УДК 544.638.2:51-74

01.00.00 Физико-математические науки

ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ НЕКОТОРЫХ КРИТЕРИЕВ ПОДОБИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА В КАНАЛЕ ОБЕССОЛИВАНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО АППАРАТА С УЧЕТОМ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ

Коваленко Анна Владимировна к.э.н., доцент РИНЦ SPIN-код автора: 3693-4813 Scopus Author ID: 55328224000

Никоненко Виктор Васильевич д.х.н., профессор РИНЦ SPIN-код: 8084-4429 Scopus Author ID: 7007153388

Уртенов Махамет Али Хусеевич д.ф.-м.н., профессор РИНЦ SPIN-код: 7189-0748 Scopus Author ID: 6603363090

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Лойко Валерий Иванович д.т.н., профессор, заслуженный деятель науки РФ РИНЦ SPIN-код: 7081-8615 Кубанский государственный аграрный университет, Краснодар, Россия

Явление электроконвекции в мембранных системах представляет значительный интерес, поскольку является, по мнению многих авторов, основным механизмом сверхпредельного массопереноса. Исследованию электроконвекции посвящено большое число теоретических и экспериментальных работ, в которых используются, как правило, размерные величины. Поэтому фактически исследуется влияние отдельных факторов, например, скачка потенциала, средней скорости вынужденного течения раствора, геометрических характеристик канала, начальной концентрации, и т.д. на процесс переноса. Однако влияние этих факторов проявляется не порознь, а совместно. Таким образом, возникает проблема введения безразмерных комплексов из размерных величин, имеющих физический смысл и позволяющих выразить внутренние связи процесса. Как известно, для решения этой проблемы используется теория подобия, основанная на переходе к безразмерным параметрам в уравнениях и формулах, описывающих процесс, с использованием характерных для изучаемой системы величин. Данная работа посвящена

UDC 544.638.2:51-74

Physics and Mathematical sciences

PHYSICAL MEANING OF CERTAIN SIMILARITY CRITERIAS OF TRANSPORT PROCESSES IN THE DESALTING CHANNEL THE ELECTRODIALYSIS DEVICE WITH ELECTROCONVECTION

Kovalenko Anna Vladimirovna Cand.Econ.Sci., associate professor RISC SPIN-code: 3693-4813 Scopus Author ID: 55328224000

Nikonenko Viktor Vasilyevich Dr.Sci.Chem., professor RISC SPIN-code: 8084-4429 Scopus Author ID: 7007153388

Urtenov Makhamet Ali Khuseevich Dr.Sci.Phys.-Math., professor RISC SPIN-code: 7189-0748 Scopus Author ID: 6603363090

Kuban State University, Krasnodar, Russia

Loiko Valery Ivanovich Dr.Sci.Tech., professor, deserved scientist of the Russian Federation RISC SPIN-code: 7081-8615 *Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia*

The phenomenon of electro convection in membrane systems is of considerable interest, because it is, according to many authors, the main mechanism of overlimiting mass transfer. A great number of theoretical and experimental works, in which, as a rule, dimensional values were used, are devoted to electro convection study. Because of that, in actual fact, there is investigated the influence of individual factors on the transfer process. For example, the influence of voltage jumps, the average speed of a forced stream of the solution, the geometric characteristics of the channel, the initial concentration, etc. However, the influence of these factors appears not separately, at the same time. Thus, there is the problem of introducing dimensionless complexes of dimensional values that have a physical meaning and that allow to evaluate the inner links of the process. As it is known, for solving that problem, there is applied a theory of similarity, based on the transition towards dimensionless parameters in equations and formulas describing the process, and using values, typical of the system under study. This work is devoted to the determining of physical meaning of similarity criteria of salt ions processes, taking into account electro convection in the desalting channel of electro

определению физического смысла критериев подобия процессов переноса ионов соли с учетом электроконвекции в канале обессоливания электродиализного аппарата, ограниченного идеально селективными, гомогенными анионообменной и катионообменной мембранами. Введенные критерии подобия использованы для проведения теоретического исследования влияния на электроконвекцию ряда параметров процесса обессоливания dialysis apparatus. The channel is bounded with perfectly selective, homogeneous anion-exchange and cation-exchange membranes. The introduced similarity criteria are used so as to conduct the theoretical study of the effect of a number of parameters of a desalting process on electro convection

Ключевые слова: ОБЕССОЛИВАНИЕ, КРИТЕРИАЛЬНЫЕ ЧИСЛА, ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ, УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА-ПЛАНКА-ПУАССОНА И НАВЬЕ-СТОКСА, ПОДОБИЕ, КРИТЕРИИ ПОДОБИЯ Кеуwords: DESALINATION, CRITERIA NUMBERS, ELECTRODIALYSIS, NERNST-PLANCK-POISSON EQUATIONS, NAVIER-STOKES EQUATIONS, SIMILARITY, SIMILARITY THEORY

введение

Явление электроконвекции в мембранных системах представляет значительный интерес, поскольку является, по мнению многих авторов, основным механизмом сверхпредельного массопереноса. Исследованию электроконвекции посвящено большое число теоретических [1-18, 21, 23, 27, 28] и экспериментальных работ [11, 14-19, 21, 29, 30]. В этих работах используются, как правило, размерные величины. Поэтому фактически исследуется влияние отдельных факторов, например, скачка потенциала, средней скорости вынужденного течения раствора, геометрических характеристик канала, начальной концентрации, и т.д. на процесс переноса. Однако влияние этих факторов проявляется не порознь, а совместно. Таким образом, возникает проблема введения безразмерных комплексов из величин, имеющих физический смысл и размерных позволяющих выразить внутренние связи процесса. Как известно, для решения этой проблемы используется теория подобия, основанная на переходе к безразмерным параметрам в уравнениях и формулах, описывающих процесс, с использованием характерных для изучаемой системы величин.

