

## КРИТЕРИАЛЬНЫЕ ЧИСЛА ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В КАМЕРЕ ОБЕССОЛИВАНИЯ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА

© 2013 А. В. Коваленко<sup>1</sup>, А. М. Узденова<sup>2</sup>, М. Х. Уртенев<sup>1</sup>, В. В. Никоненко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, ул. Ставропольская, 149, 350040 Краснодар, Россия

<sup>2</sup>Карачаево-Черкесский государственный университет им. У. Д. Алиева, ул. Ленина, 29, 369200 Карачаевск, Россия  
e-mail: uzd\_am@mail.ru

Поступила в редакцию 04.09.2013 г.

**Аннотация.** Данная работа посвящена вычислению критериальных чисел возникновения нестационарной электроконвекции на основе 2D базовой модели сверхпредельного переноса ионов бинарного электролита в канале обессоливания электродиализного аппарата. Модель формулируется в виде краевой задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса. Показано, что существует несколько критериальных чисел электроконвекции для канала обессоливания электродиализного аппарата с гомогенными идеально селективными ионообменными мембранами.

**Ключевые слова:** электроконвекция, критериальное число, моделирование, уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, сверхпредельный токовый режим.

### ВВЕДЕНИЕ

Данная работа является продолжением работ [1—3], посвященных 2D моделированию нестационарной электроконвекции при переносе бинарного электролита в канале обессоливания электродиализного аппарата (ЭДА) при запредельных токовых режимах на основе краевой задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса.

Мы будем придерживаться определения электроконвекции, данного в работе [4]. А именно, под электроконвекцией мы будем понимать любое движение раствора электролита, вызванного воздействием электрического поля на раствор. Это воздействие моделируется в виде пространственной (объемной) электрической силы в уравнении Навье-Стокса.

Возникновение и влияние пространственной электрической силы может быть объяснено следующим образом. Фиксированный заряд матрицы ионообменных мембран обуславливает высокую концентрацию противоионов и низкую концентрацию коионов в объеме мембраны. Вследствие непрерывности изменения концентрации на межфазной границе образуется двойной электрический слой (ДЭС). Воздействие электрического

поля на область пространственного заряда (ОПЗ) в ДЭС раствора приводит к движению ионов в этом слое. Поскольку ионы гидратированы, т. е. окружены гидратной оболочкой, то они движутся вместе с ней. Будем предполагать раствор вязкой и несжимаемой жидкостью. В жидкостях вязкость есть проявление сил сцепления между молекулами, поэтому гидратная оболочка в свою очередь связана с окружающими ее молекулами воды силами молекулярного сцепления. Таким образом, часть воды, окружающая гидратную оболочку ионов, также вовлекается в движение. Так как в ОПЗ находятся почти исключительно противоионы, объем воды, движущийся вместе с ними, почти не встречает сопротивления со стороны встречного потока объема, переносимого коионами. Поэтому воздействие электрического поля на ОПЗ приводит к переносу всего (или почти всего) объема раствора, находящегося в этой области (явление электроосмоса). Отметим существенную разницу по сравнению с объемом электронейтрального раствора, в котором происходит встречное движение объемов воды, связанной с ионами. Молекулы воды, не входящие в первичную гидратную оболочку, испытывают воздействие как со стороны катионов, движущихся от анода к катоду,

так и анионов, движущихся в противоположном направлении. В результате, относительно свободные молекулы воды вообще не переносятся, явление электроосмоса в электронейтральном растворе отсутствует.

Духин и Мищук [5—7] выделяют два рода электроосмоса. Электроосмос первого рода (классический электроосмос) происходит в результате действия электрического поля на равновесный ДЭС, существующий независимо от наличия внешнего электрического поля. Иная ситуация возникает при сильной поляризации ионообменной мембраны внешним электрическим полем. В этом случае, как впервые показали Рубинштейн и Штильман [8], размер ОПЗ значительно превосходит толщину равновесного ДЭС, и может достигать микрометровых размеров [9]. Тогда возникает электроосмос второго рода: перенос объема жидкости под действием внешнего электрического поля на расширенную ОПЗ, возникающую в результате действия того же электрического поля. Именно электроосмос второго рода является основным механизмом, обуславливающим сверхпределный перенос противоионов соли через мембрану.

В настоящее время явление сверхпределного массопереноса интенсивно изучается. Однако многие вопросы остаются недостаточно понятными. В частности, неясно, какое влияние оказывает вынужденное течение раствора в канале обессоливания на развитие электроконвекции. Цель данной работы — получение критериев, позволяющих количественно описать порог возникновения электроконвекции в условиях вынужденной конвекции.

