



УДК 517.958:544.018

Математическое моделирование влияния спейсеров на массоперенос в электромембранных системах

А. В. Коваленко¹, А. М. Узденова²,
А. В. Овсянникова³, М. Х. Уртенев¹, Р. А. Бостанов²

¹ Кубанский государственный университет,

Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

² Карачаево-Черкесский государственный университет имени У. Д. Алиева,
Россия, 369202, Карачаевск, ул. Ленина, 29.

³ Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации,
Россия, 125468, Москва, Ленинградский пр-т, 29.

Аннотация

В электромембранных системах перенос ионов вблизи ионообменных мембран вызывает концентрационную поляризацию, что существенно затрудняет массоперенос. Чтобы нивелировать эффект концентрационной поляризации и увеличить массоперенос, используют спейсеры. С гидродинамической точки зрения спейсеры уменьшают толщину пограничного слоя за счет увеличения перемешивания в глубине раствора и создания нормальной составляющей конвективного переноса, ионы могут достигать мембран быстрее и ток увеличивается. Однако спейсеры значительно увеличивают гидродинамическое сопротивление, и, соответственно, расходы на прокачку раствора.


Впервые определены основные закономерности переноса ионов соли в канале обессоливания электродиализного аппарата со спейсерами разных форм и расположений с учетом электроконвекции в сверхпределных токовых режимах. А именно, показано с использованием вольт-амперной характеристики, что на различных стадиях процесса обессоливания оптимальными являются спейсеры разной формы и местоположения.

Представлены результаты математического и имитационного моделирования процесса переноса ионов соли в электромембранных системах

Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ Научная статья

© Коллектив авторов, 2022


© СамГТУ, 2022 (составление, дизайн, макет)

 Контент публикуется на условиях лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 International](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>)

Образец для цитирования

Коваленко А. В., Узденова А. М., Овсянникова А. В., Уртенев М. Х., Бостанов Р. А. Математическое моделирование влияния спейсеров на массоперенос в электромембранных системах // *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2022. Т. 26, № 3. С. 520–543. EDN: JWREJU. DOI: 10.14498/vsgtu1944.

Сведения об авторах

Анна Владимировна Коваленко  <https://orcid.org/0000-0002-3991-3953>

доктор технических наук, доцент; зав. кафедрой; каф. анализа данных и искусственного интеллекта; e-mail: savanna-05@mail.ru

Аминат Магометовна Узденова  <https://orcid.org/0000-0001-5951-9876>

кандидат физико-математических наук, доцент; доцент; каф. информатики и вычислительной математики; e-mail: uzd_am@mail.ru

со спейсерами в сверхпределных токовых режимах. Прямое численное 2D-моделирование проводилось для связанной системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона и Навье–Стокса без подгоночных параметров. Использовался метод конечных элементов в сочетании с методом последовательных приближений и сегрегации при решении краевых задач систем нелинейных дифференциальных уравнений с частными производными. Новизна метода заключается в том, что после дискретизации по времени задача на каждом временном слое расщепляется на гидродинамическую и электрохимическую, каждая из которых решается методом последовательных приближений до полного взаимосогласования.

Ключевые слова: электромембранная система, спейсеры, массоперенос, перенос ионов, математическая модель.


Получение: 25 июля 2022 г. / Исправление: 7 сентября 2022 г. /

Принятие: 13 сентября 2022 г. / Публикация онлайн: 26 сентября 2022 г.

1. Введение. Вода — самый ценный ресурс для человечества и жизни в целом. Однако сегодня половина речных бассейнов мира находится под нагрузкой, выходящей за рамки устойчивого потребления. В будущем ситуация ухудшится не только из-за изменения климата, но и из-за увеличения численности населения планеты до ожидаемых 10 миллиардов к 2050 г., а также повышения уровня жизни с изменением модели потребления. Главным решением проблемы нехватки воды является доступ к альтернативным водным ресурсам путем опреснения. Это, в частности, электромембранные процессы, которые имеют потенциал для повышения общей эффективности гибридных мембранных технологий обессоливания. Эффективность электрохимических систем, таких как электродиализ (ЭД), сильно зависит от гидродинамики процесса, поскольку появление на мировом рынке новых высокоэффективных мембран снимает кинетические ограничения, связанные с мембранами, и смещает стадию, определяющую экономическую эффективность обессоливания, в сторону жидкой фазы. Исследования последних лет показывают, что существует два подхода, которые позволяют снизить ограничения массопереноса со стороны раствора электролита. Во-первых, это использование спейсеров, с помощью которых можно управлять течением раствора, т.е. гидродинамикой. Во-вторых, это структурирование поверхности мембран, которое позволяет управлять электроконвекцией (ЭК), вызывающей перемешивание диффузионных слоев раствора у мембран. В данном исследовании изучен первый подход, в котором показано, что использование спейсеров позволяет

Анна Вячеславовна Овсянникова  <https://orcid.org/0000-0002-1716-3100>

кандидат педагогических наук; доцент; деп. математики; e-mail: anna_ovsyannikov@bk.ru

Махамет Али Хусеевич Уртенев  <https://orcid.org/0000-0002-0252-6247>

доктор физико-математических наук, профессор; зав. кафедрой; каф. прикладной математики; e-mail: urtenovmax@mail.ru

Рамазан Алиевич Бостанов  <https://orcid.org/0000-0002-8502-7653>

кандидат физико-математических наук; декан физико-математического факультета; e-mail: bost-rasul@yandex.ru

эффективно управлять гидродинамикой и электроконвекцией в глубине раствора, причем «правильное» расположение спейсеров и их формы позволяет усилить электроконвекцию вблизи поверхности мембраны.