Переход к безразмерным переменным в системе уравнений Нерста-Планка и Пуассона в частном случае бинарного 1:1 электролита осуществлен, по-видимому впервые, в [26, 27]. Там же предлагается физический смысл некоторых критериев подобия (см. §3). В дальнейшем такой переход к безразмерным переменным и интерпретация критериев подобия использовалась в работах [9-11, 15, 20].

В работе [30] уравнения Нернста-Планка, Пуассона и Навье-Стокса приведены к следующему безразмерному виду:

$$J_{i} = z_{i}D_{i}C_{i}E - D_{i}\nabla C_{i} + PeC_{i}V, \qquad i = 1,2$$
$$\frac{1}{\lambda}\frac{\partial C_{i}}{\partial t} = -div\vec{j}_{i}, \quad i = 1,2$$
$$\lambda^{2}\Delta\varphi = -\rho_{e}, \quad \rho_{e} = z_{1}C_{1} + z_{2}C_{2}$$
$$\frac{1}{\lambda Sc}\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + Re(\vec{V}\nabla)\vec{V} = -\nabla P + \Delta \vec{V} - \frac{1}{\lambda^{2}}\rho_{e}\nabla\varphi, \quad div(\vec{V}) = 0$$

где $t, C_i, \varphi, \vec{V}, P$ обозначают безразмерные время, концентрация катионов (i=1) и анионов (i=2), электрический потенциал, вектор скорости потока и давление, а числа P_e , Sc, Re это числа Пекле, Шмидта и Рейнольдса соответственно.

Величины $t, C_i, \varphi, \vec{V}, P$ были нормированы следующими характерными значениями времени, ионной концентрации, электрического потенциала, скорости и давления соответственно:

$$t_0 = \frac{l_0^2}{D_0}, \ \varphi_0 = \frac{k_B T}{Ze}, \ V_0 = \frac{\varepsilon_r \varphi_0}{\eta l_0}, \ P_0 = \frac{\eta V_0}{l_0},$$

где C_0 – концентрация ионов в глубине канала, l_0 – характерный масштаб длины, в качестве, которого длина взята длина мембраны $l_0 = 13.8 \,\mu m$, $D_0 = (D_1 + D_2)/2$ – средний коэффициент диффузии, Т – абсолютная температура, e – элементарный заряд, $Z = |z_i|$ - валентность ионов, η динамическая вязкость раствора, ε_r – диэлектрическая проницаемость раствора. Коэффициенты диффузии нормируются на средний коэффициент диффузии, пространственный заряд нормируется на C_0 , безразмерный параметр λ является отношением Дебаевской длины (см. ниже) к характерному масштабу длины. Из-за того, что в качестве характерного масштаба взята длина мембраны физическая интерпретация безразмерного параметра λ не совпадает с [25, 26], его физический смысл неясен.

Физический смысл характерного времени, характерной скорости и характерного давления не указан. Кроме того, не приведены нетривиальные критерии подобия.

Данная работа является продолжением и развитием работ [1, 13, 31]. В ней предложены некоторые нетривиальные критерии подобия и даны совершенно новые их интерпретации, имеющие ясный физический смысл.

§1 Характерные величины

При проведении и анализе физических и численных экспериментов [14-19, 24] можно видеть, что часть данных, условно говоря, неизменна, а другая часть варьируется от эксперимента к эксперименту. Если экспериментами с раствором хлорида натрия, ограничиться TO коэффициенты неизменными можно считать диффузии катиона $(D_2 = 2.05 \cdot 10^{-9} \,\mathrm{m}^2/\mathrm{c}).$ Считаются $(D_1 = 1.33 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с})$ и аниона $\rho_{0} = 1002.5 \, \text{кг/м}^{3},$ коэффициент раствора неизменными плотность вязкости $\nu = 1006 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Используются кинематической также универсальные постоянные: число Фарадея F, универсальная газовая постоянная *R*. абсолютная температура Τ, диэлектрическая проницаемость раствора ε_r .

Изменяемыми параметрами, определяющими условия эксперимента, являются, ширина канала обессоливания *H*, которая обычно меняется в зависимости от размера экспериментальной ячейки от 0.5 мм до 10 мм, длина канала *L*, – от 1 мм до десятков сантиметров, средняя скорость

вынужденного течения раствора V_0 , – от 0 до 10 см/с, начальная концентрация раствора C_0 , – от 10^{-3} моль/л до 2 моль/л. В зависимости от того, какой режим исследуется, гальванодинамический или потенциодинамический, меняется заданная плотность тока или скачок потенциала. Ниже рассматривается потенциодинамический режим и предполагается, что скачок потенциала меняется от $d_{\varphi} = 0$ В до $d_{\varphi} = 3$ В.

