

УДК 303.732.4+514.84+515.1+530.1

UDC 303.732.4+514.84+515.1+530.1

01.00.00 Физико-математические науки

Physic and mathematics

**2D МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  
ОСНОВНЫХ СОПРЯЖЕННЫХ ЭФФЕКТОВ  
НА ПЕРЕНОС ИОНОВ БИНАРНОЙ СОЛИ В  
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ**

**2D SIMULATION OF THE INFLUENCE ON THE  
MAIN CONJUGATE EFFECTS ON ION  
TRANSPORT OF A BINARY SALT IN  
ELECTRO-MEMBRANE SYSTEMS**

Коваленко Анна Владимировна

к.э.н., доцент

Scopus Author ID: 55328224000

SPIN-код автора: 3693-4813

*Кубанский государственный университет,  
Россия, 350040, Краснодар, Ставропольская, 149  
[savanna-05@mail.ru](mailto:savanna-05@mail.ru)*

Kovalenko Anna Vladimirovna

Cand.Econ.Sci., associate professor

Scopus Author ID: 55328224000

SPIN-code: 3693-4813

*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Уртенов Махамет Али Хусеевич

д.ф.-м.н., профессор

Scopus Author ID: 6603363090

SPIN-код: 7189-0748

*Кубанский государственный университет,  
Россия, 350040, Краснодар, Ставропольская, 149,  
[urtenovmax@mail.ru](mailto:urtenovmax@mail.ru)*

Urtenov Makhamet Ali Khuseevich

Dr.Sci.Phys.-Math., professor

Scopus Author ID: 6603363090

SPIN-code: 7189-0748

*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Письменский Александр Владимирович

к.ф.-м.н., доцент

Scopus Author ID: 13004856800

SPIN-код: 9932-7747

*Кубанский государственный университет,  
Россия, 350040, Краснодар, Ставропольская, 149,  
[archer812@mail.ru](mailto:archer812@mail.ru)*

Pismenskiy Alexander Vladimirovich

Cand.Phys.-Math.Sci., associate professor

Scopus Author ID: 13004856800

SPIN-code: 9932-7747

*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

В статье предложена 2D математическая модель процесса переноса ионов бинарной соли с учетом основных сопряженных эффектов концентрационной поляризации в запредельном режиме: пространственного заряда и реакции диссоциации/ рекомбинации воды, гравитационной и электроконвекции и Джоулевого нагрева раствора в виде краевой задачи для системы дифференциальных уравнений с частными производными. Эта система приведена к виду удобному для численного решения. Описаны необходимые краевые условия. В данной работе представлено теоретическое изучение взаимодействия вынужденной, гравитационной и электроконвекции, реакции диссоциации/ рекомбинации молекул воды, а также Джоулева нагрева раствора и переноса тепла через мембраны. Построена двумерная математическая модель нестационарного переноса ионов бинарной соли в гладком прямоугольном канале обессоливания электродиализного аппарата с использованием уравнений Нернста, Планка, Пуассона, теплопроводности и Навье, Стокса, и естественных краевых условий. Для численного решения используется метод конечных элементов, с расщеплением решаемой задачи на каждом новом временном слое на три подзадачи:

There is a 2D mathematical model of ion transport binary salt with the main conjugate effects of concentration polarization in the overlimiting current mode: the bulk charge and the dissociation/ recombination of water, gravity and electroconvection and Joule heating the solution in the form of a boundary value problem for systems of differential equations with partial derivatives in the article. This system is presented in a form convenient for numerical solution. We describe the necessary boundary conditions. This article presents a theoretical study of the interaction of forced, gravitational and electroconvection, the dissociation / recombination of water molecules, and Joule heating of the solution and heat transport through membranes. We have constructed a mathematical model of two-dimensional non-stationary ion transport binary salt in a smooth rectangular channel desalting electro dialysis device using equations Nernst-Planck-Poisson, heat conduction and Navier-Stokes equations and the natural boundary conditions. For numerical solution we use the finite element method, with the splitting of task at each new time layer into three subtasks: electrochemical, thermal conductivity, hydrodynamic. Such approach to the development of numerical methods is the original and can solve arising in modeling boundary-value problems for a nonlinear

электрохимическую, теплопроводности, гидродинамическую. Такой подход к разработке численных методов является оригинальным и позволяет решить возникающие при моделировании краевые задачи для нелинейной системы уравнений с частными производными

system of partial differential equations

Ключевые слова: ДИГИДРОФОСФАТ, ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИЯ, РЕАКЦИЯ ДИССОЦИАЦИИ, РЕАКЦИЯ РЕКОМБИНАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ, ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ, ОБЛАСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА, КАТИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА, АНИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА

Keywords: DIHYDROGEN PHOSPHATE, ELECTROCONVECTION, DISSOCIATION REACTION, RECOMBINATION REACTION OF MOLECULES OF WATER, ELECTRO-MEMBRANE SYSTEMS, SPACE CHARGE REGION, CATION EXCHANGE MEMBRANE, ANION EXCHANGE MEMBRANE

Doi: 10.21515/1990-4665-123-117

## Введение.

Концентрационная поляризация в электромембранных системах (ЭМС) при переносе ионов бинарной соли в запредельном режиме сопровождается рядом сопряженных эффектов, основными из которых считаются электроконвекция и гравитационная конвекция, реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды и Джоулевый нагрев раствора при прохождении через него электрического тока.