## 1. Математическая модель электроконвекции в канале обессоливания ЭДА

### 1.1 Моделирование течения раствора

На раствор, текущий в канале обессоливания, оказывают действие несколько сил:

- 1) сила инерции, вызванная движением раствора;
- 2) сила трения, вызываемая вязкостью раствора;
- 3) пространственная электрическая сила, вызванная воздействием электрического поля на область пространственного заряда;
- 4) подъемная сила, возникающая из-за градиента плотности, обусловленного градиентами концентрации (концентрационная поляризация) и температуры (джоулев разогрев).

В данной работе будет исследоваться влияние на течение раствора только первых трех сил (инерции, трения и электрической силы) и их взаимодействие. При этом будем придерживаться обще-

принятого подхода, когда выделяют отдельно объемную силу  $\vec{f}$ . При таком условии течение в достаточно широких пределах изменения давления и силы адекватно описывается системой уравнений Навье-Стокса:

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

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

где  $\nabla$  — градиент,  $\Delta$  — оператор Лапласа,  $\vec{V}$  — скорость течения раствора электролита,  $\rho_0$  — характерная плотность раствора,  $P$  — давление,  $t$  — время,  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости,  $\vec{f}$  — плотность пространственной силы.

В виде граничных условий для уравнений Навье-Стокса будем использовать:

1) условия прилипания раствора на твердых границах, а именно, на поверхности анионообменной мембраны  $x = 0, y \in [0, L], t \geq 0$  и на поверхности катионообменной мембраны  $x = H, y \in [0, L], t \geq 0$ :

$$V_x(0, y, t) = V_y(0, y, t) = 0, \quad V_x(H, y, t) = V_y(H, y, t) = 0$$

при  $y \in [0, L], t \geq 0$ .

2) На входе будем предполагать скорость распределенной равномерно:

$$V_x(t, x, 0) = V_0, \quad V_y(t, x, 0) = 0$$

или по параболе Пуазейля:

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

3) Поскольку в данной задаче возможно возникновение нестационарных вихрей, то граничные условия для скорости на выходе из канала обессоливания могут дать вычислительные артефакты вблизи выхода. Для решения этой проблемы нами используются два разных способа.

Первый способ — это удлинение канала и извлечение данных на некотором расстоянии перед выходом. В этом случае можно считать, что течение на выходе является также пуазейлевским.

Этот способ применим, когда электроконвекция начинается на входе в канал, и вихри затухают, не доходя до выхода. Однако в некоторых случаях это, приводит к недопустимому увеличению времени расчета. Кроме того, этот метод неприменим в слу-

чае, когда электроконвекция начинается на выходе из канала.

Во втором способе граница считается открытой, и нормальное напряжение на ней принимается равным нулю. В этом случае вихри могут свободно вытекать за пределы моделируемой области. При численных расчетах с таким условием возникают сложности с нахождением начального приближения в методе Ньютона, используемого для решения нелинейной системы уравнений в методе конечных элементов.

4) Начальное течение в зависимости от граничных условий на входе в канал будем предполагать либо постоянным, либо течением Пуазейля.

Начальные и граничные условия в угловых точках, в некоторых случаях, могут быть не согласованы. Однако при численном решении это достаточно быстро сглаживается, но они могут инициировать возникновение и развитие электроконвективных вихрей, имеющих нефизический, т. е. артефактный характер. Поэтому желательно обеспечить согласование начальных и граничных условий в угловых точках, используя корректные математические методы.

При использовании указанных выше граничных условий влияние любых негидродинамических процессов на течение раствора происходит только через силу  $\vec{f}$ .

Если эта сила является потенциальной ( $rot \vec{f} = 0$ ), т. е. существует такая функция  $\psi$ , что  $\vec{f} = \nabla \psi$ , то, вводя новое давление  $\tilde{P} = -P + \psi$  и переходя к переменным «функция вихря — линии тока», получаем, что влияние такой силы сводится только к изменению давления. Электрическая сила не является потенциальной силой.

### 1.2 Моделирование процесса переноса ионов для бинарного электролита в канале обессоливания ЭДА

Перенос ионов для бинарного электролита в канале обессоливания достаточно адекватно описывается системой уравнений Нернста-Планка и Пуассона:

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

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

$$\epsilon_0 \Delta \phi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2), \quad (3)$$

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

где  $C_1, C_2$  — концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно,  $z_1, z_2$  — зарядовые числа катионов и анионов,  $D_1, D_2$  — коэффициенты диффузии катионов и анионов соответственно,  $\phi$  — потенциал электрического поля,  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость электролита,  $F$  — постоянная Фарадея,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура. При этом  $P, \vec{V}, \phi, C_1, C_2$  — неизвестные функции, зависящие от времени  $t$  и координат  $x, y$ .

