

УДК 517.958: 531.32, 544.6

UDC 517.958: 531.32, 544.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ СОЛИ
В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ С
ВРАЩАЮЩИМСЯ МЕМБРАННЫМ
ДИСКОМ**

**INVESTIGATION OF TRANSPORT OF SALT
IONS IN THE EXPERIMENTAL
ELECTROCHEMICAL CELL WITH ROTATING
DISK MEMBRANE**

Коваленко Анна Владимировна
к.э.н., доцент кафедры прикладной математики

Kovalenko Anna Vladimirovna
Cand.Econ.Sci., associate professor

Заболоцкий Виктор Иванович
д.х.н., профессор кафедры физической химии

Zabolotsky Victor Ivanovich
Dr.Sci.Chem., professor

Уртенов Махамет Хусеевич
д.ф.-м.н., профессор кафедры прикладной
математики

Urtenov Makhamet Khuseevich
Dr.Sci.Phys.-Math., professor

Казаковцева Екатерина Васильевна
аспирант кафедры прикладной математики

Kazakovtseva Ekaterina Vasilyevna
postgraduate student

Шарафан Михаил Владимирович
к.х.н., доцент кафедры физической химии
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Sharafan Mikhail Vladimirovich
Cand.Chem.Sci., associate professor
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Данная работа является продолжением работы [1], которая была посвящена исследованию гидродинамики экспериментальной электрохимической ячейки с вращающейся дисковой катионообменной мембраной. В данной работе проведено исследование переноса ионов соли в закрытой ячейке при различных начальных режимах проведения экспериментов при допредельных токовых режимах. Установлены основные закономерности переноса ионов соли и равнодоступности поверхности мембраны

This work is a continuation of [1], which was devoted to the investigation of the hydrodynamics of the experimental electrochemical cell with rotating disk cation exchange membrane. This article focuses on the transport of salt ions in a closed cell at different initial experimentation with modes of exact current regimes. The main regularities of transport of salt ions and membrane equal accessible surface were set

Ключевые слова: ОБЕССОЛИВАНИЕ,
ВРАЩАЮЩАЯСЯ ДИСКОВАЯ МЕМБРАНА,
РАВНОДОСТУПНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ,
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ, УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА-
ПЛАНКА-ПУАССОНА

Keywords: DESALTING, ROTATING DISK
MEMBRANE, ACCESSIBLE SURFACE,
ELECTRODIALYSIS, NERNST-PLANCK-POISSON
EQUATION

Введение

Как было показано в работе [1] при теоретическом исследовании размеры ячейки с ВМД (вращающимся мембранным диском) предполагаются настолько большими, что стенки ячейки можно рассматривать как бесконечно удаленные от вращающегося мембранного

диска. Это позволяет считать задачу стационарной и аналитически решить гидродинамическую задачу и соответственно краевую задачу для уравнения конвективной диффузии и установить основные закономерности переноса бинарного электролита. Течение под дисковым электродом имеет вид логарифмических спиралей, и именно это, согласно теории В.Г. Левича [2], обеспечивает равнодоступность поверхности вращающегося дискового электрода.

Для реальной экспериментальной установки с ВМД, имеющей заданные геометрические размеры ячейки возникает проблема теоретического исследования гидродинамики в любой ее точке и необходимость определения области равнодоступности поверхности мембранного диска. При допредельных токовых режимах двойной электрический слой, примыкающий к катионообменной мембране, имеет весьма малые размеры и при условии прилипания раствора к поверхности катионообменной мембраны можно предполагать, что раствор является локально электронейтральным во всех точках объема ячейки. При таком предположении гидродинамика ячейки не зависит от электрохимических процессов и целиком определяется конструкцией ячейки [1].

Данная работа посвящена теоретическому исследованию процесса переноса ионов соли в реальной экспериментальной ячейке с вращающимся мембранным диском и зависимости этого процесса от соотношения размеров ячейки и её конструктивных особенностей, с использованием математической модели в виде краевой задачи для уравнения конвективной диффузии.

1. Постановка задачи

Рассматривается задача о переносе ионов соли простого электролита при вращении трубки внутри цилиндрической ячейки вокруг центральной оси [1].

1.1 Область

При численном решении используется осевая симметрия задачи, поэтому описывается половина сечения цилиндра, где и определяются уравнения и граничные условия (см. рис.1).