В настоящее время электроконвекция считается основной причиной сверхпредельного переноса ионов соли в узких каналах обессоливания (КО) ЭМС [1–7, 21, 24]. В этих работах электроконвекция в ЭМС рассматривается, с использованием математического моделирования, как результат взаимодействия электрического поля с индуцированным этим полем пространственным зарядом, локализованным на межфазной границе мембрана/раствор в неподвижном обессоленном растворе. Работы по электроконвекции описаны и проанализированы в обзорах [6] и [7].

В то же время в относительно широких КО согласно результатам теоретических [8] и экспериментальных исследований [9] роль гравитационной конвекции является преобладающей [18, 19].

Во всех этих работах не учитывается реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды [10], причем диссоциация сопровождается

поглощением, а рекомбинация выделением тепла. Появление новых носителей заряда может в принципе уменьшить пространственный заряд и предотвратить электроконвекцию, а выделение и поглощения тепла инициировать гравитационную конвекцию. В работе [10] впервые построена 2D модель переноса ионов соли в ЭМС с учетом вынужденного течения раствора, диссоциации молекул воды и электроконвекции, но без учета гравитационной конвекции. С использованием этой модели показано, что при невысокой интенсивности диссоциации молекул воды действительно происходит ослабление электроконвекции, и, как следствие, к снижению сверхпредельного переноса ионов соли. Однако при дальнейшем увеличении скачка потенциала (или времени) электроконвекция возникает и начинает эффективно перемешивать раствор, что способствует усилению сверхпредельного переноса ионов соли. С другой стороны увеличение скачка потенциала приведет к усилению реакции диссоциации молекул воды в мембране, и, соответственно, увеличению поглощения тепла в мембране и выделению тепла в растворе за счет рекомбинации ионов водорода и гидроксидов в растворе. А это в свою очередь может усилить гравитационную конвекцию и затруднить электроконвекцию.

Таким образом, наличие противоположных тенденций делает теоретическое и экспериментальное исследование переноса ионов соли при совместном учете вынужденной конвекции, гравитационной и электроконвекции, реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, а также и Джоулевого нагрева раствора актуальной проблемой.

В данной работе строится соответствующая математическая модель с использованием уравнений Нернста-Планка-Пуассона, теплопроводности и Навье-Стокса, и естественных краевых условий.

Для численного решения используется метод конечных элементов, с расщеплением решаемой задачи на каждом новом временном слое на три

подзадачи:

- 1) электрохимическую (2D уравнения Нернста-Планка и Пуассона и уравнение реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды), решение которой дает распределение концентраций ионов соли, напряженности электрического поля, мощность источников и стоков тепла,
- 2) теплопроводности (2D уравнение теплопроводности с источником и стоком тепла, вызванных Джоулевым разогревом раствора (источник тепла) и рекомбинации молекул воды (сток тепла)),
- 3) гидродинамическую задачу (2D уравнения Навье-Стокса с подъемными Архимедовыми силами, ответственными за тепловую конвекцию и концентрационную конвекцию, а также электроконвекцию).

Такой подход к разработке численных методов является оригинальным и позволяет решить возникающие при моделировании краевые задачи для нелинейной системы уравнений с частными производными.

### **1. Физическая постановка задачи**

В работе [11] обосновано, что при математическом моделировании процесса обессоливания во многих случаях достаточно рассмотреть тепломассоперенос только в КО, считая концентрацию и температуру в камерах концентрирования постоянной и учитывая влияние катионообменной (КМ) и анионообменной мембран (АМ) в виде граничных условий.

