

УДК 517.958, 544.6

UDC 517.958, 544.6

01.00.00 Физико-математические науки

Physics and Mathematical sciences

**ПЕРЕНОС ИОНОВ СОЛИ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ С ВРАЩАЮЩИМСЯ МЕМБРАННЫМ ДИСКОМ С УЧЕТОМ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ. ЧАСТЬ 3. ЗАВИСИМОСТЬ ТОЛЩИНЫ ДИФфуЗИОННОГО СЛОЯ ОТ ПАДЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛА**

**THE TRANSFER OF SALT IONS IN AN ELECTROCHEMICAL CELL WITH ROTATING MEMBRANE DISK WITH ELECTROCONVECTION. PART 3. DEPENDENCE OF THE THICKNESS FROM THE FALL OF POTENTIAL**

Казаковцева Екатерина Васильевна  
аспирантка  
РИНЦ SPIN-код автора: 4895-4042

Kazakovtseva Ekaterina Vasilyevna  
Postgraduate Student  
RSCI SPIN-code: 4895-4042

Чубырь Наталья Олеговна  
к.ф.-м.н.  
РИНЦ SPIN-код автора 3326-5583

Chubyr Natalya Olegovna  
Cand.Phys. Math.Sci.  
RSCI SPIN-code: 3326-5583

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

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

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

д.

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

*Кубанский государственный университет,  
Краснодар, Россия*

*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Мамчув Адра Магомедович  
доцент  
*Карачаево-Черкесский государственный университет,  
Карачаевск, Россия*

Mamchuev Adra Magomedovich  
associate professor  
*Karachaevo-Cherkes State University, Karachaevsk,  
Russia*

В данной статье приведена математическая модель переноса ионов соли в ячейке с вращающейся дисковой катионообменной мембраной при запредельных токовых режимах, с учетом электроконвекции. На основе этой модели проведено теоретическое исследование процесса переноса ионов соли и определена зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала. Данная статья является продолжением работ [8] и [9], в ней проведен численный анализ краевой задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, моделирующей перенос ионов соли в цилиндрической ячейке с вращающимся катионообменным мембранным диском с учетом электроконвекции. Показано, что в центре мембранного диска образуется электроконвективный вихрь. Раствор обтекает этот вихрь и перед ним образуется застойная зона. С увеличением падения потенциала размеры электроконвективного вихря уменьшаются и при

This article describes a mathematical model of transport of salt ions in a cell with a rotating disk cation exchange membrane at transcendent current regimes, taking into account electroconvection. Based on this model, we had a theoretically study of the process of transfer of salt ions and the dependence of the thickness of the diffusion layer from the fall of potential. This article is a continuation of [8] and [9], it conducted a numerical analysis of boundary value problem for a system of equations Nernst-Planck-Poisson and Navier-Stokes equations, modeling the transport of salt ions in a cylindrical cell with a rotating disc cation exchange membrane based on electroconvection. It is shown there is an electroconvection vortex in the center of the membrane disc. The solution flows around this vortex and forms a stagnation zone in front of it. With the increase in the size of the fall of potential, the electroconvective vortex decreases and at some value, the electroconvective vortex disappears. The study was conducted in the 1000 s when the angular velocity of 30

некотором значении электроконвективный вихрь исчезает. Исследование проводилось в момент времени 1000 с при угловой скорости 30 оборотов в минуту и при изменении разности потенциала от 0.2В до 1.4В с шагом 0.1. В результате, в данной работе показано, что толщина диффузионного слоя практически линейно зависит от падения потенциала. Линейная зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала в первом приближении, нарушается небольшим прогибом кривой, причины которой необходимо выяснить путем дополнительных исследований