Будем рассматривать потенциостатический и потенциодинамический режимы, которым соответствует условие:

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

В потенциостатическом режиме  $d_\phi = const$ , а в потенциодинамическом режиме  $d_\phi$  — заданная функция времени.

Наряду с этим условием будем использовать и следующие граничные условия.

1) На поверхности анионообменной мембраны  $x = 0, y \in [0, L], t \geq 0$  будем считать граничную концентрацию анионов равной фиксированному заряду внутри мембраны:

$$C_2(t, 0, y) = C_{am} \quad (5)$$

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

$$\left( \frac{\partial C_1}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_1 C_1 \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) (t, 0, y) = 0. \quad (6)$$

2) На поверхности катионообменной мембраны  $x = H, y \in [0, L], t \geq 0$  будем считать граничную концентрацию катионов равной фиксированному заряду внутри мембраны:

$$C_1(t, H, y) = C_{km}, \quad (7)$$

а также предположим катионообменную мембрану идеально селективной, то есть непроницаемой для анионов:

$$\left( \frac{\partial C_2}{\partial x} + \frac{F}{RT} z_2 C_2 \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) (t, H, y) = 0.$$

3) На входе в рассматриваемую область  $y = 0, x \in [0, H], t \geq 0$  будем считать заданными концентрации ионов. В зависимости от целей ис-

следования они могут считаться распределенными либо постоянно, либо распределенными по другому закону. Если концентрации на входе не постоянны, то будем считать, что их распределение соответствует предельной плотности тока, и, что на входе выполняется условие электронейтральности, т. е.:

$$C_i(x,0,t) = C_{i,0}(x,t), \quad i = 1,2, \\ z_1 C_{1,0}(x,t) + z_2 C_{2,0}(x,t) = 0$$

Распределение потенциала на входе будем считать линейным:

$$\phi(x,y,0) = d_\phi \frac{x}{H}, \quad (8)$$

либо соответствующим предельной плотности тока.

4) На выходе из рассматриваемой области  $y = L, x \in [0, H], t \geq 0$  для концентрации будем использовать условие, определяющее поток ионов на выходе:

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

или

$$-\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \frac{\partial \phi}{\partial y} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial y} + C_i V_y = \\ = V_y(t,x,L)C_i(t,x,L), \quad i = 1,2$$

Для потенциала будем использовать аналогичное условие, означающее отсутствие протекание тока через выход:

$$-\vec{n} \cdot \nabla \phi(t,x,L) = 0$$

или

$$\frac{\partial \phi(x,L,t)}{\partial y} = 0,$$

5) Начальные условия при  $t = 0$  примем, по возможности, согласованными с остальными граничными условиями:

$$C_i(0,x,y) = C_{i,n}(x,y), \quad i = 1,2. \quad (9)$$

Для функции  $\phi$  в качестве начального условия можно взять, например, линейную функцию, зависящую от  $y$ :

$$\phi(0,x,y) = \frac{x}{H} d_\phi. \quad (10)$$

Влияние процессов переноса на течение раствора проявляется через электрическую силу, плотность которой равна  $\vec{f} = \epsilon_0 \Delta \phi \nabla \phi$ .

## 2. Общее критериальное число электроконвекции

Для вывода общего критериального числа электроконвекции перейдем в уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса (см. [3]), к безразмерному виду, полагая:

$$x^{(u)} = \frac{x}{H}; \quad y^{(u)} = \frac{y}{H}; \quad L^{(u)} = \frac{L}{H}; \quad t^{(u)} = \frac{t}{t_0}, \quad V^{(u)} = \frac{V}{V_0},$$

$$\vec{j}_i^{(u)} = \frac{H \vec{j}_i}{DC_0},$$

$$\phi^{(u)} = \frac{\phi}{\phi_0}, \quad \vec{E} = \frac{1}{E_0} \vec{E}^{(u)}, \quad P = \frac{P}{P_0},$$

$$\vec{I}^{(u)} = \frac{1}{i_0} \vec{I}, \quad i_{av}^{(u)} = \frac{i_{av}}{i_0}, \quad \vec{f}^{(u)} = \frac{1}{f_0} \vec{f},$$

