

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ ФАКТОР ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ И СПЕЙСЕРАМИ

О. В. Григорчук

Воронежский государственный университет

Разработана математическая модель, позволяющая описать массоперенос в электродиализных каналах с инертными и ионопроводящими наполнителями в до предельном токовом режиме. Модель включает математическую постановку задачи, оптимальный метод ее решения и численный эксперимент. Получено, что использование наполнителей изменяет структуру течения, вызывая формирование перед спейсерами и за ними области с возвратным вихревым движением, способствующим прерыванию диффузионных пограничных слоев на границах раствора с ионообменными мембранами и увеличивают массоперенос. Ионообменные наполнители повышают эффективность электродиализа по сравнению с гладкими каналами и каналами с инертными турбулизаторами, поскольку гидродинамическая интенсификация совмещается с развитием поверхности массообмена в отличие от инертных турбулизаторов, экранирующих часть рабочей поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Заполнение канала деионизации пространственными структурами (спейсерами), выполненными из инертных или ионопроводящих материалов позволяет значительно увеличить эффективность процесса электродиализного обессоливания [1—10]. Как правило, все полученные факты базируются на результатах экспериментов, за исключением крайне ограниченного числа работ, среди которых следует отметить [11—15]. Существующее несоответствие уровня развития экспериментальных и теоретических методов в этой области электродиализа явилось одной из причин для моделирования массопереноса в электродиализных каналах с инертными и ионопроводящими наполнителями в до предельном токовом режиме, адекватно отражающую механизмы изучаемого явления.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассматривается роль инертных и ионообменных наполнителей, расположенных в секции деионизации электродиализного аппарата (рис. 1). Инертный (непроводящего ток) наполнитель является непроницаемым для противоионов соли и экранирует часть поверхности массообмена.

Секции деионизации заполнены спейсерами прямоугольной формы, равномерно распределенными у поверхности мембран в шахматном порядке (по типу “зиг-заг”), рис. 1.

Вставки имитируют инертный (система 1) или ионопроводящий наполнитель (система 2), и в

последнем случае, изготовлены из того же ионообменного материала и обладают той же селективностью, что и мембрана, у поверхности которой они расположены. Течение полагаем плоским, стационарным и ламинарным. При наличии на стенках канала равномерно распределенных выступов после короткого входного участка устанавливается режим полностью развитого периодического течения, расчет которого целесообразно осуществлять в ограниченной области с повторяющейся геометрией (с периодом по оси Y), «вырезанной» из общей длины канала обессоливания (рис. 2).

Предполагается выполнение условия локальной электронейтральности раствора. Посредством плоских электродов на систему накладывается постоянное внешнее электрическое поле, вектор напряженности которого ортогонален поверхности мембран.

Будем считать, что плотность ρ и динамическая вязкость μ среды не зависят от концентрации и температуры и, следовательно, распределение концентрации не оказывает влияние на поле течения. Это приводит к возможности независимого решения гидродинамической задачи для расчета движения жидкости и задачи для нахождения поля концентрации.

Введем в рассмотрение безразмерные переменные: среднюю скорость течения в канале $\bar{v} = \frac{1}{H} \int_0^H v(x, y) dx$, $C(X, Y) = c(x, y)/c_0$, $C'(X, Y) = c'(x, y)/c_0$ — безразмерные локальные концентрации раствора в секциях деионизации и концентрирования, нормированные на концентрацию электролита на входе в секцию деионизации $c_0 = c(x, 0)$;