Ключевые слова: ОБЕССОЛИВАНИЕ, ВРАЩАЮЩАЯСЯ ДИСКОВАЯ МЕМБРАНА, РАВНОДОСТУПНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ, ЭЛЕКТРОДИАЛИЗ, УРАВНЕНИЯ НАВЬЕ-СТОКСА, УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА-ПЛАНКА-ПУАССОНА, ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИЯ, ЦИЛИНДРИЧЕСКАЯ СИСТЕМА КООРДИНАТ

turns in a minute and change of the potential difference of 0.2V to 1.4V with a step 0.1. As a result, in this study it is shown that the thickness of the diffusion layer is practically linearly dependent on the fall of potential. The linear dependence of the thickness of diffusion layer from the fall of potential, in the first approximation, is disturbed by a slight deflection curve, the causes of which are needed to be found by means of extra experiments

Keywords: DESALTING, ROTATING DISK MEMBRANE, FAIRNESS SURFACE, ELECTRODIALYSIS, NAVIER-STOKES EQUATION, NERNST-PLANK-POISSON EQUATION, ELECTROCONVECTION, CYLINDRICAL COORDINATE SYSTEM

## Введение

Метод вращающегося мембранного диска (ВМД), обладает рядом уникальных особенностей, а именно, равнодоступностью поверхности мембраны и постоянство толщины диффузионного слоя. Основой для создания метода ВМД послужила теория В.Г. Левича [1], согласно которой, течение раствора под дисковым электродом имеет вид логарифмических спиралей, что обеспечивает равнодоступность поверхности вращающегося дискового электрода, а толщина диффузионного слоя  $\delta_{dif}$  зависит лишь от угловой скорости вращения  $\omega$

дискового электрода, а именно:  $\delta_{dif} = \frac{k}{\sqrt{\omega}}$ , где  $k$  постоянная, зависящая от коэффициента диффузии и кинематической вязкости.

Теория В.Г. Левича применима для ВМД при допредельных токовых режимах, из-за чего он широко используется при изучении мембранных систем [2], [3]. В работах [4, 5] была предложена экспериментальная электрохимическая ячейка с ВМД с горизонтально расположенной катионообменной мембраной (КМ). Эта установка позволяет одновременно определять общие и парциальные вольтамперные

характеристики (ВАХ), ионные потоки и зависимость эффективных чисел переноса ионов электролита от угловой скорости вращения мембранного диска [5]. В работах [6, 7] теоретически была проверена равнодоступность поверхности мембранного диска в этой установке, но без учета электроконвекции, возникающей при запредельных токовых режимах.

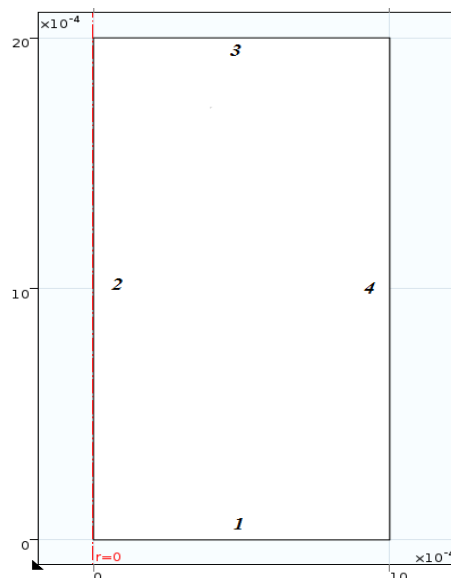
Однако, в работе [9] показано, что значение  $k$  нельзя считать постоянным, и следует ввести поправку в формулу В.Г. Левича, учитывающую влияние электроконвекции. Поскольку электроконвекция зависит от падения потенциала, то следует ожидать, что толщина диффузионного слоя также зависит падения потенциала.

Данная статья является продолжением работ [8] и [9]. В первой из которых была приведена математическая модель переноса ионов соли в вертикально стоящей цилиндрической ячейке с вращающейся вокруг центральной оси дисковой катионообменной мембраной (ВМД с КМ) при запредельных токовых режимах, с учетом электроконвекции, что приводит к существенному изменению гидродинамики. На основе этой модели в данной работе изучается зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала. Во второй проведен численный анализ краевой задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Навье-Стокса, моделирующей перенос ионов соли в ВМД с КМ при запредельных токовых режимах, с учетом электроконвекции. На основе этой модели в работе изучается зависимость толщины диффузионного слоя от угловой скорости. Показано, что следует ввести поправку в формулу Левича, учитывающую влияние электроконвекции.