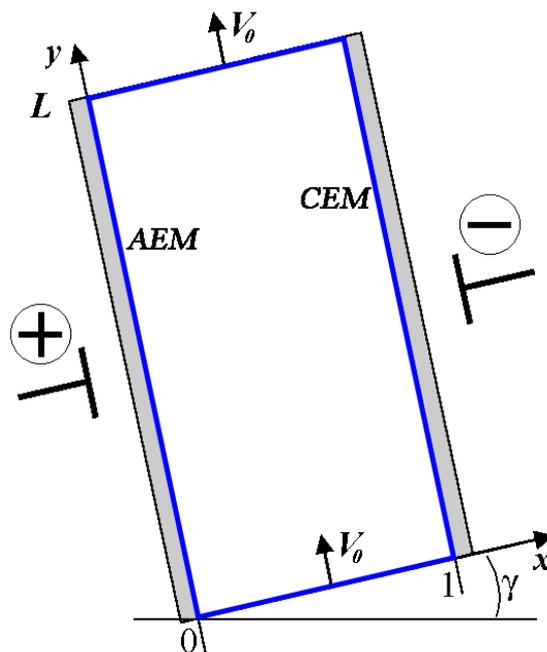
Чтобы теоретически изучить взаимодействие вынужденной, гравитационной и электроконвекции, реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, а также Джоулева нагрева раствора и переноса тепла через мембраны, построим математическую модель нестационарного переноса ионов бинарной соли в гладком прямоугольном КО электродиализного аппарата (ЭДА) [22, 23] (рис. 1).

Согласно современным представлениям [12] диссоциация молекул воды представляет собой каталитическую реакцию, проходящую внутри ионообменных мембран, примыкающих к межфазной границе, причем с поглощением тепла. В связи с этим удобно учитывать реакцию диссоциации молекул воды в виде краевых условий на поток ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , зависящие от скачка потенциала на межфазных границах ионообменная мембрана/раствор. В то же время реакция рекомбинации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  происходит в глубине раствора, причем с выделением тепла. Эту реакцию удобно учитывать в уравнениях математической модели. Обе эти реакции протекают сравнительно быстро и поэтому они локализованы в узких областях, которые гораздо меньше, например, толщины диффузионного слоя, толщины области пространственного заряда и толщины мембраны [13, 14].

В ЭМС очистки воды, как правило, применяется два основных режима эксплуатации ЭДА: гальванодинамический (гальваностатический) и потенциодинамический (потенциостатический). В данной работе исследуется потенциодинамический режим. Будем считать, что рассматриваемые КМ и АМ являются гомогенными и идеально селективными [24].

**2. Общая математическая модель.** При математическом моделировании будем считать ширину КО ЭДА, равной  $H$ , а длину  $L$ , ось  $Ox$  направим поперек, а ось  $Oy$  вдоль канала, причем при  $x=0$  расположена АМ, а при  $x=H$  КМ,  $y=0$  соответствует входу в канал, а  $y=L$  выходу из канала.

**2.1 Уравнения.** При указанных выше в п.1 предположениях перенос ионов соли, а также электроконвекция и гравитационная конвекция с учетом реакции рекомбинации молекул воды и Джоулевого нагрева раствора описываются системой уравнений (1-7) [18, 19].



**Рисунок 1.** Схематическое изображение КО:  $\gamma$  – угол наклона; Слева – АМ; справа – КМ;  $L, H$  – длина и ширина канала;  $V_0$  – средняя скорость прокачивания раствора.

$$\vec{j}_i = \frac{F}{RT_0} z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \nabla C_i + C_i \vec{V}, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_i + R_i, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (2)$$

$$\epsilon_r \Delta \phi = -F (z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4) \quad (3)$$

$$\vec{I} = F (z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2 + z_3 \vec{j}_3 + z_4 \vec{j}_4) \quad (4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{V}, \nabla T) = \alpha \Delta T + \frac{1}{\rho_0 c_p} G + \frac{1}{\rho_0 c_p} Q \quad (5)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f}, \quad (6)$$

$$\text{div}(\vec{V}) = 0, \quad (7)$$

Здесь  $\vec{j}_i, C_i$  – потоки и концентрации  $i$  – сорта ионов ( $i=1$  – соответствует  $Na^+$ ,  $i=2$  –  $Cl^-$ ,  $i=3$  –  $OH^-$ ,  $i=4$  –  $H^+$  или, что более точно  $H_3O^+$ , так как, протон в растворе гидратирован, т.е. окружен молекулами воды),  $\vec{V}$  –

скорость течения раствора электролита,  $T$  – абсолютная температура раствора,  $z_i, D_i$  – зарядовые числа и коэффициенты диффузии соответствующих ионов,  $\nabla$  – градиент,  $\Delta$  – оператор Лапласа,  $\rho_0$  – характерная плотность раствора,  $P$  – давление,  $\epsilon_r$  – диэлектрическая проницаемость электролита,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – газовая постоянная,  $T_0$  – абсолютная начальная температура раствора,  $t$  – время,  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости. При этом  $P, \vec{V}, \phi, \vec{I}, \vec{j}_i, C_i, T$  – неизвестные функции, зависящие от времени  $t$  и координат  $x, y$ .

В системе (1–7) уравнения (1–4) описывают электрохимические поля, уравнение (5) температурное поле, а уравнения Навье-Стокса (6), (7) описывают движение раствора под действием пространственной электрической силы,  $R_i$  – гомогенные химические реакции,  $G = (\vec{E}, \vec{I})$  – мощность Джоулева нагрева раствора [15],  $Q$  – мощность источников тепла, выделяющегося за счет рекомбинации молекул воды,  $\vec{f}$  – пространственные силы [25-27].

