

УДК 517.958: 531.32, 544.6

UDC 517.958: 531.32, 544.6

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
И ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГИДРОДИНАМИКИ В
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ С
ВРАЩАЮЩИМСЯ МЕМБРАННЫМ
ДИСКОМ**

**MATHEMATICAL MODELING AND
NUMERICAL STUDY OF THE
HYDRODYNAMICS OF 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

Zabolotskiy 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

Казакотцева Екатерина Васильевна
аспирантка кафедры прикладной математики

Kazakovtseva Ekaterina Vasilyevna
postgraduate student

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

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

Данная работа посвящена исследованию гидродинамики в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском. Исследовано течение раствора в открытых (со свободной поверхностью раствора) и герметично закрытых ячейках. Установлены основные закономерности гидродинамики с учетом реальных геометрических размеров и конструктивных особенностей используемой экспериментальной ячейки

This article investigates hydrodynamic of experimental electrochemical cell with rotating disk in the cation exchange membrane. We have also investigated the flow in open, with the free surface of the solution and in hermetically closed cells. The main regularities of the hydrodynamics of the experimental cell at its real size were set

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

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

Введение

Известно, что большинство экспериментальных исследований, посвященных изучению мембранных систем проводится в электродиализных ячейках, где изучение индивидуальных особенностей

мембран затруднено в связи с влиянием смежных мембран и неоднозначной гидродинамикой, создаваемой в канале электролизной ячейки. Таких недостатков лишен метод вращающегося мембранного диска (ВМД), позволяющий строго задавать толщину диффузионного слоя вблизи поверхности мембраны и обеспечивать её постоянство по всей площади, а также исследовать индивидуальные свойства мембраны без мешающего влияния смежных мембран. Основой для создания метода ВМД послужила классическая гидродинамическая теория В.Г. Левича, первоначально развитая в 40-х годах для систем с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) [1]. Впервые попытка использования метода вращающегося диска для исследования процессов, протекающих в мембранных системах, была предпринята почти полвека назад в работе Н.И. Исаева с сотрудниками [2]. Дальнейшее развитие метод получил в работах ученых Воронежской школы электрохимиков, которые последовательно в течение ряда лет применяли метод ВМД для исследования закономерностей электродиффузии ионов в различных ЭМС [3]. В работах [4, 5] была предложена экспериментальная электрохимическая ячейка с ВМД с горизонтально расположенной катионообменной мембраной (см. рис.1). Эта установка позволяла одновременно определять общие и парциальные ВАХ, ионные потоки и зависимость эффективных чисел переноса ионов электролита от угловой скорости вращения мембранного диска [5]. Согласно классической гидродинамической теории В.Г. Левича [1] течение раствора под дисковым электродом имеет вид логарифмических спиралей, что 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 в гидродинамическом отношении.

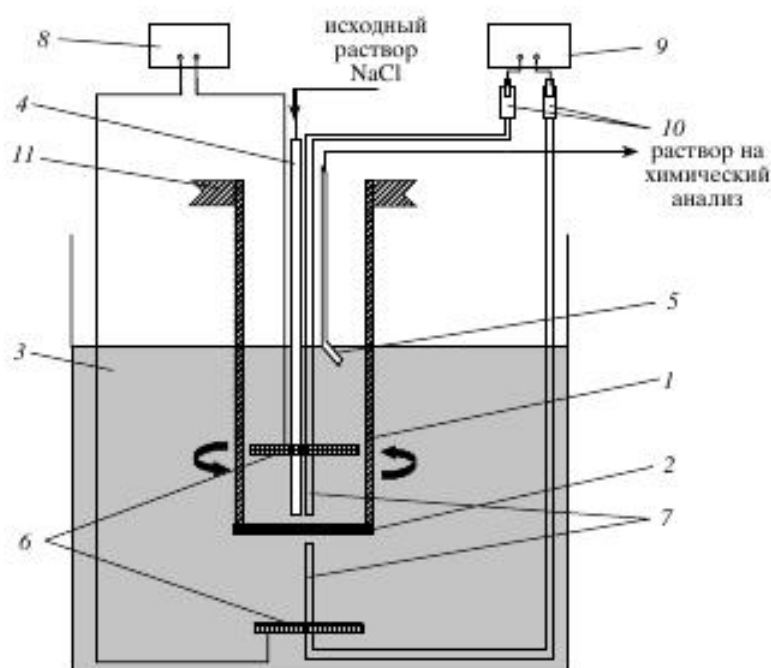


Рисунок 1. Гидродинамическая и электрическая схемы экспериментальной ячейки с МД [4]: 1- верхняя полуячейка с раствором NaCl (катодная камера); 2 - мембрана МК-40; 3 - нижняя полуячейка с раствором NaCl (анодная камера); 4- капилляр для подвода раствора; 5- капилляр для отвода раствора; 6 – поляризующие электроды; 7 – капилляры Лuggина-Габера; 8 – гальваностат П5848; 9 – мультивольтметр (иономер И-130); 10 – электроды сравнения Ag / AgCl; 11 – шкив.