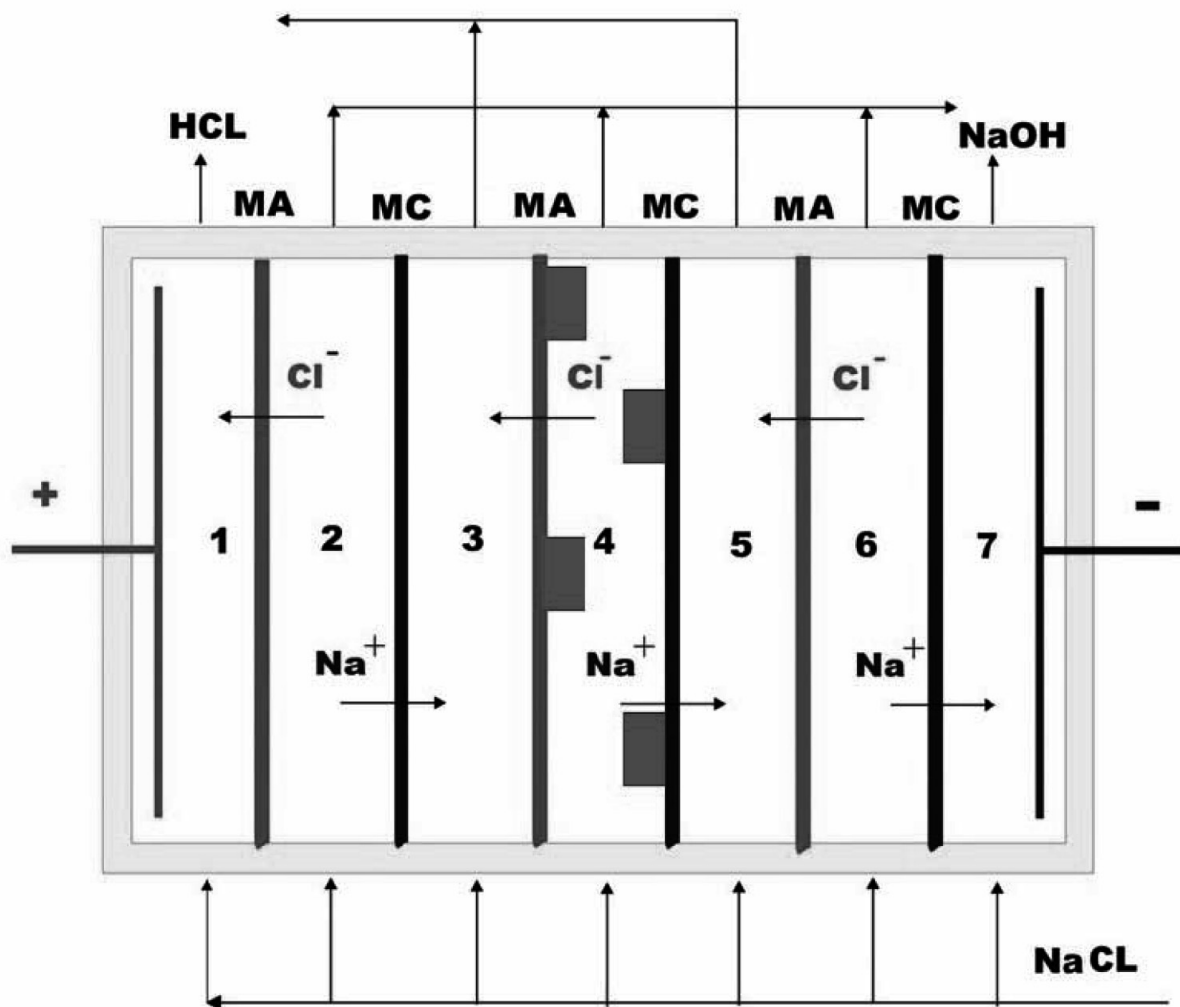


Рис. 1. Схематическое изображение семисекционного электродиализного аппарата. Секция 4 заполнена инертными или ионопроводящими спейсерами