**Замечание 1.** Подставляя (1) в (2) можно исключить потоки и получить уравнения концентраций:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}\left(\frac{F}{RT_0} z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \nabla C_i + C_i \vec{V}\right)_i + R_i, \quad i = 1, \dots, 4 \quad \text{или}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{F}{RT_0} z_i D_i \text{div}(C_i \vec{E}) + D_i \Delta C_i - \text{div}(C_i \vec{V})_i + R_i, \quad i = 1, \dots, 4$$

При моделировании реакции диссоциации/рекомбинации будем предполагать, что

$$R_1 = R_2 = 0, \quad R_3 = R_4 = K_d C_{H_2O} - K_r C_3 C_4, \quad (8)$$

где  $K_d$  – константа скорости диссоциации воды,  $K_r$  – константа скорости рекомбинации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , соответственно. Формулу (8) можно

переписать в виде  $R_3 = R_4 = K_d C_{H_2O} - K_r C_3 C_4 = K_r (k_w - C_3 C_4)$ , где

$k_w = \frac{K_d}{K_r} C_{H_2O}$  – константа равновесия.

Количество тепла выделяющегося при образовании 1 моль воды равно 56.6 кДж/моль [4]. Следовательно, мощность  $Q$  источников тепла выделяющегося в каждой точке  $x$  пропорционально количеству молей образующихся молекул воды  $K_r C_3 C_4$ , за вычетом количества диссоциирующих молекул  $K_d C_{H_2O}$ , с коэффициентом пропорциональности  $k = 56,6$  кДж/моль, т.е.  $Q = k( K_r C_3 C_4 - K_d C_{H_2O} )$ .

Из формул (6) и (7) [1] получаем  $K_r C_3 C_4 - K_d C_{H_2O} = -div \vec{j}_3$ , тогда

$$Q = -k \cdot div \vec{j}_3. \quad (9)$$

Поглощение тепла при реакции диссоциации молекул воды будем учитывать в виде граничных условий типа стока тепла.

В данной работе в качестве пространственных сил рассматриваются электрическая и подъемная силы, поэтому плотность пространственных сил равна (10), где (11) – плотность электрической силы.

$$\vec{f} = \vec{f}_{el} + \vec{f}_g, \quad (10)$$

$$\vec{f}_{el} = \rho \cdot \vec{E} = -\epsilon \cdot \Delta \varphi \cdot \vec{E} = \epsilon \cdot \Delta \varphi \cdot \nabla \varphi = \epsilon \cdot \vec{E} \cdot div \vec{E}, \quad (11)$$

$$\vec{f}_g = -\bar{g} \bar{\Delta} \rho. \quad (12)$$

Здесь (12) – плотность архимедовых сил плавучести, где  $\bar{\Delta} \rho = \rho - \rho_0$  – изменение плотности,  $\rho$  – плотность раствора,  $\rho_0$  – характерная средняя плотность раствора,  $\bar{g}$  – вектор ускорения свободного падения.

В работе [10] температура раствора предполагалась постоянной, т.е. игнорировался Джоулев нагрев раствора, что допустимо для не слишком разбавленных растворов. В этом случае плотность раствора не зависит от

температуры. В данной работе мы учитываем Джоулев нагрев раствора, и, соответственно, зависимость плотность раствора от температуры.

Выберем в жидкости произвольный объем и разложим функцию  $\rho(P, C_1, \dots, C_4, T)$  в ряд Тейлора около характерных значений давления  $P_0$  и концентрации  $C_0$  и температуры  $T_0$ .

Ограничиваясь первыми членами разложения, получим

$$\rho = \rho_0 + \frac{\partial \rho}{\partial P}(P - P_0) + \frac{\partial \rho}{\partial C_1}(C_1 - C_0) + \frac{\partial \rho}{\partial C_2}(C_2 - C_0) + \frac{\partial \rho}{\partial C_3}(C_3 - C_0) + \frac{\partial \rho}{\partial C_4}(C_4 - C_0) + \frac{\partial \rho}{\partial T}(T - T_0) \quad (13)$$

Будем использовать приближение Буссинеска и пренебрегать вторым слагаемым в правой части (13). Для рассматриваемой задачи получаем:

$$\Delta \rho = \rho - \rho_0 = \frac{\partial \rho}{\partial C_1}(C_1 - C_0) + \frac{\partial \rho}{\partial C_2}(C_2 - C_0) + \frac{\partial \rho}{\partial C_3}(C_3 - C_0) + \frac{\partial \rho}{\partial C_4}(C_4 - C_0) + \frac{\partial \rho}{\partial T}(T - T_0) \quad (14)$$

