

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 517.958:544.6

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10553>**Математическое моделирование вихревых структур в канале электродиализной ячейки с ионообменными мембранами разной морфологии поверхности**К. А. Лебедев^{1✉}, В. И. Заболоцкий¹, В. И. Васильева², Э. М. Акберова²¹Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар 350040, Российская Федерация²Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация**Аннотация**

Одним из способов получения мембран с доминирующим электроконвективным механизмом переноса ионов является оптимизация поверхности известных марок коммерческих гетерогенных мембран направленным изменением технологии их изготовления, например, путем варьирования степени дисперсности ионообменника или изменения объемного соотношения ионообменника и инертного связующего. Целью работы является установление и теоретический анализ фундаментальных корреляций между интенсивностью электроконвекции и морфологией поверхности ионообменных мембран, имеющих различное содержание частиц ионообменника.

Представлена математическая модель переноса ионов через границу раздела ионообменная мембрана/раствор в канале ячейки электродиализатора. Осуществлено моделирование явления электроконвекции в электромембранных системах (ЭМС) решением двумерных уравнений Навье-Стокса для несжимаемой жидкости с граничными условиями прилипания и заданным распределением электрической объёмной силы. Распределение объёмной силы задано с учётом реальных размеров частиц ионообменника и расстояния между ними, определяющих электрическую неоднородность поверхности экспериментальных ионообменных мембран с разной массовой долей ионообменной смолы.

Выявлено, что при численном моделировании наиболее важными параметрами являются размеры участков электрической неоднородности поверхности мембран, плотность протекающего тока и протяжённость области пространственного заряда (ОПЗ). Приведены численные расчёты по определению размеров вихрей в зависимости от плотности тока и степени электрической неоднородности поверхности мембраны.

Показано, что увеличение массовой доли ионообменной смолы при изготовлении гетерогенных сульфокатионообменных мембран приводит к уменьшению шага электрической неоднородности поверхности и способствует возникновению взаимодействующих между собой электроконвективных вихрей. В рамках граничных условий и приближений математической модели максимального значения размеры вихрей достигают на середине участка неоднородности L_0 .

Ключевые слова: математическое моделирование, электроконвекция, вихревые структуры, гетерогенная ионообменная мембрана, морфология поверхности, электрическая неоднородность поверхности

Источник финансирования: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-19-00397, <https://rscf.ru/project/21-19-00397/>

Для цитирования: Лебедев К. А., Заболоцкий В. И., Васильева В. И., Акберова Э. М. Математическое моделирование вихревых структур в канале электродиализной ячейки с ионообменными мембранами разной морфологии

✉ Лебедев Константин Андреевич, e-mail: klebedev.ya@yandex.ru

© Lebedev K. A., Zabolotsky V. I., Vasil'eva V. I., Akberova E. M., 2022



поверхности. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 483–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10553>

For citation: Lebedev K. A., Zabolotsky V. I., Vasil'eva V. I., Akberova E. M. Mathematical modelling of vortex structures in the channel of an electrodiagnosis cell with ion-exchange membranes of different surface morphology. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 483–495. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10553>

1. Введение

Одной из актуальных задач мембранной электрохимии и электромембранной технологии является интенсификация массопереноса ионов электролита через ионообменные мембраны. В ЭМС с классическим электродиффузионным механизмом переноса ионов скорость процесса ограничена значением предельного электродиффузионного тока. Для его повышения широко применяются гидродинамические методы, включая увеличение скорости потока раствора, размещение турбулизующих вставок и/или смешанного слоя ионитов, профилирование поверхности мембран.

Другое направление интенсификации электромембранных процессов основано на использовании новых механизмов доставки ионов к поверхности мембран. При интенсивных токовых режимах доминирующим механизмом является электроконвекция [1–6]. В таких случаях скорость процесса при использовании гетерогенных мембран с электрически неоднородной поверхностью может превысить скорость переноса через гомогенные мембраны. Это обстоятельство является важным, так как стоимость зарубежных гомогенных мембран в несколько раз выше, чем гетерогенных мембран. Определяющими факторами в развитии электроконвекции являются химическая природа функциональных групп и полимерной матрицы, морфология поверхности мембран, которая зависит от распределения проводящих участков ионообменника и инертных участков связующего полиэтилена, а также их размеров.

Основы теории электроконвекции заложены в работах Духина и Мищук [3, 4], Рубинштейна и соавторов [4–7]. В работах [8–10] показана возможность интенсификации массопереноса в ЭМС путем совершенствования морфологии поверхности ионообменных мембран. Использование мембран с оптимизированной морфологией поверхности в процессе электродиализа для обессоливания и деионизации природных вод и технологических растворов создает предпосылки для существенного повышения эффективности этих процессов в сверхпредельных токовых режимах. Транспортные характеристики ионооб-

менных мембран зависят от степени электрической (чередование проводящих и непроводящих участков поверхности) и геометрической (микрорельеф) неоднородности их поверхности [1, 2]. Результаты математического моделирования показали, что чередование проводящих и непроводящих участков на поверхности гетерогенных мембран может обеспечивать возникновение электроконвективных потоков при существенно меньших скачках электрического потенциала по сравнению с гомогенными мембранами.

Целью работы является установление и теоретический анализ фундаментальных корреляций между интенсивностью электроконвекции и морфологией поверхности ионообменных мембран, имеющих различное содержание частиц ионообменника.

2. Теоретическая часть

2.1. Теоретические основы явления электроконвекции в электромембранных системах

Характерной особенностью электродиализа в режимах сверхпредельного тока является то, что электрическое поле вызывает появление объемной силы, которая индуцирует движение как ионов, так и объема раствора. Это явление получило название электроконвекции, которое проявляется как микроскопические гидродинамические явления (даже при числе Рейнольдса $Re = 0$), характеризующиеся свойствами обычной турбулентности при больших значениях Re . Влияние любых негидродинамических процессов на течение раствора осуществляется через объемную силу в уравнении Навье–Стокса [11, 12]. Причиной электроконвекции является вихревой характер объемной силы ($rot \vec{f} \neq 0$). В случае ЭМС пространственной силой является электрическая сила, действующая на пространственный заряд: $\vec{f} = \rho \vec{E}$, где ρ – плотность распределения зарядов, E – напряженность электрического поля. Электроконвекция в ЭМС с гомогенными ионообменными мембранами определяется градиентом концентрации противоионов, вызванным неравномерным обессоливанием раствора по длине канала электродиализного аппарата [13]. Из-за различия зарядовых чисел и коэффициентов диффузии

катионов и анионов величина вблизи анионообменной и катионообменной мембран различна. Следовательно, течение раствора в канале будет несимметричным. Такой механизм электроконвекции теоретически изучен в работах Рубинштейна и соавторов [5–7]. Электроконвекция имеет пороговый характер и появляется при достижении некоторого критического значения скачка электрического потенциала.

В ЭМС с гетерогенными мембранами механизм электроконвекции иной. Гетерогенные мембраны получают методом горячего прессования или вальцевания диспергированных ионитов с размером частиц от 10 до 100 мкм и инертного связующего полиэтилена. Структура и поверхность гетерогенных мембран являются неоднородными. На поверхности мембран чередуются проводящие электрический ток активные участки (частицы ионита) и инертные непроводящие участки полиэтилена. Доля активной поверхности зависит от технологии получения мембран. При сверхпределных плотностях электрического тока в системе возникает вихревая электрическая сила, приводящая к возникновению электроконвективных вихрей. Было показано [3, 4], что этот механизм не имеет порогового значения скачка потенциала и возникает при существенно меньших значениях плотности электрического тока, чем в системах с гомогенными мембранами. Усиление транспорта ионов может зависеть от морфологии поверхности мембран, а также от неоднородности их электрохимических свойств.