где  $\phi_0 = \frac{RT}{F}, \quad i_0 = \frac{DFC_0}{H} = \frac{1}{2} i_{np}, \quad P_0 = \rho_0 V_0^2,$

$$f_0 = \frac{\rho_0 V_0^2}{H} = \frac{P_0}{H}, \quad t_0 = \frac{H}{V_0}$$

Кроме того, введем безразмерные параметры:

$$d_\phi^{(u)} = \frac{F}{RT} d_\phi \quad \text{— безразмерное падение потен-$$

циала,  $i_{av}^{(u)} = \frac{H}{D_0 C_0 F} i_{av}$  — безразмерный средний

ток, число Пекле  $Pe = \frac{V_0 H}{D}$ , число Рейнольдса

$$Re = \frac{V_0 H}{\nu}, \quad \epsilon = \frac{RT \epsilon_0}{H^2 C_0 F^2} = 2 \left[ \frac{l_d}{H} \right]^2, \quad \text{где}$$

$$l_d = \sqrt{\frac{RT \epsilon_0}{2 C_0 F^2}} \quad \text{— Дебаевская длина,} \quad K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2}.$$

Оценка этих величин показывает, что при естественных для электродиализа условиях числа Пекле и Рейнольдса имеют порядок  $10^2 \div 10^4, 1 \div 100$  соответственно. Число  $\epsilon$  можно считать малым параметром, поскольку он меняется от  $10^{-17}$  до  $10^{-7}$ . Число  $K_{el}$  имеет порядок  $10 \div 10^3$ .

Система уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса в указанных безразмерных величинах имеет вид (индекс «и» для упрощения записи опущен):

$$\vec{j}_i = z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \nabla C_i + Pe C_i \vec{V}, \quad i = 1, 2 \quad (11)$$

$$Pe \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_i, \quad i = 1, 2 \quad (12)$$

$$\varepsilon \Delta \phi = -(z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (13)$$

$$\vec{I} = z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2 \quad (14)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\nabla P + \frac{1}{Re} \Delta \vec{V} + \varepsilon K_{el} \Delta \phi \nabla \phi \quad (15)$$

$$\text{div}(\vec{V}) = 0 \quad (16)$$

Из уравнения (15) следует, что число  $K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2}$

можно считать общим критериальным числом электроконвекции.

Поскольку  $F_{el}^{(0)} = \frac{RTC_0}{H}$  — плотность электрической силы, то постоянную  $K_{el}$  можно выразить через электрическую силу

$$F_{el} = F_{el}^{(0)} H^3 = \frac{RTC_0}{H} H^3 = RTC_0 H^2, \text{ силы инерции}$$

$$F_{in} = \rho_0 H^2 V_0^2 \text{ и трения } F_{tr} = \nu \rho_0 V_0 H.$$

Действительно:

$$\begin{aligned} K_{el} &= \frac{RTC_0}{\rho_0 V_0^2} = \frac{(RTC_0 / H) H}{\rho_0 V_0^2} = \\ &= \frac{F_{el}^{(0)} H}{\rho_0 V_0^2} = \frac{F_{el}^{(0)} H^3}{\rho_0 H^2 V_0^2} = \frac{F_{el}^{(0)} H^3}{F_{in}} = \frac{F_{el}}{F_{in}} \\ &= \frac{F_{el} F_{tr}}{F_{in} F_{tr}} = \frac{F_{el} F_{tr}}{F_{tr} F_{in}} = \frac{F_{el}}{F_{tr}} \frac{1}{Re}. \end{aligned}$$

Таким образом, можно записать:

$$K_{el} = \frac{F_{el}}{F_{in}} \quad (17)$$

или

$$K_{el} = \frac{F_{el}}{F_{tr}} \frac{1}{Re}. \quad (18)$$

Если  $Re > 1$ , т. е. сила инерции преобладает над силой трения, то используется формула (17). Если  $Re < 1$ , т. е. сила трения преобладает над силой инерции, то используется формула (18). Из этой формулы следует, что явление электроконвекции при небольших скоростях течения проявляется значительно сильнее.

Из определения числа  $K_{el}$  следует существование его критического значения  $\bar{K}_{el}$ , что при:

$$K_{el} \geq \bar{K}_{el} \quad (19)$$

электрическая сила преобладает над силой инерции, и возникает электроконвекция везде в канале.

### 3. Локальные критериальные числа электроконвекции при наличии вынужденной конвекции

Наличие вынужденной конвекции свидетельствует о преобладании силы инерции над силой трения, и поэтому для возникновения электроконвекции необходимо преобладание электрической силы над силой инерции.

При этом необходимо отличать различные случаи в зависимости от того, где рассматривается возникновение электроконвективных вихрей. Рассмотрим условия возникновения электроконвективных вихрей у катионообменной мембраны.