При теоретическом исследовании размеры ячейки предполагаются настолько большими, что стенки ячейки можно рассматривать как бесконечно удаленные от вращающегося мембранного диска. Это позволяет аналитически решить гидродинамическую задачу и соответственно краевую задачу для уравнения конвективной диффузии и установить основные закономерности переноса бинарного электролита. 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 локально электронейтрален в любой точке ячейки. При таком предположении гидродинамика в ячейке не зависит от электрохимических процессов и целиком определяется конструкцией ячейки.

Данная работа посвящена исследованию гидродинамики реальной экспериментальной ячейки и ее зависимости от соотношения размеров и конструкции ячейки с использованием математической модели в виде краевой задачи для системы уравнений Навье-Стокса.

1. Постановка задачи

В настоящей работе рассматривается задача описания гидродинамики при вращении трубки внутри цилиндрической ячейки вокруг центральной оси (рисунок 2).

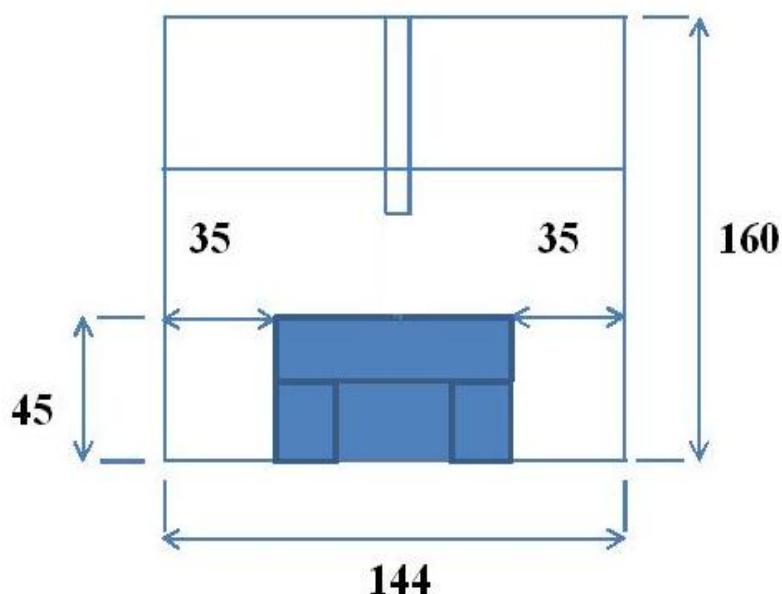


Рисунок 2. Схематическое сечение ячейки с ВМД.

Указаны реальные размеры ячейки в мм.

1.1 Область

При численном решении используется осевая симметрия задачи, поэтому описывается половина сечения цилиндра, где и определяются уравнения и граничные условия (см. рис.3).

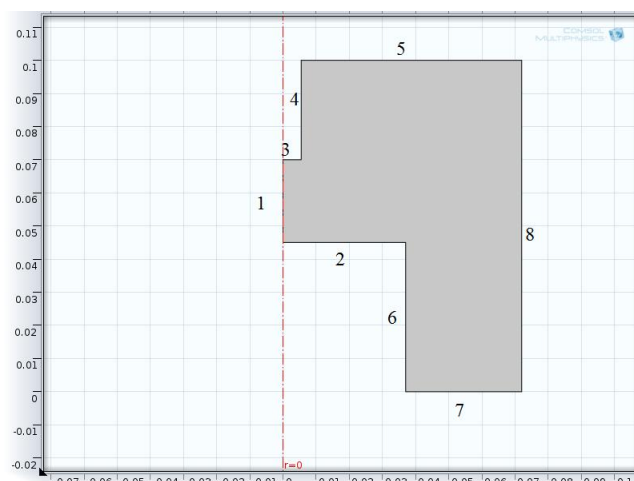


Рисунок 3. Исследуемая область и ее границы:

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.