В отличие от традиционной турбулентности, которую теоретически и экспериментально интенсивно изучают на протяжении многих десятилетий, явление электроконвективной «турбулентности» прошло первые базовые численные эксперименты. В настоящее время стоит задача формулировок результирующих математических утверждений, адекватно описывающих экспериментальные данные.

2.2. Математическое моделирование электроконвективных вихревых структур в канале электродиализатора для мембран с двумя проводящими участками

В работах [1, 6] сделана постановка задачи по теоретическому исследованию закономерностей электроконвекции в гладком прямоугольном канале обессоливания электродиализатора с гетерогенными ионообменными мембранами. В основе двумерной математической моде-

ли, описывающей процессы при работе электродиализной ячейки в сверхпределных токовых режимах, лежат уравнения Навье–Стокса, записанные в форме с условием неразрывности для стационарного режима [6]:

$$(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot \left(-\frac{1}{\rho} p + \nu(\nabla \cdot u) \right) + \frac{1}{\rho} \bar{f}(x, y), \quad (1)$$

$$(\nabla \cdot u) = 0, \quad (2)$$

где u – вектор скорости, $\bar{f}(x, y)$ – объемная сила, действующая в ОПЗ (Н/м^3), ρ – плотность раствора (1000 кг/м^3), $\nu = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ – динамическая вязкость, $Re_y = \frac{V_{\max} H}{\nu}$ – критерий Рейнольдса,

V_{\max} – продольная максимальная скорость потока раствора в камере электродиализатора, p – давление; H – межмембранное расстояние.

При формулировке краевых условий принято, что на входе в мембранный канал профиль скоростей параболический (ламинарный режим течения). На поверхности мембран принимаются условия прилипания. На выходе из канала гидростатическое давление равно нулю:

$$y = 0, u = u_{\max} x \left(1 - \frac{x}{h} \right) \quad x = 0, u = 0, \\ y = L, p = 0; \quad x = H, u = 0. \quad (3)$$

Для решения уравнений (1)–(3) необходимо знать распределение объемной силы $\bar{f}(x, y)$, возникающей под действием электрического поля на объемный пространственный заряд возле межфазных границ в канале. На рис. 1 показано схематическое изображение поверхности мембраны (рис. 1а), профиля распределения электрической силы, действующей на участках мембраны с разной электрической проводимостью (рис. 1б), положение мембраны в канале электродиализатора (рис. 1с). На поверхности гетерогенных мембран выделены проводящие и непроводящие участки, а также переходной участок протяженностью около 0.1 мкм. Соответственно объемная сила \bar{f} задана в областях зоны нарушения электронейтральности S_2 , примыкающих к границам $x = 0$, $x = H = 2 \text{ мм}$ (рис. 1с). По теории Рубинштейна [5] протяженность пространственного заряда λ может в пределе стремиться к величине толщины диффузионного слоя. В работе [1] полагалось $\lambda = 2 \text{ мкм}$. В данной работе величина λ выбрана зависящей от плотности протекающего тока $\lambda = \left(1 - \frac{i_{np}}{i} \right) \delta$, где δ – толщина диффузионного слоя. При условии $i = i_{np}^0$ вели-

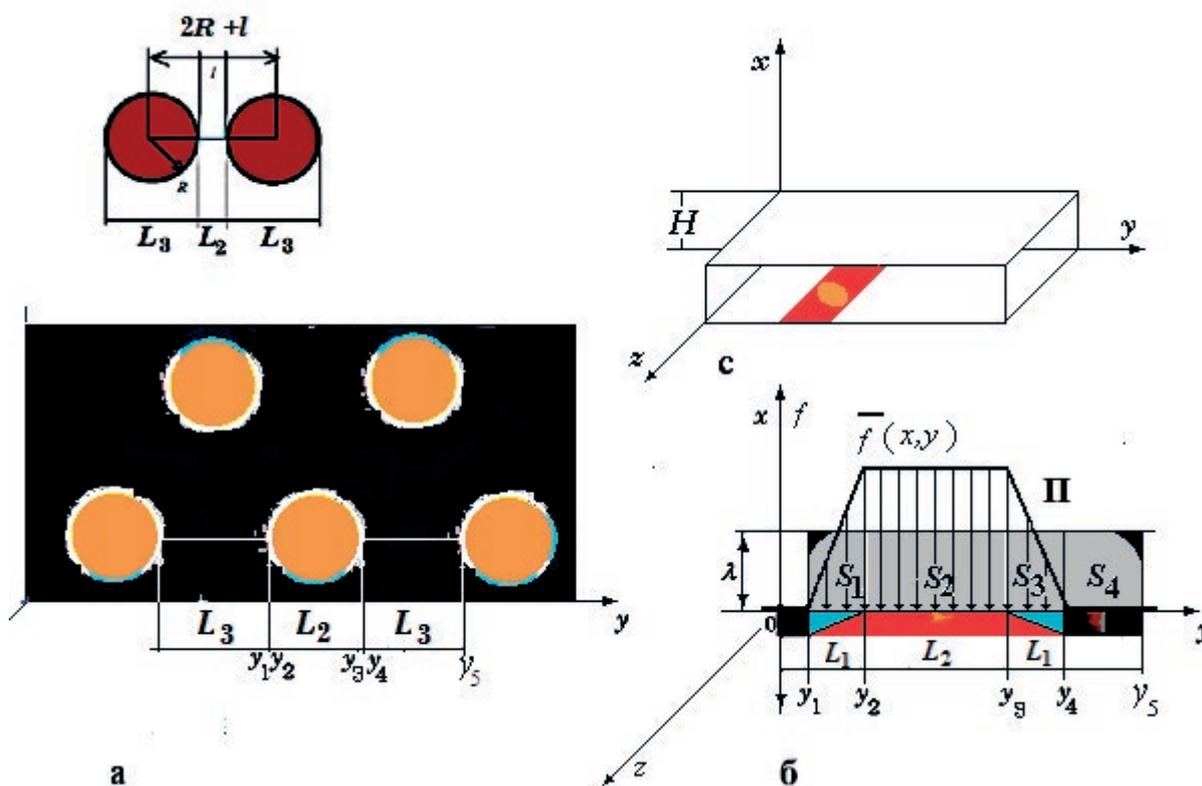


Рис. 1. Схематичное изображение поверхности модельной мембраны в электродиализной ячейке (а): круги – проводящие участки ионообменника L_2 , темное поле – непроводящие участки полиэтилена L_3 , граница – переходные участки L_1 . Профиль распределения электрической силы (б), действующей на S_1, S_2, S_3, S_4 : $S_1 = \{(x, y) : y_1 \leq y \leq y_2, 0 \leq x \leq \lambda\}$, $S_2 = \{(x, y) : y_3 \leq y \leq y_4, 0 \leq x \leq \lambda\}$, $S_3 = \{(x, y) : y_2 \leq y \leq y_3, 0 \leq x \leq \lambda\}$, $S_4 = \{(x, y) : y_4 \leq y \leq y_5, 0 \leq x \leq \lambda\}$ с характерными размерами L_1, L_2, L_3 соответственно; λ – толщина ОПЗ. Через Π обозначен отвечающий проводящим участкам мембраны прямоугольник, состоящий из объединенных прямоугольников S_1, S_2, S_3 с высотой λ и шириной $2L_3 + L_2$

чина протяженности области пространственного заряда (ОПЗ) равна нулю. По мере возрастания тока величина λ стремится к значению толщины диффузионного слоя. Если строить модели с учетом данных атомно-силовой микроскопии [13], то толщина ОПЗ может быть в диапазоне 200–1200 нм [14] и даже меньше 50–100 нм. Вопрос о размерах ОПЗ является достаточно сложным, и его разрешение требует учета многих факторов.