#### 3.1 Локальное критериальное число электроконвекции у поверхности катионообменной мембраны

В отличие от общего критериального числа для расчета локального критериального числа у поверхности катионообменной мембраны необходимо взять величину локальной электрической силы  $F_{el,km}$  у поверхности катионообменной мембраны. Таким образом, критериальное число  $K_{el,km}$  электроконвекции у поверхности катионообменной мембраны, можно определить в виде:

$$K_{el,km} = \frac{F_{el,km}}{F_{in}}.$$

Возле катионообменной мембраны плотность электрической силы  $f_{el,km} = \varepsilon_0 |\Delta \phi| \|\nabla \phi\|$  можно приблизительно оценить через падение потенциала  $d_{\phi,km}$  в диффузионном слое возле катионообменной мембраны и толщину диффузионного слоя возле катионообменной мембраны  $\delta_{km}$ , которая меняется по длине канала  $y$ .



Так как:

$$\|\nabla\phi\| \approx \frac{|d_{\phi,km}|}{\delta_{km}} \text{ и } |\Delta\phi| \approx \frac{|d_{\phi,km}|}{\delta_{km}^2},$$

то:

$$f_{el,km} \approx \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2}{\delta_{km}^3}.$$

Толщина диффузионного слоя в первом приближении не зависит от падения потенциала [10] и для не слишком длинных каналов может быть рассчитана по формуле Левека [11]:

$$\delta_{km} = 1.02(yDH / V_0)^{1/3} \approx (yDH / V_0)^{1/3},$$

где  $D$  — коэффициент диффузии электролита,  $L$  — длина канала, а  $H$  — ширина канала.

Таким образом, возле катионообменной мембраны для плотности электрической силы имеем:

$$f_{el,km} = \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2 V_0}{yDH}.$$

Умножая на объем, получим величину объемной силы  $F_{el,km}$ :

$$F_{el,km} = \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2 V_0 H^2}{yD}.$$

Сопоставляя ее с силой инерции  $F_{in} = \rho_0 H^2 V_0^2$ , получим:

$$K_{el,km} = \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2 V_0 H^2}{\rho_0 y D V_0^2 H^2}.$$

Таким образом:

$$K_{el,km} = \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2}{\rho_0 y D V_0}.$$

Минимального значения это число достигает в конце канала, и поэтому положим:

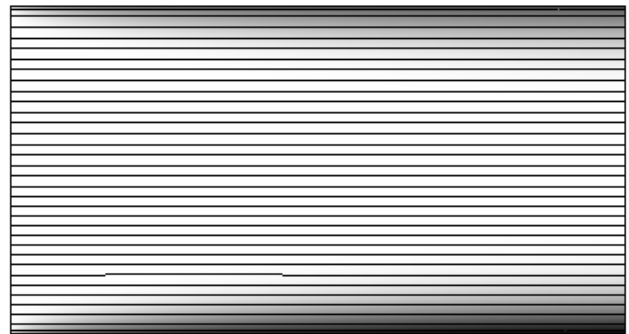
$$K_{el,km} = \frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2}{\rho_0 L D V_0} \quad (20)$$

Из определения числа  $K_{el,km}$  следует существование такого его критического значения  $\bar{K}_{el,km}$ , что при:

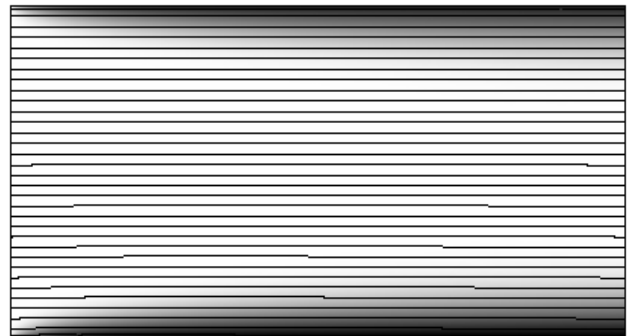
$$K_{el,km} \geq \bar{K}_{el,km} \quad (21)$$

электрическая сила у поверхности катионообменной мембраны преобладает над силой инерции, причем это преобладание начинается в конце канала, следовательно, и электроконвекция начинается в конце канала.