Кроме того, поскольку хорошо известно, что в электромембранных системах перенос ионов вблизи ионообменных мембран вызывает концентрационную поляризацию, которая существенно затрудняет массоперенос, то для нивелирования эффекта концентрационной поляризации и увеличения массопереноса используют спейсеры. В электромембранных системах (ЭМС) перенос ионов вблизи ионообменных мембран вызывает концентрационную поляризацию, т.е. образование диффузионных слоев, что затрудняет массоперенос. Чтобы смягчить эффект концентрационной поляризации и увеличить массоперенос, используют спейсеры [1–7]. В работе [8] найдено точное решение, описывающее установившееся течение вязкой несжимаемой жидкости с учетом перекрестного влияния конвективного и диффузионного эффектов, в ней показано существование застойных точек, при которых возможны противотечения. С гидродинамической точки зрения спейсеры уменьшают толщину пограничного слоя за счет увеличения перемешивания в глубине раствора и создания нормальной составляющей конвективного переноса, благодаря чему ионы могут достигать мембран быстрее и ток увеличивается [7]. Однако спейсеры значительно увеличивают гидродинамическое сопротивление, и, соответственно, расходы на прокачку раствора. Математическому моделированию влияния спейсеров на массоперенос посвящены работы [9–17]. В недавнем исследовании [18] показано, что смещенное от центра размещение спейсеров увеличивает предельную плотность тока из-за асимметрии коэффициентов диффузии их электролита. Однако в этих работах не учитывается электроконвекция, которая считается основной причиной сверхпредельного переноса [19–24]. Таким образом, изучение совместного влияния спейсеров и электроконвекции на перенос ионов соли является актуальной задачей. В работе приводится математическая модель описания массопереноса в электродиализной камере обессоливания с учетом размещения в нем спейсеров. Далее проводится исследование влияния позиции спейсеров относительно мембран, их количества и формы.

2. Математическая модель.

Геометрия канала. Схема канала обессоливания с цилиндрическими спейсерами в реальных электродиализных аппаратах и электродами приведена на рис. 1 слева. При 2D-моделировании рассматривается сечение, перпендикулярное поверхности ионообменных мембран (рис. 1 справа). На рис. 2 приведены различные типы спейсеров, исследуемых в работе.

Система уравнений:

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

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

$$\varepsilon_r \Delta \varphi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2); \quad (3)$$

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

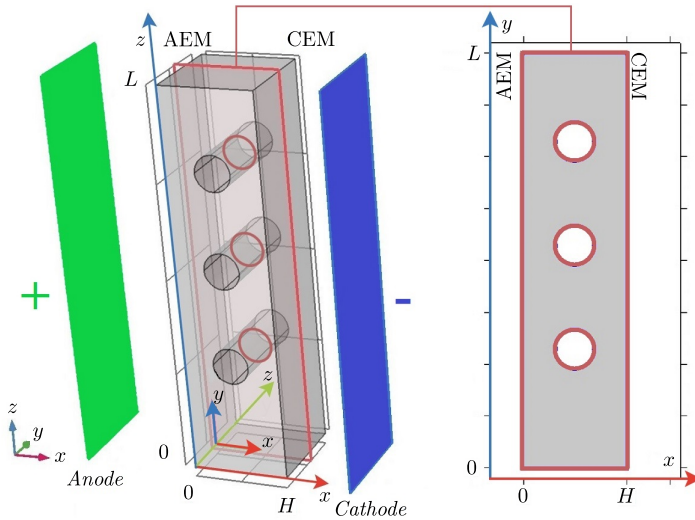


Рис. 1. Геометрия канала. Зеленым и синим выделены электроды; H — ширина сечения канала

[Figure 1. Channel geometry. The electrodes are highlighted in green and blue; H — channel section width]

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f}; \quad (5)$$

$$\operatorname{div} \vec{V} = 0; \quad (6)$$

$$\vec{f} = \rho \vec{E}. \quad (7)$$

Уравнения Нернста—Планка (1) описывают поток растворенных компонентов (ионов натрия $i = 1 \leftrightarrow \text{Na}^+$ и хлора $i = 2 \leftrightarrow \text{Cl}^-$), обусловленный миграцией в электрическом поле, диффузией и конвекцией, зарядовые числа катионов $z_1 = 1$ и анионов $z_2 = -1$ [19–24]; (2) — уравнения материального баланса; (3) — уравнение Пуассона для потенциала электрического поля; (4) — уравнение протекания тока, которое означает, что ток, протекающий через диффузионный слой, определяется потоком ионов; ε_r — диэлектрическая проницаемость раствора; F — число Фарадея; R — универсальная газовая постоянная; φ — потенциал; C_i , \vec{j}_i , D_i , \vec{I} — концентрация, поток, коэффициент диффузии i -го иона, плотность тока, определяемая потоком ионов; \vec{V} — скорость течения раствора; уравнения Навье—Стокса (5), подробно описанные в работах Е. Ю. Просвирыкова с соавторами [8, 25, 26], и уравнения неразрывности для несжимаемой жидкости (6) описывают поле скоростей, формируемое, в том числе, под действием вынужденного течения и пространственной электрической силы; (7) — электрическая сила, где $\rho = F(z_1 C_1 + z_2 C_2)$ — плотность пространственного заряда, а $\vec{E} = -\nabla \varphi$ — напряженность электрического поля; ρ_0 — плотность раствора; ν — кинематическая вязкость.

Крайевые условия. Поверхности ионообменных мембран считаются идеально селективными, т.е. непроницаемыми для коионов, граничная концентрация противоионов определяется обменной емкостью мембраны. Для скорости на поверхности мембраны задается условие прилипания. Рассматривается по-