### **1. Постановка задачи**

Математическая модель и некоторые свойства процесса переноса ионов соли достаточно подробно изложены в [8] и [9]. В связи с этим здесь ограничимся кратким изложением модели, уделив основное внимание ее исследованию.

Используя осевую симметрию модели, представим область решения в виде половины сечения цилиндрической области (см. рис.1).



*Рисунок 1. Половина сечения цилиндрической области и ее границы.*

Следует иметь в виду, что половина сечения цилиндрической области вращается вокруг оси **симметрии 2**, причем:

**Граница 1** – глубина раствора, которая моделирует бесконечно удаленную от КМ часть, где выполняется условие электронейтральности, концентрация раствора постоянная ( $C_0$ ) и концентрации катионов и анионов считаются постоянным:  $C_{i,0} = C_0, i = 1,2$ . Граница 1 является открытой границей (входом) для раствора и для скорости ставится условие отсутствия нормального напряжения  $(\nabla u^p + (\nabla u^p)^T) \cdot n^p = 0$ , давление при этом считается равным нулю. Кроме того, граница 1 считается также анодом, причем эквипотенциальной поверхностью, с  $\Phi = 0$ ;

**Граница 3** – соответствует вращающейся идеально селективной КМ, поэтому она считается выходом для катионов, концентрация которых постоянна и равна емкости мембраны:  $C_{1,0} = C_{km}$ . Для анионов используется условие непроницаемости (отсутствия потока):  $-n \cdot N_2 = 0$ . Поверхность КМ считается эквипотенциальной:  $\Phi = d_\phi$ . Для радиальной скорости используется условие:  $v = \omega r$ .

**Граница 4** – открытая граница (выход) для раствора. На ней для ионов ставятся условие выноса конвективным потоком  $\vec{N}_i = -u \cdot C_i, i = 1, 2$ .

Для потенциала используется условие непроницаемости:  $-\rho \cdot (r \frac{\partial \Phi}{\partial r}, \frac{\partial \Phi}{\partial z})^T = 0$ . Граница 4 считается выходом и для скорости ставится такое же граничное условие, как и для границы 1. Скорость течения раствора на входе и выходе определяется по ходу решения.

Будем считать, что, вначале ячейка заполнена раствором бинарной соли (например,  $NaCl$ ) с равномерно распределенной концентрацией  $C_0$ .

Для моделирования переноса ионов соли и течения раствора используется система уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Навье-Стокса. Векторная запись этой системы для бинарного электролита при отсутствии химических реакций, в декартовой системе координат, имеет вид:

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

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

$$\epsilon \Delta \Phi = -F (z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (3)$$

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

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \eta \Delta \vec{u} + \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} + \nabla P = \vec{f} \quad (5)$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0, \quad (6)$$

где  $\vec{N}_1, \vec{N}_2, C_1, C_2$  – потоки и концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно,  $\vec{V}$  – скорость течения раствора,  $z_1, z_2$  – зарядовые числа катионов и анионов,  $D_1, D_2$  – коэффициенты диффузии катионов и анионов, соответственно,  $\vec{I}$  – плотность тока,  $\Phi$  – потенциал электрического поля,  $\vec{E} = -\nabla \Phi$  – напряженность электрического поля,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость электролита,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$

– газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $t$  – время,  $\nu$  – коэффициенты кинематической вязкости,  $u$  – скорость,  $\rho$  – плотность,  $\eta$  – динамическая вязкость,  $\vec{j} = \rho \vec{E} = -\varepsilon \Delta \Phi \vec{E} = \varepsilon \Delta \Phi \nabla \Phi = \varepsilon \vec{E} \operatorname{div} \vec{E}$  – объемная электрическая сила и  $P$  – давление.

**Замечание.** Поскольку под мембраной образуется запирающий слой обессоленного раствора влияние гравитационной конвекции не существенно.

Для численного решения краевой задачи используется метод конечных элементов в цилиндрической системе координат с неравномерной сеткой.

