

УДК 517.958: 531.32, 544.6

UDC 517.958: 531.32, 544.6

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ  
ГЕТЕРОГЕННЫХ ИОНООБМЕННЫХ  
МЕМБРАН НА ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИЮ**

**MATHEMATICAL MODELING OF THE  
INFLUENCE OF SURFACE MORPHOLOGY OF  
HETEROGENEOUS ION-EXCHANGE  
MEMBRANE TO THE ELECTROCONVECTION**

Коваленко Анна Владимировна  
к. э. н., доцент

*Кубанский государственный университет,  
Краснодар, Россия*

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

*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Заболоцкий Виктор Иванович  
д.х.н., профессор

*Кубанский государственный университет,  
Краснодар, Россия*

Zabolotsky Viktor Ivanovich  
Dr.Sci.Chem., professor

*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Никоненко Виктор Васильевич  
д.х.н., профессор

*Кубанский государственный университет,  
Краснодар, Россия*

Nikonenko Viktor Vasil'yevich  
Dr.Sci.Chem., professor

*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Уртенов Махамет Али Хусеевич  
д. ф.-м. н., профессор

*Кубанский государственный университет,  
Краснодар, Россия*

Urtenov Makhamet Ali Khuseevich  
Dr.Sc.(Phys.-Math.), professor

*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Данная статья, являющаяся продолжением работ [1,2], посвящена теоретическому исследованию основных закономерностей электроконвекции, вызываемой естественной или искусственной неоднородной электропроводностью ионообменных мембран в гладком прямоугольном канале обессоливания электродиализного аппарата. С этой целью построена математическая модель электроконвекции для бинарного электролита при предельных токовых режимах в виде краевой задачи для связанной системы уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса. Исследовано влияние гетерогенности ионообменных мембран на электроконвекцию и перенос ионов соли, рассчитана вольтамперная характеристика. Показана возможность интенсификации массопереноса за счет модификации поверхности ионообменных мембран

This article continues the works [1,2], devoted to the theoretical study of the basic laws of electroconvection caused by natural or artificial inhomogeneous conductivity of ion-exchange membranes in a smooth rectangular channel electrodialysis desalination unit. For this purpose, a mathematical model was created for a binary electrolyte electroconvection at overlimiting current modes in the form of a boundary value problem for a coupled system of the Nernst-Planck-Poisson and Navier-Stokes equations. We have studied the influence of heterogeneity on the ion-exchange membranes and ion transport electroconvection salt, calculated current-voltage characteristic. The possibility of intensification of mass transfer due to the surface modification of ion exchange membranes was also shown

Ключевые слова: ОБЕССОЛИВАНИЕ,  
УРАВНЕНИЯ НАВЬЕ-СТОКСА, УРАВНЕНИЯ  
НЕРНСТА-ПЛАНКА-ПУАССОНА,  
ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИЯ,  
ГЕТЕРОЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИЯ,  
ГЕТЕРОГЕННАЯ ИОНООБМЕННАЯ  
МЕМБРАНА, СВЕРХПРЕДЕЛЬНЫЙ ТОКОВЫЙ  
РЕЖИМ

Keywords: DESALTING, NAVIER-STOKES  
EQUATION, NERNST-PLANK-POISSON  
EQUATION, ELECTROCONVECTION,  
GETEROELECTROCONVECTION,  
HETEROGENEOUS ION-EXCHANGE  
MEMBRANE, OVERLIMITING CURRENTS MODE.

**ВВЕДЕНИЕ.** Электромембранные технологии успешно используются для очистки сточных вод, для получения сверхчистой воды, разделения ионов, для управления потоками жидкости в электрокинетических микро- и наноустройствах. Дальнейший прогресс в развитии электромембранных технологий связан с интенсификацией электромембранных процессов и переходом на сверхпределные токовые режимы электродиализа и использовании эффекта электроконвекции.

В настоящее время ведутся работы по искусственному формированию неоднородной электропроводности поверхности мембран с целью создания гетерогенных мембран с морфологией поверхности, обеспечивающими генерацию электроконвективных вихревых потоков и, соответственно, увеличению скорости массопереноса в электромембранных системах в разбавленных растворах электролитов. Чередование проводящих и непроводящих участков на поверхности гетерогенных мембран обеспечивает возникновение электроконвективных потоков при существенно меньших скачках электрического потенциала по сравнению с гомогенными мембранами. Электроконвекцию, вызванную гетерогенностью мембраны, будем называть гетероэлектроконвекцией.