В настоящей работе исходной позицией является согласование данных в модели Рубинштейна и в работах других авторов [15], в которых пространственный заряд рассматривался как основная движущая сила электроконвекции [16–20]. Высота трапеции f_{\max} (рис. 1б) есть максимум функции распределения пространственного заряда, который соответствует его величине у поверхности мембраны и рассчитывается по формуле (5). Объемная электрическая сила $\vec{f}_x = \rho_e E_x$ (Н/м³) определяется плотностью электрического заряда ρ_e и напряженностью элект-

рического поля E . В результате действия электрического поля в ОПЗ толщиной λ возникает силовое векторное поле. Составляющая силы по оси y равна нулю $\vec{f}_y(x, y) = 0$. Аналогично [1, 10] принято, что \vec{f} изменяется кусочно-линейно вдоль продольной оси y : на участке S_1 сила изменяется от 0 до $|f_{\max}|$, а на S_2 убывает от $|f_{\max}|$ до 0. На участке S_3 сила постоянна и равна $f = f_{\max}$. На непроводящем участке S_4 электрическая сила равна нулю. Таким образом имеем:

$$f(x, y) = \begin{cases} \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} f_{\max}; (x, y) \in S_1 \\ f_{\max}; (x, y) \in S_2 \\ \frac{y - y_4}{y_3 - y_4} f_{\max}; (x, y) \in S_3 \\ 0; (x, y) \in S_4. \end{cases} \quad (4)$$

В работе [1] выведена связь между объемной силой и плотностью протекающего тока:

$$f_{\max} = Fc_1E = \frac{RT}{D_1F}i = k_f i, \tag{5}$$

где $k_f = 2.5 \cdot 10^7$ имеет размерность Н/(м·А), если плотность тока выражена в [А/м²]. Эта сила действует в каждой точке ОПЗ, который формируется в прямоугольнике длиной L_2 и шириной λ ,

где $\lambda = \left(1 - \frac{i_{np}^0}{i}\right) \delta$ – толщина ОПЗ; δ – толщина

диффузионного слоя. Электрическая сила направлена по нормали к мембране (соосно с пространственной координатой x). Координаты электродиализной ячейки (с): y – длина, $0 \leq y \leq L$; x – высота, $0 \leq x \leq H$; H – межмембранное расстояние, z – ширина электродиализной ячейки.

В работе [10] рассматривались два случая морфологии поверхности ионообменных мембран с геометрическим шагом неоднородности $2R + l$: 1) $2R + l = 2 \cdot 30 + 70 = 130$ мкм, $2R/l = 60/70 = 0.875$; 2) $2R + l = 2 \cdot 50 + 30 = 130$ мкм, $2R/l = 100/30 = 3.34$, для длины канала $L = 130$ при его ширине 400 мкм. В данной работе используются характеристики поверхности экспериментальных сульфокатионообменных мембран с различным содержанием ионообменной смолы (табл. 1) и соответственно с другими параметрами их поверхности: 1) $2R + l = 9.3$ мкм, $2R/l = 0.89$; 2) $2R + l = 8.2$ мкм, $2R/l = 1.05$ при длине канала $L = 6.2$; 3) $2R + l = 7.1$ мкм, $2R/l = 1.84$ для длины канала $L = 7.1$ при ширине канала 2000 мкм. Так как при изготовлении экспериментальных образцов мембран был использован один и тот же помол ионообменной смолы, то для них радиус ионообменных частиц R примерно одинаковый.

2.3. Математическое описание границы раздела мембрана/раствор с учётом микрорельефа

В теоретических работах, описывающих закономерности трансмембранного электродиф-

фузионного переноса ионов, обычно используется модель гомогенной мембраны с плоской границей. Однако прямые эксперименты по изучению профиля поверхности мембраны методом АСМ (рис. 2) показывают, что границу перехода от фазы раствора к твёрдой фазе мембраны моделировать идеальной плоскостью не корректно. Электрические свойства границы с микропрофилем будут зависеть от распределения локальной обменной ёмкости $Q(x)$ мембраны в указанных пространственных пределах. Одной из проблем при математическом описании процесса переноса ионов через шероховатую поверхность являлась аппроксимация распределения усреднённой обменной ёмкости вдоль нормали к поверхности мембраны $Q(x) = q(x)Q_0$. На рис. 2 показан пример нахождения $q(x)$ с помощью цифровых технологий метода атомно-силовой микроскопии, позволяющих получать площади сечений твёрдой фазы $S(x)$ при разбиении микропрофиля на разных расстояниях по высоте рельефа. Принято, что доля твёрдой фазы $q(x) = S(x)/S_0$, где S_0 – площадь экспериментально изучаемого участка мембраны. Цифрами от 0 до 7 обозначены сечения микропрофиля сульфокатионообменной мембраны. В каждом сечении рассчитывается доля твёрдой фазы, как отношение суммарной площади зачёрнённых участков S вдоль сечения микропрофиля мембраны (в проекции на поверхность мембраны) к общей площади экспериментально изучаемого образца мембраны S_0 . Участок, на котором проведён расчёт, имеет размеры $S_0 = 12 \times 12 \times 10^{-12}$ м². Масштаб на рис. 2 по горизонтали в 1000 раз больше, чем по вертикали. Доля ионита в сечении 4 определяется как $\frac{Q}{Q_0} \approx q(x) = \frac{S}{S_0} = \frac{S2 + S4}{S1 + S2 + S3 + S4 + S5}$.

По мере увеличения номера сечения доля твёрдой фазы $q(x) = Q / Q_0$ возрастает, что приводит к зависимости обменной ёмкости $Q(x)$ от коор-

Таблица 1. Характеристики поверхности экспериментальных образцов гетерогенных сульфокатионообменных мембран в набухшем состоянии

Доля ионообменника, масс. %	S , %	\bar{r} , мкм	P , %	\bar{r} , мкм	\bar{l} , мкм	$2R+l$, мкм	$2R/l$
45	21±1	2.2±0.1	1.9±0.1	1.9±0.1	4.9±0.4	9.3	0.89
55	25±2	2.1±0.1	2.2±0.3	1.9±0.2	4.0±0.3	8.2	1.05
70	38±2	2.30±0.04	3.2±0.4	1.9±0.1	2.5±0.1	7.1	1.84

S , % – доля ионообменника; \bar{r} , мкм – средневзвешенный радиус ионообменных участков; P , % – доля макропор; \bar{r} , мкм – средневзвешенный радиус пор; \bar{l} , мкм – средневзвешенное расстояние между проводящими участками