1.2 Уравнение

Для моделирования течения жидкости используются уравнения Навье-Стокса. В уравнении Навье-Стокса (1) u обозначает скорость (м\с), ρ – плотность (кг/м³), η – динамическую вязкость (Па·с), и p – давление (Па).

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \nabla \Delta \mathbf{u} + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \nabla p = \mathbf{F} \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$$

Для постоянного 3D осесимметричного потока размерность уравнений (1) можно уменьшить до 2, где u - радиальная скорость, v - вращательная скорость, и w - осевая скорость (м\с). Модель включает все три скоростных компонента, однако циркулирующий поток является уже 2D.

$$r \frac{\partial u}{\partial t} + r \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = h \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + F_r \quad (2)$$

$$r \frac{\partial u}{\partial t} + r \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{uu}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) = h \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + F_j$$

$$r \frac{\partial w}{\partial t} + r \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = h \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + F_z$$

Согласно предположению условия электронейтральности объемные электрические силы отсутствуют. Влиянием гравитационной конвекции можно пренебречь, поскольку катионообменная мембрана расположена горизонтально и под ней образуется запирающий слой обессоленного раствора. Таким образом, при допредельных токовых режимах можно считать, что объемные силы в системе уравнений (2) равны нулю ($F_r = F_j = F_z = 0$).

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 (не в нормальном направлении). Радиальная скорость равна нулю: $\left. \frac{\partial u}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$.

На границах №3-4:

Границы 3, 4 считаются «скользящими стенами» и используется граничное условие (ω – угловая скорость, r – радиус, $u_w = 0$ -линейная

скорость оси симметрии, $w_w = w \cdot r$ - линейная скорость произвольной точки на границах 3, 4): $\dot{u} = u_w \cdot t$, где $u_w = 0$, $w_w = w \cdot r$.

На границах №2, 6, 7, 8:

На данных границах задается условие прилипания, то есть все скоростные компоненты равны нулю: $u=(0,0,0)$.

На границе №5:

На данной границе для открытой ячейки задается атмосферное давление: $p_0 = 10^5$ и условие отсутствия нормальных напряжений:

$$p = p_0, [m(\nabla u + (\nabla u)^T)] \cdot n = 0.$$

1.4. Начальные значения и свойства жидкости:

Начальная скорость и давление предполагаются равными нулю: $u = (0,0,0)$, $p = 0$. Плотность и кинематическая вязкость имеют следующие значения: $r = 1000 \text{ kg} / \text{m}^3$, $m = 1e-3 [\text{Pa} \cdot \text{s}]$.

1.5. Метод численного решения

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

2. Анализ численных результатов

Течение раствора в ячейке зависит от того, является она закрытой или открытой.

2.1. Закрытая ячейка

Скорость течения раствора достаточно быстро выходит на стационарный режим и имеет вид, показанный на рис. 4, 5. Время стабилизации зависит от скорости вращения мембранного диска.

Сравнение скоростей и линий тока раствора при $t = 100\text{c}$ и $t = 1100\text{c}$ показывает их совпадение с достаточно высокой точностью. Картина течения раствора в целом в ячейке достаточно сложное, однако, вблизи поверхности катионообменной мембраны линии тока раствора близки к логарифмическим спиральям.