Если поверхность практически гомогенная, то для исследования процессов переноса можно использовать одномерные математические модели. Для описания переноса в системах с гетерогенными мембранами, в том числе, гетероэлектроконвекции, необходимым является учет двух пространственных координат и построение двумерных математических моделей. В работе предлагается такая модель в виде краевой задачи для связанной системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса. Следуя [2], неоднородную электропроводность поверхности ионообменных мембран, в этой модели будем моделировать чередованием участков 100% проводимости, 100% непроводимости и промежуточных между ними участков, где проводимость меняется от нуля до 100% .

Размеры промежуточных участков малы (порядка нескольких мкм или долей мкм) и прямой учет этих участков в уравнениях и краевых условиях неудобен. При численном исследовании математической модели в этом нет и необходимости, поскольку за счет дискредитации независимых переменных и ошибок округления промежуточный слой будет автоматически учитываться, а точность численного решения будет моделировать размеры неоднородности.

### 1. Математическая модель гетероэлектроконвекции

Пусть  $H_1$  и  $L_1$  – ширина и длина канала обессоливания, соответственно,  $x=0$  – соответствует условной межфазной границе анионообменная мембрана/раствор, тогда  $x=H_1$  – соответствует условной межфазной границе катионообменная мембрана/раствор,  $y=0$  – входу, а  $y=L_1$  – выходу из камеры обессоливания. Начальное распределение скорости в гладком канале предполагается Пуазейлевским:  $V(x) = 6V_0 \frac{x}{H_1} (1 - \frac{x}{H_1})$ , где  $V_0$  – средняя (линейная) скорость прокачивания раствора,

Размеры канала обессоливания в электромембранных системах весьма разнообразны. На практике используются электродиализные аппараты с каналами обессоливания с шириной около одного миллиметра, а длиной достигающей десятки сантиметров. В экспериментальных электрохимических ячейках канал обессоливания имеет, например, размеры  $H_1 = 6.5$  мм,  $L_1 = 20$  мм.

Электроконвекция, по крайней мере, в начальной стадии, при небольшом превышении плотности тока над предельной диффузионной плотностью тока  $i_{np}$ , развивается в растворе, вблизи межфазных границ ионообменная мембрана/раствор. При этом электроконвекция вблизи каждой из мембран происходит независимо друг от друга. Вследствие

этого свойства электроконвекцию можно изучать вблизи одной из мембран. В данной работе будем рассматривать часть канала около анионообменной мембраны с шириной  $H$  мм и длиной  $L$  мм (рис. 1).

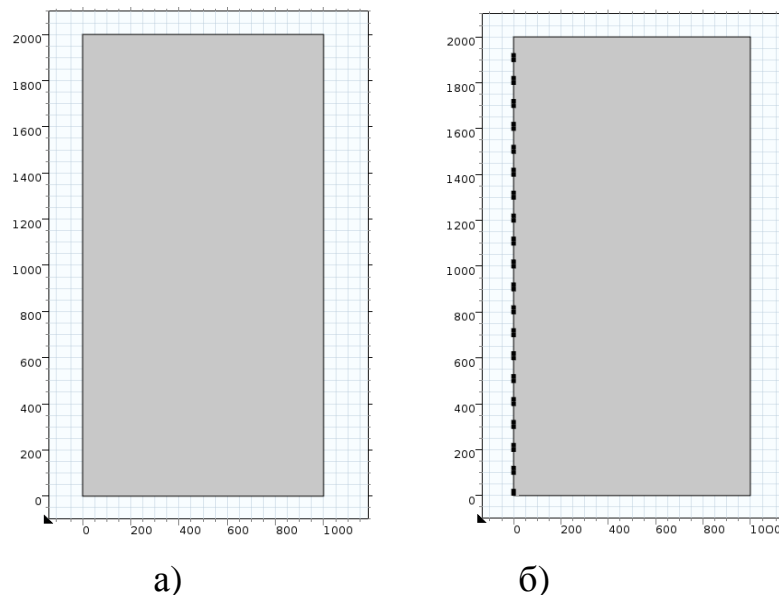


Рисунок 1. Геометрия областей: а) с гомогенной мембраной, б) с гетерогенной мембраной. Участки непроводимости (полиэтилен) выделены черным цветом.

