

УДК 51-71:541.13

UDC 51-71:541.13

**ПРИЧИНЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ
ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ**

**REASONS OF ELECTRO CONVECTION IN
ELECTRO MEMBRANE SYSTEMS**

Узденова Аминат Магомедовна
аспирантка кафедры математического анализа
*Карачаево-Черкесского государственного
университета, Карачаевск, Россия*

Uzdenova Aminat Machametovna
Graduate of faculty of the mathematical analysis
*Karachaevo-Circassian state university,
Karachaevsk, Russia*

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

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

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

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

Никоненко Виктор Васильевич
д.х.-м.н., профессор кафедры физической химии
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Nikonenko Victor Vasilevich
Dr.Sci.Chem., professor
Kuban State University, Krasnodar, Russia

В статье анализируются возможные причины возникновения и развития электроконвекции в электромембранных системах. Выявлены основные закономерности возникновения и развития процесса электроконвекции в канале обессоливания электродиализного аппарата

In the article, the reasons of occurrence and development of electro convection in electro membrane systems are analyzed. The basic rules of occurrence and development of process of electro convection in the channel desalination of electro dialysis apparatus are revealed

Ключевые слова: МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ, ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИЯ,
ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНЫЙ АППАРАТ,
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ

Keywords: MATHEMATICAL MODELING,
ELECTRO CONVECTION, ELECTRO DIALYSIS
APPARATUS, ELECTRO MEMBRANE
SYSTEMS

Данная статья посвящена теоретическому исследованию электроконвекции в электромембранных системах с использованием математического моделирования, а именно, анализируются возможные причины и основные закономерности возникновения и развития процесса электроконвекции в канале обессоливания электродиализного аппарата.

1. Анализ возможных причин электроконвекции

Имеется большое количество экспериментальных данных и теоретических соображений, позволяющих предположить, что сверхпределный массоперенос в электромембранных системах связан с некоторым видом конвективного движения раствора, развивающегося в диффузионном слое. Были проведены эксперименты по обездвижению

гелем диффузионного слоя, которые показали, что при этом сверхпределный массоперенос исчезает.

В ряде работ электроосмотическое скольжение была предложена как объяснение электроконвекция. Для электроосмотического скольжения у проводящей селективной границы авторы различают два разных режима.

Теория электроосмоса первого рода или квазиравновесного электроосмоса у селективной границы была развита С.С. Духиным, Б.В. Дерягиным, Н.А. Мищук [1, 5] и другими. Существенной частью этой теории является учет поляризации двойного электрического слоя приложенным тангенциальным электрическим полем.

Теория электроосмоса второго рода развита в работах И. Рубинштейна, Б. Зальцмана [4, 6-8] и др. В этих работах предложена математическая модель электроконвекции, причем рассматривается раствор, заключенный между двумя мембранами, в условиях отсутствия вынужденной конвекции. Решаются уравнения Навье-Стокса совместно с уравнениями Нернста-Планка и условием электронейтральности. Для учета воздействия внешнего электрического поля на расширенный пространственный заряд, индуцируемый в обедненном растворе на границе с одной из мембран, используется специальное граничное условие (условие скольжения).

Можно считать, что в работах С.С. Духина, Н.А. Мищук, И. Рубинштейна и Б. Зальцмана и др. [1, 4-8] заложены основы теории электроконвекции, однако в этих работах при математическом моделировании электроконвекции накладываются некоторые ограничения:

1) Отсутствует вынужденная конвекция, т.е. рассматривается модель электроконвекции в непроточной ячейке;

2) Уравнение Пуассона используется лишь для одномерного случая, а в двумерном случае вместо него используется условие электронейтральности в сочетании с условием скольжения на межфазной

границе. Теоретический анализ устойчивости в этом случае дает большие погрешности;

3) В качестве граничных условий для концентрации используется условия периодичности, поскольку канал предполагается бесконечным. Условия периодичности не позволяет учесть обессоливание раствора вниз по потоку;

4) Для решения краевых задач используется метод конечных разностей, и при этом для нелинейного анализа устойчивости используется введение в разностные схемы периодических возмущений. Необходимо отметить, что ошибки неизбежные при численном решении, в принципе делают ненужным периодические возмущения, вносящие дополнительные искажения в решение.