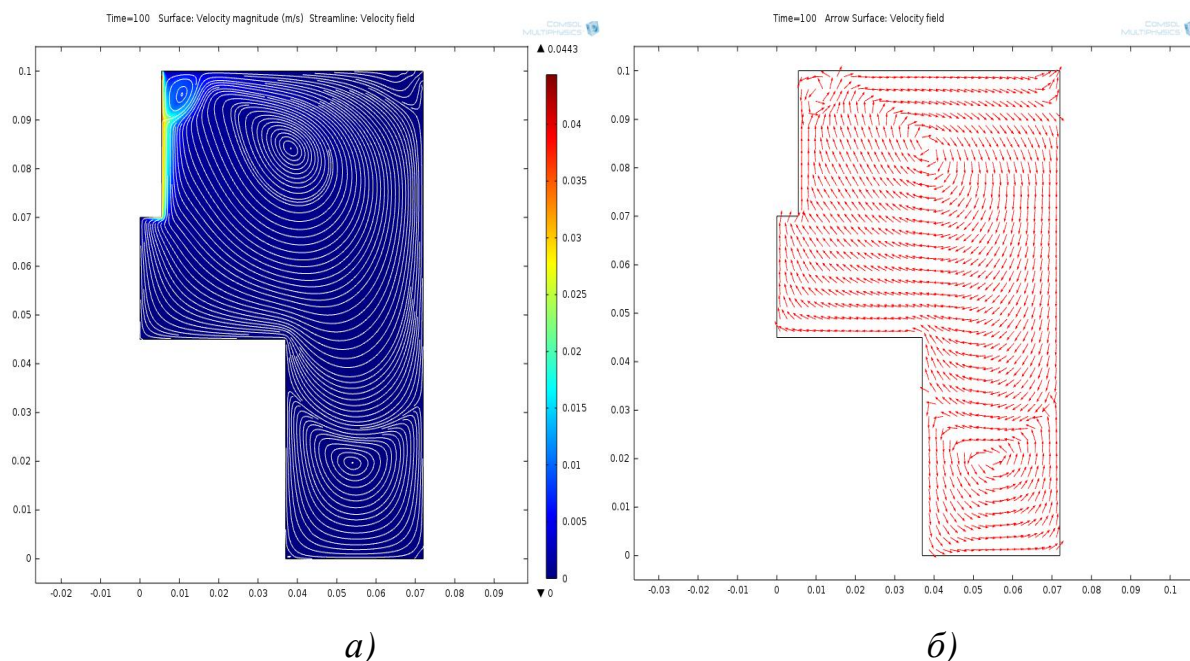


Рисунок 4. Течение раствора при угловой $\omega = 2\pi$ (60 оборотов в минуту) в момент времени $t = 100\text{с}$: а)-линии тока раствора, б)-направления движения(нормализованные)

Из анализа рис. 5 следует, что с увеличением угловой скорости вращения время установления (выхода на стационарный режим) увеличивается, однако сопоставление этого рисунка с рис. 4 показывает, что в конечном итоге течение раствора выходит на один и тот же режим независимо от угловой скорости. По-видимому, этот вывод остается справедливым до потери устойчивости течения (с начала турбулентного режима), который возникает при очень высоких скоростях вращения. Заметим, что чем больше скорость вращения, тем большую область под мембраной занимают логарифмические спирали.

2.2. Открытая ячейка

Течение раствора в целом в ячейке является нестационарным (квазипериодическим) и имеет более сложный вид, показанный на рис.6, что связано с образованием волн на свободной поверхности раствора. Однако течение раствора вблизи под вращающейся мембраной достаточно

быстро стабилизируется и имеет вид логарифмических спиралей. Тем не менее, размер области, где течение приближенно описывается логарифмическими спиральями, колеблется.