Размеры областей проводимости 80 мкм и непроводимости 20 мкм, т.е. соотношение этих областей равно 80:20.

Для моделирования гетероэлектроконвекции будем использовать систему уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, с учетом пространственной силы, связывающую их. Векторная запись этой системы для бинарного электролита, в случае отсутствия химических реакций, имеет вид:

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

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

$$\varepsilon_0 \Delta \varphi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (3)$$

$$\vec{I} = F(z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V}\nabla)\vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f} \quad (5)$$

$$\operatorname{div}(\vec{V}) = 0, \quad (6)$$

где  $\nabla$  – градиент,  $\Delta$  – оператор Лапласа,  $\vec{f} = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2) \nabla \varphi$  – плотность силы электрического поля,  $\vec{V}$  – скорость течения раствора электролита,  $\rho_0$  – характерная плотность раствора,  $P$  – давление,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость электролита,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $t$  – время,  $\nu$  – коэффициенты кинематической вязкости. При этом  $P, \vec{V}, \varphi, C_1, C_2$  – неизвестные функции, зависящие от времени  $t$  и координат  $x, y$ . В системе уравнений (1)-(6) уравнения (1)-(4) описывают электрохимические поля, а уравнения Навье-Стокса (5), (6) описывают движение раствора под действием пространственной электрической силы.

После некоторых преобразований уравнения (1)-(6) можно записать в виде

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V}\nabla)\vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} - \frac{1}{\rho_0} F(z_1 C_1 + z_2 C_2) \nabla \varphi, \quad (7)$$

$$\operatorname{div}(\vec{V}) = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\operatorname{div} \left( -\frac{F}{RT} z_1 D_1 C_1 \nabla \varphi - D_1 \nabla C_1 + C_1 \vec{V} \right), \quad (9)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = -\operatorname{div} \left( -\frac{F}{RT} z_2 D_2 C_2 \nabla \varphi - D_2 \nabla C_2 + C_2 \vec{V} \right), \quad (10)$$

$$\varepsilon_0 \Delta \varphi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (11)$$

Будем исследовать потенциодинамический режим, предполагая проводящую поверхность анионообменной мембраны эквипотенциальной, исключая непроводящую фазу. Наряду с этим условием будем использовать следующие граничные условия:

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

$$C_2(0, y, t) = C_{am}, \quad (12)$$

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

$$\left( \frac{\partial C_1}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_1 C_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) (0, y, t) = 0, \quad y \in [0, L], t \geq 0 \quad (13)$$

Для скорости на поверхности анионообменной мембраны используем условие прилипания.

2) Будем считать, что правая граница находится в ядре потока, где концентрации катионов и анионов, а также величина скорости постоянны.

3) На входе в канал обессоливания будем считать заданными концентрацию ионов и скорость течения раствора. В зависимости от целей исследования, они могут считаться распределенными либо постоянно, либо распределенными по другому закону, например концентрацию можно считать постоянной, а течение на входе Пуазейлевским.

Будем считать, что концентрации на входе удовлетворяют условию электронейтральности. Для потенциала на входе используем условие

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} \Big|_{y=0} = 0.$$

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

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}_i(t, x, L) = -V_2(t, x, L)C_i(t, x, L)$$

Для потенциала будем использовать условие  $\frac{\partial \varphi}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0$ .

5) Начальные условия при  $t=0$  зависят от целей исследования, но они должны быть согласованными, с остальными граничными условиями.

## 2. Характерные величины

Нами были проведены численные эксперименты для раствора NaCl в широком спектре таких параметров, как начальная концентрация, скорость прокачивания раствора, длина и ширина области, скачок электрического потенциала, число и расположение участков непроводимости на поверхностях ионообменных мембран и определены основные закономерности распределения электрохимических (концентрации, напряженности электрического поля, и т.д.) и гидродинамических полей.