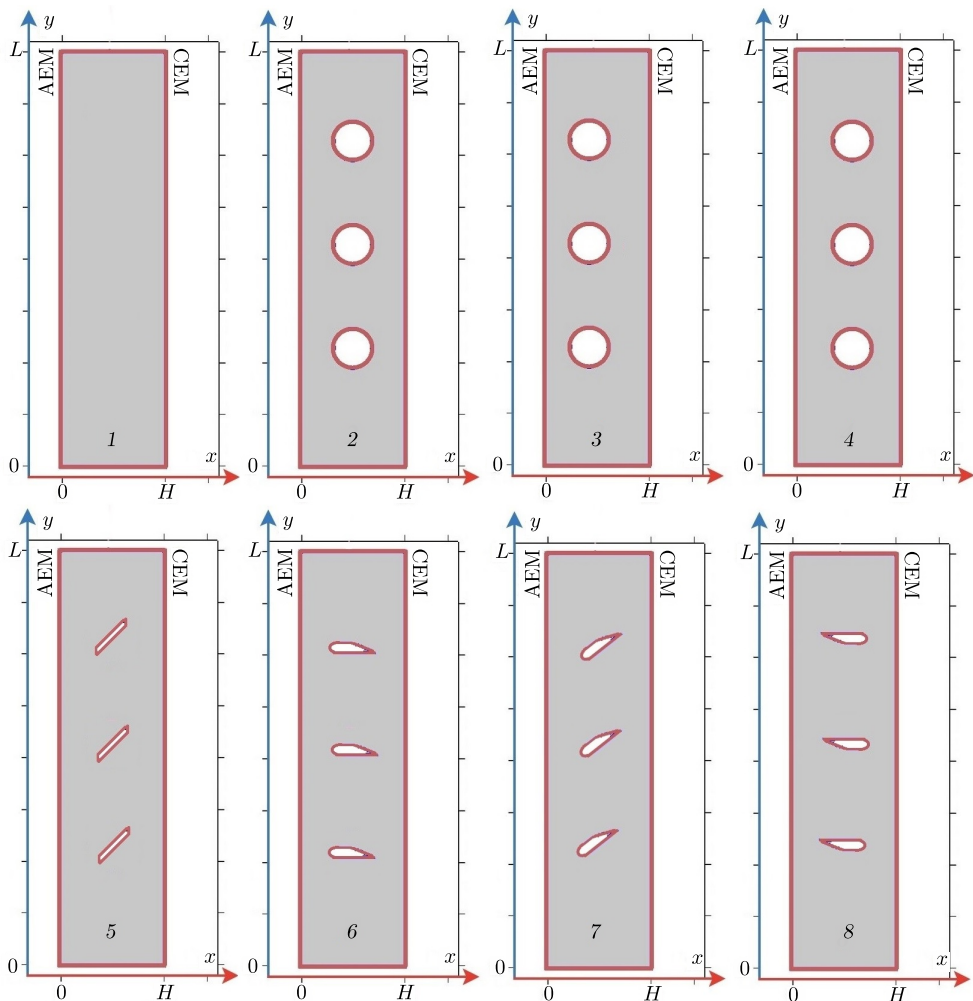


Рис. 2. Различные типы спейсеров, исследуемых в работе
 [Figure 2. Various types of spacers studied in the work]

тенциодинамический режим задания электрического поля, когда скачок потенциала возрастает со временем с постоянной скоростью d .

Граничные условия у анионообменной мембраны (AEM) при $x = 0$:

$$-\vec{n} \cdot \left[\frac{F}{RT} D_1 C_1 \nabla \varphi - D_1 \nabla C_1 \right]_{x=0} = 0,$$

$$C_2(t, 0, y) = C_{2a}, \quad -\vec{n} \cdot \vec{v}(t, 0, y) = 0, \quad \varphi(t, 0, y) = dt,$$

где \vec{n} — это нормаль к поверхности мембраны.

Граничные условия у катионообменной мембраны (CEM) при $x = H$:

$$-\vec{n} \cdot \left[\frac{F}{RT} D_2 C_2 \nabla \varphi - D_2 \nabla C_2 \right]_{x=H} = 0,$$

$$C_1(t, H, y) = C_{1k}, \quad -\vec{n} \cdot \vec{v}(t, H, y) = 0, \quad \varphi(t, H, y) = 0.$$

Граничные условия на входе в канал при $y = 0$. Концентрация ионов и распределение потенциала [27] предполагаются заданными так, чтобы на входе выполнялось условие электронейтральности:

$$C_i(t, x, 0) = C_{i0}, \quad i = 1, 2; \quad C_1(t, x, 0) - C_2(t, x, 0) = 0.$$

Распределение потенциала на входе задавалось линейной функцией

$$\varphi(t, x, 0) = \frac{dt}{H}(H - x).$$

В зависимости от задач исследования \vec{V} поток раствора на входе будем считать распределенным по параболе Пуазейля:

$$V_x = 0, \quad V_y = 6V_0 \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H}\right), \quad (8)$$

где V_0 — средняя скорость течения раствора.

Граничные условия на выходе из канала при $y = L$. Для концентрации использовалось условие для потока ионов, предполагающее, что ионы соли выносятся из канала обессоливания только за счет течения раствора [19–28]:

$$\begin{aligned} -\vec{n} \cdot \vec{j}_i(t, x, L) &= C_i(t, x, L) \cdot \vec{V}(t, x, L), \\ -\vec{n} \cdot \nabla \varphi(t, x, L) &= 0, \quad -\vec{n} \cdot \vec{V}(t, x, L) = 0. \end{aligned}$$

Формула для расчета вольт-амперной характеристики. Основным показателем качества работы ЭМС в настоящее время считается вольт-амперная характеристика системы (ВАХ) — общая, интегральная и наиболее важная характеристика всех процессов массопереноса в ЭМС, связывающая два основных показателя: напряжение, приложенное к системе, и выход по току по ионам соли. Она используется для оценки и выбора оптимальной конструкции и эффективных режимов работы. Задача оптимизации заключается в том, чтобы добиться максимально возможного обессоливания раствора, т.е. при заданном скачке потенциала добиться максимально возможного значения по току, обусловленному движением ионов соли [29–33]. Как показано в [29–31], для вычисления ВАХ канала обессоливания можно использовать формулу

$$i_{av}(t) = \frac{1}{HL} \int_0^H \int_0^L I_x(t, s, y) dy ds - \frac{1}{2HL} \int_0^H \int_0^L (H - 2x) \operatorname{div} \vec{I} dx dy. \quad (9)$$

Введем следующие обозначения:

$$i_{d0}(t) = \frac{1}{HL} \int_0^H \int_0^L I_x(t, s, y) dy ds, \quad (10)$$

$$i_{d1}(t) = \frac{1}{2HL} \int_0^H \int_0^L (H - 2x) \operatorname{div} \vec{I} dx dy. \quad (11)$$