## 2. Анализ численных результатов

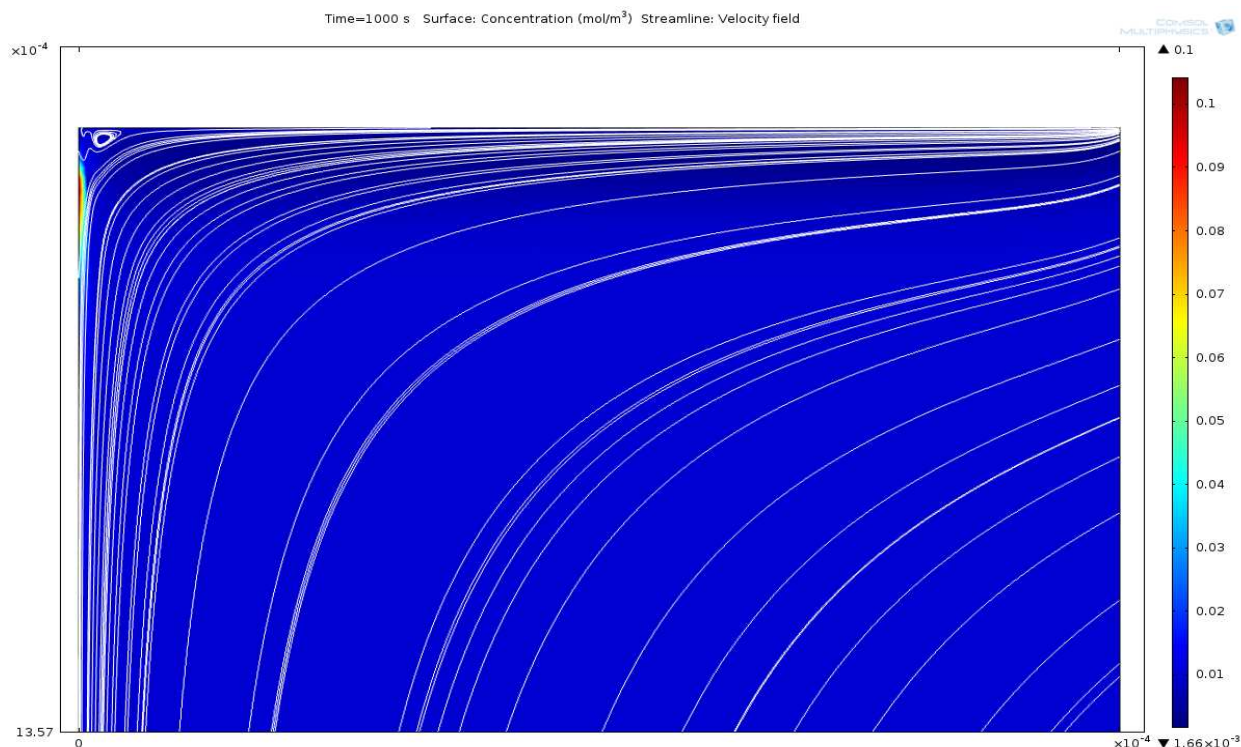
Рассмотрим некоторые результаты моделирования переноса ионов соли в электрохимической ячейке с ВМД.

### 2.1. Методика расчета толщины диффузионного слоя

На рис. 2 приведены сечения линий тока раствора вблизи КМ. В центре ВМД образуется электроконвективный вихрь.

Раствор обтекает этот вихрь и перед ним образуется застойная зона. С увеличением падения потенциала размеры электроконвективного вихря уменьшаются и при некотором значении электроконвективный вихрь исчезает. Вдали от оси вращения, линии тока раствора близки к логарифмическим спиралям.

На рис.3 приведен график концентрации катионов вблизи КМ.



*Рисунок 2. Линии тока раствора вблизи мембранного диска в момент времени  $t = 1000\text{с}$  при угловой скорости 30 оборотов в минуту и разности потенциала  $d_{\phi} = 0.8\text{В}$*

Значения концентрации практически линейно уменьшаются в диффузионном слое от постоянного значения до минимального постоянного значения, а затем снова увеличиваются в узкой области вблизи КМ (часть квазиравновесного погранслоя), удовлетворяя граничному условию. В дальнейших рассуждениях этот погранслой, обусловленный граничным условием на концентрацию катионов на поверхности КМ, и поэтому имеющий привнесенный характер и малые размеры, не участвует.