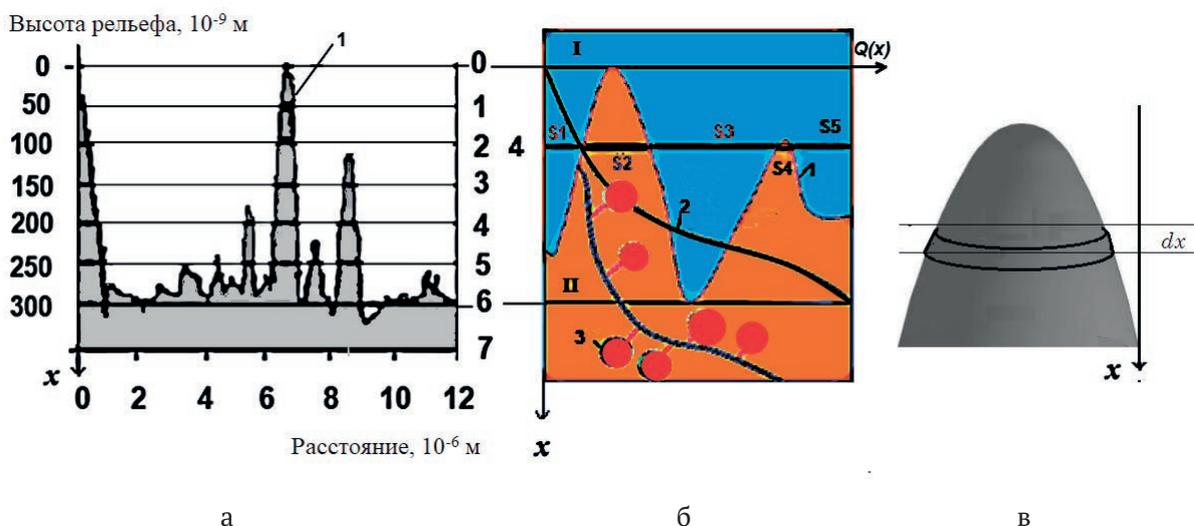


Рис. 2. Микропрофиль поверхности сульфокатионообменной мембраны (а), сечения, в которых рассчитывается объёмная доля твёрдой фазы (б), и отдельный участок микрорельефа с выделенным элементом объёма характерной длины dx (в). I – фаза раствора; II – фаза мембраны; 1 – микропрофиль поверхности; 2 – обменная емкость; 3 – ионогенные группы; 4 – сечение, в котором определяется доля ионита

динаты x (табл. 2). Непрерывное распределение величины доли объёма твердой фазы по координате слоя в растворе получено путём интерполирования с помощью сплайнов 3 степени и полиномов 4 степени (рис. 3).

Элемент объёма выбирали такой, чтобы он превосходил размеры отдельных фаз системы. В тоже время он должен быть достаточно мал, чтобы можно было рассматривать зависимость средней объёмной концентрации ионогенных групп $q(x)$ и ионизированных групп на боковой поверхности выделенного элемента, как функцию по координате x . Зависимость $q(x)$ учитывает в среднем и рост боковой площади элемента dx , на которой сосредоточены ионизированные группы, участвующие в реакции диссоциации молекул воды. Чтобы не усложнять теорию второстепенными зависимостями, полагали $q(x)$ единственной первичной характеристикой, зависящей от координаты x . Концентрации ионов c_i при некоторой координате x представляют усреднённую концентрацию ионов, находящихся в твёрдой фазе и в фазе раствора. При $x = 0$ все ионы находятся в растворе, а при координате $x = \delta$ – в твёрдой фазе.

Численные расчёты выполнены для толщин микрослоя в пределах от 1 до 300 нм. Распреде-

ление обменной ёмкости от безразмерной координаты принималось для всех случаев одинаковым. На рис. 4 показано изменение формы пространственного заряда и его интегральной величины. Распределение объёмного заряда ρ по толщине слоя определяется краевыми условия-

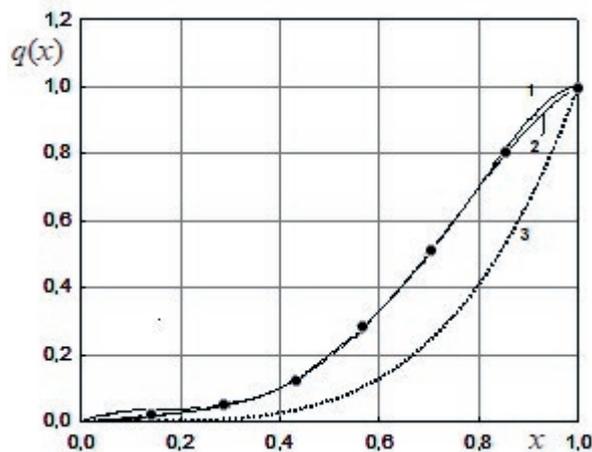


Рис. 3. Зависимость доли объёма твёрдой фазы q от безразмерной толщины слоя в растворе. 1 – интерполирование данных таблицы 2 с помощью сплайнов; 2 – приближение полиномом $q(x) = -4.45x^4 + 8.28x^3 - 3.397x^2 + 0.569x$; 3 – функция $q(x) = x^4$

Таблица 2. Доля объёмной фазы ионита в зависимости от номера сечения слоя

Сечение	0	1	2	3	4	5	6	7
Доля объёма твердой фазы $q = Q/Q_0$	0	0.025	0.050	0.067	0.167	0.583	0.980	1.000

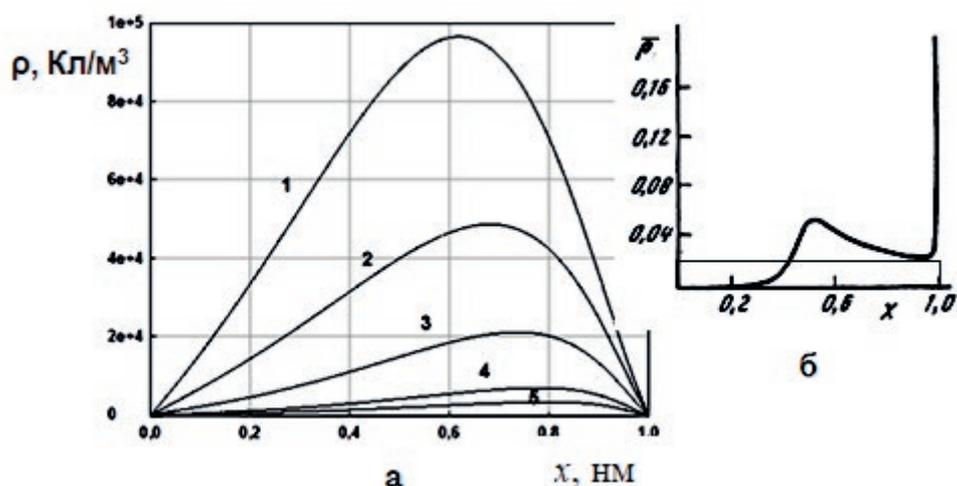


Рис. 4. Распределение пространственного объёмного заряда ρ (Кл/м³) по безразмерной координате слоя при его толщине: 1 – 10; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200; 5 – 300 нм (а) и распределение безразмерной плотности заряда по безразмерной толщине диффузионного слоя в модели И. Рубинштейна [22, стр. 325] (б)

ми задачи, поставленной в работе [21]. На левой и правой границах слоя выполняется условие электронейтральности, и поэтому в граничных точках $X = 0$ и $X = 1$ заряд равен нулю. С увеличением толщины слоя максимум объёмного заряда монотонно уменьшается (рис. 4а). Изменение распределения величины поверхностного заряда по толщине диффузионного пограничного слоя в широко известной модели Рубинштейна [22, стр. 325] представлено на рис. 4б. Математические модели различаются как в способе подхода к описанию, так и объектах исследования. Однако сравнение результатов показывает, что обе модели позволяют оценивать величину пространственного объёмного заряда у поверхности мембраны и размеры области его локализации, что способствует более точному пониманию механизма электроконвекции в ЭМС.