Тогда (9) запишется в виде

$$i_{av}(t) = i_{d0}(t) - i_{d1}(t).$$

Заметим, что если ток \vec{I} является соленоидальным, то $\operatorname{div} \vec{I} = 0$ и

$$i_{av}(t) = \frac{1}{HL} \int_0^H \int_0^L I_x(t, s, y) dy ds.$$

Таким образом, (10) — соленоидальная, а (11) — несолоноидальная части ВАХ. По физическому смыслу (10) — усредненный ток проводимости по ионам соли, а (11) — усредненный ток, связанный с током смещения, а именно с током, вызванным изменением плотности заряда во времени. В [29–31] показано, что при небольших скоростях развертки потенциала, используемого на практике для снятия ВАХ, аппроксимируются с хорошей точностью формулой

$$i_{av}(t) \approx \frac{1}{HL} \int_0^H \int_0^L I_x(t, s, y) dy ds. \quad (12)$$

Для обезразмеривания ВАХ используется предельный диффузионный ток по Левеку

$$i_{lim}(t) = \frac{FDC_0}{H(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{H^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} - 0.2 \right],$$

где D — коэффициент диффузии электролита, C_0 — начальная концентрация раствора, а T_1 и t_1 — числа переноса ионов соли в мембране и растворе. Формула (12) позволяет находить ВАХ численно с устойчивостью относительно ошибок округления.

Численное моделирование. Математическое моделирование проводилось для двумерной связанной системы уравнений Нернста—Планка—Пуассона и Навье—Стокса без подгоночных параметров. В работе использовался предложенный авторами новый численный метод решения краевых задач для системы нелинейных уравнений с частными производными, описывающих перенос ионов бинарной соли в ЭМС, суть которого заключается в том, что метод конечных элементов используется в сочетании с методом последовательных приближений и сегрегации при решении краевых задач для систем нелинейных дифференциальных уравнений с частными производными. Новизна метода состоит в том, что после дискретизации по времени задача на каждом временном слое расщепляется на гидродинамическую и электрохимическую, которые последовательно решаются вплоть до полного взаимосогласования на каждом временном шаге. Все численные исследования ниже проводились в среде *Comsol Multiphysics* с использованием созданного авторами комплекса программ, который объединяет численный метод и математические модели процесса переноса ионов соли в ЭМС в условиях наличия спейсеров в канале обессоливания электродиализного аппарата. Было проведено большое количество расчетов с разными значениями входных параметров:

- ширина канала обессоливания H , которая обычно меняется в зависимости от 0.5 мм до 10 мм;
- длина канала L , изменяющаяся от 1 мм до десятков сантиметров;
- средняя скорость вынужденного течения раствора V_0 — от 0 до 10 см/с;
- начальная концентрация раствора C_0 — формально от 0 до 1 моль (т.е. до 10^3 моль/м³).

Рассматривается потенциодинамический режим и предполагается, что скачок потенциала d_φ меняется от 0 до 3 В.

3. Влияние спейсеров круглой формы и их местоположения. Большое значение имеет правильный выбор темпа прироста скачка потенциала, для того чтобы ВАХ имела квазистационарный вид. В [29–31] показано, что средний ток смещения, идущий на формирование области пространственного заряда вблизи ионообменных мембран, а не на перенос ионов соли через ионообменные мембраны, пропорционален темпу прироста скачка потенциала. Вследствие этого темп прироста скачка потенциала необходимо взять максимально малым для уменьшения этого паразитного процесса. С другой стороны, при уменьшении темпа прироста скачка потенциала пропорционально увеличивается количество шагов по времени до достижения необходимых скачков потенциала.

Число Рейнольдса Re (отношение силы инерции к силе вязкого трения), характеризующее течение раствора: $Re = V_0 H / \nu$, где ν — кинематическая вязкость раствора, принятая равной кинематической вязкости воды при комнатной температуре.

Число Пекле Pe (отношение конвективного переноса к молекулярному переносу), характеризующее массоперенос: $Pe = V_0 H / D_0$, где D_0 — характерный коэффициент диффузии (например, 10^{-9} м²/с).

Общее критериальное число электроконвекции K_{ek} , ответственное за электроконвекцию, имеет вид $K_{ek} = \varepsilon K_{el}$, где K_{el} — критериальное число электрической силы, являющееся отношением электрической силы к силе инерции [34–36]; $\varepsilon = \frac{RT\varepsilon_0}{H^2 C_0 F^2} = 2(\lambda_D / H)^2$ — малый параметр, где $\lambda_D = \sqrt{\frac{RT\varepsilon_0}{2C_0 F^2}}$ — дебаевская длина.

Малый параметр является удвоенным квадратом отношения дебаевской длины к ширине канала. Этот параметр впервые введен в работах [35, 36] и характеризует вычислительную сложность математической модели.