§2 Переход к безразмерному виду

В качестве характерных величин возьмем некоторый набор C_0, V_0, d_{φ}, H и перейдем к безразмерному виду, полагая: $x^{(u)} = x/H$;

$$y^{(u)} = \frac{y}{H}; \ L^{(u)} = \frac{L}{H}; \ t^{(u)} = \frac{tV_0}{H}; \ \vec{V}^{(u)} = \frac{\vec{V}}{V_0}; \ P^{(u)} = \frac{P}{\rho_0 V_0}; \ d_{\varphi}^{(u)} = \frac{F}{RT_0} d_{\varphi};$$
$$\vec{E}^{(u)} = \frac{HF}{RT_0} \vec{E}; \ \varphi^{(u)} = \frac{F}{RT_0} \varphi; \ \varepsilon^{(u)} = \frac{RT_0 \varepsilon}{F^2 H^2 C_0}; \ C_i^{(u)} = \frac{C_i}{C_0}; \ \vec{j}_i^{(u)} = \frac{H}{D_0 C_0} \vec{j}_i;$$
$$D_i^{(u)} = \frac{D_i}{D_0}, \ \vec{I}^{(u)} = \frac{H}{D_0 C_0 F} \vec{I}; \ i_{av}^{(u)} = \frac{i_{av} H}{DC_0 F}; \ \eta^{(u)} = \frac{\eta}{DC_0 F}; \ f_0 = \frac{\rho_0 V_0^2}{H},$$

где, например, $D_0 = D_1$, или $D_0 = 10^{-9}$ м²/с; индекс (u) означает, что соответствующая величина безразмерная.

Формулы перехода к безразмерному виду станут более ясными, если их записать в виде:

$$\varphi^{(u)} = \frac{\varphi}{\varphi_0}, \quad \vec{E} = \frac{1}{E_0} \vec{E}^{(u)}, \quad P = \frac{P}{P_0}, \quad \vec{I}^{(u)} = \frac{1}{i_0} \vec{I}, \quad i_{av}^{(u)} = \frac{i_{av}}{i_o}, \quad \vec{f}^{(u)} = \frac{1}{f_0} \vec{f}, \quad rge$$
$$\varphi_0 = \frac{RT}{F}, \quad i_0 = \frac{DFC_0}{H} = \frac{1}{2} i_{np}, \quad P_0 = \rho_0 V_0^2, \quad f_0 = \frac{\rho_0 V_0^2}{H} = \frac{P_0}{H} - \frac{P_0 V_0^2}{H} = \frac{P_0}{H} - \frac{P_0}{H}$$

некоторые характерные величины, физический смысл которых, поясняется ниже.

Замечание 1. Поскольку, начальное вынужденное течение направлено вдоль канала, то, казалось бы, что нужно использовать в качестве характерного расстояния длину канала, и, определять через него,

например, характерное время, число Рейнольдса и т.д. Однако в гидродинамике, для течения в канале в качестве характерного размера берется именно ширина канала *H*, а не длина *L*. Аналогичная ситуация для течения в круглых трубах, в качестве характерного размера берется диаметр трубы, а не длина.

Объясняется это с физической точки зрения тем, что:

 для длинного канала (L>>H), его длина может считаться бесконечно большой, поскольку на течение длина уже не влияет и остается всего один линейный размер,- ширина канала H,

2) каким ни было течение в начале канала, она при $\hat{L} \approx 2H$ или $\hat{L} \approx 3H$ вниз по течению становится течением Пуазейля, т.е. характерная длина \hat{L} - зависит от ширины канала H, а не от реальной длины канала L,

С учетом 1) и 2) получаем, время $t_0 = P/V_0$ - это характерное время установления течения, при этом величина *H* рассматривается как длина канала, равная по размеру ширине канала.

Кроме того, в данной задаче основное внимание уделяется процессом переноса ионов соли, через ионообменные мембраны, т.е. поперек канала. В связи с этим за характерный линейный размер, в данной работе, принимается ширина канала.

§3 Безразмерные параметры в уравнениях и краевых условиях и их физический смысл

В работе [13] нами был осуществлен переход к безразмерному виду в краевой задаче, соответствующей модели [1] с использованием, указанных выше, характерных размерных величин и были введены в рассмотрение следующие безразмерные параметры:

1)Длина $L^{(u)} = L/H = k_d H^{(u)} = k_d$. заметим, что безразмерная длина является параметром;

2)Число Пекле $Pe = V_0 H / D_0$, являющееся отношением конвективного переноса к молекулярному переносу;

3)Число Рейнольдса $Re = V_0 H / v$, являющееся отношением силы инерции $F_{in} = \rho_0 H^2 V_0^2$ к силе вязкого трения $F_{ir} = v \rho_0 V_0 H$;

4)Безразмерные числа
$$\varepsilon = \frac{RT\varepsilon_r}{H^2 C_0 F^2}$$
 и $K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2}$.

Для того, чтобы выяснить физический смысл параметров $\varepsilon^{(u)}$ и K_{el} , необходимо ввести в рассмотрение характерное значение электрической силы. Для этого используем приближенное решение краевой задачи для системы одномерных уравнений НПП (Нернста - Планка и Пуассона) для раствора хлористого натрия [23].

В одномерном случае для плотности электрической силы f_{el} имеем: $f_{el} = \rho E$, или, с учетом $\rho = F(C_1 - C_2) = \varepsilon_r dE/dx$, получаем:

$$f_{el} = \varepsilon_r E \frac{dE}{dx} = \frac{1}{2} \varepsilon_r \frac{d}{dx} E^2$$
(1)

Из асимптотического решения краевой задачи для одномерной системы уравнений НПП [23] имеем приближенное значение для напряженности в области пространственного заряд, за исключением квазиравновесной части двойного слоя:

$$E^{2} = \frac{2RT}{\varepsilon_{r}} \left(\frac{i}{FD_{1}} x - \alpha\right), \qquad (2)$$

где $\alpha = 2C_0$. Исключение из рассмотрения квазиравновесной части двойного слоя обосновано, т.к. в качестве граничных условий для скорости используется условие прилипания.

Дифференцируя (2), получаем: $\frac{d}{dx}E^2 = \frac{2RT}{\varepsilon_r}\frac{i}{FD_1}$.

Откуда, с учетом (1), имеем: $f_{el} = RTi / FD_1$.

Таким образом, плотность электрической силы зависит лишь от плотности тока *i*.