Ниже предлагается математическая модель электроконвекции в канале обессоливания электродиализного аппарата свободная от этих ограничений.

2. Математическая модель электроконвекции, вызванной действием силы электрического поля на пространственный заряд

Механизм возникновения электроконвекции в электромембранных системах является аналогичным «электрическому ветру» в газах и объясняется неоднородностью электрического поля, которая вызывает появление объемной электрической (кулоновской) силы вблизи поверхности мембраны с плотностью выражающей формулой:

$$\mathbf{f} = (z_1 C_1 + z_2 C_2) \mathbf{E}. \quad (1)$$

Эта электрическая сила воздействует на пространственный заряд, локализованный вблизи межфазной границы раствор/мембрана. Если при этом $\text{rot } \mathbf{f} = 0$, т.е. \mathbf{f} потенциальное (безвихревое) векторное поле, то оно вызывает равномерное изменения давления, и, поэтому, вихревое

движение в растворе не возникает. В этом можно убедиться, переходя в уравнениях Навье-Стокса к переменным «функция тока и вихрь». Поэтому предположим, что плотность электрической силы имеет ненулевой ротор, т.е. является непотенциальным (вихревым) векторным полем.

В результате воздействия вихревой электрической силы возникает неравномерное избыточное давление, выталкивающее раствор. При своем движении выдавленная часть раствора встречает инерционное сопротивление невозмущенных слоев электролита и поверхности мембраны, что вызывает изменение направления движения жидкости, а именно удаление ее от поверхности мембраны, вследствие чего образуются вихри. Эти вихри облегчают доставку ионов соли к межфазной границе и частично разрушают диффузионный слой, что приводит к уменьшению величины электрической силы.

Это, в свою очередь, вызывает уменьшение величины вихрей и, соответственно, влияния электроконвекции. Таким образом, нижняя граница возникновения электроконвекция по току из-за диссипации энергии должна быть больше предельного предельной плотности тока.

Исходя из этих рассуждений, получаем, что необходимым условием возникновения электроконвекции является:

а) Непотенциальность силы электрического поля, т.е. $\text{rot}\vec{F} \neq 0$. Это может быть обусловлено как неоднородной структурой распределения пространственного заряда, так неоднородной электропроводностью поверхности мембраны. Наши расчеты для системы двумерных уравнений Нернста-Планка и Пуассона показывают, что сила электрического поля имеет вихревой характер.

б) Наличием пространственного заряда, локализованного на некотором расстоянии от межфазной границы. Наши расчеты для системы двумерных уравнений Нернста-Планка и Пуассона показывают наличие

пространственного заряда, локализованного на некотором расстоянии от межфазной границы.

в) Величина электрической силы должна быть достаточно большой, чтобы преодолеть вязкое сопротивление раствора. Наши расчеты для системы двумерных уравнений Нернста-Планка и Пуассона показывают, что величина электрической силы является достаточно большой.

г) Можно ожидать, что электроконвекция вызывает уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя, что в свою очередь приводит к уменьшению величины электрической силы и соответственно влияние электроконвекции. Очевидно, что в отсутствие вынужденной конвекции и замкнутом канале для невязкой жидкости этот процесс может завершиться полным перемешиванием раствора и уничтожением диффузионного слоя. Однако для вязкой жидкости, тем более, в условиях вынужденной конвекции, влияние электроконвекции на течение раствора практически прекратится, как только ротор электрической силы станет достаточно малым, еще до того как будет "размыт" диффузионный слой, из-за диссипации энергии за счет вязкости. Следовательно, имеется возможность некоторого равновесия между электрической силой и порождаемой ею электроконвекцией.

Для обоснования предложенного выше механизма возникновения электроконвекции, нами была разработана математическая модель нестационарного переноса бинарного электролита в камере обессоливания электродиализного аппарата, заключенной между гомогенными катионообменной и анионообменной мембранами.

Пусть H и L – ширина и длина камеры обессоливания, соответственно, V_0 – средняя скорость прокачивания раствора, $x=0$ соответствует условной межфазной границе катионообменной мембрана/раствор, $x=H$ соответствует условной межфазной границе

анионообменная мембрана/раствор, $y=0$ – входу, а $y=L$ – выходу из камеры обессоливания.