Величины  $\partial \rho / \partial C_i, \partial \rho / \partial T$  в формуле (14), вообще говоря, зависят от концентраций  $C_1, C_2, C_3, C_4$  и температуры  $T$ , но при небольших изменениях  $C_1, C_2, C_3, C_4, T$  их можно считать постоянными [16]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial C_i} = a_i \approx 0.04 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}, \quad i = 1, 4, \quad \frac{\partial \rho}{\partial T} = a_T = -0.23 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \text{К}}. \quad (15)$$

Таким образом, плотность архимедовых сил плавучести в приближении Буссинеска при небольших изменениях  $C_1, C_2, C_3, C_4, T$  равна

$$\vec{f}_g = -\vec{g}(a_1(C_1 - C_0) + \dots + a_4(C_4 - C_0) + a_T(T - T_0)). \quad (16)$$

В предложенной системе  $\vec{j}_i, C_i, \phi, \vec{I}, \vec{V}, P, T$  – неизвестные функции, в общем случае зависящие от времени  $t$  и координат  $x, y$ , а остальные величины считаются известными. Уравнения Навье-Стокса (6), (7) с учетом введенных выше сил описывают гравитационную конвекцию и электроконвекцию.

## 2.2 Краевые условия.

Поверхности мембран считаются эквипотенциальными (17):

$$\varphi(H, y, t) - \varphi(0, y, t) = d_\varphi(t), \quad t \geq 0, y \in [0, L] \quad (17)$$

где  $d_\varphi(t)$  – известная функция, задающая скачок потенциала на КО по времени, например  $d_\varphi(t) = d_0 + d_1 \cdot t$ , где  $d_0$  – начальный скачок, а  $d_1$  – темп прироста скачка потенциала.

1) На поверхности АМ выполняются условия [6]:

$$C_2(0, y, t) = C_{am}, \quad C_3(0, y, t) = 0, \quad t \geq 0, y \in [0, L]. \quad (18)$$

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}_1 = -\vec{n} \cdot \left( \frac{F}{RT_0} z_1 D_1 C_1 \nabla \varphi - D_1 \nabla C_1 + C_1 \vec{V} \right) = 0. \quad (19)$$

$$j_{4,1} = \gamma_1 e^{\gamma_2 E_1(t, 0, y)}, \quad j_{4,2} = 0 \quad \text{или} \quad -\vec{n} \cdot \vec{j}_4 = -\gamma_1 e^{\gamma_2 E_1(t, 0, y)}. \quad (20)$$

Вместо (20) удобно использовать условие  $-\vec{n} \cdot \vec{j}_4 = -\gamma_1 e^{\gamma_2 d_{\varphi,0}}$ , где  $d_{\varphi,0}$  скачок потенциала на границе АМ/раствор. Можно показать, что [17]  $d_{\varphi,0}$  пропорционально  $\ln \frac{C_{2m}}{C_{2s}} \approx \ln C_{2m}$ , следовательно, условие (20) запишется в виде  $-\vec{n} \cdot \vec{j}_4 = -\gamma_1 C_{2m}$

$$\vec{V}(0, y, t) = 0, \quad t \geq 0, y \in [0, L], \quad \frac{\partial T(0, y, t)}{\partial x} = -k(T(0, y, t) - T_0) - Q(0, y, t). \quad (21)$$

Здесь и далее  $\vec{n}$  – вектор внешней нормали.

2) На поверхности КМ выполняются условия [6]:

$$C_1(H, y, t) = C_{km}, \quad C_4(H, y, t) = 0, \quad t \geq 0, y \in [0, L]. \quad (22)$$

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}_2 = -\vec{n} \cdot \left( -\frac{F}{RT_0} z_2 D_2 C_2 \nabla \varphi - D_2 \nabla C_2 + C_2 \vec{V} \right) = 0 \quad (23)$$

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}_3 = \gamma_3 e^{\gamma_4 E_1(t, H, y)} \quad (24)$$

Как и выше, вместо (24) можно использовать условие  $-\vec{n} \cdot \vec{j}_3 = -\gamma_2 C_{1m}$ .

$$\frac{\partial T(H, y, t)}{\partial x} = -k(T(H, y, t) - T_0) - Q(H, y, t). \quad (25)$$

3) На входе в канал обессоливания выполняются условия [6]:

$$C_1(x,0,t) = C_{1m}, \quad C_2(x,0,t) = C_{2m}, \quad t \geq 0, x \in [0, H]. \quad (26)$$

$$C_3(x,0,t) = C_3(H,0,t), \quad C_4(t,x,0) = C_4(0,0,t), \quad t \geq 0, x \in [0, H]. \quad (27)$$

$$\vec{n} \cdot \nabla \varphi = -\vec{n} \cdot \nabla (z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) \frac{RT_0}{(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) F}. \quad (28)$$

$$V_x(x, y, 0) = 0, \quad V_y(x, y, 0) = 6V_0 \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H}\right), \quad T(x, 0, t) = T_0. \quad (29)$$

4) На выходе из канала выполняются условия [6]:

$$-\frac{F}{RT_0} z_i D_i C_i \frac{\partial \varphi}{\partial y} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} = 0, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (30)$$

$$\frac{\partial T(x, L, t)}{\partial x}, \quad P(0, L, t) = P(H, L, t) = P_0. \quad (31)$$

Для скорости на выходе задается условие отсутствия нормальных напряжений.