Характерным значением плотности тока служить предельная плотность тока i_{np} , следовательно, характерным значением плотности

электрической силы служит выражение: $f_{el}^{(0)} = \frac{RT}{FD_1} i_{np}$.

С учетом формулы для предельной плотности тока $i_{np} = 2FD_1C_0/H$ получаем следующую формулу для характерного значения плотности электрической силы в одномерном случае:

$$f_{el}^{(0)} = 2RTC_0 / H.$$
(3)

При переходе к двумерному случаю формулу (3) нужно трактовать как давление электрической силы на площадку с длиной H и шириной 1, поэтому если в формуле (3) взять H = 1, то мы получим, что давление электрической силы на площадку с единичной площадью имеет вид¹:

$$P_{el} = 2RTC_0 \tag{4}$$

Из (4) следует, что характерным значением пространственной электрической силы в двумерном случае, действующей на квадрат с характерной стороной *H* является:

$$F_{el} = 2RTC_0 H^2 \tag{5}$$

С использованием формулы (5) можно дать различные физические интерпретации параметров ε и K_{el} .

5 Физический смысл величины *є*

5.1 Классическая трактовка параметра *є*

Этот параметр, впервые введен в работах [25, 26], где дана следующая его интерпретация. Преобразуем формулу для *є* в виде:

¹ Кстати, величина RTC_0 , согласно закону Вант-Гоффа, является осмотическим давлением раствора с концентрацией C_0 .

$$\varepsilon = \frac{RT\varepsilon_r}{H^2 C_0 F^2} = 2 \left[\frac{l_d}{H} \right]^2$$
, где $l_d = \sqrt{\frac{RT\varepsilon_r}{2C_0 F^2}}$ – Дебаевская длина.

Таким образом *є*- это отношение квадрата толщины области равновесного пространственного заряда (удвоенная дебаевская длина) к квадрату межмембранного расстояния; либо отношение дебаевской длины к половине межмембранного расстояния. Суть: это отношение (квадрата) толщин заряженной и незаряженной областей раствора.

5.2 Выражение параметра ε через характерную электрическую силу Умножим числитель и знаменатель выражения для ε на *RT*, тогда имеем

$$\varepsilon = \frac{(RT)^2 \varepsilon_r}{H^2 RTC_0 F^2} = \frac{k_1}{F_{el}},$$

где $k_1 = (RT)^2 \varepsilon_r / F^2$ — физическая постоянная величина имеющая размерность силы. Таким образом: $\varepsilon = k_1 / F_{el}$ или

$$\varepsilon = \frac{1}{F_{el}^{(u)}},\tag{6}$$

где $F_{el}^{(u)}$ - безразмерная характерная электрическая сила.

Таким образом, безразмерный малый параметр *є* характеризует величину обратную к характерной безразмерной электрической силе. Поэтому она может быть названа **обратным числом электрической силы.**

6 Физический смысл величины
$$K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2}$$

6.1 Выражение К_{еl} как отношение характерных давлений

В гидродинамике давление играет определяющую роль, поскольку оно является причиной любого движения раствора. Для движения раствора со средней скоростью V_0 величина $P_0 = \rho_0 V_0^2$ является характерным давлением. Эта величина называется также скоростным напором или динамическим давлением. В аэро- и гидродинамике она обычно служит в качестве характерного масштаба гидродинамического давления и используется при определении аэродинамических коэффициентов.

Характерным давлением электрической силы, как было показано выше, является величина $P_{el} = 2RTC_0$.

Таким образом: $K_{el} = P_{el} / P_0$.

Следовательно, можно считать, что K_{el} – это отношение характерного давления, вызванного действием электрической силы, к характерному гидродинамическому давлению.

6.2 Выражение K_{el} через характерные силы

Преобразуем формулу для *К*_{*el*} следующим образом:

$$K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2} = \frac{RTC_0 H^2}{\rho_0 V_0^2 H^2} = \frac{F_{el}}{F_{in}},\tag{7}$$

где $F_{el} = RTC_0 H^2$ - характерная электрическая сила, $F_{in} = \rho_0 H^2 V_0^2$ - сила инерции. Таким образом, K_{el} это отношение электрической силы к силе инерции.

6.3 Выражение *K*_{*el*} как отношение механической и электрической энергий

Постоянная K_{el} может быть выражена и через отношения механической (кинетической) и потенциальной электрической энергиями. Действительно, величина $\rho_0 V_0^2/2$ есть кинетическая энергия единицы объема жидкости. Перепишем параметр K_{el} в виде:

$$K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2} = \frac{(RTC_0 / H)H}{\rho_0 V_0^2} = \frac{F_{el}^0 H}{\rho_0 V_0^2}$$

где $F_{el}^0 H$ есть потенциальная энергия электрического поля (она равна работе, которую может совершить электрическая сила, перемещая единичный заряд на расстояние H.

Замечание 2. Поскольку трактовка 6.2 аналогична трактовке числа Рейнольдса, то из соображения однообразия, именно такая трактовка будет в дальнейшем использоваться и число K_{el} будем называть критериальным числом относительной электрической силы.

7 Общее критериальное число электроконвекции *K*_{*ek*} определяется как коэффициент при безразмерной электрической силе, ответственной за электроконвекцию, т.е. в виде:

$$K_{ek} = \mathcal{E}K_{el} \quad , \tag{8}$$

откуда следует его выражения через размерные параметры:

$$K_{ek} = \frac{(RT)^2 \varepsilon_r}{\rho_0 V_0^2 H^2 F^2}$$
(9)

Из определения числа электроконвекции K_{ek} следует существование такого его критического значения \overline{K}_{ek} , что при $K_{ek} \ge \overline{K}_{ek}$, электроконвекция возникает везде в канале.