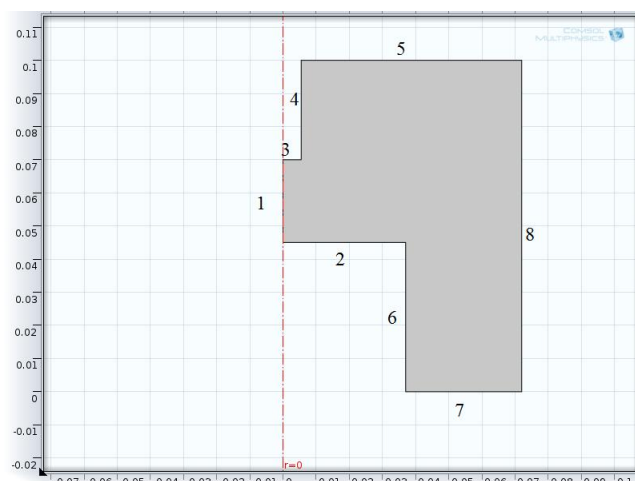


Рисунок 1. Исследуемая область и ее границы: 1 - ось симметрии, 3 – катионообменная мембрана, 2, 4, 6, 7, 8 – стенки ячейки, 5 – свободная поверхность для открытой ячейки или стенка для закрытой ячейки

При интерпретации результатов, приведенных ниже нужно иметь в виду, что фигура, изображенная на рис. 3 вращается вокруг оси симметрии 1. Граница 5 может быть свободной поверхностью раствора, если рассматривается открытая ячейка, либо твердой стенкой, когда рассматривается закрытая, полностью заполненная ячейка. Граница 2, в зависимости от целей исследования рассматривается, либо как электрод, либо через эту границу подается раствор хлористого натрия исходной концентрации. В последнем случае обеспечивается требование постоянства концентрации вдали от ВМД независимо от концентрации раствора в нижней части ячейки.

1.2 Уравнение

Согласно условию электронейтральности, при допредельных токовых режимах для моделирования массопереноса можно использовать уравнение конвективной диффузии, переходя от концентрации отдельных ионов к равновесной концентрации C . Влиянием гравитационной конвекции можно пренебречь, поскольку катионообменная мембрана расположена горизонтально и под ней образуется запирающий слой обессоленного раствора. В уравнении конвективной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{V} \cdot \nabla C = D \Delta C, \quad (1)$$

\mathbf{V} - скорость течения раствора, D - коэффициент диффузии электролита.

Для постоянного, 3D - осесимметричного потока размерность уравнения (1) уменьшается до 2D.

1.3. Граничные условия.

Опишем граничные условия на каждой из границ.

На границе №1:

На границе, соответствующей оси вращения, используется условие симметрии в тангенциальном направлении границы.

На границах №4-8:

На данных границах задается условие непроницаемости (отсутствия конвективного потока): $-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N} = 0$.

На границе №3:

На поверхности катионообменной мембраны задается нулевая концентрация $C = 0$. Это условие соответствует предельной плотности диффузионного тока.

На границе №2:

$C = C_0$, причем C_0 - постоянная концентрация, например $C_0 = 10 \text{ моль/м}^3$. Это условие предполагает, что в экспериментальную ячейку через границу №2 подается идеально перемешанный раствор.

1.4. Начальные значения и свойства раствора:

Будем рассматривать водный раствор хлористого натрия. При проведении экспериментов возможны две различные методики:

1 Перед экспериментом ячейка полностью заполняется идеально перемешанным раствором хлористого натрия. В качестве начального условия тогда берется постоянная концентрация C_0 во всем объеме ячейки, например $C_0 = 10 \text{ моль/м}^3$.

2 Ячейка заполнена чистой водой и в нее через границу №2 подается идеально перемешанный раствор. В этом случае в качестве начального условия берется нулевая концентрация.