5) Начальные условия при  $t = 0$  примем, согласованными с краевыми:

$$C_i(0, x, y) = C_{i,0}, \quad i = 1, \dots, 4, \quad \varphi(x, y, 0) = d \varphi \frac{x}{H}, \quad T(x, y, 0) = T_0, \quad (32)$$

$$V_x(x, y, 0) = 0, \quad V_y(x, y, 0) = 6V_0 \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H}\right). \quad (33)$$

### 3. Упрощенная математическая модель для половины канала

В частном случае при равенстве коэффициентов диффузии катионов и анионов, и вертикальном положении канала, течение в канале будет симметричным относительно центральной оси канала. В этом случае, имеет смысл рассматривать левую или правую половины канала.

Пусть теперь  $x = 0$  соответствует середине канала, а при  $x = H$  расположена идеально селективная КМ, а  $y = 0$  и  $y = L$  соответствует входу и выходу из канала.

Граничные условия при  $x = H$ , на входе и выходе остаются без изменений, исключая условие на скорость на входе, где вместо параболы Пуазейля используется полупарабола.

В ядре потока (середине канала) ( $x = 0$ ) для концентраций задаются такие же условия, как на входе, для потенциала задается условие  $\varphi(0, y, t) = 0$  [10]. Значения концентраций при  $x = 0$ , должны удовлетворять условию электронейтральности.

### **Заключение.**

В статье предложена 2D математическая модель процесса переноса ионов бинарной соли с учетом основных сопряженных эффектов концентрационной поляризации в запредельном режиме: пространственного заряда и реакции диссоциации/рекомбинации воды, гравитационной и электроконвекции и Джоулевого нагрева раствора в виде краевой задачи для системы дифференциальных уравнений с частными производными. Эта система приведена к виду удобному для численного решения. Описаны необходимые краевые условия. Численному и асимптотическому решению этой краевой задачи и физико-химическому анализу влияния сопряженных эффектов концентрационной поляризации на перенос ионов соли предполагается посвятить следующие работы.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-00128 А "Теоретическое и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в мембранных системах с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды".*

### **Библиографический список**

1. 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.
2. 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.
3. Rubinstein, I. Electro-osmotic slip and electroconvective instability/ I. Rubinstein, B. Zaltzman // J. Fluid Mech. – 2007. –V. 579. – P. 173-226.
4. Rubinstein, I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // PHYSICAL REVIEW E. – 2000. – V. 62, № 2. – P. 2238-2251
5. Dydek, E.V. Overlimiting Current in a Microchannel / E.V. Dydek, B. Zaltzman, I. Rubinstein, D.S. Deng, A. Mani, M.Z. Bazant // Phys. Rev. Let. – 2011 – V. 107. P. 118301.

6. 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., Sizat P., Pourcelly G. // *Journal of Membrane Science: научный журнал.* - 447. 2013. 190-202pp. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.033>

7. Nikonenko V., Kovalenko A., Urtenov M., Pismenskaya N., Han J., Sizat P., Pourcelly G. / *Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives* // *Desalination. Elsevier.* 342 (2014) pp. 85–106

8. Письменский А.В., Уртенов М.Х., Никоненко В.В., Систа Ф., Письменская Н.Д., Коваленко А.В. Моделирование и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в электромембранной ячейке // *Электрохимия.* - Т.48.- № 7. Москва. Maik Nauka/Interperiodica. 2012. с. 830-841

9. Певницкая М.В. Интенсификация массопереноса при электродиализе разбавленных растворов // *Электрохимия.* 1992. – Т.28, № 11. – С. 1708-1715.

10. Коваленко А.В. / Влияние диссоциации воды на развитие электроконвекции в мембранных системах // *Конденсированные среды и межфазные границы*, Том 16, № 3, 2014. С. 288—29311.

11. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Никоненко В.В., Уртенов М.Х. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Распределение концентраций и плотности тока // *Электрохимия.* 1985. Т.21, №3. С.296-302.

12. Шельдешов Н.В. Процессы с участием ионов водорода и гидроксила в системах с ионообменными мембранами. Дисс. док. хим. н. по спец. ВАК 02.00.05. 2002. 405 с.