Оценка безразмерных параметров показывает, что для характерных значений размерных величин для электродиализа, числа Пекле и Рейнольдса имеют порядок $10^2 \div 10^4$, $1 \div 100$. Число ε можно считать малым параметром, поскольку он меняется от 10^{-17} до 10^{-7} . Число K_{el} имеет порядок $10 \div 10^3$. Число K_{ek} имеет порядок $10^{-14} \div 10^{-4}$.

8 Введем в рассмотрение также безразмерные параметры, входящие в краевые условия [13]: $d_{\varphi}^{(u)} = \frac{F}{RT_0} d_{\varphi}, \quad d_0^{(u)} = \frac{F}{RT_0} d_0,$

$$d_1^{(u)} = \frac{F}{RT_0} d_1, \ C_{km}^{(u)} = \frac{C_{km}}{C_0}, \ C_{am}^{(u)} = \frac{C_{am}}{C_0},$$
 имеющие смысл, соответственно,

общего значения, начального значения и темпа прироста потенциала, а также граничных значений концентраций на анионообменной и катионообменной мембранах. Кроме того, важным параметром является отношение длины к ширине k_d , равное безразмерной длине. В рамках

модели мы считаем одинаковыми начальную концентрацию в канале и концентрацию на входе в канал, хотя могут быть эксперименты, когда они разные. В ряде численных экспериментов ниже для простоты расчетов, принято $C_{am} = C_{km} = C_0$.

§4 Безразмерные уравнения и краевые условия (индекс «и» для простоты записи опущен)

4.1 Безразмерные уравнения

С учетом введенных выше безразмерных переменных и параметров система уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса [1] запишется в виде:

$$\vec{J}_{i} = z_{i}D_{i}C_{i}\vec{E} - D_{i}\nabla C_{i} + PeC_{i}\vec{V}, \qquad i = 1,2$$

$$Pe\frac{\partial C_{i}}{\partial t} = -div\vec{j}_{i}, \quad i = 1,2$$

$$\varepsilon\Delta\varphi = -(z_{1}C_{1} + z_{2}C_{2})$$

$$\vec{I} = z_{1}\vec{j}_{1} + z_{2}\vec{j}_{2}$$

$$\frac{\partial\vec{V}}{\partial t} + (\vec{V}\nabla)\vec{V} = -\nabla P + \frac{1}{Re}\Delta\vec{V} + \varepsilon K_{els}\Delta\varphi\nabla\varphi$$

$$div(\vec{V}) = 0$$

4.2 Безразмерные краевые условия:

Уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса являются выражением общих законов сохранения, и, поэтому, модель переноса ионов соли с учетом электроконвекции, определяется наряду с формулой электрической силы, в уравнении Навье-Стокса, в первую очередь, краевыми условиями, которые в размерном виде приведены в [1]. При этом предполагается, что x = 0 соответствует условной границе «поверхность анионообменной мембраны/раствор» (AOM), а x = 1 – условной границе «поверхность катионообменной мембраны/раствор» (KOM), y = 0 соответствует входу в канал обессоливания, а y = L –

выходу из него. Запишем безразмерные краевые условия с учетом введенных выше безразмерных параметров.

1) Условия на поверхности ионообменных мембран

а) На поверхности AOM ($x=0, y \in [0, L], t \ge 0$) будем считать граничную концентрацию анионов равной фиксированному заряду внутри мембраны:

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

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

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial x} + z_1 C_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)(t, 0, y) = 0.$$

Поверхность анионообменной мембраны считается эквипотенциальной: $\varphi(t,0,y) = 0$.

б) На поверхности КОМ $x = 1, y \in [0, L], t \ge 0$ ставятся краевые условия аналогичные п. а):

$$C_1(t,1,y) = C_{km}, \left(\frac{\partial C_2}{\partial x} + z_2 C_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)(t,1,y) = 0, \, \varphi(t,1,y) = d_{\varphi}(t),$$

где $d_{\varphi} = d_0 + d_1 \cdot t$ $t \ge 0$, $y \in [0, L]$, d_0, d_1 – начальный значение и темп прироста скачка потенциала, соответственно.

Для скорости на поверхности мембран ставится условие прилипания:

$$V_x(t,0,y) = 0, V_y(t,0,y) = 0,$$

 $V_x(t,1,y) = 0, V_y(t,1,y) = 0.$

2) Условия на входе в канал обессоливания $x \in [0,1], y = 0, t \ge 0$

На входе концентрации ионов натрия и хлора считаются распределенными постоянно и предполагается, что выполняется условие электронейтральности:

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

Для потенциала принимается условие

$$\frac{\partial \varphi(t,x,0)}{\partial y} = -\frac{1}{z_1^2 D_1 + z_2^2 D_2} \left(z_1 D_1 \frac{\partial C_1(t,x,0)}{\partial y} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2(t,x,0)}{\partial y} \right)$$

обеспечивающее отсутствие токов. Распределение скорости на входе является Пуазейлевским: $V_x(t, x, 0) = 0, V_y(t, x, 0) = 6x(1 - x)$.

3) Условия на выходе из канала обессоливания $x \in [0,1]$, $y = L, t \ge 0$. Для концентраций будем использовать условие на поток ионов на выходе, означающее, что ионы соли выносятся из канала обессоливания, только за счет течения раствора:

$$z_i C_i(t, x, L) \frac{\partial \varphi(t, x, L)}{\partial y} + \frac{\partial C_i(t, x, L)}{\partial y} = 0, \qquad i = 1, 2, \qquad \qquad \frac{\partial \varphi(t, x, L)}{\partial y} = 0$$

Для скорости на выходе ставится условие, аналогичное условию на входе: $V_x(x,L,t) = 0, V_y(x,L,t) = 6x(1-x).$

Для того, чтобы вихри могли свободно вытекать из канала обессоливания в угловых точках выхода задается давление.