Интегральная величина безразмерного заряда была приблизительно оценена, как площадь под кривой с помощью среднеинтегрального значения (прямоугольник на рис. 4б). Перевод в размерную величину дает значение:

$$\bar{\rho} = F c_0 \delta \int_0^L \rho \approx 0.002 \text{ Кл/м}^2, \text{ где } F = 10^5 \text{ Кл/моль};$$

$$c_0 = 1 \text{ моль/м}^3; \delta = 10^{-1} \text{ м}.$$

Изменение интегральной величины поверхностного заряда не является монотонным (рис. 5). В рамках поставленной краевой задачи с условиями электронейтральности на границах величина поверхностного заряда стремится к нулю с увеличением толщины слоя. Распределение заряда по толщине слоя в рассматрива-

емой модели отвечает в модели Рубинштейна тонкому пограничному слою, формирующемуся возле мембраны. Сопоставление этой величины с соответствующим значением при $x = 50$ нм (рис. 5) выявило одинаковый порядок величин (~ 0.0014 Кл/м²). Отличие заключается в том, что заряд в модели Рубинштейна распределён в диффузионном слое толщиной $(1-100) \cdot 10^{-6}$ м, а в представленной модели – на границе раздела фаз в области толщиной $(10-300) \cdot 10^{-9}$ м. Отношение толщин находится в пределах 10–1000.

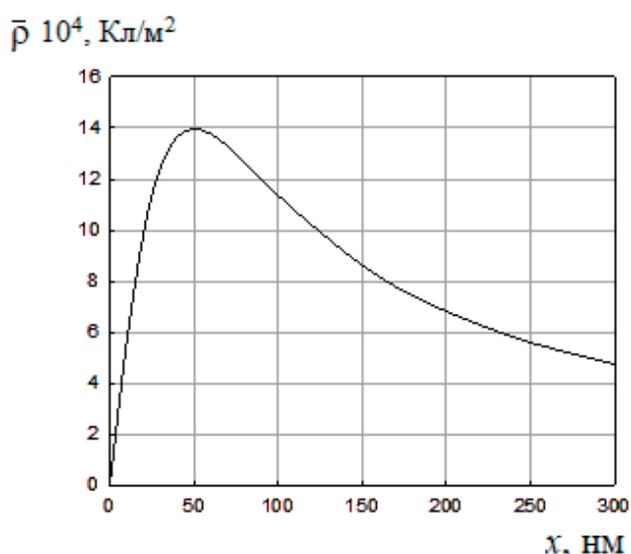


Рис. 5. Зависимость размерной интегральной поверхностной плотности заряда $\bar{\rho} = \int_0^L \rho dx$ от толщины слоя

Следует отметить, что обе рассматриваемые математические модели дают не вполне реальные величины размеров области распределения пространственного заряда. Больших успехов в описании пространственного заряда можно добиться, если расширить область краевой задачи за пределы высоты микропрофиля как в сторону диффузионного слоя, так и в область фазы мембраны.

3. Обсуждение результатов численного исследования

Численные расчёты выполнены при условии трапецеидального распределения объёмной силы (рис. 1б) по формуле (4) в соответствии с характерными структурными параметрами поверхности реальных экспериментальных ионообменных мембран (табл. 1). На рис. 6а представлено распределение концентраций ионов у поверхности катионообменной мембраны и схема формирования двух разнонаправленных электроконвективных вихрей (d – диаметр вихря, δ – толщина диффузионного слоя, λ – толщина ОПЗ, C'_{Na} и C'_{Cl} – концентрации в растворе противоионов и коионов соответственно, $\rho_{cp} = \int_0^\lambda \rho(x) dx / \lambda$ – среднеинтегральная плотность заряда, C_{Na} – концентрация противоионов в ОПЗ). На рис. 6б по-

казаны результаты численного расчёта линий тока жидкости на участке мембранного канала с гетерогенной мембраной, где y – горизонтальная координата, x – вертикальная координата L_3 и L_2 – протяженность проводящих (ионит) и непроводящих (полиэтилен) участков соответственно, L_1 – протяженность переходных участков.

Было выполнено две серии численных расчётов по нахождению зависимости размеров электроконвективных вихрей от плотности тока для экспериментальных мембран с разными геометрическими размерами проводящих и непроводящих участков (табл. 1). С учётом обозначений суммарная протяжённость проводящих и непроводящих участков составила ($L_0 = 2L_3 + L_2 + 4L_1$) 13.7 мкм и 11.7 мкм для мембран с массовой долей ионообменной смолы 45 и 70 % соответственно. На рис. 7 показано распределение линий тока жидкости в случае, когда электроконвекция возникает возле обеих мембран, формирующих канал обессоливания в электродиализной ячейке. При разработке двумерной математической модели рассмотрены ионообменные мембраны, имеющие только по два проводящих участка на поверхности. Проводящие участки расположены в средней части канала, чтобы избежать влияния граничных условий на входе и выходе канала. Остальная поверхность мембран является инертной (полиэ-

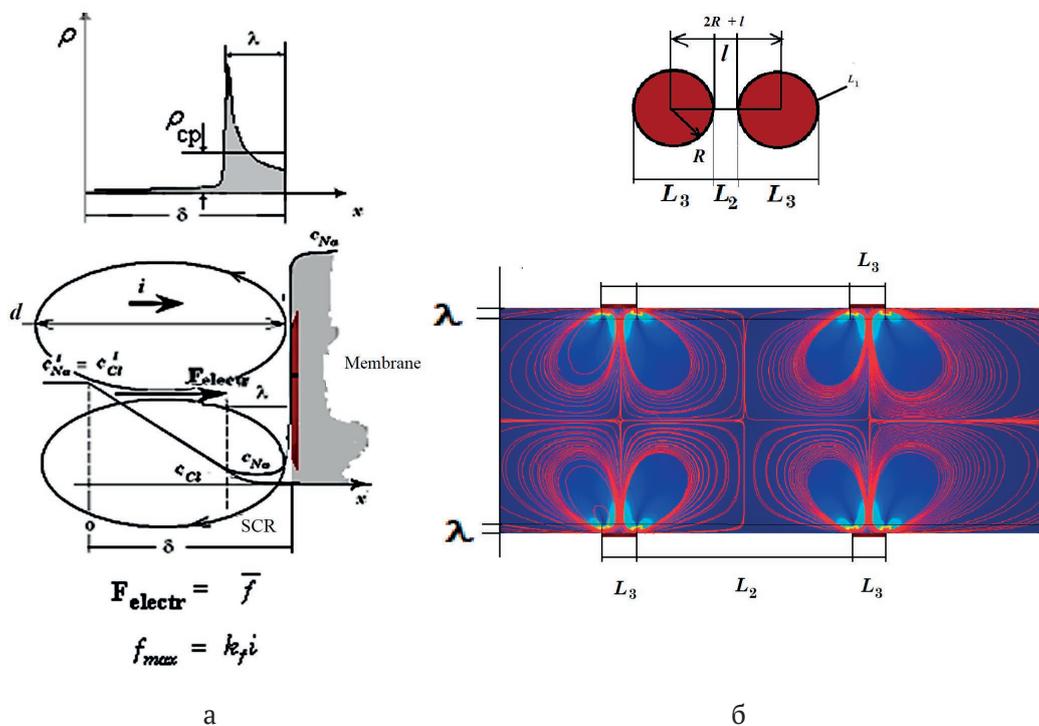


Рис. 6. Распределение концентраций ионов в растворе (а) и схема возникновения электроконвективных вихрей (б) у поверхности гетерогенной катионообменной мембраны