Ниже представлены некоторые результаты численных экспериментов при следующих входных параметрах: ширина области  $H = 1$  мм, длина области  $L = 2$  мм, Средняя скорость  $V_0 = 4$  мм/с, а начальная концентрация  $C_0 = 0.1$  моль/м, длины участков проводимости и непроводимости на поверхности анионообменной мембраны 80 мкм и 20 мкм, темп наращивания скачка потенциала 0.01В/с, температура раствора  $T = 293$  К, начальная плотность раствора  $\rho_0 = 1002.5$  кг/м<sup>3</sup>, коэффициент кинематической вязкости  $\nu = 1006 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с, коэффициент диффузии катиона и аниона, соответственно,  $D_1 = 1.33 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с,  $D_2 = 2.05 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с.

## 3. Основные закономерности гетероэлектроконвекции с учетом вынужденной конвекции

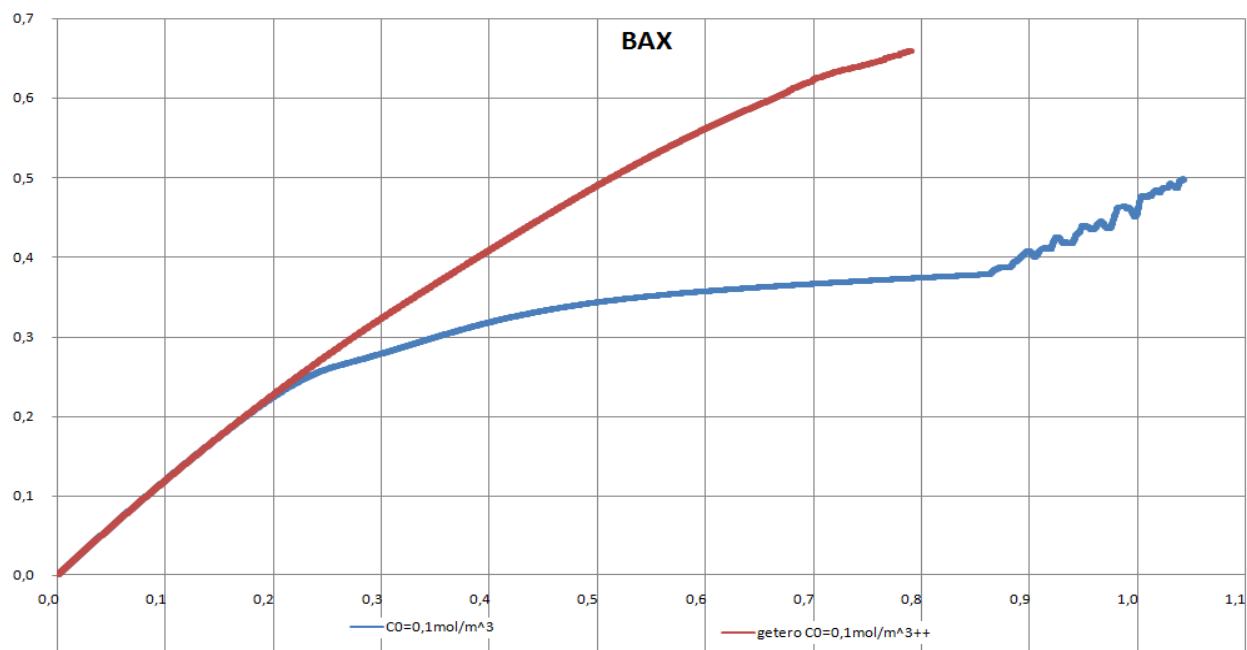
Ниже приводятся сопоставительный анализ результатов расчета моделей с гомогенной и гетерогенной анионообменными мембранами.

## 1) Сопоставительный анализ ВАХ

Вольтамперная характеристика (ВАХ) является усредненной интегральной характеристикой массопереноса. На рис.2 коричневая кривая соответствует гомогенной мембране. Вид этой кривой классический, ее разделить на три участка: «начальный» участок, наклонное плато и участок «вторичного» подъема [4].