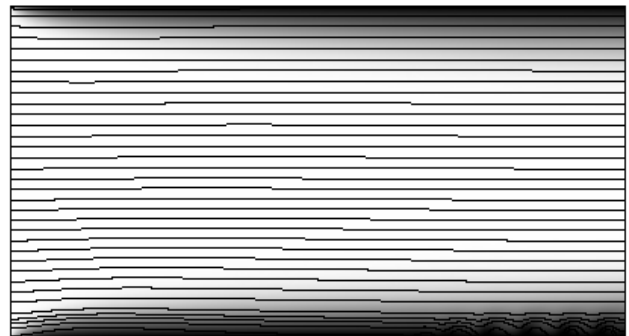
Ниже на рис. 1 приведена динамика возникновения вихревого движения раствора в потенциодинамическом режиме при изменении падения потенциала от  $d_\phi = -0.2 В$  до  $d_\phi = -1.8 В$  со скоростью развертки потенциала  $0.005 В/с$ . Анализ рис. 1 показывает, что вначале (рис. 1а, б) происходит накопление искривлений течения раствора, которое в некоторый момент времени приводит к возникновению нескольких вихрей на выходе (рис. 1в).



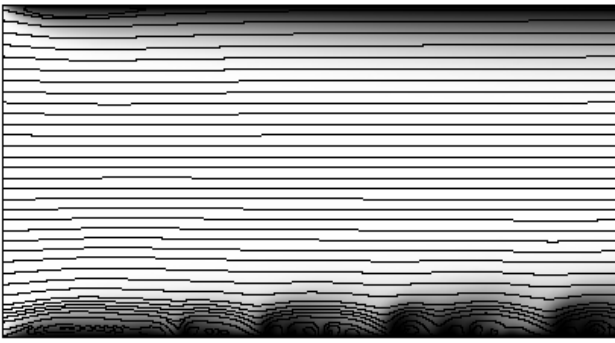
а)



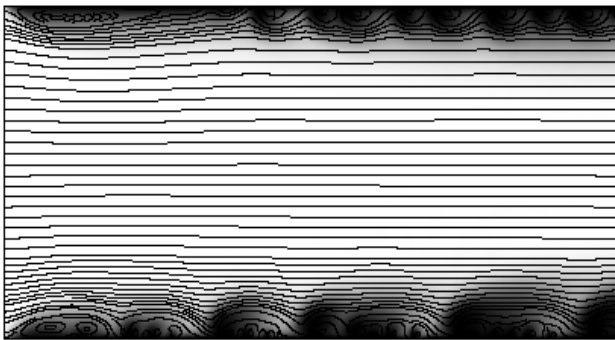
б)



в)



а)



б)

**Рис. 1.** Линии тока раствора в рассматриваемой области при скорости прокачивания  $V_0 = 8 \cdot 10^{-4}$  м/с и значениях скачка потенциала: а)  $d_\phi = -0.2$  В, б)  $d_\phi = -0.6$  В, в)  $d_\phi = -1$  В, г)  $d_\phi = -1.4$  В, д)  $d_\phi = -1.8$  В

Затем эти вихри увеличиваются в размерах, продолжая возмущать окружающий мембрану раствор. С течением времени область завихренности растет вдоль границы с мембраной в направлении от выхода к входу канала и занимает всю длину канала (рис. 1з), размеры вихрей увеличиваются. В дальнейшем электроконвективные вихри появляются и у анионообменной мембраны (рис. 1д).

### 3.2 Пороговая кривая электроконвекции

Локальные критериальные числа позволяют ввести понятие **пороговой кривой электроконвекции** для электромембранных систем с вынужденной конвекцией. Пусть для определенности электроконвекция начинается у катионообменной мембраны при некотором критическом значении  $\bar{K}_{el,km}$ .

Выражения (20) и (21) дают соотношение между падением потенциала  $\Delta\phi_{km}$  и средней скоростью  $V_0$ , когда начинается электроконвекция:

$$\frac{\epsilon_0(d_{\phi,km})^2}{\rho_0 LD V_0} \geq \bar{K}_{el,km}$$

или

$$|d_{\phi,km}| \geq \sqrt{\frac{\rho_0 \bar{K}_{el,km} LD}{\epsilon_0}} \sqrt{V_0} \quad (22)$$

Из формулы (22) следует, что для того, чтобы при заданной средней скорости вынужденной конвекции  $V_0$  возникла электроконвекция необходимо,

чтобы значение падения  $|d_{\phi,km}|$  было выше кривой

$$\zeta = \theta_{km}(V_0) = \sqrt{\frac{\rho_0 \bar{K}_{el,km} LD}{\epsilon_0}} \sqrt{V_0}, \text{ т. е. при}$$

$|d_{\phi,km}| \geq \zeta = \theta_{km}(V_0)$  электроконвекция возникает,

а при  $|d_{\phi,km}| < \zeta = \theta_{km}(V_0)$  не возникает. Таким образом, кривую  $\zeta = \theta_{km}(V_0)$  можно назвать **пороговой кривой возникновения электроконвекции у катионообменной мембраны**.