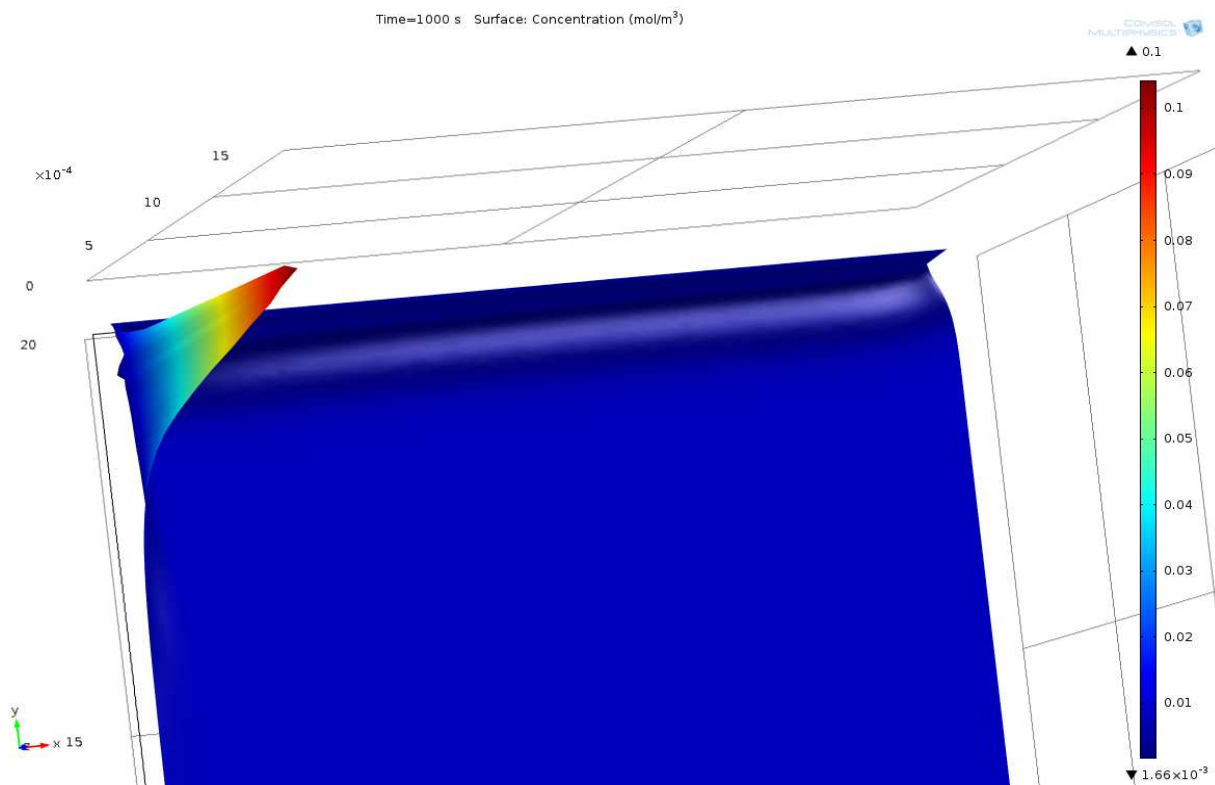


Рисунок 3. График концентрации катионов в момент времени  $t = 1000\text{c}$  при угловой скорости 30 оборотов в минуту и разности потенциала