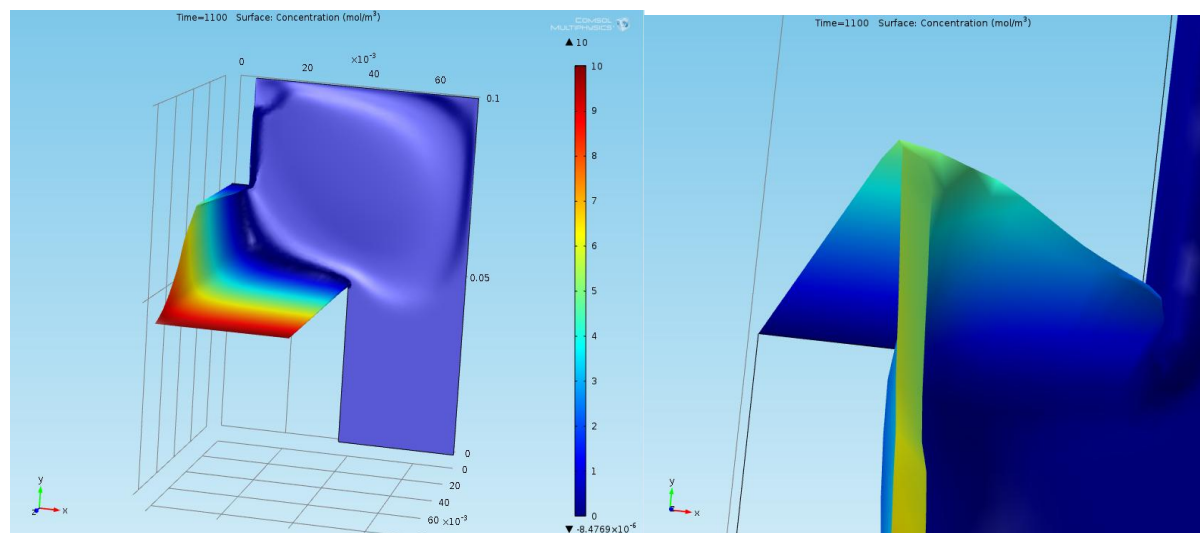
1.5. Метод численного решения

Для решения используется метод конечных элементов, с неравномерной сеткой, причем количество элементов равно 20623.

2. Анализ численных результатов при нулевом начальном условии

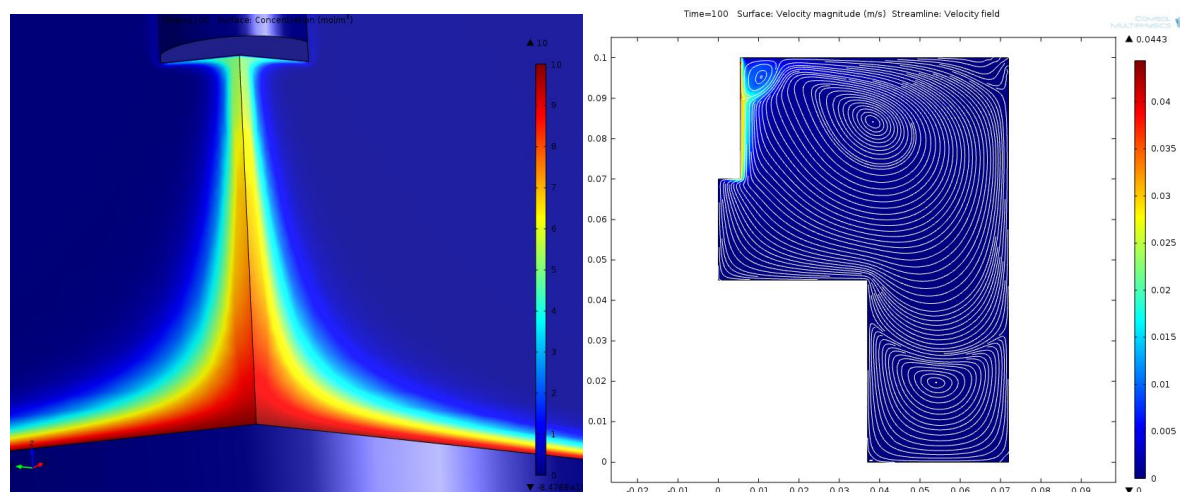
Распределение эквивалентной концентрации при нулевом начальном условии достаточно быстро выходит на стационарный режим и имеет вид, показанный на рис.2, 3. Время стабилизации зависит от скорости вращения мембранного диска.

Анализ рис. 2 показывает, что распределение концентрации в целом в ячейке достаточно сложное, однако, вблизи поверхности катионообменной мембраны концентрация распределена линейно (см. плоскость на рис.2б). Максимум концентрации (в левом верхнем углу рис. 2а) имеет постоянное плато, занимающее примерно 25% от линейного сечения мембраны вертикальной плоскостью. Постоянное плато соответствует постоянной толщине диффузионного слоя. В остальном сечении плато постепенно убывает, т.е. толщина диффузионного слоя изменяется, хотя распределение концентрации остается линейным.