**3.3 Сопоставление с численной пороговой кривой**

Нами на основе математической модели была численно найдена пороговая кривая. Ниже приводится сопоставление этой кривой с расчетами по формуле (22).

Видно хорошее совпадение численных значений пороговых падений потенциала, рассчитанных по 2D модели, со значениями, посчитанными по формуле (22) до скорости  $2.5 \times 10^{-4}$  м/с.

Расхождение результатов при больших скоростях протока на рис. 2 объясняется ограниченностью области применимости формулы Левека, применяемой при выводе формулы (22).

**4. Локальные критериальные числа электроконвекции при отсутствии вынужденной конвекции**

Отсутствие вынужденной конвекции свидетельствует о преобладании силы трения над силой инерции, и поэтому для возникновения электроконвекции необходимо преобладание электрической силы  $F_{el,km} = \frac{\epsilon_0 (|d_{\phi,km}|)^2 V_0 H^2}{yD}$  над силой трения  $F_{tr} = \nu \rho_0 V_0 H$ .

Сопоставляя электрическую силу и силу трения, получаем:

$$F_{el,km} = \frac{\epsilon_0 (|d_{\phi,km}|)^2 V_0 H^2}{yD} \text{ над силой трения}$$

$$F_{tr} = \nu \rho_0 V_0 H$$

Сопоставляя электрическую силу и силу трения, получаем:

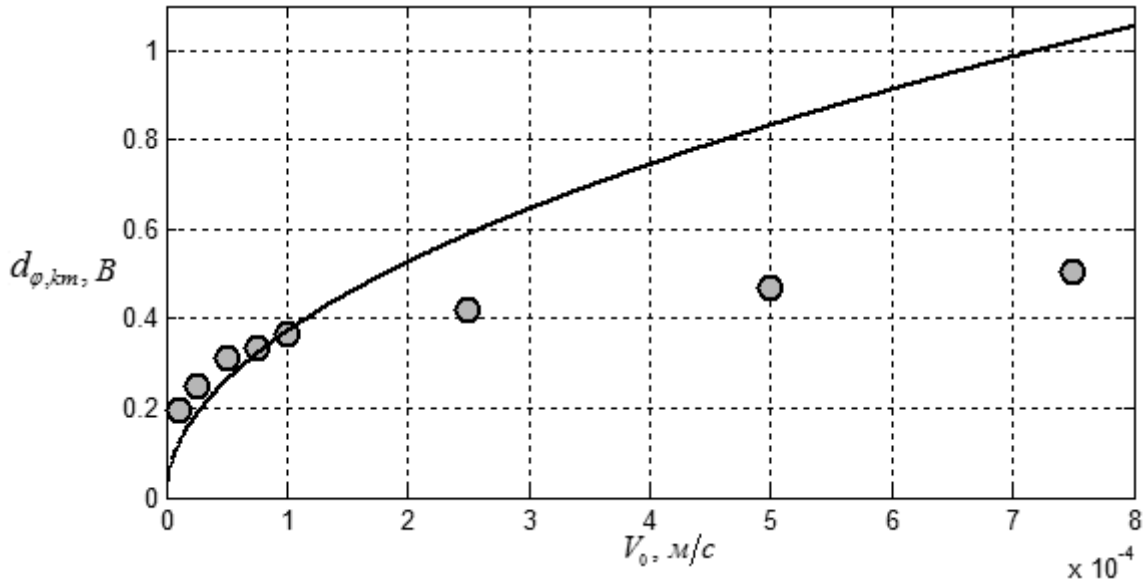


Рис. 2. Пороговая кривая: расчет по 2D модели (кружочки) и по формуле (22) (сплошная кривая).  $\bar{K}_{el, km} \approx 304$  (найдено методом наименьших квадратов)

$$K_{el, km} = \frac{\epsilon_0 (|d_{\phi, km}|)^2 V_0 H^2}{\nu \rho_0 y D V_0 H},$$

или

$$K_{el, km} = \frac{\epsilon_0 (|d_{\phi, km}|)^2 H}{\nu \rho_0 y D}. \quad (23)$$

Как и выше, минимального значения это число достигает в конце канала, и поэтому положим:

$$K_{el, km} = \frac{\epsilon_0 (|d_{\phi, km}|)^2 H}{\nu \rho_0 L D}. \quad (24)$$