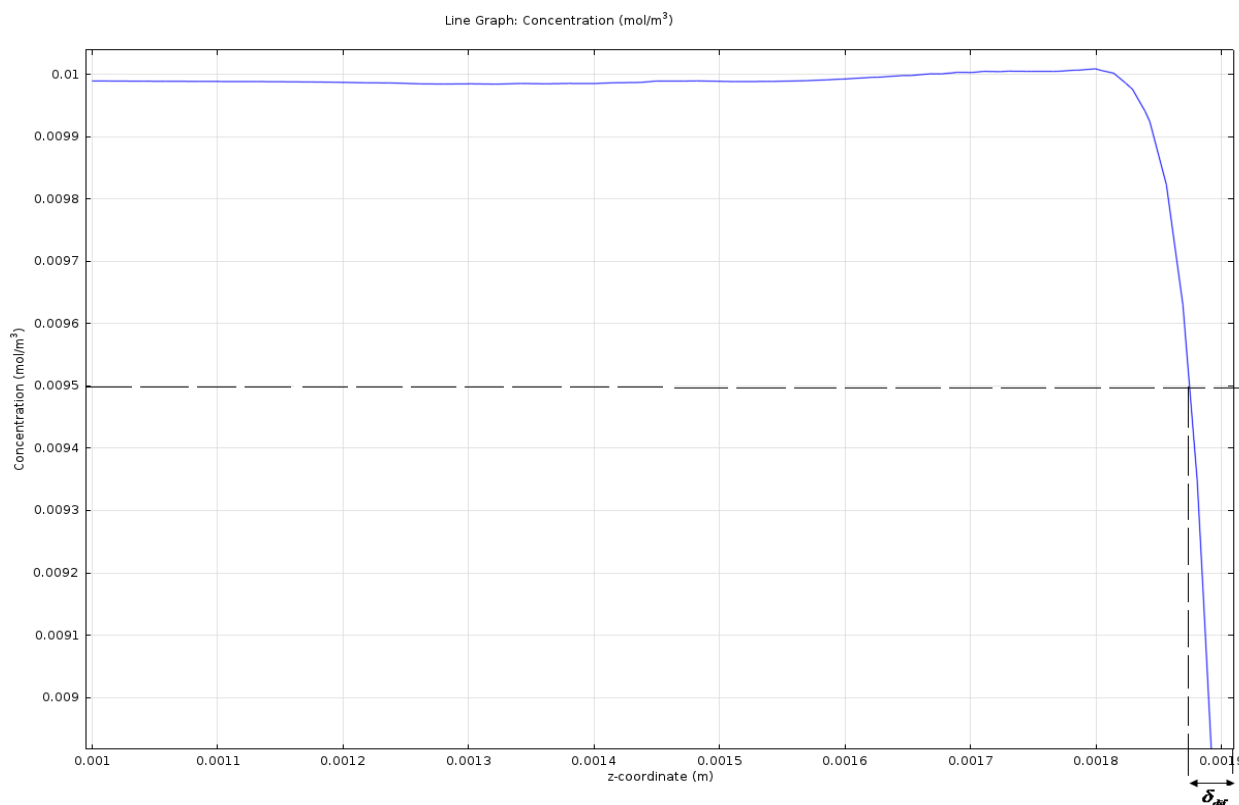
$$d_{\Phi} = 0.8\text{В}$$

Как следует из рис.3, при фиксированном падении потенциала, вдали от центра диска толщина диффузионного слоя практически постоянна. Внешняя граница диффузионного слоя определяется по точке, в которой концентрация меняется на какой-то фиксированный процент (в работе на 5%) от своего начального значения (см. 4). Далее рассчитывается толщина диффузионного слоя  $\delta_{dif}$ .

## 2.2. Зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала

В табл. 1 и рис. 5 приведена зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала, из которых видно, что при изменении падения потенциала толщина диффузионного слоя изменяется практически линейно.