Начальный участок, соответствующий допредельным плотностям тока (примерно до 0.2 В), является с большой точностью линейным. Далее наблюдается достаточно большое пологое плато (с приблизительно 0.2 В до 0.9 В). После этого начинается «вторичный», практически линейный, подъем тренда. При этом на эту прямую накладываются колебания связанные с образованием и воздействием электроконвективных вихрей на перенос ионов соли. В отличии от ВАХ, соответствующей гомогенной мембране, - ВАХ (выделено синим цветом), соответствующая гетерогенной мембране, можно выделить примерно при тех же плотностях тока, только два участка: «начальный» участок и второй участок следующий за ним. На начальном участке оба ВАХ, совпадают с большой точностью. Однако на втором участке, ВАХ, соответствующая гетерогенной мембране, не имеет выраженного плато и продолжает монотонно возрастать. Скорость роста на втором участке меньше чем на первом, причем значения плотности тока значительно выше, соответствующих значений для ВАХ с гомогенной мембраной. Таким образом, массоперенос в случае гетерогенной мембраны значительно больше чем с гомогенной мембраной.



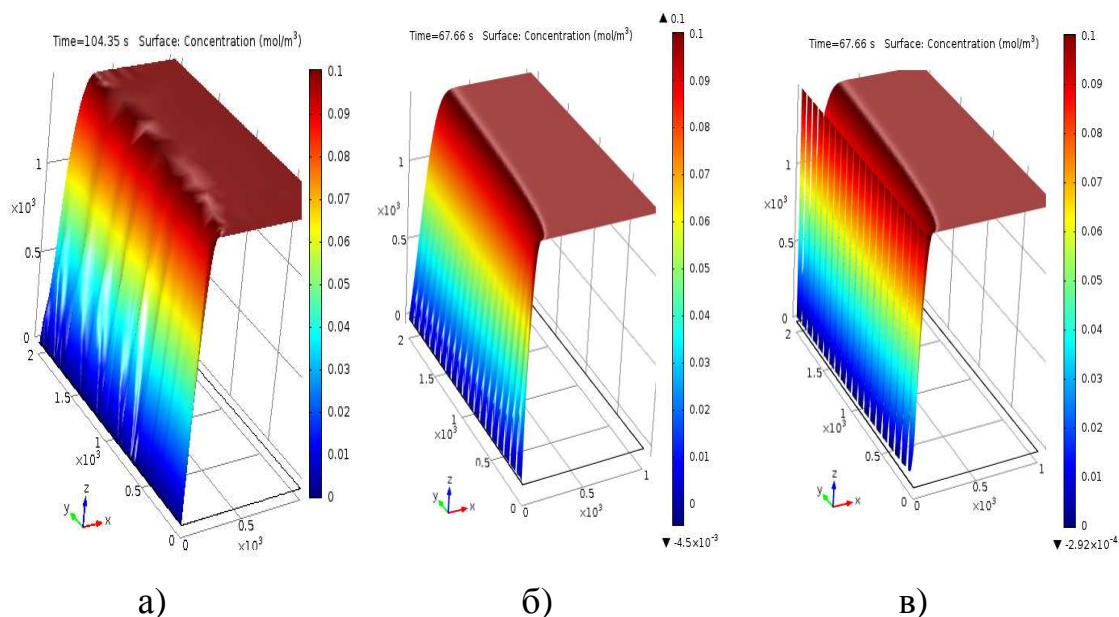


*Рисунок 2. Сопоставление ВАХ с гомогенной и гетерогенной мембранами*

Проведенные предварительные расчеты показывают, что ВАХ гетерогенной мембраны сильно зависит от морфологии ее поверхности (от размеров и соотношения площадей проводящих и непроводящих участков) Оптимизацией морфологии можно обеспечить существенное наращивание массопереноса в электродиализаторах с гетерогенными мембранами.

## **2) Сопоставительный анализ концентраций**

Для раскрытия механизма электроконвекции на гетерогенных мембранах нами проведен сопоставительный анализ распределения концентраций ионов в исследуемой системе и прослежена динамика изменения структуры электроконвективных вихрей вдоль продольной координаты мембранного канала.