4) Начальные условия

Начальные условия при t = 0 принимаются согласованными, с остальными граничными условиями, например, начальная концентрация в канале совпадает с концентрацией на входе в канал, а для функции φ в качестве начального условия можно взять, например, линейную функцию, независящую от $y: \varphi(0, x, y) = d_{\varphi}x$.

§5 Некоторые новые критерии подобия

Нами найдены два нетривиальных критерия подобия, названные изза формы мультипликативными. Один из нетривиальных мультипликативных критериев подобия, выше было введено по определению: $K_{ek} = \varepsilon K_{els}$ или $F_z K_{ek} = K_{els}$.

Найдем еще один из нетривиальных критериев подобия. Для этого перемножим следующие тривиальные параметры подобия задачи между

собой, тогда получим:
$$\mathcal{E}K_{els}Pe\operatorname{Re} = \frac{\mathcal{E}_r(RT)^2}{F^2\rho_0 D_0 \nu}$$
.

Правая часть является постоянной безразмерной физической величиной: $k_0 = \frac{\varepsilon_r (RT)^2}{F^2 \rho_0 D_0 v}$. С учетом $K_{ek} = \varepsilon K_{els}$ из этого равенства получаем (10):

$$K_{ek} = k_0 / Pe \, Re \tag{10}$$

Поскольку в данной работе предполагается, что D_0 и ν являются постоянными, то постоянным является \Pr – число Прандтля: $\Pr = \nu / D_0$. Числа Пекле и Рейнольдса связаны соотношением $Pe = \Pr$ Re, следовательно (10) может быть переписано в виде (11), где $k_1 = k_0 / \Pr$.

$$K_{ek} = k_1 / (Re)^2$$
(11)

Из (11) следует, что K_{ek} явно зависит только от Re, причем чем меньше число Re, т.e. скорость вынужденного течения, тем сильнее выражена электроконвекция, при этом зависимость квадратичная. Указанные зависимости можно усмотреть непосредственно из вида числа электроконвекции K_{ek} , однако тогда эта зависимость была бы частной, при фиксированном значении каждого параметра, а здесь зависимость получается общая, комплексная.

В то же время из (11) следует, что электроконвекция зависит не явно, а опосредованно от начальной концентрации C_0 и граничных концентраций C_{am} , C_{km} . Электроконвекция зависит от этих параметров опосредованно, через граничные условия, причем численный анализ показывает, что эта зависимость слабая, например, уменьшение граничных концентраций $C_{am} = C_{km} = C_0$ на два порядка приводит к

незначительному увеличению размеров электроконвективных вихрей [31]. Влияние граничных концентраций $C_{am} = C_{km} = C_0$ на ВАХ также несущественно [31]. Параметры C_{am} , C_{km} , C_0 оказывают существенное влияние на распределение концентрации и напряженности электрического поля, что видно по критериальному числу ε и подтверждается численными расчетами [31].

выводы

В статье выяснен физический смысл коэффициентов подобия процессов переноса в канале обессоливания электродиализного аппарата обессоливания. Приведены примеры подобия для размерных наборов данных, что может помочь при интерпретации и сравнении результатов различных экспериментов с использование ячеек С различными геометрическими результаты, размерами. А также распространить экспериментальных полученные для ячеек, на промышленные электродиализаторы.

В работе выведены новые критерии подобия и проанализированы характеристики процесса переноса с их учетом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-08-93105-НЦНИЛ_а, № 13-08-93106-НЦНИЛ_а и № 13-08-96519 р_юг_а.

ЛИТЕРАТУРА

- 3. Dukhin S.S. // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. 35. P. 173.
- 4. Mishchuk N.A., Takhistov P.V. // Colloids Surf. 1995. A 95. P. 119.
- 5. Rubinstein I., Shtilman L. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1979. 75. P. 231.
- 6. Духин, С.С. Исчезновение феномена предельного тока в случае гранулы ионита /
- С.С. Духин, Н.А. Мищук // Коллоидный журнал. 1989. Т. 51, № 4. С. 659-671.

^{1.} Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., Sistat P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer in electrodialysis membrane systems enhanced by electroconvection // Journal Membrane Science. 2013. V. 447. P. 190.

^{2.} Мищук Н.А., Духин С.С. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. С. 1197.

7. Mishchuk, N. Micropump based on electroosmosis of the second kind / N. Mishchuk, H. Trond, V. Tormod, A. Janko, K. Helmut // Electrophoresis. -2009. - V. 30. - P. 3499-3506.

8. Mishchuk, N.A. Electrokinetic phenomena of the second kind. In Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis / N.A. Mishchuk, S.S. Dukhin / ed. by Delgado A.: Marcel Dekker. -2002. -P. 241-275.

9. 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. – Т. 38, № 8. – С. 956-967.

10. Rubinstein, I. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electrodialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, T. Pudnik // Physical review E. – 2002. –V. 65. – P. 041507-1-10.

11. 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. – V. 101. – P. 236101-1-4.

12. Узденова А.М., Коваленко А.В., Никоненко В.В., Уртенов М.Х. Математическое моделирование электроконвекции в электромембранных системах с вынужденной конвекцией // Конденсированные среды и межфазные границы. Воронеж. 2011. Т.13, №4. С. 492-498

13. Коваленко А.В., Никоненко В.В., Узденова А.М., Уртенов М.Х. Критериальные числа электроконвекции в камере обессоливания электродиализатора // Конденсированные среды и межфазные границы: научный журнал. - № 3 (16). Воронеж ФГБОУ ВПО "Воронежский государственный университет". 2013. С. 386-394

14. Васильева В.И. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной нестабильности при высокоинтенсивных токовых режимах / В.И. Васильева, А.В. Жильцова, М.Д. Малыхин, В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев, Р.Х. Чермит, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2014. – Т. 50, № 2. – С. 134-143.