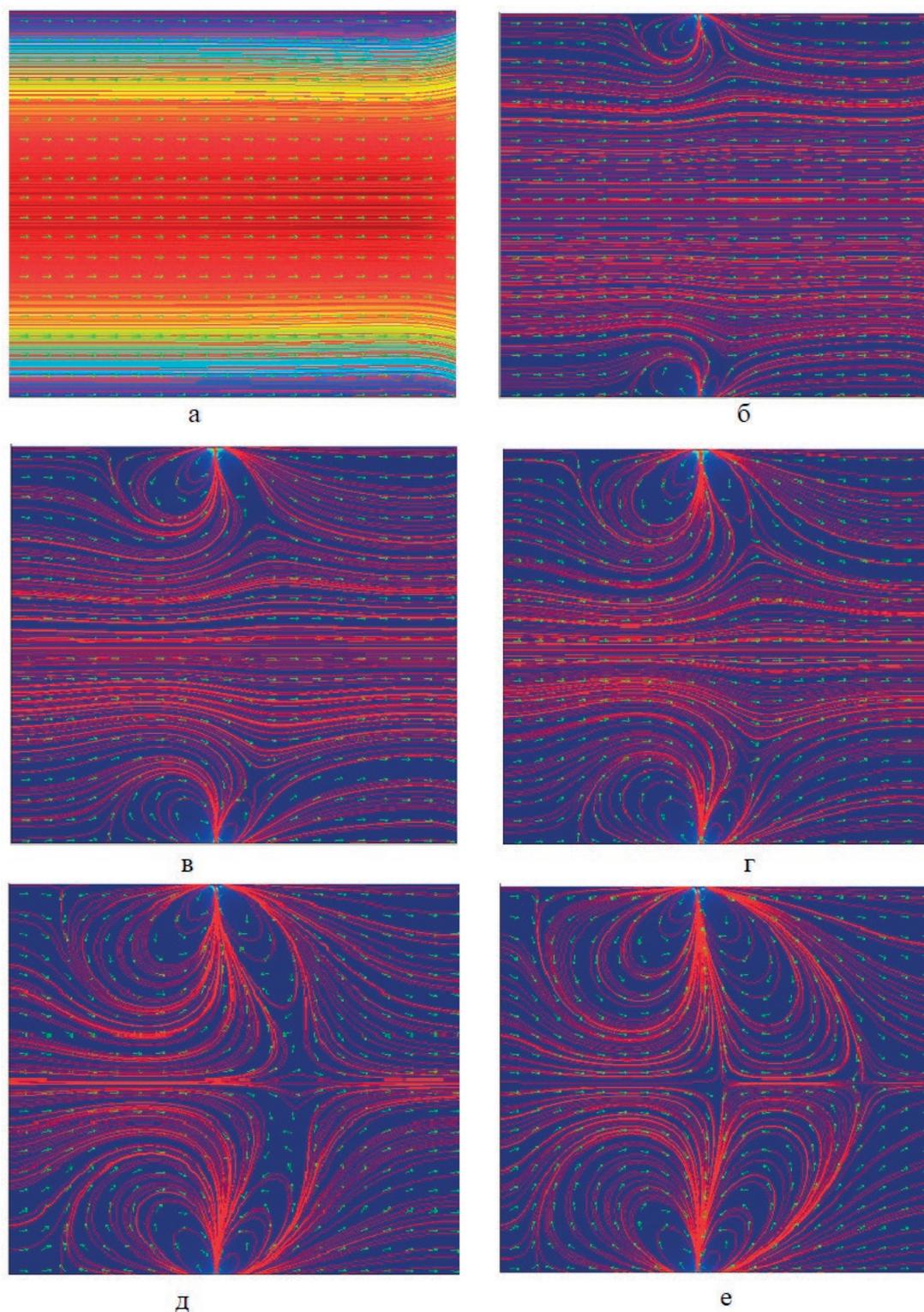


Рис. 7. Линии тока и вектора скорости течения жидкости в мембранном канале с двумя проводящими участками на каждой из мембран при различных величинах превышения предельной плотности тока i/i_{np} : а – 1; б – 4; в – 8; г – 16, д – 32; е – 64

тилен). Численные эксперименты для раствора хлорида натрия показали, что возле каждой мембраны образуются по два вихря, вызванные гетерогенностью ее поверхности (рис. 7). Вихри образуются перед проводящим участком и вращаются по часовой стрелке у катионообменной мембраны и против часовой стрелки у анионообменной мембраны. При больших токах диаметры вихрей становятся соизмеримыми с расстоянием ширины канала. Установлено, что вихревые структуры возникают с наступлением предельного состояния, когда согласно теории Рубинштейна начинает формироваться пространственный заряд. Образование четырех вихрей подтверждено для мембран с крупными размерами неоднородности поверхности [10]. Исследуемые мембраны имеют суммарные размеры проводящих и непроводящих участков в среднем на порядок меньше. Поэтому два внутренних вихря практически не заметны и не оказывают влияния на внешние вихревые структуры. По мере возрастания плотности тока размеры вихрей нелинейно изменяются и достигают величины, равной половине толщины мембранного канала. Дальнейший их рост ограничивается размерами канала и взаимодействием вихрей на противоположных мембранах. Под диаметром вихря понимается наибольшее расстояние d между точками, принадлежащими области, охватываемой замкнутыми линиями тока.