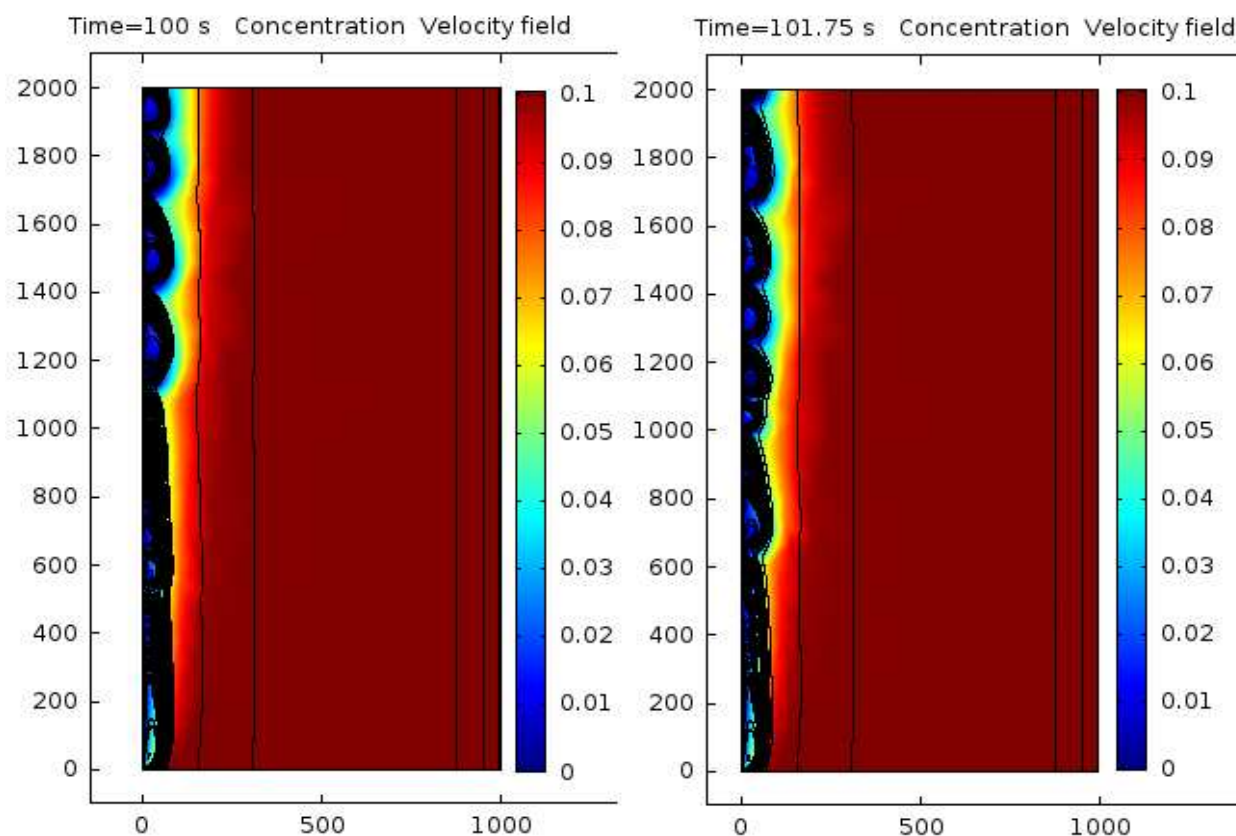
*Рисунок 3. Двумерные графики концентрации: а)- катионов для модели с гомогенной мембраной, б), в)- катионов и анионов с гетерогенной мембраной. Масштаб и угол поворота графиков приблизительно одинаковый.*

Анализ графиков концентрации аниононов, а также линий тока раствора показывает, что как область концентрационной поляризации, так и область вихревого движения раствора примыкает к анионообменной мембране и не охватывает всей области. Существенную часть области вблизи правой границы занимает ядро потока, где концентрации практически постоянны, выполняется условие электронейтральности и скорость движения описывается параболой Пуазейля. Основным механизмом переноса в этой области (вынужденная) конвективная диффузия. Таким образом, рассмотрение не всего канала, а его части правомерно. Область концентрационной поляризации состоит из трех слоев. Во – первых это тонкий пограничный слой возле самой мембраны, где в начальном приближении можно считать, что раствор неподвижен, а основным механизмом переноса является диффузия. В этой области концентрация катионов практически равна нулю, а анионов концентрация изменяется от своего некоторого наименьшего значения  $C_s(t, x, y)$  до граничного