Для моделирования электроконвекции в данных условиях будем использовать связанную систему электродиффузионных уравнений [2] и уравнений Навье-Стокса [3] в приближении Буссинеска, с учетом пространственной силы. Векторная запись этой системы для бинарного электролита, в случае отсутствия химических реакций, имеет вид:

$$\vec{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \text{grad } C_i + C_i \vec{V}, \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div } \vec{j}_i, \quad i = 1, 2 \quad (3)$$

$$e D j = -F (z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (4)$$

$$\dot{I} = F (z_1 \dot{j}_1 + z_2 \dot{j}_2) \quad (5)$$

$$\frac{\partial \dot{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \dot{V} = -\frac{1}{r_0} \nabla P + n D \dot{V} + \frac{1}{r_0} \dot{f}, \quad (6)$$

$$\text{div}(\dot{V}) = 0. \quad (7)$$

Здесь ∇ – градиент, D – оператор Лапласа, \dot{V} – скорость течения раствора, r_0 – характерная плотность раствора, P – давление, C_1, C_2 – концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно, z_1, z_2 – зарядовые числа катионов и анионов, D_1, D_2 – коэффициенты диффузии катионов и анионов, соответственно, j – потенциал электрического поля, e – диэлектрическая проницаемость электролита, F – постоянная Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, t – время, n – коэффициенты кинематической вязкости $\dot{f} = -F (z_1 C_1 + z_2 C_2) \nabla j$ – плотность силы электрического поля. В данной задаче P, \dot{V}, j, C_1, C_2 – неизвестные функции, зависящие от времени t и координат x, y . В системе (2)-(7) уравнения (2)-(5) описывают поля концентраций и

потенциала, а уравнения Навье-Стокса (6), (7) – поле скоростей, формируемое под действием вынужденного течения и пространственной электрической силы в приближении Буссинеска.

В этой работе мы будем рассматривать потенциостатический режим, которому соответствует условие:

$$j(H, y, t) - j(0, y, t) = d_j = const, \quad (8)$$

означающее, что величина падения потенциала в камере обессоливания постоянна.

После ряда преобразований уравнения (2)-(7) запишутся в виде

$$\frac{\partial \dot{V}}{\partial t} + (\nabla \nabla) \dot{V} = -\frac{l}{r_0} \nabla P + n D \dot{V} - \frac{l}{r_0} F(z_1 C_1 + z_2 C_2) \nabla j, \quad (9)$$

$$\text{div}(\dot{V}) = 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\text{div} \left(-\frac{F}{RT} z_1 D_1 C_1 \nabla j - D_1 \nabla C_1 + C_1 \dot{V} \right), \quad (11)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = -\text{div} \left(-\frac{F}{RT} z_2 D_2 C_2 \nabla j - D_2 \nabla C_2 + C_2 \dot{V} \right), \quad (12)$$

$$Dj = -\frac{F}{e} (z_1 C_1 + z_2 C_2). \quad (13)$$

Наряду с условием (8) будем использовать следующие граничные условия:

1) На поверхности катионообменной мембраны $x=0, y \in [0, L], t \geq 0$ будем считать граничную концентрацию катионов равной фиксированному заряду внутри мембраны:

$$C_1(0, y, t) = C_{km} \quad (14)$$

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

$$\left(\frac{\partial C_2}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_2 C_2 \frac{\partial j}{\partial x} \right) (0, y, t) = 0. \quad (15)$$

Для скорости используем условие прилипания:

$$V_x(0, y, t) = 0, V_y(0, y, t) = 0. \quad (16)$$

2) На поверхности анионообменной мембраны $x = H, y \in [0, L], t \geq 0$ будем считать граничную концентрацию анионов равной фиксированному заряду внутри мембраны:

$$C_2(H, y, t) = C_{am} \quad (17)$$

Кроме того, предположим анионообменную мембрану идеально селективной, то есть непроницаемой для катионов:

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_i C_i \frac{\partial j}{\partial x} \right) (H, y, t) = 0. \quad (18)$$

Для скорости используем условие прилипания:

$$V_x(H, y, t) = 0, V_y(H, y, t) = 0. \quad (19)$$

3) На входе в рассматриваемую область $y = 0, x \in [0, H], t \geq 0$ будем считать, что скорость течения раствора имеет форму параболы Пуазейля:

$$C_i(x, 0, t) = C_0, \quad i = 1, 2,$$

$$j(x, 0, t) = d_j \left(1 - \frac{x}{H} \right) \quad (20)$$

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

Для потенциала используется и альтернативное условие $\frac{\partial j(x, 0, t)}{\partial y} = 0$.