а)

б)



в)

г)

Рисунок 2. Графики концентрации при угловой $\omega = 2\pi$ рад/сек (60 оборотов в минуту) в момент времени $t = 1100$ с : а) - общий вид графика в половине вертикального сечения ячейки, б) – график концентрации вблизи катионообменной мембраны, распределение концентрации в 3D, г) линии тока раствора [1]

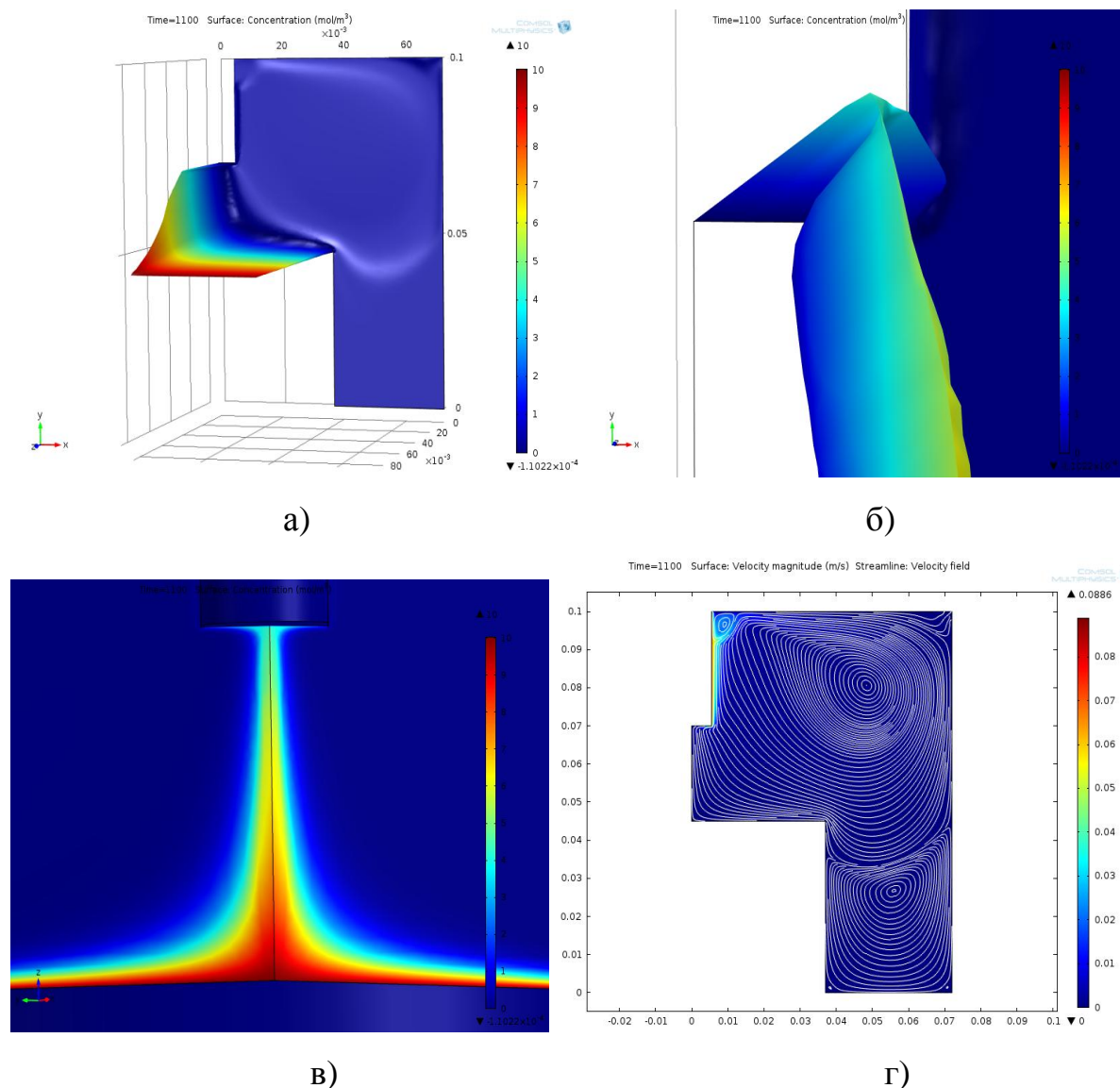
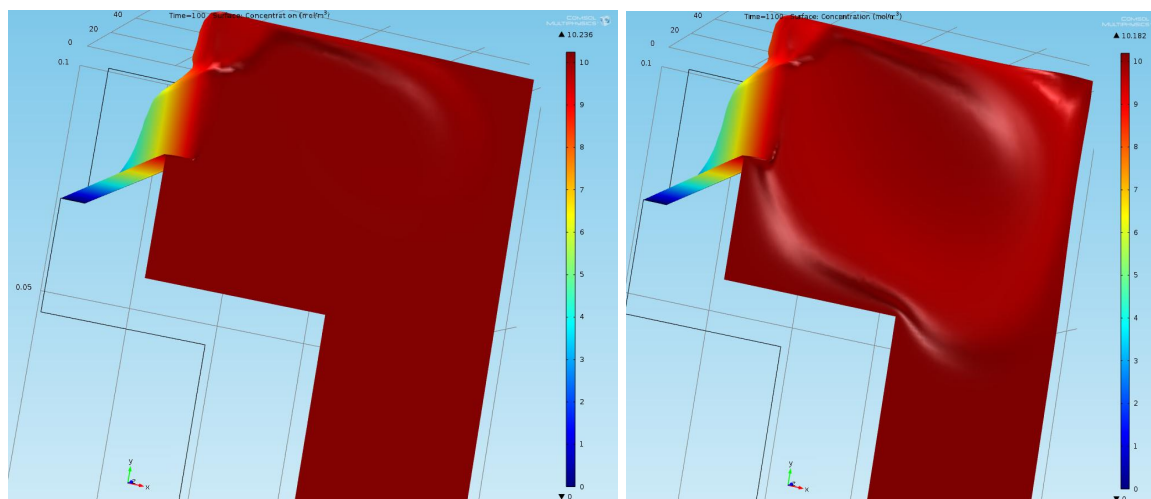