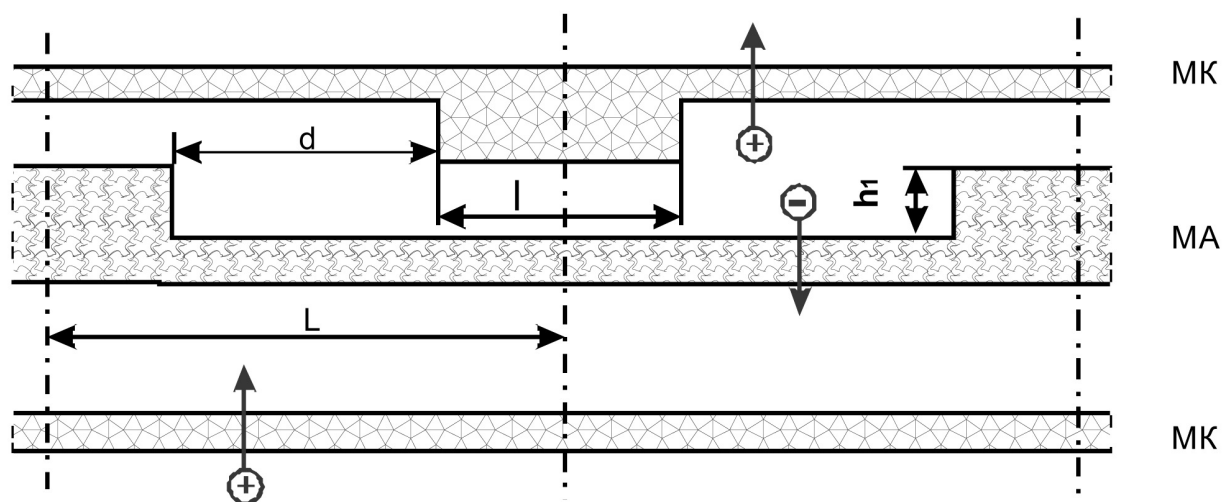


Рис. 2. Схематическое изображение периодически повторяющейся расчетной области парной секции электродиализного аппарата с ионопроводящими вставками. L — расстояние между центрами соседних спейсеров, d — расстояние между соседними спейсерами, l — длина спейсера, h_1 — высота спейсера

$U = \frac{u}{\bar{v}}; V = \frac{v}{\bar{v}}; P = \frac{p}{\rho \bar{v}^2}$ — безразмерные поперечная и продольные компоненты скорости течения раствора, функция давления в секции деионизации, нормированные на среднюю скорость подачи раствора в секции деионизации \bar{v} , $X = x/H$ — безразмерная координата в направлении прохождения постоянного электрического тока, нормированная на величину межмембранного расстояния секции деионизации; $Y = y/H$ — безразмерная координата по направлению подачи раствора, D — коэффициент диффузии бинарного электролита, $I(Y) = i(y)H/FC_0$ — безразмерная плотность тока, F — число Фарадея, H — величина межмембранного расстояния.

Система уравнений после приведения к безразмерному виду приобретает следующую форму:

$$U \frac{\partial U}{\partial X} + V \frac{\partial U}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial X} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial Y^2} \right) \quad (1)$$

$$U \frac{\partial V}{\partial X} + V \frac{\partial V}{\partial Y} = -\frac{\partial P}{\partial Y} + \frac{1}{\text{Re}} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial Y^2} \right)$$

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \frac{\partial V}{\partial Y} = 0 \quad (2)$$

$$U \frac{\partial C}{\partial X} + V \frac{\partial C}{\partial Y} = \frac{1}{\text{Pe}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial Y^2} \right) \quad (3)$$

где $\text{Pe} = \bar{v}h/D$ — число Пекле, $\text{Re} = \bar{v}h/\nu$ — число Рейнольдса. Характерное число Рейнольдса при рассмотрении подобных течений обычно определяется по ширине канала и средней скорости потока в наименьшем проходном сечении канала.

В качестве условий на входе в секцию обессоливания и концентрирования и на границах мембрана/раствор используются уравнения)

$$C(X, 0) = 1 \quad C'(X, Y) = C_k, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(0, Y)}{\partial X} &= (\bar{t}_- - t_-)I(Y) \\ \frac{\partial C(1, Y)}{\partial X} &= -(\bar{t}_+ - t_+)I(Y) \end{aligned} \quad (5)$$

Выражение для определения неизвестной функции плотности электрического тока, в котором принимают концентрацию в секции концентрирования постоянной $C'(X, Y) = C_k$ имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta \Phi &= \frac{1}{z_+} \ln \frac{C_k}{C(1, Y)} + \frac{1}{z_-} \ln \frac{C(0, Y)}{C_k} + \\ &+ \left(\frac{t_+}{z_+} + \frac{t_-}{z_-} \right) \ln \frac{C(1, Y)}{C(0, Y)} + t_+ t_- \left(\frac{1}{z_+} - \frac{1}{z_-} \right) \\ I(Y) &\left[\bar{R} + \int_0^1 \frac{dX}{C(X, Y)} + \frac{l}{C_k} \right] \end{aligned} \quad (6)$$