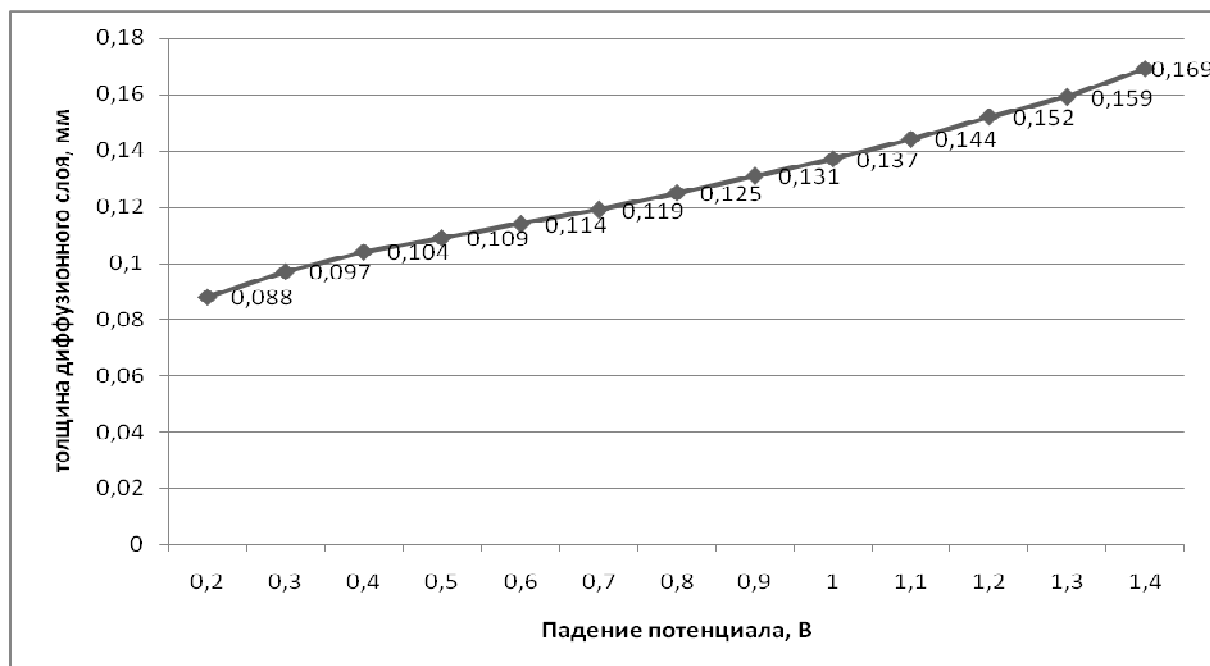
*Рисунок 4. Схема определение толщины диффузионного слоя*

Линейная зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала в первом приближении, нарушается небольшим прогибом кривой, причины которой необходимо выяснить путем дополнительных исследований.

Таблица 1. Зависимость толщины диффузионного слоя  $\delta_{dif}$  (мм) от падения потенциала  $d_\phi$  (В).

$d_\phi, В$	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>	<b>0,7</b>	<b>0,8</b>
$\delta_{dif}, мм$	0,088	0,097	0,104	0,109	0,114	0,119	0,125

$d_\phi, В$	<b>0,9</b>	<b>1</b>	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>	<b>1,3</b>	<b>1,4</b>
$\delta_{dif}, мм$	0,131	0,137	0,144	0,152	0,159	0,169



*Рисунок 5. График зависимости толщины диффузионного слоя в мм от падения потенциала в В*

### **Выводы.**

В работе проведен численный анализ краевой задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, моделирующей перенос ионов соли в цилиндрической ячейке с вращающимся катионообменным мембранным диском с учетом электроконвекции. Рассчитана зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала. Показано, что толщина диффузионного слоя практически линейно зависит от падения потенциала.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-08-00464 а и 16-08-00128 а.*

### **Литература**

1. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959, 700с.
2. Исаев Н.И., Золотарева Р.И., Иванов Э.М. // Журн. физ. химии, 1967. Т.41.С.849
3. Завгородних Л.А., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Аристов И.В. //Электрохимия.2006. Т.42.С.68.
4. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шарафан М.В.//Электрохимия. 2006, т.42., №11, С.1-7.

5. Патент №78577 РФ, МПК G01N 27/40, 27/333 «Устройство для одновременного измерения вольтамперных характеристик и чисел переноса ионов в электромембранных системах». Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. №2008122083/22 от 02.06.2008, опубл. 27.11.2008, Бюл. № 33.