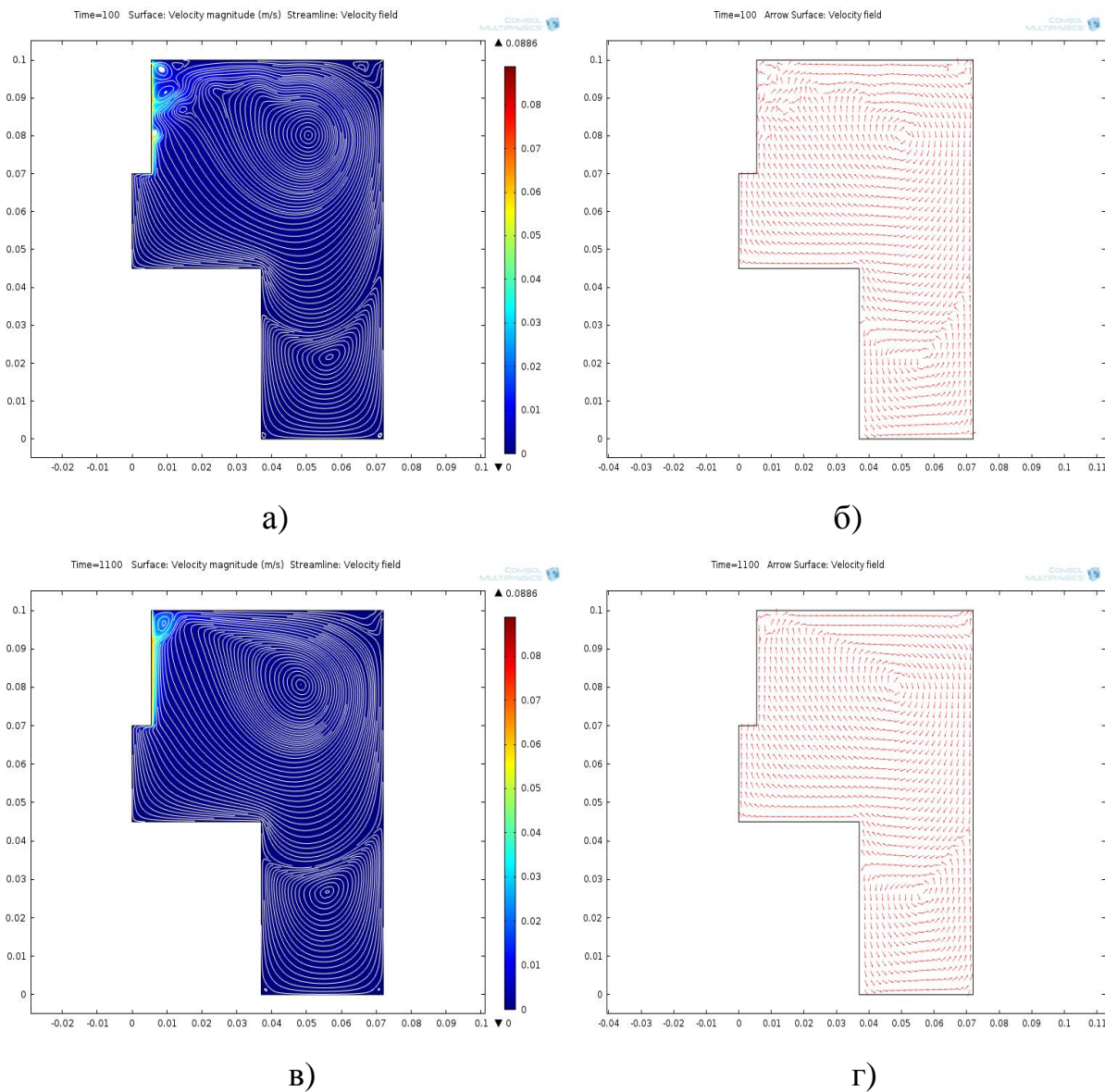


Рисунок 5. Течение раствора при угловой $\omega = 4\pi$ (120 оборотов в минуту) в момент времени $t = 100$ с : а)-линии тока раствора, б)-направления движения(нормализованные) и $t = 1100$ с : в)-линии тока раствора, г)-направления движения(нормализованные).