в котором $\Phi = -F\phi/(RT)$ — безразмерный электрический потенциал; $\bar{R} = (d_{ma}/\kappa_{ma} + d_{mc}/\kappa_{mc})\kappa_0/H$ — отношение электрического сопротивления ионообменных мембран и исходного раствора; d_{ma} и d_{mc} — толщины анионообменной и катионообменной мембран; $\kappa_0 = (z_+ D_+ - z_- D_-)F^2 c_0 / (RT)$, κ_{ma} , κ_{mc} — удельные электропроводности, соответственно исходного раствора, анионообменной и катионообменной мембран.

Граничные условия для компонент скорости и давления формулируются с учетом условия периодичности: $U(X, 0) = U(X, L/h)$, $V(X, 0) = V(X, L/h)$; $\bar{P}(0, Y) = \bar{P}(X, L/h)$, где $\bar{P}(X, Y)$ — периодическая составляющая полного безразмерного перепада давления в канале $P(X, Y) = \bar{b} Y + \bar{P}(X, Y)$, \bar{b} — постоянная составляющая безразмерного градиента давления. На всех границах раствора с твердой фазой выполняется условие прилипания $U = V = 0$. Одним из наиболее приемлемых для решения задач данного класса является метод контрольного объема.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Канал обессоливания электродиализатора образован анионообменной мембраной МА-40 и катионообменной мембраной МК-40, расположенных на расстоянии $h = 9 \cdot 10^{-4}$ м, между которыми прокачивается раствор хлорида натрия концентрацией 0.01 моль/дм³ с линейной скоростью, изменяющейся в интервале 0.01 м/с до 0.25 м/с. Длина канала составляет 1.0 м. Изученные каналы обессоливания содержат инертные спейсеры (система 1), или — ионопроводящие (система 2).

Вычислительные эксперименты проводились при изменении чисел Re в диапазоне от 20 до 240. Максимальная длина канала, приведенная к безразмерному виду равна 1100. Длина периодически повторяющейся расчетной области выбрана равной 10, тогда количество периодически повторяющихся областей $n = 110$. Шаг ячейки (расстояние между центрами соседних вставок) равен 5. Высота вставок соответствует половине ширины канала.

Рассчитаны распределения линий тока, соответствующих установившемуся режиму течения раствора (рис. 3) для чисел Рейнольдса: a — 20, b — 50, c — 110, d — 200. При внезапном расширении или сужении канала возникает картина замкнутых течений за вставками. Формируются два вихря, их размер и интенсивность как в продольном так и в поперечном направлении определяются значением числа Рейнольдса. Основные концентрационные изменения наблюдаются вблизи границ