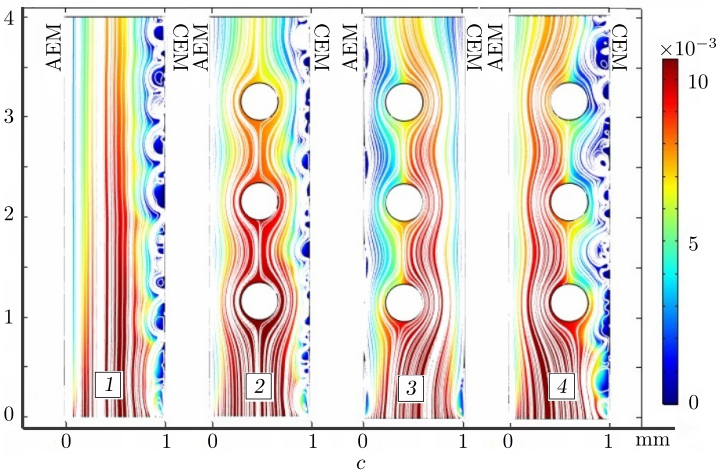
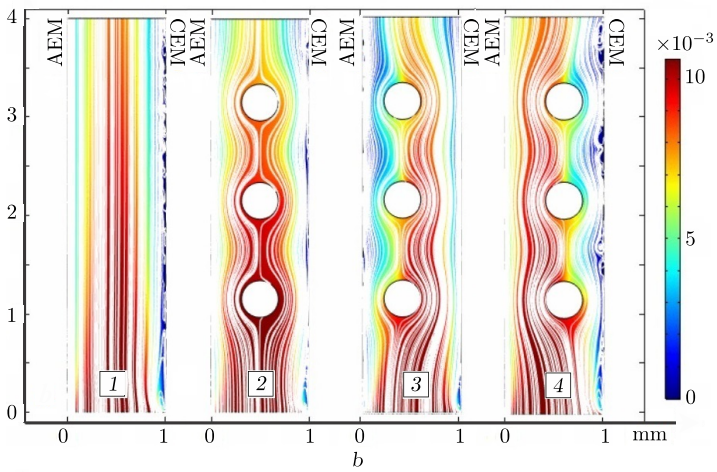
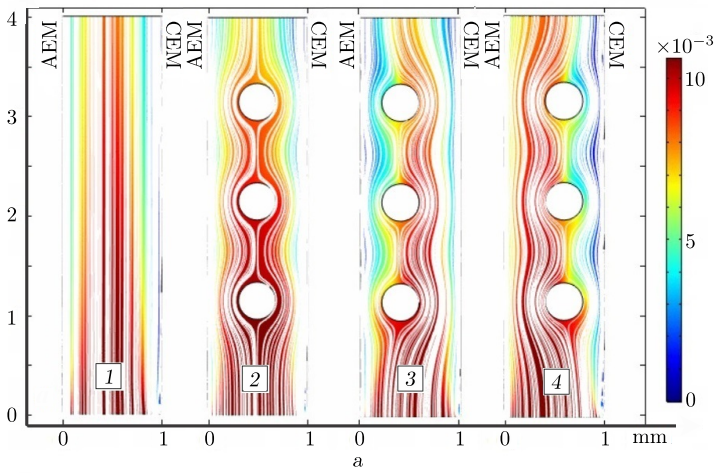
Ниже, если не оговорено противное, приведены результаты расчетов при $H = 1$ мм, $L = 4$ мм, $C_{10} = C_{20} = 0.01$ моль/м³, $C_{1a} = C_{2k} = 0.01$ моль/м³, $d = 0.002$ В/с, диаметр (хорда, длина) спейсеров равен 0.375 Н, $V_0 = 0.1$ мм/с.

При этих данных $Re \approx 0.1$, следовательно, течение ламинарное (см. формулу Пуазейля (8)), градиенты скорости (и силы вязкости) распределены по всем сечениям канала обессоливания, сила трения (лобового сопротивления) подчиняется закону Стокса, т.е. линейно зависит от скорости.

Число Пекле $Pe \approx 100$, поэтому в ядре потока в канале обессоливания конвективный перенос значительно превосходит диффузионный. Так как $\varepsilon = 2.32 \cdot 10^{-10}$, ее можно рассматривать как малый параметр и краевая задача относится к сингулярно возмущенным задачам [34–36], ее решение представляет значительную сложность.

Проведем сопоставительный анализ влияния трех спейсеров круглой формы при их расположении в центре, а также при смещении вправо и влево от центра (рис. 3).

На рис. 3 показано распределение концентраций цветом в соответствии со шкалой, приведенной рядом с каждым рисунком. На рис. 3, а (1) показан канал без спейсеров при времени $t = 200$ с или скачке потенциала 0.4 В. Видно, что в средней части канала концентрация практически постоянна (особенно



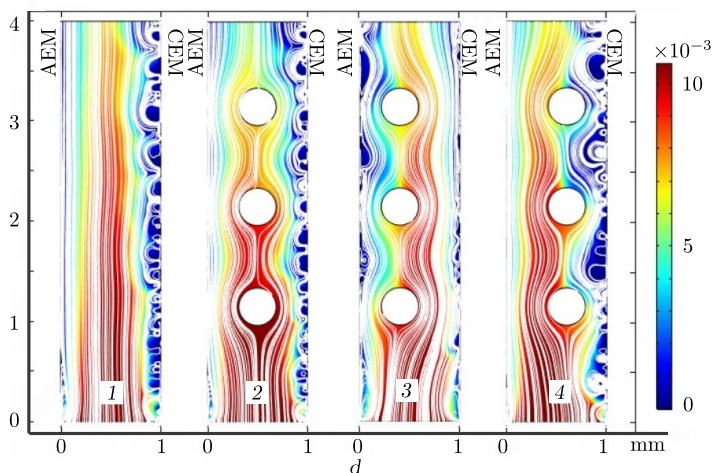


Рис. 3. (онлайн в цвете) Концентрации ионов (выделены цветом) и линии тока жидкости (белый цвет), соответствующие каналам обессоливания электродиализного аппарата с раствором NaCl с включением трех спейсеров при разных временах (скачках потенциала): 1 — канал без спейсеров; 2 — спейсеры круглой формы в центре канала; 3 — спейсеры круглой формы сдвинутые к АЕМ; 4 — спейсеры круглой формы сдвинутые к СЕМ при скачке потенциала равном 0.4 В (а), 0.6 В (b), 0.8 В (c), 1.2 В (d)

[Figure 3. (color online) Ion concentrations (highlighted in color) and liquid streamlines (white) corresponding to the desalination channels of the electrodiализ apparatus with NaCl solution with the inclusion of three spacers at different times (potential jumps): 1 — channel without spacers; 2 — round spacers in the center of the channel; 3 — round spacers shifted to the AEM; 4 — round-shaped spacers shifted to the CEM at a potential jump equal to 0.4 V (a), 0.6 V (b), 0.8 V (c), 1.2 V (d)]

в начале канала), а вблизи мембран падает (голубой и синий цвет), причем практически симметрично. Линии тока раствора параллельны поверхности мембран (течение, близкое к течению Пуазейля).