Как и в п. 3.1, из определения числа  $K_{el, km}$  следует существования такого его критического значения  $\bar{K}_{el, km}$ , что при:

$$K_{el, km} \geq \bar{K}_{el, km} \quad (25)$$

электрическая сила у поверхности катионообменной мембраны преобладает над силой трения, причем это преобладание начинается в конце канала, следовательно, и **электроконвекция начинается в конце канала.**

Из (24) следует:

$$|d_{\phi, km}| \geq \sqrt{\frac{\rho_0 \nu \bar{K}_{el, km} L D}{\epsilon_0 H}}.$$

**Замечание 1.** Из формулы (24) следует, что критериальное число  $K_{el, km}$  уменьшается с увеличением длины канала и (или) уменьшением ширины канала. Следовательно, при прочих равных условиях, чем уже и (или) длиннее канал, тем раньше и при меньших значениях падения потенциала возникает электроконвекция.

**Замечание 2.** При значительном превышении падения потенциала над пороговым значением около  $y = 0$  образуется ярко выраженный начальный погранслои, т. е. градиенты концентраций около  $y = 0$  имеют значительную величину, превосходящую их значение при  $y \gg 0$ , и поэтому

соотношения  $\|\nabla \phi\| \approx \frac{|d_{\phi, km}|}{\delta_{km}}$  и  $|\Delta \phi| \approx \frac{|d_{\phi, km}|}{\delta_{km}^2}$  перестают

выполняться в области погранслоя. Следовательно, при значительном превышении падения потенциала над пороговым значением возможно возникновение сначала электроконвекции на входе в канал обессоливания.

**Замечание 3.** Аналогично п.3 и п.4 вводятся критериальное число возникновения электроконвекции у поверхности анионообменной мембраны и соответствующая пороговая кривая.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-08-93105-НЦНИЛ\_a, 13-08-93106-НЦНИЛ\_a и № 13-08-96525 p\_юг\_a.*



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Узденова А. М., Коваленко А. В., Урtenов М. Х. Математические модели электроконвекции в электро-мембранных системах. Карачаевск: КЧГУ, 2011. С. 156.
2. Коваленко А. В., Узденова А. М., Урtenов М. Х. // Экологический вестник научных центров Черноморско-го экономического сотрудничества: научно-образова-тельный и прикладной журнал. КубГУ. Краснодар. 2011. № 3. С. 77.
3. Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. et al. // J. Membrane Science. 2013. V. 447. P. 190.
4. Probstein R. F. Physicochemical Hydrodynamics. Wiley, New York, 1994. P. 416.
5. Мишук Н. А., Духин С. С. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. С. 1197.
6. Dukhin S. S. // Adv. Colloid Interface Sci. 1991. 35. P. 173.
7. Mishchuk N. A., Takhistov P. V. // Colloids Surf. 1995. A 95. P. 119.
8. Rubinstein I., Shtilman L. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1979. 75. P. 231.
9. Urtenov M. A. — Kh., Kirillova E. V., Seidova N. M., Nikonenko V. V. // J. Phys. Chem. B. 2007. 111. P. 14208.
10. Гнусин Н. П., Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. и др. // Электрохимия. 1985. Т. 22. № 3. С. 298.
11. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. С. 392.

---

*Коваленко Анна Владимировна* — к. экон. н., доцент, доцент кафедры прикладной математики, Кубанский го-сударственный университет; e-mail: savanna-05@mail.ru

*Узденова Аминат Магомедовна* — к. ф.-м. н., стар-ший преподаватель кафедры информатики и вычисли-тельной математики, Карачаево-Черкесский государ-ственный университет им. У. Д. Алиева; e-mail: uzd\_ am@mail.ru

*Урtenов Махамет Хусеевич* — д. ф.-м. н., профес-сор, заведующий кафедрой прикладной математики, Кубанский государственный университет; e-mail: urtenovmax@mail.ru

*Никоненко Виктор Васильевич* — д. х. н., профес-сор, профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет; e-mail: v\_nikonenko@ mail.ru

*Kovalenko Anna V.* — Cand. Sci. (Econ.), Associate Professor, Kuban State University; e-mail: savanna-05@ mail.ru

*Uzdenova Aminat M.* — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Lecturer, Karachaevo-Cherkessk State University named after U. D. Aliev, Karachaevsk; e-mail: uzd\_ am@mail.ru

*Urtenov Mahamet Kh.* — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Pro- fessor, Chief of the Department of Applied Mathematics, Kuban State University; e-mail: urtenovmax@mail.ru

*Nikonenko Victor V.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Kuban State University; e-mail: v\_nikonenko@mail.ru