Рисунок 3. Графики концентрации при угловой $w = 4\pi$ рад/сек (120 оборотов в минуту) в момент времени $t = 1100$ с : а) - общий вид графика в половине вертикального сечения ячейки, б) – график концентрации вблизи катионообменной мембраны, распределение концентрации в 3D, г) линии тока раствора [1]

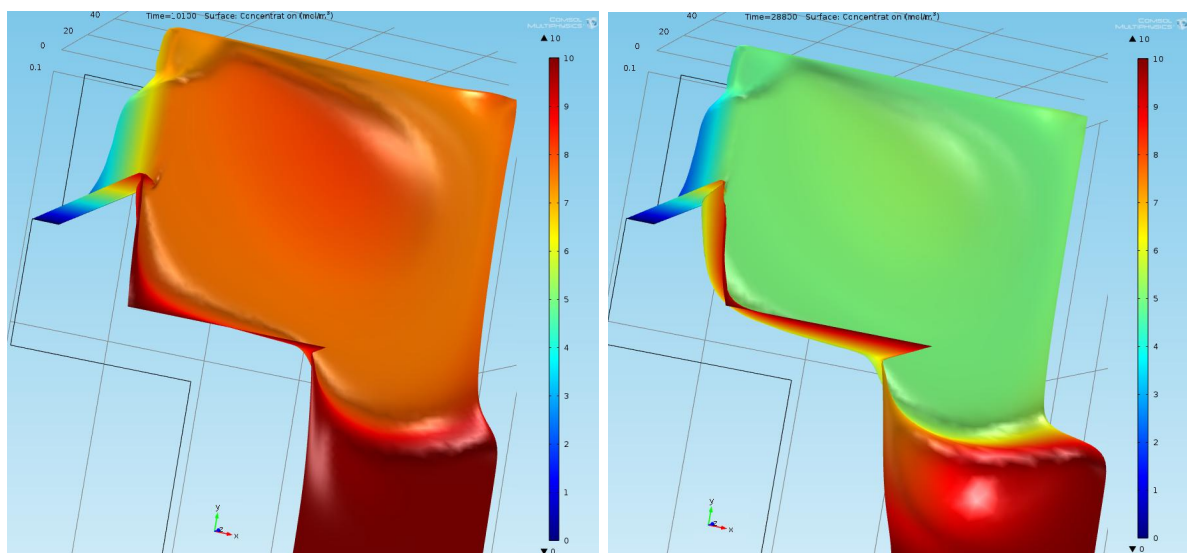
Из анализа рис. 3 следует, что с увеличением угловой скорости вращения время установления (выход на стационарный режим) увеличивается. При этом сравнение результатов с данными, представленными на рисунке 2, показывает, что в конечном итоге распределение концентрации имеет качественно одинаковый характер