13. Сокирко А.В., Харкаца Ю.И. К теории эффекта экзальтации миграционного тока в кислых средах // *Электрохимия*, 1989, т. XXV, вып.2, стр.232-239

14. Коваленко А.В. Влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита в мембранных системах в диффузионном слое. Часть 2. Асимптотический анализ / Коваленко А.В., Уртенов М.-Али Х., Сеидова Н.М., Письменский А.В. // *Политематический сетевой электронный научный журнал КубГАУ [Электронный ресурс].* – Краснодар: КубГАУ, 2016. – №08(122). – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2016/08/pdf/17.pdf>

15. Ньюмен Дж. *Электрохимические системы.* М.: Мир, 1977. 463 с.

16. Волгин В.М., Давыдов А.Д. Естественно-конвективная неустойчивость электрохимических систем // *Электрохимия.* 2006. Т.42. №6. С.635-678.

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

18. Pismenskiy A.V., Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Mareev S.V. *Electrodialysis desalination process in conditions of mixed convection* // *Desalination and Water Treatment.* 2014. № 1–3. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.981407> (дата обращения 12.01.2015)

19. Письменский А.В., Коваленко А.В., Уртенов М.Х. Математическое моделирование процессов массопереноса в электромембранных системах в условиях одновременного действия вынужденной, гравитационной и электроконвекции. Зависимость от начальной концентрации // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества (ЧЭС).* 2014. № 3. с. 59–68

20. Коваленко А.В., Узденова А.М., Уртенов М.А.Х., Никоненко В.В. Критериальные числа образования нестабильных электроконвективных вихрей в канале обессоливания электродиализного аппарата // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т. 14. № 2. С. 260–269.

21. Коваленко А.В., Узденова А.М., Уртенев М.Х., Никоненко В.В. Критериальные числа возникновения электроконвекции в камере обессоливания электродиализатора // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 4. С. 404–412.

22. Коваленко А.В. 2D моделирование переноса произвольного бинарного электролита в электромембранных системах при выполнении условия электронейтральности // Фундаментальные исследования. 2015. № 11–2. С. 257–266.

23. Коваленко А.В. Численный анализ 2D модели ЗОМ переноса симметричного бинарного электролита // Фундаментальные исследования. 2015. № 11–1. С. 59–65.

24. Nikonenko V.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Uzdenova A.M., Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Pismenskaya N.P., Mareev S.A., Pourcelly G. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes // *Advances in Colloid and Interface Science*. No. 235. 2016. P. 233–246. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.014>

25. Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Сеидова Н.М., Письменский А.В. Влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита в мембранных системах в диффузионном слое. Часть 1. Математическая модель // Политематический сетевой электронный научный журнал КубГАУ. 2016. № 121. С. 1929-1941.

26. Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Герюгова А.А. Электроосмос в микро - и наноканалах. часть 1. вывод иерархической системы математических моделей с использованием метода декомпозиции // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2015. № 114. С. 370-387.

27. Коваленко А.В., Письменский А.В., Уртенев М.Х. Теория подобия электромембранных систем с учетом вынужденной, гравитационной и электроконвекции // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2015. № 105. С. 866-887.

## References

1. Duhin, S.S. Ischeznovenie fenomena predel'nogo toka v sluchae granuly ionita / S.S. Duhin, N.A. Mishhuk // *Kolloidnyj zhurnal*. – 1989. – Т. 51, № 4. – С. 659-671.

2. Duhin, S.S. Jelektroosmos vtorogo roda i neogranichennyj rost toka v smeshannom monosloe ionita / S.S. Duhin, N.A. Mishhuk, P.V. Tahistov // *Kolloidnyj zhurnal*. – 1989. – Т. 51, № 3. – С. 616-618.

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

4. Rubinstein, I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *PHYSICAL REVIEW E*. – 2000. – V. 62, № 2. – P. 2238-2251

5. Dydek, E.V. Overlimiting Current in a Microchannel / E.V. Dydek, B. Zaltzman, I. Rubinstein, D.S. Deng, A. Mani, M.Z. Bazant // *Phys. Rev. Let.* – 2011 – V. 107. P. 118301.

6. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis 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. 2013. 190-202pp. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.033>

7. Nikonenko V., Kovalenko A., Urtenov M., Pismenskaya N., Han J., Sistat P., Pourcelly G. / Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives // *Desalination*. Elsevier. 342 (2014) pp. 85–106

8. Pis'menskij A.V., Urtenov M.H., Nikonenko V.V., Sista F., Pis'menskaja N.D., Kovalenko A.V. Modelirovanie i jeksperimental'noe issledovanie gravitacionnoj konvekcii v jelektromembrannoj jachejke // Jelektrohimija. - T.48.- № 7. Moskva. Maik Nauka/Interperiodica. 2012. c. 830-841

9. Pevnickaja M.V. Intensifikacija massoperenosa pri jelektrodialize razbavlenykh rastvorov // Jelektrohimija. 1992. – T.28, № 11. – S. 1708-1715.