Предположим, что диаметр d вихря у элемента мембраны (рис. 1) зависит от величины электрической силы, действующей на объем раствора $F_{\max} = k_F (i - i_{np}) \delta$ по нелинейному закону [20]:

$$d(i) = \gamma_2 [F_{\max}(i)]^\alpha + \gamma_1 F_{\max}(i) + \gamma_0, \quad (6)$$

где γ_i, α – априорные числовые коэффициенты: γ_2, α – коэффициенты, учитывающие взаимодействие вихрей; γ_1 – коэффициент линейного воздействия электроконвекции; γ_0 – коэффициент, учитывающий другие помимо электрической силы, влияющие на возникновение вихрей. Для плотностей токов, не слишком превосходящих их предельные величины, взаимодействие вихрей отсутствует, и формула (6) упрощается $d(i) = \gamma_1 F_{\max} + \gamma_0$. Переходя к безразмерному виду, можно записать:

$$\frac{d}{H} = \bar{\gamma}_2 [I - 1]^\alpha + \bar{\gamma}_1 (I - 1) + \bar{\gamma}_0, \quad (7)$$

где $\bar{\gamma}_2, \bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_0$ безразмерные параметры:

$$\bar{\gamma}_2 = \frac{\gamma_2 k_F \delta^\alpha i_{np}^0}{H}, \quad \bar{\gamma}_1 = \frac{\gamma_1 k_F \delta i_{np}^0}{H}, \quad \bar{\gamma}_0 = \frac{\gamma_0}{H}.$$

Формула (7) выявляет роль безразмерного параметра тока $I = \frac{i}{i_{np}}$ в образовании вихревых

структур [17]. Однако более значимым фактором является размер ОПЗ. В реальности чередующиеся проводящие и непроводящие участки расположены по всей длине канала. Электрическая сила воздействует на пространственный заряд, локализованный вблизи межфазной границы раствор/мембрана. Если при этом $rot(f) = 0$, т. е. векторное поле потенциальное (безвихревое), то изменение давления равномерное и вихревое движение в растворе не возникает. С другой стороны, при уменьшении доли проводящих участков величина $rot(f)$ будет уменьшаться, и для полностью непроводящей поверхности вихревых движений жидкости может не наблюдаться. В обоих случаях диаметр вихрей стремится к нулю. В промежуточных случаях для величины $rot(f) \neq 0$ будет наблюдаться экстремум на зависимости размеров электроконвективных вихрей от соотношения неоднородностей поверхности. Объемная сила электроконвекции вызывает неравномерное избыточное давление, которое выталкивает раствор в направлении к поверхности мембраны, но встречает сопротивление нижележащих слоёв жидкости и самой поверхности. Это вызывает изменение направления потока вплоть до полного изменения направления движения жидкости от поверхности мембраны в глубину раствора. Противоположно направленные потоки образуют вихри, которые частично разрушают диффузионный слой и уменьшают толщину заряженного слоя. В свою очередь это приводит к уменьшению объемной силы и, следовательно, к уменьшению диаметра вихрей.

Проведены численные расчёты по зависимости диаметров вихрей от плотности тока для экспериментальных гетерогенных сульфокатионообменных мембран с различным соотношением проводящих (L_3) и непроводящих (L_2) участков (рис. 8) и от длины непроводящих участков L_2 при различных значениях объемной силы, определяющей величину ротора силы (рис. 9). Для этого при заданной суммарной длине участка L_0 меняли длину проводящего участка поверхности L_3 и выражали длину непроводящего участка L_2 через L_0 и L_3 , то есть $L_2 = (L_0 - 2L_3 - 4L_1) / 2$, где L_1 – длина переходной области на границе между проводящим и непроводящим участками. За

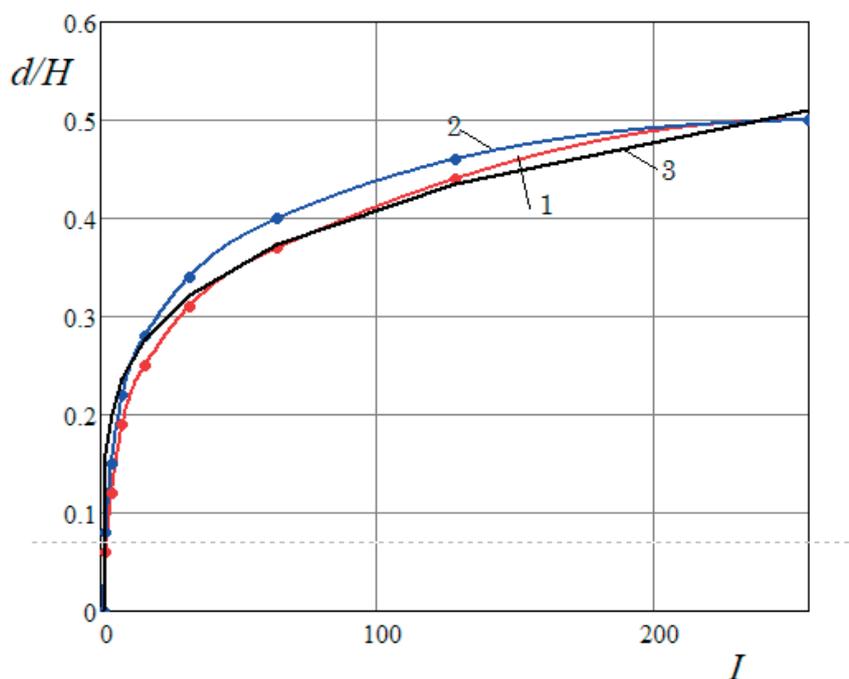


Рис. 8. Зависимость диаметра вихря от тока у поверхности сульфокатионообменных мембран с суммарным размером проводящих и непроводящих участков $2L_3 + L_2 = 13.7$ мкм (1) и 11.7 мкм (2) в канале электродиализной ячейки толщиной $H = 2$ мм при числе $Re = 2$. 1, 2 – численный расчет, 3 – расчет по формуле (9) при $\bar{\gamma}_2 = 0,16$; $\bar{\gamma}_1 = 10^{-4}$; $\bar{\gamma}_0 = 0$; $\alpha = 0.2$

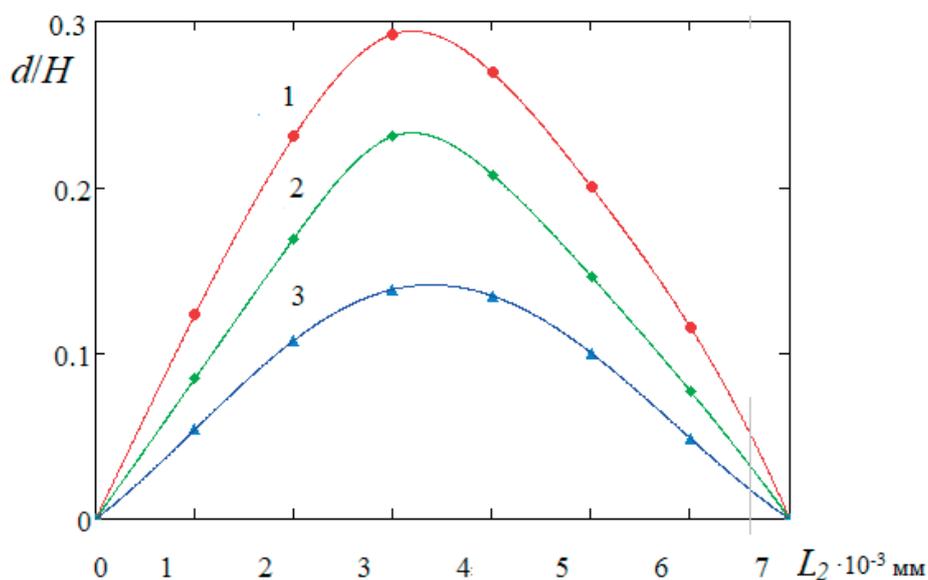


Рис. 9. Зависимость безразмерных величин диаметров вихрей, отнесённых к ширине канала, в зависимости от длины непроводящих участков L_2 при различных значениях объёмной силы, порождающей ротор, 10^9 Н/м³: 1 – 4; 2 – 2; 3 – 0.6

начальные значения величин $\bar{L}_2 = 0.0046$ мм, $\bar{L}_2 = 0.0025$ мм, $\bar{L}_1 = 0.0001$ мм, $\bar{L}_0 = 0.0075$ мм были выбраны экспериментально найденные размеры участков поверхности экспериментальных мембран (табл. 1). Минимально возможное значение $L_{2min} = (L_0 - 4L_1)/2$ соответствует случаю

$L_3 = 0$, когда проводящих участков на поверхности нет. При моделировании другого крайнего случая с уменьшением величины L_2 величина ротора объёмной силы уменьшалась линейно по формуле:

$$F = F_0 \cdot E_1(L_3), \tag{8}$$

$$\text{где } E_1(L_3) = \begin{cases} \frac{L_3}{\bar{L}_3}, & \text{если } L_3 \leq \bar{L}_3 \\ 1, & \text{если } L_3 \geq \bar{L}_3. \end{cases}$$

Установлено, что в рамках условий и приближений математической модели величины размеров вихрей достигают максимального значения на середине общей длины участка L_0 .