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

$$\frac{\partial C_i(x, L, t)}{\partial y} = 0, \quad i = 1, 2,$$

$$\frac{\partial j(x, L, t)}{\partial y} = 0, \quad (21)$$

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

5) Начальные условия при $t = 0$ примем согласованными, по возможности, с остальными граничными условиями:

$$\begin{aligned} C_i(x, y, 0) &= C_0, i = 1, 2, \\ j(x, y, 0) &= d_j \left(1 - \frac{x}{H} \right) \\ V_x(x, y, 0) &= 0, V_y(x, y, 0) = V_0 \delta \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H} \right) \end{aligned} \quad (22)$$

Для потенциала в качестве начального условия берется либо постоянная, либо условие

$$j(x, y, 0) = d_j \left(1 - \frac{x}{H} \right). \quad (23)$$

Для решения задачи (9)-(23) применяется метод конечных элементов.

Нами были проведены численные эксперименты для раствора NaCl в широком спектре таких параметров, как начальная концентрация, скорость вынужденного течения раствора, межмембранное расстояние, длина канала, скачок электрического потенциала, и определены основные закономерности распределения электрохимических (концентрация, напряженность и потенциал 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, средняя скорость вынужденного течения раствора а) $V_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ м/с, б) $V_0 = 10^{-5}$ м/с, в) $V_0 = 10^{-4}$ м/с, г) $V_0 = 10^{-3}$ м/с, д) $V_0 = 10^{-2}$ м/с, начальная концентрация раствора $C_0 = 10$ моль/м³, температура раствора $T = 293$ К, начальная плотность раствора $\rho_0 = 1002.5$ кг/м³, коэффициент кинематической вязкости $\nu = 1006 \cdot 10^{-9}$ м²/с, коэффициент диффузии катиона и аниона, соответственно, $D_1 = 1.33 \cdot 10^{-9}$ м²/с и $D_2 = 2.05 \cdot 10^{-9}$ м²/с, падение электрического потенциала в диффузионном слое: а) $d_j = -0.1$ В, б) $d_j = -0.3$ В, в) $d_j = -0.5$ В.

3. Основные закономерности возникновения и развития электроконвекции

Электроконвекция возникает при некотором соотношении между скоростью прокачки раствора и падением потенциала, причем, чем больше скорость прокачки, тем больше требуется падение потенциала для возникновения электроконвекции (рис. 1) при некотором фиксированном моменте времени.

Пороговые значения падения потенциалов на рис.1 определены визуально по численному решению и поэтому на зависимость пороговой разности потенциалов от скорости прокачивания раствора на рис.1 нужно смотреть как на качественную характеристику, которая показывает монотонно рост пороговой разности потенциалов от скорости прокачивания раствора. В нестационарном случае пороговые значения падения потенциалов должны зависеть как от скорости прокачивания раствора, так и от времени возникновения электроконвекции.