10. Kovalenko A.V. / Vlijanie dissociacii vody na razvitie jelektrokonvekcii v membrannykh sistemah // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy, Tom 16, № 3, 2014. S. 288—29311.

11. Zabolockij V.I., Gnusin N.P., Nikonenko V.V., Urtenov M.H. Konvektivno-diffuzionnaja model' processa jelektrodializnogo obessolivanija. Raspredelenie koncentracij i plotnosti toka // Jelektrohimija. 1985. T.21, №3. S.296-302.

12. Shel'deshov N.V. Processy s uchastiem ionov vodoroda i gidroksila v sistemah s ionoobmennymi membranami. Diss. dok. him. n. po spec. VAK 02.00.05. 2002. 405 s.

13. Sokirko A.V., Harkaca Ju.I. K teorii jeffekta jekzal'tacii migracionnogo toka v kislyh sredah//Jelektrohimija, 1989, t.XXV, vyp.2, str.232-239

14. Kovalenko A.V. Vlijanie reakcii dissociacii/rekombinacii molekul vody na perenos 1:1 jelektrolita v membrannykh sistemah v diffuzionnom sloe. Chast' 2. Asimptoticheskij analiz / Kovalenko A.V., Urtenov M.-Ali H., Seidova N.M., Pis'menskij A.V. // Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal KubGAU [Jelektronnyj resurs]. – Krasnodar: KubGAU, 2016. – №08(122). – Rezhim dostupa: <http://ej.kubagro.ru/2016/08/pdf/17.pdf>

15. N'jumen Dzh. Jelektrohimicheskie sistemy. M.: Mir, 1977. 463 s.

16. Volgin V.M., Davydov A.D. Estestvenno-konvektivnaja neustojchivost' jelektrohimicheskikh sistem // Jelektrohimija. 2006. T.42. №6. S.635-678.

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

18. Pismenskij A.V., Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Mareev S.V. Electrodialysis desalination process in conditions of mixed convection // Desalination and Water Treatment. 2014. № 1–3. Rezhim dostupa: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.981407> (data obrashhenija 12.01.2015)

19. Pis'menskij A.V., Kovalenko A.V., Urtenov M.H. Matematicheskoe modelirovanie processov massoperenosa v jelektromembrannykh sistemah v uslovijah odnovremennogo dejstvija vynuzhdennoj, gravitacionnoj i jelektrokonvekcii. Zavisimost' ot nachal'noj koncentracii // Jekologicheskij vestnik nauchnykh centrov Chernomorskogo jekonomicheskogo sotrudnichestva (ChJeS). 2014. № 3. s. 59–68

20. Kovalenko A.V., Uzdenova A.M., Urtenov M.A.H., Nikonenko V.V. Kriterial'nye chisla obrazovanija nestabil'nykh jelektrokonvektivnykh vihrej v kanale obessolivanija jelektrodializnogo apparata // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2014. T. 14. № 2. S. 260–269.

21. Kovalenko A.V., Uzdenova A.M., Urtenov M.H., Nikonenko V.V. Kriterial'nye chisla vznikovenija jelektrokonvekcii v kamere obessolivanija jelektrodializatora // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. 2013. T. 15. № 4. S. 404–412.

22. Kovalenko A.V. 2D modelirovanie perenosa proizvol'nogo binarnogo jelektrolita v jelektromembrannykh sistemah pri vypolnenii uslovija jelektronejtral'nosti // Fundamental'nye issledovanija. 2015. № 11–2. S. 257–266.

23. Kovalenko A.V. Chislennyj analiz 2D modeli ZOM perenosa simmetrichnogo binarnogo jelektrolita // Fundamental'nye issledovanija. 2015. № 11–1. S. 59–65.

24. Nikonenko V.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Uzdenova A.M., Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Pismenskaya N.P., Mareev S.A., Pourcelly G. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes // *Advances in Colloid and Interface Science*. No. 235. 2016. P. 233–246. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.014>

25. Kovalenko A.V., Urtenov M.H., Seidova N.M., Pis'menskij A.V. Vlijanie reakcii dissociacii/rekombinacii molekul vody na perenos 1:1 jelektrolita v membrannyh sistemah v diffuzionnom sloe. Chast' 1. Matematicheskaja model' // *Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal KubGAU*. 2016. № 121. S. 1929-1941.

26. Kovalenko A.V., Urtenov M.H., Gerjugova A.A. Jelektroosmos v mikro - i nanokanalakh. chast' 1. vyvod ierarhicheskoy sistemy matematicheskikh modelej s ispol'zovaniem metoda dekompozicii // *Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2015. № 114. S. 370-387.

27. Kovalenko A.V., Pis'menskij A.V., Urtenov M.H. Teorija podobija jelektrmembrannyh sistem s uchetom vynuzhdennoj, gravitacionnoj i jelektrokonvekcii // *Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*. 2015. № 105. S. 866-887..