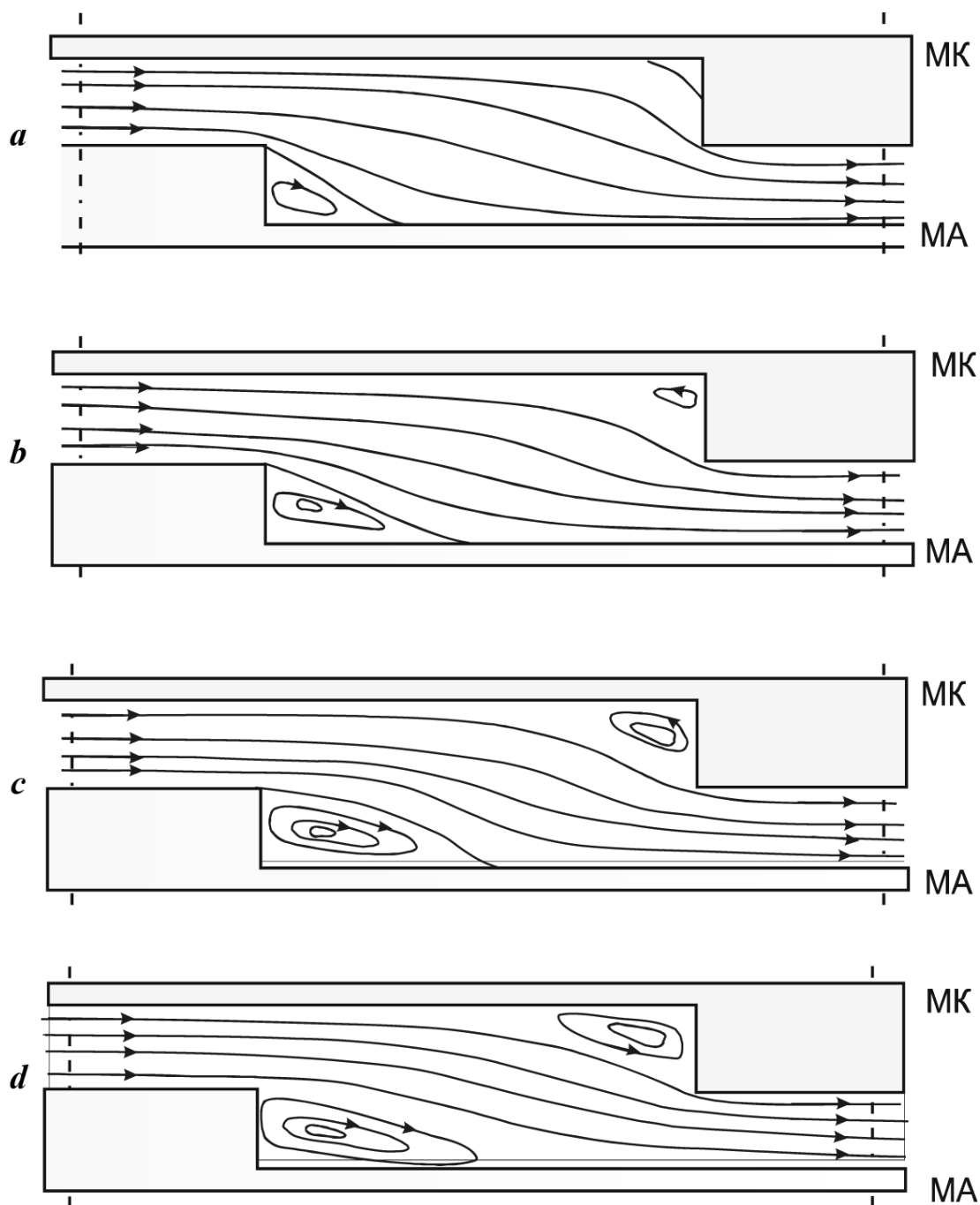


Рис. 3. Линии тока течения раствора в секции обессоливания с числами Re: *a* — 20, *b* — 50, *c* — 110, *d* — 200

с ионообменными мембранами, причем в большей степени это происходит у поверхности катионообменной мембраны, за счет большей разности чисел переноса катионов натрия в растворе NaCl и в мембране. При малых числах Re электродиффузионный перенос вещества из центральной области потока играет заметную роль, способствуя уменьшению средней концентрации раствора. Однако концентрация вещества быстро достигает своего минимального значения в зонах формирующегося

возвратного течения, что приводит к наступлению локального предельного состояния.

Наименьшие значения концентрации для чисел $Re < 80$ возникают в углах перед спейсерами в застойных зонах, где раствор практически не движется (зонах с наименьшей интенсивностью возвратного течения). Значение локального предельного тока в этой области, как для катионообменной, так и для анионообменной мембран, в системе 1 (инертный спейсер) несколько выше, чем в систе-