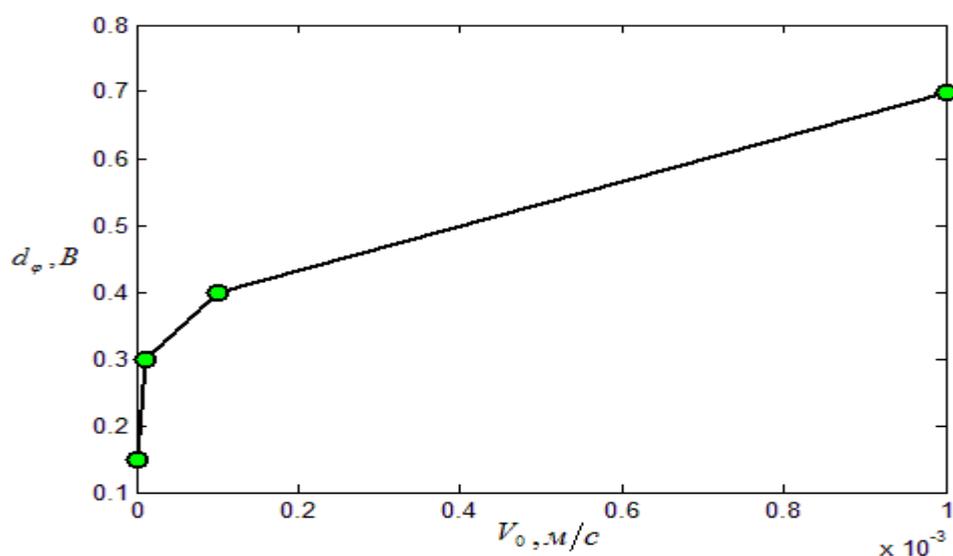


Рисунок 1. Зависимость пороговой разности потенциалов $d_p, \text{ В}$ от скорости прокачивания раствора $V_0, \text{ м/с}$

Расчеты в канале без учета электрических сил и с учетом при одинаковых остальных параметрах (рис. 2) приводят к существенно различающимся течениям раствора.

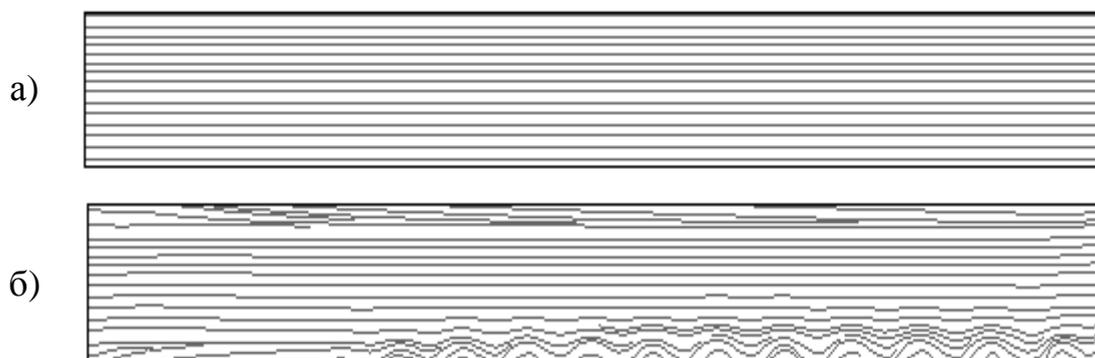


Рисунок 2. Течение в канале, рассчитанные спустя 100 секунд с момента включения электрического тока при скорости прокачивания раствора $V_0 = 10^{-4}$ м/с и скачке потенциала $d_j = -0.5$ В. а) без учета электроконвекции и б) с учетом электроконвекции, соответственно.

В первом случае наблюдается безвихревое течение, тогда как с учетом кулоновских сил в примембранной области наблюдается вихревое течение. Отсюда можно сделать вывод, что причиной электроконвекции в проточных электромембранных системах является действие кулоновских сил на пространственный заряд, которые образуются на межфазной границе мембрана/раствор электролита.

При наличии электроконвекции вихревое течение в канале не симметрично. Это связано с различием коэффициентов диффузии, в случае раствора NaCl коэффициент диффузии катионов $D_1 = 1.33 \cdot 10^{-9}$ м²/с меньше коэффициента диффузии анионов $D_2 = 2.05 \cdot 10^{-9}$ м²/с примерно в 1.54 раза и вихри появляются, в первую очередь, у катионообменной мембраны. Это связано с тем, что концентрация у катионообменной мембраны истощается в большей степени, чем у анионообменной мембраны, поэтому напряженность электрического поля у катионообменной мембраны значительна выше, чем у анионообменной мембраны. Пространственный заряд формируется как у катионообменной

мембраны, так и у анионообменной мембраны, причем их величины приблизительно равны. Однако, электрические силы у катионообменной мембраны, больше, чем у анионообменной мембраны благодаря характеру распределения напряженности электрического поля.