независимо от угловой скорости. Кроме того, максимум концентрации имеет постоянное плато и занимает примерно 30% от линейного сечения мембраны вертикальной плоскостью. По-видимому, эти выводы остаются справедливым до потери устойчивости течения при очень высоких скоростях вращения мембранного диска.



a)

b)



c)

d)

Рисунок 4. Общий вид графика концентрации при угловой скорости $w = 2\pi \text{ рад/с}$ (60 оборотов в минуту): a) - $t = 100\text{с}$, b) - $t = 1100\text{с}$, c) - $t = 10100\text{с}$, d) - $t = 28800\text{с}$

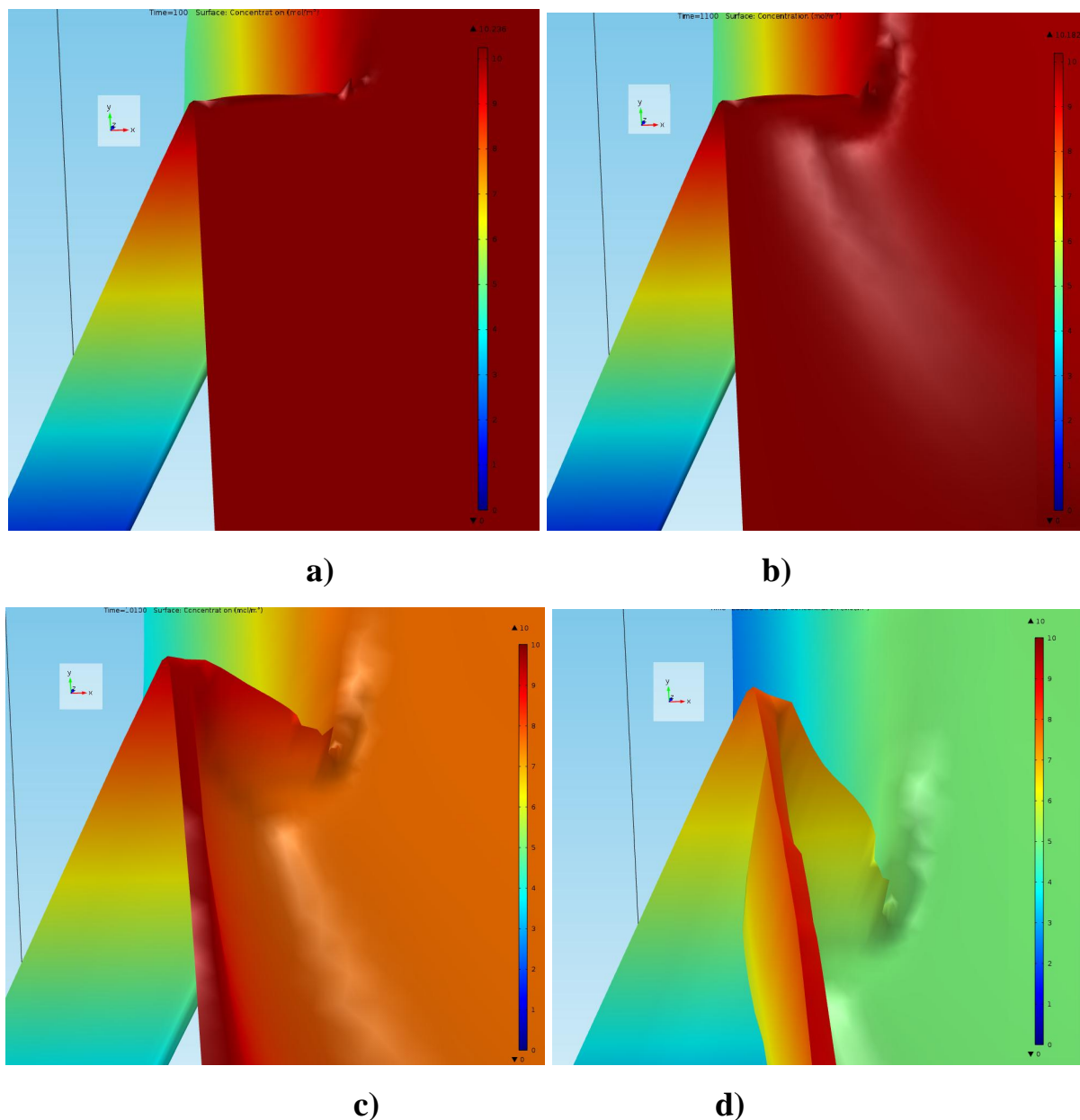


Рисунок 5. Вид графика концентрации вблизи катионообменной мембраны при угловой $\omega = 2\pi$ рад/с (60 оборотов в минуту): a) - $t = 100$ с, b) - $t = 1100$ с, c) - $t = 10100$ с, d) - $t = 28800$ с

3. Анализ численных результатов при постоянном начальном условии

Анализ результатов моделирования был проведен для закрытой и открытой ячеек.

Распределение эквивалентной концентрации в течение длительного промежутка времени имеет нестационарный характер (рис.4, 5).

Концентрация электролита в большей части ячейки значительно уменьшается и приближается к нулю.

Вблизи поверхности катионообменной мембраны диффузионный слой полностью формируется уже при достижении 100 сек ($t = 100c$) при этом практически вся поверхность мембраны является равнодоступной.

Как видно из рис. 5с, d через 3 часа область равнодоступности при снижении концентрации электролита в объеме ячейки начинает уменьшаться, и, как видно (из рис.5 d), процесс переноса постепенно приходит к варианту с нулевым начальным условием (см. п.2), когда область равнодоступности стабилизируется на части поверхности вращающейся мембраны.

Выводы

В работе теоретически, на основе математического моделирования и численного решения исследованы основные закономерности переноса ионов соли в реальной экспериментальной ячейке с ВДМ.

1 Показано, что если эксперимент начинается с ячейкой заполненной чистой водой, то процесс достаточно быстро выходит на стационарный режим. При этом равнодоступной является лишь около 25% поверхности мембраны (при угловой скорости 60 оборотов в минуту).