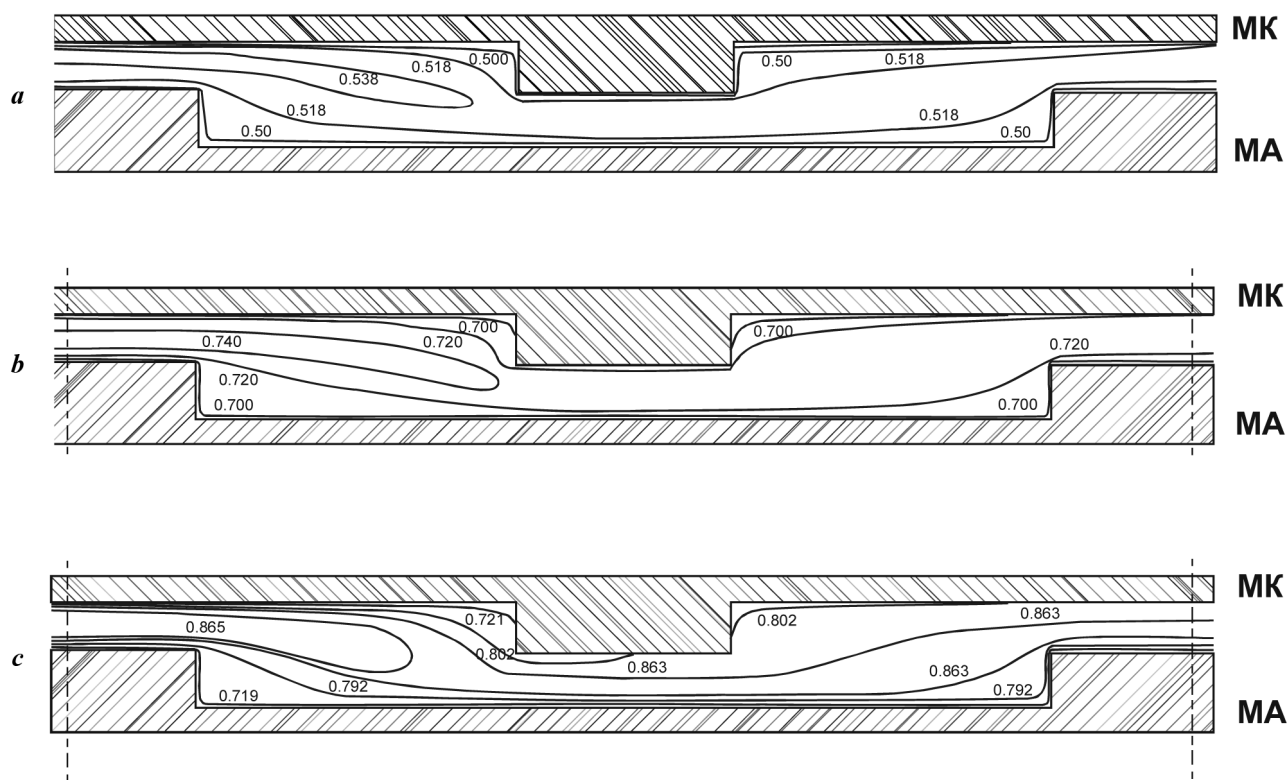


Рис. 4. Изолинии концентрации раствора NaCl в канале обессоливания с ионопроводящими спейсерами при Re : a — 20, b — 40 и c — 80; $c_0 = 10$ М, $\Delta\Phi = 15$, в периодической области $n = 1$

ме 2 (ионопроводящий спейсер). При более высоких значениях чисел Re по мере формирования и роста вихря перед выступом, минимум концентрации перемещается в область за спейсерами. Максимальные значения поверхностной концентрации приходятся на области резкого сужения поперечного сечения канала обессоливания, поскольку на этих участках определяющим фактором, влияющим на массоперенос, является вынужденная конвекция.

Обобщенным показателем интенсивности массопереноса в системах с диффузионным контролем чаще всего служит число Шервуда $Sh = \frac{j_d d}{DC_0}$, где j_d — диффузионная составляющая потока, d — характерный размер, D — коэффициент диффузии, C_0 — концентрация в глубине раствора.

В практике экспериментальных исследований электрохимических систем обычно измеряется интегральная функция Шервуда исключительно для предельного состояния. Числа Шервуда рассчитываются из экспериментальных значений предельной плотности тока. Получаемые характеристики являются усредненными и не дают пред-

ставлений о реальных механизмах переноса вещества в исследуемых системах. Теоретическая модель позволяет рассчитать локальные обобщенные характеристики массопереноса (локальные числа Шервуда). Если в гладком канале наблюдается монотонное убывание локальной скорости массопереноса по координате подачи раствора, то в канале с инертными и ионопроводящими спейсерами в межмембранном пространстве существуют зоны пониженного и повышенного массопереноса, возникновение которых обусловлено особенностями поля течения раствора (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение локальных характеристик процессов в каналах без наполнителей, с инертными и ионопроводящими спейсерами и экспериментальными результатами. С одной стороны, наличие спейсеров приводит к увеличению локальной скорости потока раствора в местах сужения канала и образованию зоны повышенного массопереноса, с другой стороны, присутствие спейсера на поверхности рассматриваемой мембраны приводит к образованию зон, в которых раствор практически не движется. Изучение распределения чисел Шервуда