Расчеты показывают, что вихреобразование наблюдается при разности потенциалов 0.5 В приблизительно в 15 с, когда величина ротора плотности силы (в рассматриваемой точке) достигает величины $8 \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^4$. Дальше наблюдается колебание этих величин, связанное с влиянием вихрей. Причем амплитуда колебаний ротора и скорости с течением времени уменьшается.

4. Исследование устойчивости

Нами было проведено исследование устойчивости процесса сверхпредельного массопереноса ионов соли с использованием построенной выше математической модели, как при отсутствии, так и при наличии электроконвекции. Для исследования устойчивости мы вводили малые возмущения в величины разности потенциалов d_j , концентраций на границе с катионообменной и анионообменной мембранами C_{km}, C_{am} , начальной скорости прокачивания раствора. Во всех вариантах введения возмущения наблюдается уменьшение колебаний плотности тока с уменьшением величины возмущающей добавки. Так, при наличии электроконвекции, например 1% колебание потенциала приводит к 9.27% колебания плотности тока, 0.1% к 2.1%. В отсутствии электрических сил 1% колебание потенциала приводит к 1.05% колебания плотности тока, 0.1% к 0.33%. Также можно заметить, что одинаковые возмущения в приводят к большим колебаниям плотности в случае учета электрических сил по сравнению со случаем их отсутствия: например для 1% колебаний потенциала 8.9 раз.

Подводя итоги проведенного выше исследования устойчивости можно утверждать, что процесс сверхпредельного массопереноса ионов соли устойчив как при отсутствии, так и при наличии электроконвекции. Следовательно, электрохимическая неустойчивость не может быть причиной возникновения электроконвекции. Однако необходимо отметить электромембранная система значительно усиливает колебания плотности тока, так что ее можно считать усилителем колебаний.

Заключение

Из проведенного выше исследования можно сделать вывод, что неустойчивость электрохимических и гидродинамических полей не может быть причиной возникновения электроконвекции.

Поле электрической силы не является потенциальной. Расчеты в канале без учета электрических сил и с учетом, при одинаковых остальных параметрах, приводят к существенно различающимся течениям раствора. В первом случае наблюдается безвихревое течение, тогда как во втором случае, т.е. с учетом электрических сил, наблюдается вихревое течение в примембранной области. Отсюда можно сделать вывод, что причиной электроконвекции в проточных электромембранных системах в запредельном режиме, является действие непотенциальной электрической силы на пространственный заряд, которые образуется на межфазной границе мембрана/раствор электролита.

Литература

1. Духин, С.С. Электроосмос второго рода и неограниченный рост тока в смешанном монослое ионита / С.С. Духин, Н.А. Мищук, П.В. Тахистов // Коллоидный журнал. – 1989. – Т. 51. – № 3. – С. 616-618.
2. Ньюмен, Дж. Электрохимические системы. – М.: Мир, 1977. – 463 с.
3. Роуч, П. Вычислительная гидродинамика. – М.: Мир, 1980. – 616 с.
4. Рубинштейн, И. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной

мембраной/ И. Рубинштейн, Б. Зальцман, И. Прец, К. Линдер // *Электрохимия*, 2002. – Том 38. – № 8. – с. 956-967.

5. Mishchuk, N. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena // *Adv. Colloid Interface Sci.* - 2010. - V. 160. - № 1-2. - P. 16-39.

6. Rubinstein, I. Electroconvective instability in concentration polarization and nonequilibrium electro-osmotic slip / I. Rubinstein, B. Zaltzman, I. Lerman // *Physical review E.* - 2005. – V. 72, 011505. – P. 1-19.

7. Rubinstein, I. Electro-osmotic slip and electroconvective instability/ I. Rubinstein, B. Zaltzman // *J. Fluid Mech.* - 2007. -V. 579. - P. 173-226.

8. Rubinstein, S.M. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability / S.M. Rubinstein, G. Manukyan, A. Staicu, I. Rubinstein, B. Zaltzman, R. G. H. Lammertink, F. Mugele, M. Wessling // *Physical review letters.* - 2008. - 101, 236101. – P. 1-4.