2 Установлено, что если эксперимент начинается с ячейкой заполненной раствором с постоянной концентрацией, причем в ячейку впоследствии подается раствор с такой же концентрацией, то достаточно долго распределение концентрации имеет нестационарный характер. Однако, в течение длительного времени порядка от 100с до 3 часов практически вся поверхность мембраны является равнодоступной. Однако в дальнейшем область равнодоступности начинает уменьшаться и примерно через 8 часов стабилизируется и имеет примерно такие же размеры, как и в случае ячейки, первоначально заполненной чистой водой.

3 При запредельных плотностях тока процесс массопереноса, осложняется побочными явлениями концентрационной поляризации, главным из которых является электроконвекция раствора, развитие которой вблизи поверхности вращающейся мембраны может, по-видимому, приводить к нарушению гидродинамических условий. В таком случае теория Левича может нарушаться. В связи с этим для изучения электроконвективных вихрей вблизи поверхности мембраны с помощью такого инструмента как ВМД необходимо дальнейшее развитие теории Левича применительно к электромембранным системам.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-08-00464 а и №13-08-01460-а.

Литература

1. Коваленко А.В. Математическое моделирование и численное исследование гидродинамики в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском / А.В. Коваленко, В.И. Заболоцкий, М.Х. Уртенев, Е.В. Казаковцева, М.В. Шарафан // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2013. – №10(094). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/10/pdf/24.pdf>
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959, 700с.

References

1. Kovalenko A.V. Matematicheskoe modelirovanie i chislennoe issledovanie gidrodinamiki v jeksperimental'noj jelektrohimicheskoy jachejke s vrashhajushhimsja membrannym diskom / A.V. Kovalenko, V.I. Zabolockij, M.H. Urtenov, E.V. Kazakovceva, M.V. Sharafan // Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta (Nauchnyj zhurnal KubGAU) [Jelektronnyj resurs].

– Krasnodar: KubGAU, 2013. – №10(094). – Rezhim dostupa:
<http://ej.kubagro.ru/2013/10/pdf/24.pdf>

2. Levich V.G. Fiziko-himicheskaja gidrodinamika. M.: Fizmatgiz, 1959, 700s.