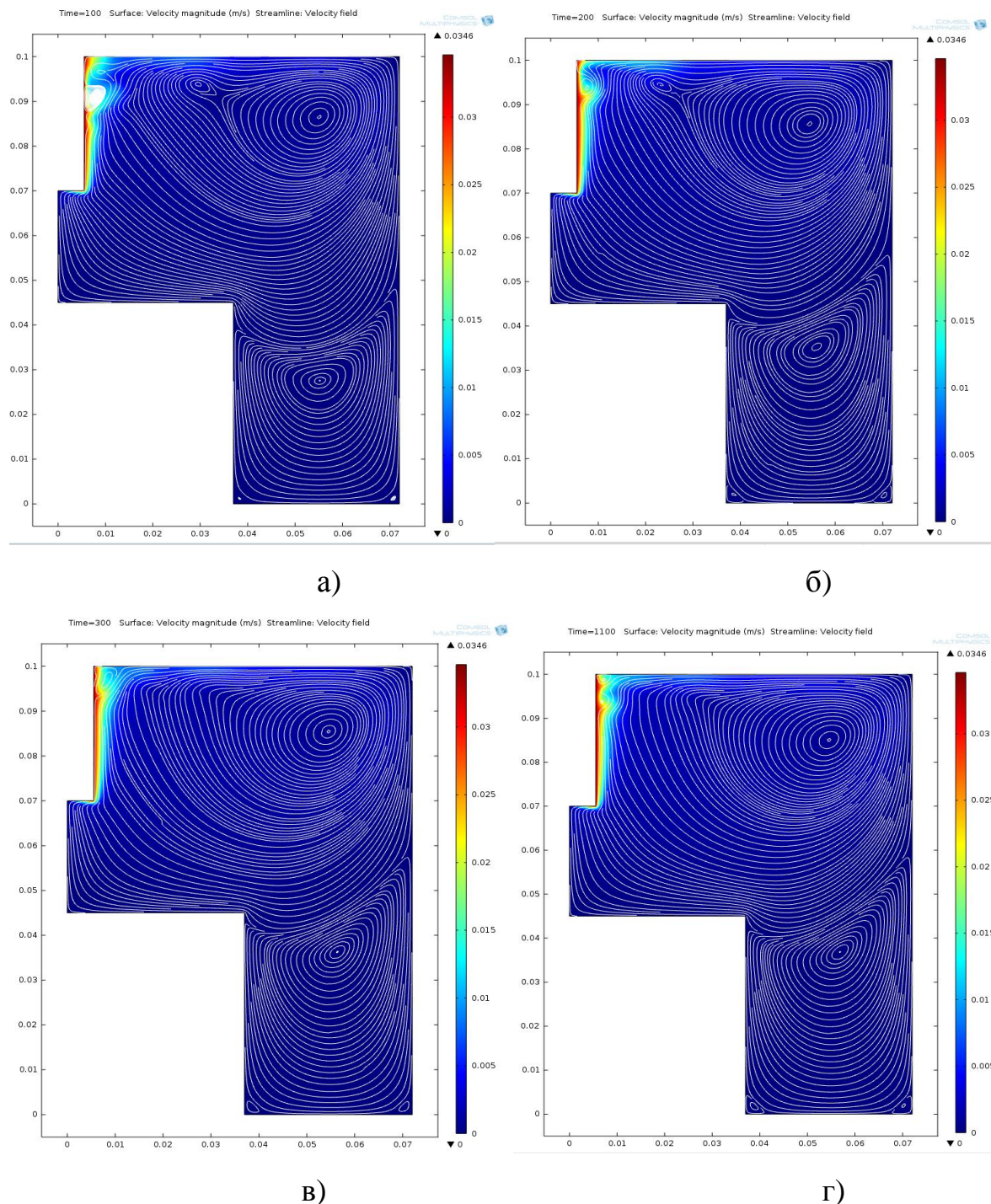


Рисунок 6. Линии тока раствора раствора при угловой $\omega = 2\pi$ (60 оборотов в минуту) в момент времени: а) $t = 100\text{c}$, б) $t = 200\text{c}$, в) $t = 300\text{c}$, г) $t = 1100\text{c}$

Выводы

В работе теоретически, на основе математического моделирования и численного решения, исследованы закономерности гидродинамики в

электрохимической ячейке с ВМД с учетом её реальных геометрических размеров и конструкционных особенностей и показано, что:

1 Течение раствора выходит на стационарный (для закрытой ячейки) или квазипериодический (для открытой ячейки) режимы.

2 Несмотря на то, что характер течения во всей ячейке достаточно сложный, под ВМД имеется область, где линии тока раствора близки к логарифмическим спиральям. Граница этой области для открытой ячейки колеблется.

3 Поскольку реальная ячейка имеет конечные размеры необходимо провести отдельное исследование, которое позволит провести оценку влияния течения жидкости по логарифмическим спиральям на условия равнодоступности поверхности вращающегося мембранного диска.

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

Литература

1. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959, 700с.
2. Исаев Н.И., Золотарева Р.И., Иванов Э.М. // Журн. физ. химии, 1967. Т.41.С.849
3. Завгородних Л.А., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Аристов И.В. //Электрохимия.2006. Т.42.С.68.
4. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шарафан М.В.//Электрохимия. 2006, т.42., №11, С.1-7.
5. Патент №78577 РФ, МПК G01N 27/40, 27/333 «Устройство для одновременного измерения вольтамперных характеристик и чисел переноса ионов в электромембранных системах». Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. №2008122083/22 от 02.06.2008, опубл. 27.11.2008, Бюл. № 33.

References

1. Levich V.G. Fiziko-himicheskaja gidrodinamika. M.: Fizmatgiz, 1959, 700s.
2. Isaev N.I., Zolotareva R.I., Ivanov Je.M. // Zhurn. fiz. himii, 1967. T.41.S.849
3. Zavgorodnyh L.A., Bobreshova O.V., Kulincov P.I., Aristov I.V. //Jelektrohimiya.2006. T.42.S.68.
4. Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Sharafan M.V.//Jelektrohimiya. 2006, t.42., №11, S.1-7.
5. Patent №78577 RF, MPK G01N 27/40, 27/333 «Ustrojstvo dlja odnovremennogo izmerenija vol'tampernih harakteristik i chisel perenosa ionov v jelektromembrannyh sistemah». Sharafan M.V., Zabolockij V.I. №2008122083/22 ot 02.06.2008, opubl. 27.11.2008, Bjul. № 33.