На рис. 3, а (2) спейсеры расположены симметрично в центре канала, раствор также обтекает их симметрично, распределение концентраций практически симметрично, диффузионные слои у обеих мембран визуальнo практически одинаковы.

На рис. 3, а (3) спейсеры смещены влево от центра, ближе к анионообменной мембране. Вследствие этого поле скоростей и распределение концентраций уже несимметричны. Более концентрированный раствор наблюдается в пространстве между спейсерами и катионообменной мембраной, а менее концентрированный — между анионообменной мембраной и спейсерами. Вследствие этого диффузионный слой у катионообменной мембраны значительно меньше, чем у анионообменной мембраны, а поскольку коэффициент диффузии у Na^+ меньше почти в два раза, чем коэффициент диффузии у Cl^- , то, как и показано в работе [18], массоперенос в этом случае больше, чем когда спейсеры расположены по центру канала, а тем более — чем в случае, когда спейсеры смещены ближе к катионообменной мембране, см. рис. 3, а (4).

Для оценки изменения массопереноса рассмотрим ВАХ в области плато (рис. 4) (от 0.2 В до 0.6 В), на котором четко видно влияние спейсеров и их местоположения в канале. В этой области выше всех расположена ВАХ, соот-

ветствующая каналу номер 3, в котором находятся спейсеры круглой формы, сдвинутые влево к АЕМ. Это соответствует, как было сказано выше, выводам работы [18], в которой показано, что массоперенос максимизируется на области плато при расположении системы спейсеров немного левее центра.

Действительно, изучив поверхности концентраций и линии тока жидкости (рис. 3, а и 3, b) при скачке потенциала, равном 0.4 В и 0.6 В, можно видеть, что на выходе из каналов 2 и 3 со спейсерами расположенными в центре канала и сдвинутыми влево к АЕМ, существенно более обессоленный раствор, чем в первом и последнем случаях.

Однако ВАХ с номерами 1 и 4 имеют самые короткие плато, а это означает, что именно в каналах 1 и 4 быстрее всего развивается электроконвекция. Напомним, что 1 — канал без спейсеров, а 4 — канал со спейсерами круглой формы, сдвинутыми вправо к катионообменной мембране (СЕМ). Необходимо отметить, что в работе [18] ошибочно указано, что ВАХ для системы круглых спейсеров, немного сдвинутых влево к АЕМ, всегда выше остальных, в том числе в области сверхпредельных токовых режимов. В данном исследовании показано, что это не так для сверхпредельной области, так как ВАХ с номером 3 в этой области располагается ниже остальных, что говорит о существенном уменьшении массопереноса. Расчеты показывают, что в сверхпредельной области ситуация меняется кардинально. Так, на рис. 4 видно, что кривая ВАХ номер 3 имеет самое длинное плато и при далеких запредельных токовых режимах становится ниже всех остальных, т.е. канал с круглыми спейсерами, немного сдвинутыми влево к АЕМ (рис. 3) является самым неэффективным с точки зрения удаления соли из канала обессо-

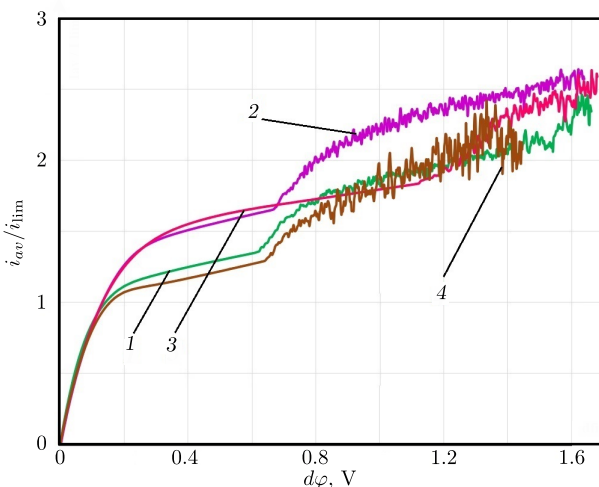


Рис. 4. (онлайн в цвете) ВАХ, соответствующие каналам обессоливания электродиализного аппарата с раствором NaCl без спейсеров (1) и с включением только спейсеров круглой формы в центре канала (2) и при их смещении влево (3) и вправо (4) от центра, представленных на рис. 3

[Figure 4. (color online) CVC corresponding to the desalination channels of the electrodiolysis apparatus with NaCl solution without spacers (1) and with the inclusion of only round spacers in the center of the channel (2) and their displacement to the left (3) and right (4) from the center shown in Fig. 3]

ливания. Кроме того, кривая ВАХ с номером 4 (рис. 4), соответствующая каналу с круглыми спейсерами, немного сдвинутыми вправо к СЕМ, показывает самый быстрый рост. При этом необходимо отметить, что в области сверхпредельных токовых режимов наилучшие результаты остаются у ВАХ с номером 2 со спейсерами круглой формы в центре канала.

4. Влияние количества спейсеров. Рассмотрим влияние количества используемых спейсеров на ВАХ. На рис. 5 в первом канале нет спейсеров, а далее в каналах 2, 3 и 4 количество спейсеров увеличивается, показаны распределения концентраций и линий тока раствора в момент времени $t = 600$ с, что соответствует скачку потенциала в 1.2 В. Видно, что в пустом канале у катионообменной мембраны имеются развитые электроконвективные вихри, а у анионообменной мембраны электроконвективные вихри только начинаются. В канале 2 наличие одного спейсера уже приводит к изменению течения раствора и распределения концентраций. Этот эффект усиливается с увеличением числа спейсеров.