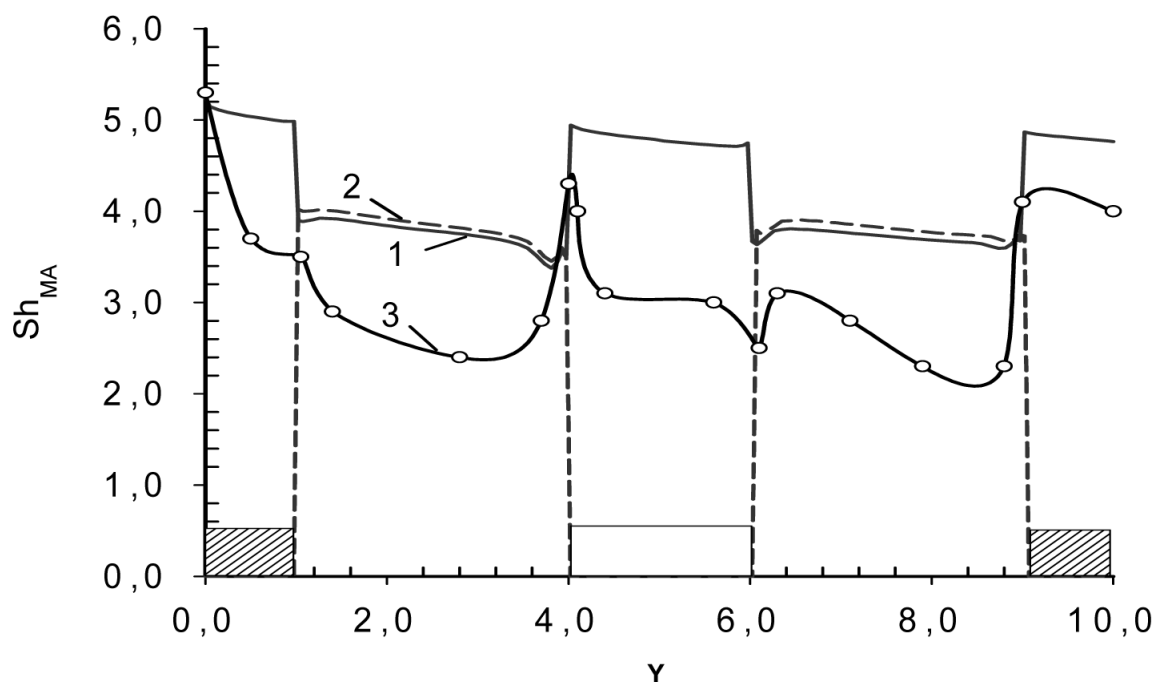


Рис. 5. Распределение локальных чисел Sh у поверхности анионообменной мембраны: $C_0 = 0.02$ моль/дм³, $i = 16.7$ А/м², $Re = 5$, расстояние между центрами спейсеров $L = 3$, $h = 2.0 \cdot 10^{-3}$ м. 1 — ионопроводящий, 2 — инертный спейсер (теория), линия — ионопроводящий спейсер (эксперимент) [16]

вдоль канала с ионопроводящими спейсерами в межмембранном пространстве показало, что в зависимости от положения участка поверхности относительно спейсера, локальная скорость массопереноса может изменяться в 2—3 раза, а средняя по длине канала величина \overline{Sh} увеличивается по сравнению с гладким каналом в 1.5 раза. Сравнение распределения чисел Шервуда у поверхности катионообменной мембраны МК-40 и анионообменной мембраны МА-40 выявило, что скорость массопереноса выше у мембраны с большей разностью чисел переноса противоионов в мембране и растворе (МК-40) и по оценке усредненных величин чисел Шервуда отличается в 1,3 раза.