15. Rubinstein, I. Reexamination of electrodiffusion time scales / I. Rubinstein, B. Zaltzman, A. Futerman, V. Gitis, V. Nikonenko // Phys. Review E = 2009. - V. 79. - P. 021506.

16. The oscillation of concentration field at the membrane-solution interface and transport mechanisms under overlimiting current density / V. Vasil'eva [et al.] // Journal Desalination and water treatment. -2010. - Vol. 14. - P. 214 - 219.

17. Диффузионные пограничные слои на границе мембрана-раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа / В. И. Васильева [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2005. – Т. 5, Вып. 4. – С. 545 – 560.

18. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах / Н. Д. Письменская [и др.] // Электрохимия. – 2012. – Т.48, №6. – С. 677 – 686.

19. Vasil'eva, V.I. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodialysis by means of laser interferometry / V.I. Vasil'eva, V.A. Shaposhnik, O.V. Grigorchuk, I.P. Petrunya // Desalination. – 2006. – V. 192. – P. 408.

20. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996, 392 с.

21. Уртенов М.Х. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Предельный ток и диффузионный слой / Н.П. Гнусин, В.И.

Заболоцкий, В.В. Никоненко, М.Х. Уртенов // Электрохимия. – 1986. – Т. 22, № 3. – С. 298-302.

22. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М.: Наука, 1996, 390 с.

23. Уртенов, М.Х. Краевые задачи для системы электродиффузионных уравнений. Часть 1. Одномерные задачи / М.Х. Уртенов, А.В. Коваленко / LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbrucken, Germany, 2011, 280 р. (Монография).

24. Sistat, Ph. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system / Ph. Sistat, A. Kozmai, N. Pismenskaya, Ch. Larchet, G. Pourcelly, V. Nikonenko // Electrochim. Acta. – 2008. – V. 53. – P. 6380-6390.

25. Графов Б.М., Черненко А.А. Теория прохождения постоянного тока через раствор бинарного электролита // Докл. АН СССР. 1962. Т.146. №1. С.135-138

26. Графов Б.М., Черненко А.А. Прохождение постоянного тока через раствор бинарного электролита // Журнал физической химии. 1963. Т.37. С.664

27. Microscale Electrodialysis: Concentration Profiling and Vortex Visualization / R. Kwak [et al.] // Desalination. – 2013. – Vol. 308. – P. 138 – 146.

28. Shear flow of an electrically charged fluid by ion concentration polarization: Scaling laws for convection vortices / R. Kwak [et al.] // Physical Review Letter. -2013. - Vol. 110. - P. 114501 - 114508.

29. Ibanes R. Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes / R. Ibanes, D. F. Stamatialis, M. Wessling // Journal of Membrane Science. – 2004. - Vol. 239. - P. 119 - 128.

30. Choi Y. H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties / Y. H. Choi, S. H. Moon // Journal Colloid and Interface Science. -2003. - Vol. 265. - P. 93 - 100.

31. Pham V.S. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane / Van Sang Pham, Zirui Li, Kian Meng Lim, Jacob K. White, Jongyoon Han // PHYSICAL REVIEW E 86, 046310 (2012) pp.1-11.

32. Коваленко А.В. Развитие теории подобия процессов переноса в канале обессоливания электродиализного аппарата / Коваленко А.В., Васильева В.И., Никоненко В.В., Узденова А.М., Уртенов М.Х., Sistat P., Белашова Е.Д. // Конденсированные среды и межфазные границы: научный журнал. - Т. 16. - № 4. Воронеж. 2014. с. 429-438

References

1. Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., Sistat P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer in electrodialysis membrane systems enhanced by electroconvection // Journal Membrane Science. 2013. V. 447. P. 190.

- 2. Mishhuk N.A., Duhin S.S. // Kolloid. zhurn. 1987. T. 49. S. 1197.
- 3. Dukhin S.S. // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. 35. P. 173.
- 4. Mishchuk N.A., Takhistov P.V. // Colloids Surf. 1995. A 95. P. 119.
- 5. Rubinstein I., Shtilman L. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1979. 75. P. 231.
- 6. Duhin, S.S. Ischeznovenie fenomena predel'nogo toka v sluchae granuly ionita / S.S. Duhin, N.A. Mishhuk // Kolloidnyj zhurnal. 1989. T. 51, N_{2} 4. S. 659-671.

7. Mishchuk, N. Micropump based on electroosmosis of the second kind / N. Mishchuk, H. Trond, V. Tormod, A. Janko, K. Helmut // Electrophoresis. – 2009. – V. 30. – P. 3499-3506.

8. Mishchuk, N.A. Electrokinetic phenomena of the second kind. In Interfacial Electrokinetics and Electrophoresis / N.A. Mishchuk, S.S. Dukhin / ed. by Delgado A.: Marcel Dekker. -2002. -P. 241-275.

9. Rubinshtejn, I. Jeksperimental'naja proverka jelektroosmoticheskogo mehanizma formirovanija «zapredel'nogo» toka v sisteme s kationoobmennoj jelektrodializnoj membranoj / I. Rubinshtejn, B. Zal'cman, I. Prec, K. Linder //Jelektrohimija. – 2002. – T. 38, № 8. – S. 956-967.