ВАХ, соответствующие каналам обессоливания электродиализного аппарата с раствором NaCl с включением разного количества круглых спейсеров и без них, представлены на рис. 6 (на котором 1 — ВАХ для канала без спейсеров; 2 — ВАХ для канала с одним спейсером круглой формы; 3 — ВАХ для канала с двумя спейсерами круглой формы в центре; 4 — ВАХ для канала с тремя спейсерами круглой формы в центре). ВАХ показывают, что добав-

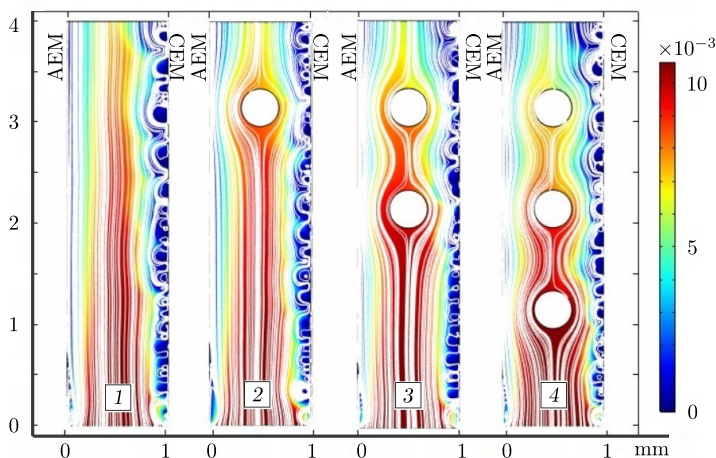


Рис. 5. (онлайн в цвете) Поверхности концентраций (показано цветом) и линии тока жидкости (белый цвет), соответствующие каналам обессоливания электродиализного аппарата с раствором NaCl с включением разных форм спейсеров: 1 — канал без спейсеров; 2 — канал с одним спейсером круглой формы; 3 — канал с двумя спейсерами круглой формы в центре; 4 — канал с тремя спейсерами круглой формы в центре, при скачке потенциала равном 1.2 В

[Figure 5. (color online) Concentration surfaces (shown in color) and liquid streamlines (white) corresponding to the desalination channels of the electrodiysis apparatus with NaCl solution with the inclusion of different forms of spacers: 1 — channel without spacers; 2 — channel with one round spacer; 3 — channel with two round spacers in the center; 4 — channel with three round spacers in the center, with a potential jump of 1.2 V]

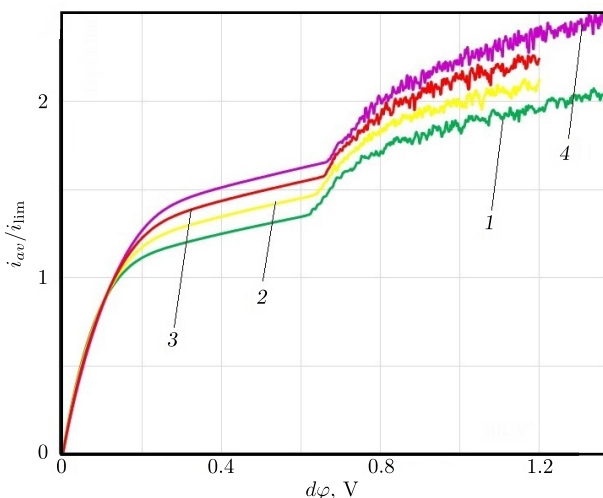


Рис. 6. ВАХ, соответствующие каналам обессоливания электродиализного аппарата с раствором NaCl с включением разного количества круглых спейсеров, представленных на рис. 5

[Figure 6. CVC corresponding to the desalination channels of the electro dialysis apparatus with NaCl solution with the inclusion of a different number of round spacers shown in Fig. 5: 1 — CVC for the channel without spacers; 2 — CVC for a channel with one round spacer; 3 — CVC for a channel with two round spacers in the center; 4 — CVC for a channel with three round spacers in the center]

ление спейсеров в канал увеличивает массоперенос.

Обнаружена прямая зависимость выхода по току системы от количества спейсеров, т.е. чем больше спейсеров, тем выше ВАХ. Однако при добавлении спейсеров увеличивается гидродинамическое сопротивление канала обессоливания.

5. Влияние формы спейсеров. Как известно, гидродинамическое сопротивление тел различной формы может различаться во много раз (табл. 1) и зависит от скорости прокачки раствора (числа Рейнольдса).

Наименьшим коэффициентом лобового сопротивления обладает осесимметричное каплеобразное тело, у которого тупой нос и заостренная задняя часть. Различие коэффициентов сопротивления составляет десятки раз, поэтому возникает необходимость использования профилированных спейсеров, имеющих значительно меньшее гидродинамическое сопротивление. Особенно актуальным это становится при применении большого количества спейсеров. На рис. 7 показаны распределения концентрации катионов и линий течения раствора электролита, рассчитанные для приведенных форм спейсеров при скачке потенциалов 1.2 В.

На рис. 8 представлены ВАХ, соответствующие каналам обессоливания с включением разных форм спейсеров, представленных на рис. 7, при изменении скачка потенциала от 0 до 1.8 В. Из рис. 8 видно, что на омическом (линейном) участке (от 0 до 0.15 В) все ВАХ ведут себя одинаково и расположены под одним углом наклона к оси абсцисс вблизи нуля.

Область плато имеет разную протяженность (табл. 2). В области плато начинает сказываться различие во влиянии спейсеров, планок и профилей и видна существенная дифференциация в поведении ВАХ. В пределах от 0.2