4. Выводы

Показано, что применение положений теории Рубинштейна о пространственном заряде совместно с численным моделированием явлений переноса ионов при использовании гидродинамических уравнений Навье–Стокса позволяет проводить теоретические исследования конвективно неустойчивых структур в ЭМС. Выявлено, что при численном моделировании наиболее важными параметрами являются размеры участков электрической неоднородности поверхности мембран, плотность протекающего тока и протяжённость области пространственного заряда. Использование математических подходов позволило исследовать возникновение электроконвективных вихрей у поверхности мембран, включая изучение взаимного влияния вихрей друг на друга.

Выявлены фундаментальные корреляции между морфологией поверхности мембран, интенсивностью электроконвекции и сверхпредельным массопереносом в электромембранных системах с различным содержанием частиц ионообменной смолы. Показано, что увеличение доли ионообменной смолы при изготовлении гетерогенных сильнокислотных мембран способствует возникновению и развитию электроконвекции в мембранном канале вследствие уменьшения шага электрической неоднородности поверхности.

Разработанная математическая модель электроконвекции в мембранных каналах с гетерогенными ионообменными мембранами может явиться теоретической основой для целенаправленной модификации их поверхности с целью создания мембран нового поколения, для которых основным механизмом переноса ионов электролита при интенсивных токовых режимах является электроконвекция.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Уртеннов М. Х., Лебедев К. А., Бугаков В. В. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами. *Электрохимия*. 2012;48(7): 766–777. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17745842>
2. Заболоцкий В. И., Новак Л., Коваленко А. В., Никоненко В. В., Уртеннов М. Х., Лебедев К. А., Бут А. Ю. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами. *Мембраны и мембранные технологии*. 2017;7(4): 265–276. <https://doi.org/10.1134/S2218117217040101>
3. Dukhin S. S., Mishchuk N. A. Intensification of electro dialysis based on electroosmosis of the second kind. *Journal of Membrane Science*. 1993;79(2-3): 199–210. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(93\)85116-E](https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85116-E)
4. Mishchuk N. A. Electro-osmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1998;140(1-3): 75–89. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00216-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00216-7)
5. Rubinshtein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation-exchange membranes. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 1979;75: 231–246. <https://doi.org/10.1039/F29797500231>
6. Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. Electric fields in and around ion-exchange membranes. *Journal of Membrane Science*. 1997;125(1): 17–21. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(96\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00194-9)
7. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной. *Электрохимия*. 2002;38(8): 956–967. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=44584759>
8. Заболоцкий В. И., Лоза С. А., Шарафан М. В. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран. *Электрохимия*. 2005;41(10): 1185–1192. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9154809>
9. Письменская Н. Д., Никоненко В. В., Мельник Н. А., Пурсели Ж., Ларше К. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режи-

мах. *Электрохимия*. 2012;48(6): 677–697. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17727005>

10. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Василенко П. А., Кузякина М. В. Математическое моделирование вихревых структур при электроконвекции в канале ячейки электродиализатора на модельных мембранах с двумя проводящими участками. *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2019;16(1): 73–82. <https://doi.org/10.31429/vestnik-16-1-73-82>

11. Ньюмен Дж. *Электрохимические системы*. М.: Мир; 1977. 464 с.

12. Роуч П. *Вычислительная гидродинамика*. М.: Мир; 1980. 618 с.

13. Васильева В. И., Битюцкая Л. А., Зайченко Н. А., Гречкина М. В., Ботова Т. С., Агапов Б. Л. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008;8(2): 260–271. <http://www.chem.vsu.ru/sorbcr/images/pdf/20080210.pdf>

14. Nikonenko V. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Pismenskaya N. D., Han J. S. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination*. 2014;342: 85–106. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008>

15. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Ловцов Е. Г. Математическая модель сверхпредельного состояния ионообменной мембранной системы. *Электрохимия*. 2006;42(8), 931–941. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9277165>

16. Никоненко В. В., Мареев С. А., Письменская Н. Д., Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртеннов М. Х., Пурсели Ж. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор). *Электрохимия*. 2017;53(10): 1266–1289. <https://doi.org/10.7868/S0424857017100061>

17. Rubinstein S. M., Manukyan G., Staicu A., Rubinstein I., Zaltzman B., Lammertink R. G. H., Mugele F., Wessling M. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability. *Physical Review Letters*. 2008;101: 236101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.236101>

18. Уртеннов М. Х. *Краевые задачи для систем уравнений Нернста-Планка-Пуассона (факторизация, декомпозиция, модели, численный анализ)*. Краснодар: КубГУ; 1998. 126 с.

19. Бабешко В. А., Заболоцкий В. И., Корженко Н. М., Сеидов Р. Р., Уртеннов М. Х. Теория стационарного переноса бинарного электролита в одномерном случае. *Доклады Академии наук*. 1997;355(4):

488–497. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=22521110>

20. Заболоцкий В. И., Лебедев К. А., Уртеннов М. Х., Никоненко В. В., Василенко П. А., Шапошник В. А., Васильева В. И. Математическая модель для описания вольт-амперных кривых и чисел переноса при интенсивных режимах электродиализа. *Электрохимия*. 2013;49(4): 416–427. <https://doi.org/10.7868/S0424857013040142>

21. Каспаров М. А., Лебедев К. А. Математическая модель переноса ионов через границу раздела «ионообменная мембрана/сильный электролит». *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2017;14(4-1): 40–49. Режим доступа: <https://vestnik.kubsu.ru/article/view/756>

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

23. Zabolotskiy V. I., But A. Yu., Vasil'eva V. I., Akberova E. M., Melnikov S. S. Ion transport and electrochemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under high current electrodiagnosis conditions. *Journal of Membrane Science*. 2017;526: 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.12.028>

Информация об авторах

Лебедев Константин Андреевич, д. ф.-м. н., профессор кафедры интеллектуальных информационных систем, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-0950-9770>
klebedev.ya@yandex.ru

Заболоцкий Виктор Иванович, д. х. н., заведующий кафедрой физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0002-9414-7307>
vizab@chem.kubsu.ru

Васильева Вера Ивановна, д. х. н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-2739-302X>
viv155@mail.ru

Акберова Эльмара Маликовна, к. х. н., ведущий инженер кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет (Воронеж, Российская Федерация). <https://orcid.org/0000-0003-3461-7335>
elmara_09@inbox.ru

Поступила в редакцию 11.10.2021; одобрена после рецензирования 07.11.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.