10. Rubinstein, I. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electrodialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, T. Pudnik // Physical review E. -2002. -V. 65. -P. 041507-1-10.

11. 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. – V. 101. – P. 236101-1-4.

12. Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Urtenov M.H. Matematicheskoe modelirovanie jelektrokonvekcii v jelektromembrannyh sistemah s vynuzhdennoj konvekciej // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. Voronezh. 2011. T.13, №4. S. 492-498

13. Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Uzdenova A.M., Urtenov M.H. Kriterial'nye chisla jelektrokonvekcii v kamere obessolivanija jelektrodializatora // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy: nauchnyj zhurnal. - № 3 (16). Voronezh FGBOU VPO "Voronezhskij gosudarstvennyj universitet". 2013. S. 386-394

14. Vasil'eva V.I. Vlijanie himicheskoj prirody ionogennyh grupp ionoobmennyh membran na razmery oblasti jelektrokonvektivnoj nestabil'nosti pri vysokointensivnyh tokovyh rezhimah / V.I. Vasil'eva, A.V. Zhil'cova, M.D. Malyhin, V.I. Zabolockij, K.A. Lebedev, R.H. Chermit, M.V. Sharafan // Jelektrohimija. – 2014. – T. 50, № 2. – S. 134-143.

15. Rubinstein, I. Reexamination of electrodiffusion time scales / I. Rubinstein, B. Zaltzman, A. Futerman, V. Gitis, V. Nikonenko // Phys. Review E – 2009. – V. 79. – P. 021506.

16. The oscillation of concentration field at the membrane-solution interface and transport mechanisms under overlimiting current density / V. Vasil'eva [et al.] // Journal Desalination and water treatment. -2010. - Vol. 14. - P. 214 - 219.

17. Diffuzionnye pogranichnye sloi na granice membrana-rastvor pri vysokointensivnyh rezhimah jelektrodializa / V. I. Vasil'eva [i dr.] // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. – 2005. – T. 5, Vyp. 4. – S. 545 – 560.

18. Vlijanie harakteristik granicy ionoobmennaja membrana/rastvor na massoperenos pri intensivnyh tokovyh rezhimah / N. D. Pis'menskaja [i dr.] // Jelektrohimija. – 2012. – T.48, $N_{2}6.$ – S. 677 – 686.

19. Vasil'eva, V.I. The membrane-solution interface under high-performance current regimes of electrodialysis by means of laser interferometry / V.I. Vasil'eva, V.A. Shaposhnik, O.V. Grigorchuk, I.P. Petrunya // Desalination. – 2006. – V. 192. – P. 408.

20. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. Perenos ionov v membranah. M.: Nauka, 1996, 392 s.

21. Urtenov M.H. Konvektivno-diffuzionnaja model' processa jelektrodializnogo obessolivanija. Predel'nyj tok i diffuzionnyj sloj / N.P. Gnusin, V.I. Zabolockij, V.V. Nikonenko, M.H. Urtenov // Jelektrohimija. – 1986. – T. 22, N_{2} 3. – S. 298-302.

22. Zabolockij, V.I. Perenos ionov v membranah / V.I. Zabolockij, V.V. Nikonenko. – M.: Nauka, 1996, 390 s.

23. Urtenov, M.H. Kraevye zadachi dlja sistemy jelektrodiffuzionnyh uravnenij. Chast' 1. Odnomernye zadachi / M.H. Urtenov, A.V. Kovalenko / LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbrucken, Germany, 2011, 280 p. (Monografija).

24. Sistat, Ph. Low-frequency impedance of an ion-exchange membrane system / Ph. Sistat, A. Kozmai, N. Pismenskaya, Ch. Larchet, G. Pourcelly, V. Nikonenko // Electrochim. Acta. – 2008. – V. 53. – P. 6380-6390.

25. Grafov B.M., Chernenko A.A. Teorija prohozhdenija postojannogo toka cherez rastvor binarnogo jelektrolita // Dokl. AN SSSR. 1962. T.146. №1. S.135-138

26. Grafov B.M., Chernenko A.A. Prohozhdenie postojannogo toka cherez rastvor binarnogo jelektrolita // Zhurnal fizicheskoj himii. 1963. T.37. S.664

27. Microscale Electrodialysis: Concentration Profiling and Vortex Visualization / R. Kwak [et al.] // Desalination. – 2013. – Vol. 308. – P. 138 – 146.

28. Shear flow of an electrically charged fluid by ion concentration polarization: Scaling laws for convection vortices / R. Kwak [et al.] // Physical Review Letter. -2013. - Vol. 110. - P. 114501 - 114508.

29. Ibanes R. Role of membrane surface in concentration polarization at cation exchange membranes / R. Ibanes, D. F. Stamatialis, M. Wessling // Journal of Membrane Science. – 2004. – Vol. 239. – P. 119 – 128.

30. Choi Y. H. Structural change of ion-exchange membrane surfaces under high electric fields and its effects on membrane properties / Y. H. Choi, S. H. Moon // Journal Colloid and Interface Science. -2003. - Vol. 265. - P. 93 - 100.

31. Pham V.S. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane / Van Sang Pham, Zirui Li, Kian Meng Lim, Jacob K. White, Jongyoon Han // PHYSICAL REVIEW E 86, 046310 (2012) pp.1-11.

32. Kovalenko A.V. Razvitie teorii podobija processov perenosa v kanale obessolivanija jelektrodializnogo apparata / Kovalenko A.V., Vasil'eva V.I., Nikonenko V.V., Uzdenova A.M., Urtenov M.H., Sistat P., Belashova E.D. // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy: nauchnyj zhurnal. - T. 16. - № 4. Voronezh. 2014. s. 429-438