Верификация модели проведена путем сопоставления результатов расчетов с экспериментальными и теоретическими данными других авторов. Анализ результатов сравнения показывает, что полученные данные находятся в хорошем соответствии с экспериментальными (расхождения в пределах 20%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заболоцкий В.И. Интенсификация массопереноса и эффект экранирования поверхностей массообмена инертными сетчатыми сепараторами в тонких щелевых каналах / В.И. Заболоцкий, Н.Д. Письменская, В.Ф. Пись-

менский // Электрохимия. — 1990. — Т. 26, № 3. — С. 278—287.

2. Чхеидзе Н.В. К вопросу гидродинамического совершенствования электроионитных опреснителей / Н.В. Чхеидзе // Теория корабля и гидродинамика: сб. науч. тр. Николаев. кораблестроит. ин-та. — Николаев, 1977. — Вып. 126. — С. 118—123.

3. Balster J. Stamatialis and M. Wessling. Multi-layer spacer geometries with improved mass transport / J. Balster, I. Pünt, D.F. Stamatialis, M. Wessling // J. of Membrane Science. — 2006. — Vol. 282, Is. 1—2. — P. 51—361.

4. Belfort G. An experimental study of electrodiagnosis hydrodynamics / G. Belfort, G. Guter // Desalination. — 1972. — Vol. 10, N. 3. — P. 221—262.

5. Kim D.H. Experimental study of mass transfer around a turbulence promoter by the limiting current method / D.H. Kim, I.H. Kim, H.N. Chang // Int. J. Heat Mass Transfer. — 1983. — Vol. 26. — P. 1007—1016.

6. Korngold E. Novel ionexchange spacer for improving electrodiagnosis. Part 1. Reacted spacer / E. Korngold, L. Aronov, O. Kedem // J. Membr. Sci. — 1998. — Vol. 138. — P. 165—170.

7. Kuroda O. Characteristics of net-type spaces as mass transfer promoter in electrodiagnosis / O. Kuroda, S. Takachashi, M. Nomura // Proceedings of 3 Pacif. Chem. Eng. Congr. — Seoul., 1983. — Vol. 1. — P. 351—356.

8. Kedem O. Ion conducting spacer for improved ED / O. Kedem, Y. Maoz // Desalination. — 1976. — Vol. 19. — P. 465—477.

9. *Kedem O.* Reduction of polarization in electro dialysis by ionconducting spacers / O. Kedem // *Desalination*. — 1975. — Vol. 16. — P. 105—118.
10. *Rubinstein I.* Multi-phase model of a sparse ion-exchange spacer / I. Rubinstein, Y. Oren, B. Zaltzman // *J. Membr. Sci.* — 2004. — Vol. 239, № 1. — P. 3—8.
11. *Шаповалов С.В.* Математическая модель течения и массопереноса в электромембранной ячейке с макровихревым течением жидкости / С.В. Шаповалов, В.И. Тюрин // *Электрохимия*. — 1996. — Т. 12, № 2. — С. 235—241.
12. *Лебедь Н.Г.* Влияние турбулизации потока на перенос ионов в электроионитовых опреснительных установках / Н.Г. Лебедь, Н.В. Чхеидзе // *Теория и практика сорбционных процессов*. — Воронеж, 1980. — Вып. 13. — С. 78—81.
13. *Kang I.S.* The effect of turbulence promoters on mass transfer — numerical analysis and flow visualisation / I.S. Kang, H.N. Chang // *Int. J. Heat Mass Transfer*. — 1982. — Vol. 25, № 8. — P. 1167—1181.
14. *Shapovalov S.V.* Laminar vortex flow in straight channel / S.V. Shapovalov, S.M. Polossaari, N.G. Lebed // *Acta Politechnica Scand. Chem. Technology and Metallurgy Series*. — 1988. — № 186. — 24 p.
15. *Solan A.* An analytical model for mass transfer in an electro dialysis cell with spacer / A. Solan, Y. Winograd, U. Katz // *Desalination*. — 1971. — Vol. 9. — P. 89—95.
16. *Васильева В.И.* Локальный массоперенос при электродиализе с ионообменными мембранами и спейсерами / В.И. Васильева, В.А. Шапошник, О.В. Григорчук // *Электрохимия*. — 2001. — Т. 37, № 11. — С. 1339—1347.