6. Коваленко А.В., Казаковцева Е., Заболоцкий В.И., Уртенев М.Х., Шарафан М.В. Исследование переноса ионов соли в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском // Научный журнал КубГАУ – Краснодар: КубГАУ, 2013. – №10(094). С. 336 – 347. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/10/pdf/25.pdf>

7. Коваленко А.В., Казаковцева Е., Заболоцкий В.И., Уртенев М.Х., Шарафан М.В. Математическое моделирование и численное исследование гидродинамики в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском // Научный журнал КубГАУ – Краснодар: КубГАУ, 2013. – №10(094). С. 325 – 335. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/10/pdf/24.pdf>

8. Коваленко А.В., Уртенев М. А. Х., Казаковцева Е. В. Перенос ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском с учетом электроконвекции. Часть 1. Математическая модель // Научный журнал КубГАУ – Краснодар: КубГАУ, 2014. – №09(103). С. 1181 – 1195. Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/09/pdf/80.pdf>

9. Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Казаковцева Е.В., Бостанов Р.А., Лайпанова З.М. Перенос ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском с учетом электроконвекции. Зависимость толщины диффузионного слоя от угловой скорости // Фундаментальные исследования. 2015. – № 12 (часть 3) – С. 463-467

## References

1. Levich V.G. Fiziko-himicheskaja gidrodinamika. M.: Fizmatgiz, 1959, 700s.
2. Isaev N.I., Zolotareva R.I., Ivanov Je.M. // Zhurn. fiz. himii, 1967. T.41.S.849
3. Zavgorodnyh L.A., Bobreshova O.V., Kulincov P.I., Aristov I.V. // Jelektrohimija.2006. T.42.S.68.
4. Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Sharafan M.V. // Jelektrohimija. 2006, t.42., №11, S.1-7.
5. Patent №78577 RF, MPK G01N 27/40, 27/333 «Ustrojstvo dlja odnovremennogo izmerenija vol'tampernih harakteristik i chisel perenosa ionov v jelektromembrannyh sistemah». Sharafan M.V., Zabolockij V.I. №2008122083/22 ot 02.06.2008, opubl. 27.11.2008, Bjul. № 33.
6. Kovalenko A.V., Kazakovceva E., Zabolockij V.I., Urtenov M.H., Sharafan M.V. Issledovanie perenosa ionov soli v jeksperimental'noj jelektrohimicheskoj jachejke s vrashhajushhimsja membrannym diskom. // Nauchnyj zhurnal KubGAU – Krasnodar: KubGAU, 2013. – №10(094). S. 336 – 347. – Rezhim dostupa: <http://ej.kubagro.ru/2013/10/pdf/25.pdf>
7. Kovalenko A.V., Kazakovceva E., Zabolockij V.I., Urtenov M.H., Sharafan M.V. Matematicheskoe modelirovanie i chislennoe issledovanie gidrodinamiki v jeksperimental'noj jelektrohimicheskoj jachejke s vrashhajushhimsja membrannym diskom. // Nauchnyj zhurnal KubGAU – Krasnodar: KubGAU, 2013. – №10(094). S. 325 – 335. – Rezhim dostupa: <http://ej.kubagro.ru/2013/10/pdf/24.pdf>
8. Kovalenko A.V., Urtenov M. A. H., Kazakovceva E. V. Perenos ionov soli v jelektrohimicheskoj jachejke s vrashhajushhimsja membrannym diskom s uchedom jelektrokonvekcii. Chast' 1. Matematicheskaja model' // Nauchnyj zhurnal KubGAU –  
<http://ej.kubagro.ru/2016/03/pdf/15.pdf>

Krasnodar: KubGAU, 2014. – №09(103). S. 1181 – 1195.– Rezhim dostupa: <http://ej.kubagro.ru/2014/09/pdf/80.pdf>

9. Kovalenko A.V., Urtenov M.H., Kazakovceva E.V., Bostanov R.A., Lajpanova Z.M. Perenos ionov soli v jelectrohimicheskoy jachejke s vrashhajushhimsja membrannym diskom s uchetom jelektrokonvekcii. Chast' 2. Zavisimost' tolshhiny diffuzionnogo sloja ot uglovoj skorosti // Fundamental'nye issledovanija. 2015, №12.