значения  $C_{am}$ , равного емкости анионообменной мембраны.левой границей слоя является условная граница раствор/мембрана, а правая граница криволинейная и нестационарная и примыкает к области электроконвективных вихрей. Проведем прямую касательную к электроконвективным вихрям справа. С некоторой погрешностью эту прямую можно считать правой границей области электроконвективных вихрей. В этой области электроконвективные вихри эффективно перемешивают раствор, обеспечивая тем самым сверхпредельный перенос ионов соли. Основным механизмом переноса в этой области является конвективный перенос за счет электроконвективных вихрей. Границы слоя нестационарны, меняются и по времени, по длине и ширине, поскольку электроконвективные вихри нестационарные и нестабильны, поскольку происходит бифуркация вихрей. Таким образом, размеры области электроконвективных вихрей нестационарные и нестабильны. Правее области электроконвективных вихрей расположена область электронейтральности, примыкающая к ядру потока, причем изменение концентрации катионов и анионов происходит практически линейно. Перенос осуществляется одновременно за счет вынужденной конвекции, диффузии и электромиграции.

### **3) Анализ линий тока раствора и распределения концентраций во времени**

Для того, чтобы понять почему ВАХ, соответствующая гомогенной мембране имеет колебания с началом образования электроконвективных вихрей (на третьем участке), а ВАХ, соответствующая гетерогенной мембране не колеблется даже после их образования, необходимо проанализировать линии тока раствора (рис.4 и рис.5).

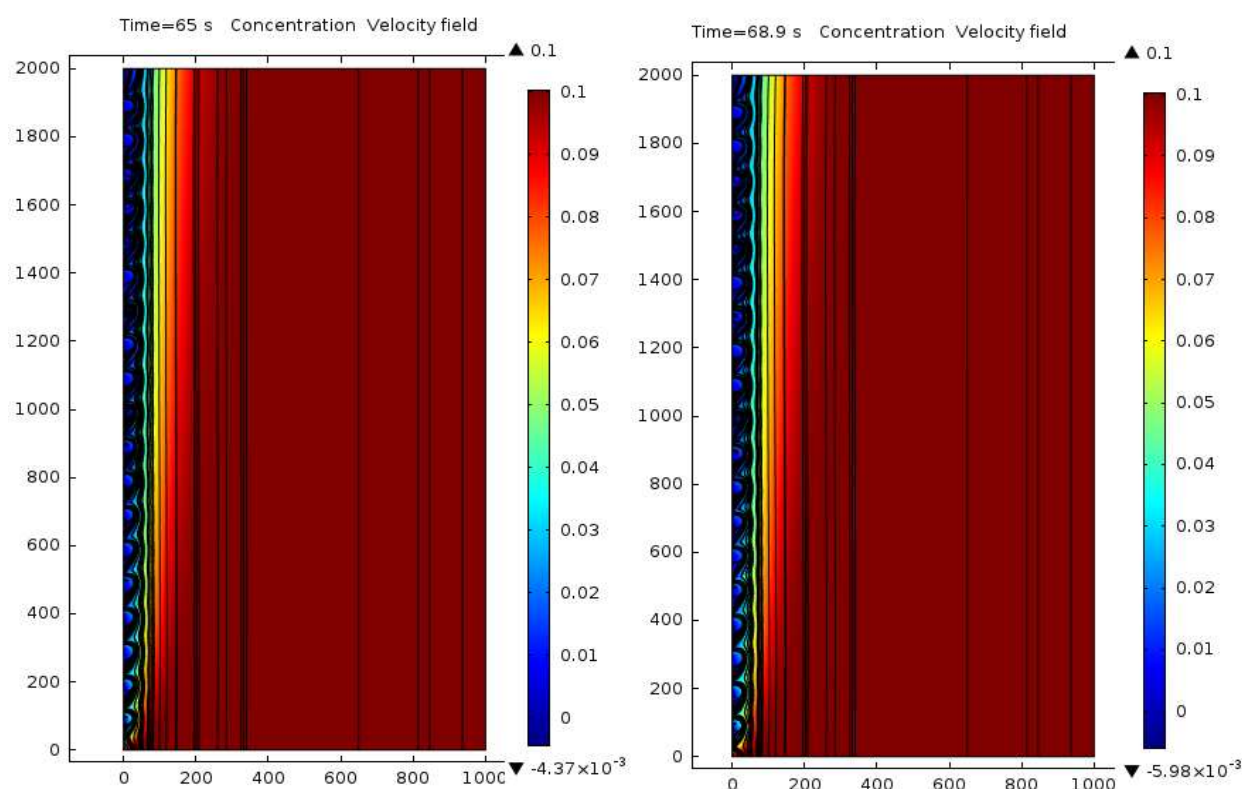


*Рисунок 4. Изменение линий тока раствора по времени для модели с гомогенной мембраной.*

