A., Sharafan, M.V. Physicochemical properties of profiled heterogeneous ion-exchange membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, iss. 10, pp. 1053–1060. DOI: 10.1007/s11175-005-0180-2
  6. Pismenskaya, N.D., Nikonenko, V.V., Mel'nik, N.A., Pourcelly, G., Larchet, G. Effect of the ion-exchange-membrane/solution interfacial characteristics on the mass transfer at severe current regimes. *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 41, iss. 6, p. 610–628. DOI: 10.1134/S1023193512060092
  7. Nikonenko, V.V., Mareev, S.A., Pis'menskay, N.D., Uzdenov, A.M., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.Kh., Pourcelly, G. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electro dialysis (Review). *Russian Journal of Electrochemistry*, 2017, vol. 53, iss. 10, pp. 1122–1144. DOI: 10.1134/S1023193517090099
  8. Nikonenko, V.V., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.K., Pismenskaya, N.D., Han J. Sstat, P., Pourcelly, G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination*, 2014, vol. 342, pp. 85–106. DOI: 10.1016/j.desal.2014.01.008
  9. Rubinstein, S.M., Manukyan, G., Staicu, A., Rubinstein, I., Zaltzman, B., Lammertink, R., Mugele, F., Wessling, M. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 101. P. 236101. DOI: 10.1103/PhysRevLett.101.236101
  10. Vasilieva, V.I., Bitiutskaya, L.A., Zaychenko, N.A. Mikroskopicheskiy analiz morfologii poverkhnosti ionoobmennyykh membran [Microscopic analysis of the surface morphology of ion-exchange membranes]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorptions and chromatographic processes], 2008, vol. 8, pp. 260–271. (In Russian)
  11. Urtenov M.Kh. *Kraevye zadachi dlya sistem uravneniy Nernsta-Planka-Puassona (faktorizatsiya, dekompozitsiya, modeli, chislennyy analiz)* [Boundary value problems for systems of Nernst-Planck-Poisson equations (factorization, decomposition, models, numerical analysis)]. Krasnodar, KubSU, 1998. 126 p.
  12. Babeshko V.A., Zabolotsky V.I., Korzhenko N.M., Seidov R.R., Urtenov M.Kh. Theory of stationary transfer of binary electrolyte in the Nernst layer. *Doklady Akademii nauk* [Reports of Russian Academy of Science], 1997, vol. 355, pp. 488. (In Russian)
  13. Zabolotskiy V.I., But A. Yu., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Melnikov S.S. Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electro dialysis conditions. *J. of Membrane Science*, 2017, vol. 526, pp. 60–72. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.12.028
  14. Zabolotsky V.I., Lebedev K.A., Urtenov M.Kh., Nikonenko V.V., Vasilenko P.A., Shapoahnik V.A., Vasilieva V.I. Matematicheskaya model' dlya opisaniya vol'tampornykh krivykh i chisel perenosy pri intensivnykh rezhimakh elektrodializa [Mathematical model for description of current-voltage curves and transfer numbers under intensive electro dialysis regimes]. *Electrochemistry*, 2013, vol. 49, no. 4, pp. 1–12. (In Russian)