Видно, что вихри, для модели с гомогенной мембраной являются нестационарными и нестабильными, поскольку они стекают вниз по потоку, наблюдается изменение размеров и бифуркация вихрей с образованием и распадом вихревых комплексов. Таким образом, возникает многомасштабный по времени процесс, для изучения которого необходимо привлечь Фурье – анализ и вейвлет – анализ. Нестационарность и нестабильность электроконвективных вихрей приводит к колебаниям сопротивления раствора, что в свою очередь приводит к колебаниям ВАХ на третьем участке.

Как видно, из рис.5 в модели с гетерогенной мембраной электроконвективные вихри образуются раньше, но они одиночные и не образуют вихревых комплексов, стабильные (бифуркаций нет), центры вихрей стационарные. Вследствие этого сопротивление раствора не

подвержено таким колебаниям, как в модели с гомогенной мембраной на третьем участке. Размеры электроконвективных вихрей растут, с увеличением скачка потенциала, и этим объясняется рост ВАХ на втором участке. При дальнейшем увеличении скачка потенциала у ВАХ для модели с гетерогенной мембраной ожидается появление участка с колебаниями, аналогичными третьему участку ВАХ с гомогенной мембраной. Исследованию переноса ионов соли и гидродинамики процесса предполагается изложить в следующей работе.



*Рисунок 5. Изменение линий тока раствора по времени для модели с гетерогенной мембраной.*

**Заключение.** Из проведенного выше исследования можно сделать вывод, что неоднородная электропроводность поверхности гетерогенных ионообменных мембран может обеспечить существенную интенсификацию процесса обессоливания растворов в электродиализных аппаратах.

Разработанная математическая модель гетероэлектроконвекции в мембранных каналах с гетерогенными мембранами может использоваться в качестве теоретической основой для целенаправленной модификации морфологии поверхности ионообменных мембран и создания гетерогенных мембран нового поколения, основным механизмом переноса ионов электролита через которые при высоких плотностях тока, является гетероэлектроконвекция.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-08-93105-НЦНИЛ\_а, № 13-08-93106-НЦНИЛ\_а и № 14-08-00663 а*

#### Литература

1. Уртенев, М.Х. Математические модели электромембранных систем очистки воды / М.Х. Уртенев, Р.Р. Сеидов. – Краснодар: Изд-во Кубан. гос. ун-та, 2000. – 140 с.
2. Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Шапошникова Т.Л. Моделирование электроконвекции в электромембранных системах водоподготовки, обусловленной гетерогенностью ионообменной мембраны // Энергосбережение и водоподготовка. №1 (75), 2012, С.15-20
3. Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х. Математические модели электроконвекции в электромембранных системах.-Карачаевск: КЧГУ, 2011.-156с.
4. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells // Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Kovalenko A.V., Vasil'eva V.I., Sistat P., Pourcelly G. Journal of Membrane Science: научный журнал. – 447. USA. ELSEVIER. 2013. pp.190-202  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.033> (25.12.13).

#### References

1. Urtenov, M.H. Matematicheskie modeli jelektromembrannyh sistem ochistki vody / M.H. Urtenov, R.R. Seidov. – Krasnodar: Izd-vo Kuban. gos. un-ta, 2000. – 140 s.
2. Kovalenko A.V., Urtenov M.H., Shaposhnikova T.L. Modelirovanie jelektrokonvekcii v jelektromembrannyh sistemah vodopodgotovki, obuslovennoj geteregennost'ju ionoobmennoj membrany // Jenergosberezhenie i vodopodgotovka. №1 (75), 2012, S.15-20
3. Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.H. Matematicheskie modeli jelektrokonvekcii v jelektromembrannyh sistemah.-Karachaevsk: KChGU, 2011.-156s.
4. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells // Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Kovalenko A.V., Vasil'eva V.I., Sistat P., Pourcelly G. Journal of Membrane Science: nauchnyj zhurnal. – 447. USA. ELSEVIER. 2013. rr.190-202  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.033> (25.12.13).