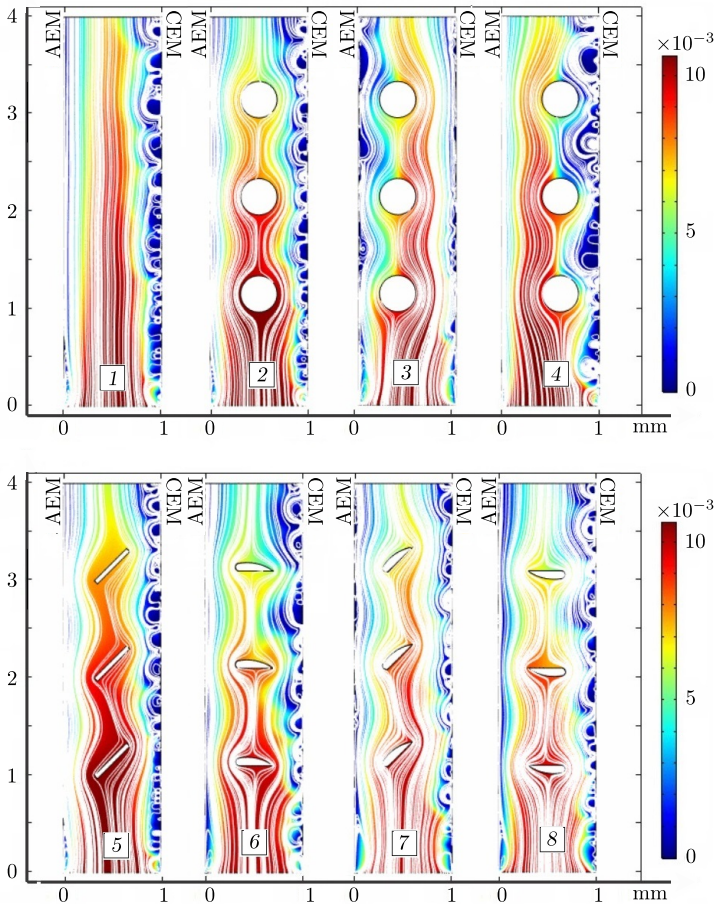








Рис. 7. (онлайн в центре) Поверхности концентраций и линии тока жидкости (белый цвет), соответствующие каналам обессоливания электродиализного аппарата с раствором NaCl с включением разных форм спейсеров: 1 – канал без спейсеров; 2 – спейсеры круглой формы в центре канала; 3 – спейсеры круглой формы, сдвинутые к АЕМ; 4 – спейсеры круглой формы, сдвинутые к СЕМ; 5 – планки; 6 – профилированные спейсеры хордой вниз; 7 – профилированные спейсеры под наклоном 45°; 8 – профилированные спейсеры хордой вверх, при скачке потенциала, равном 1.2 В

[Figure 7. (color online) Concentration surfaces and liquid streamlines (white color) corresponding to the desalting channels of the electrodesalination apparatus with NaCl solution with the inclusion of different forms of spacers: 1 – channel without spacers; 2 – round spacers in the center of the channel; 3 – round spacers shifted to the AEM; 4 – round-shaped spacers shifted to the CEM; 5 – slats; 6 – profiled spacers with a downward chord; 7 – profiled spacers at an inclination of 45°; 8 – profiled spacers with a chord upwards, with a potential jump of 1.2 В]

Коэффициенты лобового сопротивления тел различной формы [37]
[Drag coefficients of bodies of various shapes [37]]

Body image	Body naming	C_x
	plank	1.11
	left hemisphere	[1.35, 1.4]
	right hemisphere	[0.3, 0.4]
	ball	0.4
	left teardrop	0.045
	right teardrop	0.1

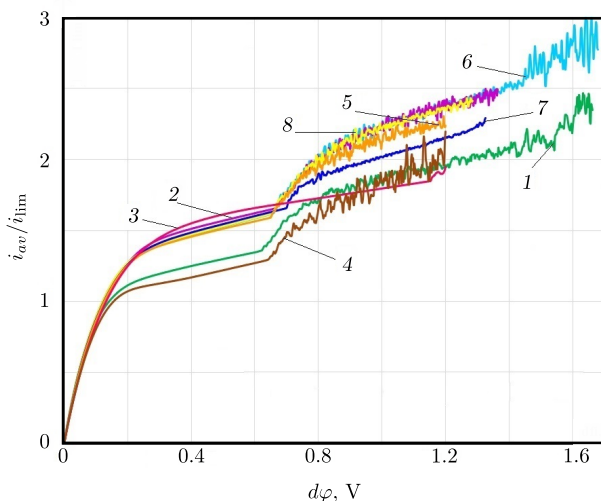


Рис. 8. ВАХ, соответствующие каналам обессоливания электродиализного аппарата с раствором NaCl с включением разных форм спейсеров, представленных на рис. 7

[Figure 8. CVC corresponding to the desalination channels of the electro-dialysis apparatus with NaCl solution with the inclusion of different forms of spacers shown in Fig. 7]

до 0.65 В ВАХ, соответствующие спейсерам с номерами 2, 3, 5–8, примерно одинаковы с небольшим превышением ВАХ для канала со спейсерами круглой формы, сдвинутыми от центра ближе к анионообменной мембране, что соответствует результатам, описанным в работе [18]. В области плато наименьший массоперенос наблюдается в случае пустого канала без спейсеров (кривая ВАХ номер 1) и канала со спейсерами круглой формы, сдвинутыми вправо к катионообменной мембране (кривая ВАХ номер 4), которые к тому же имеют самые короткие плато. Это означает, что именно в каналах с номерами 1 и 4 раньше всех развивается электроконвекция.

В области электроконвекции ситуация меняется кардинально. Так, на рис. 7 и 8 видно, что кривая ВАХ с номером 3 имеет самое длинное плато и при далеких запредельных токовых режимах становится ниже всех остальных, т.е. канал с круглыми спейсерами, немного сдвинутыми влево к АЕМ, является самым неэффективным с точки зрения удаления соли из канала обессоливания. Кроме того, кривая ВАХ с номером 4, соответствующая ка-

Таблица 2

Области ВАХ, соответствующие каналам обессоливания электродиализных аппаратов с раствором NaCl с включением разных форм спейсеров, представленных на рис. 7 [CVC areas corresponding to the desalination channels of electrodiagnosis apparatuses with NaCl solution with the inclusion of different forms of spacers shown in Fig. 7]

CVC areas	ED desalination channels shown in Fig. 7					
	1	2	3	4	5	6
Omic	[0, 0.15)	[0, 0.2)	[0, 0.31)	[0, 0.19)	[0, 0.2)	[0, 0.25)
Plateau	[0.15, 0.61)	[0.2, 0.64)	[0.31, 1.15)	[0.19, 0.65)	[0.2, 0.63)	[0.14, 0.62)
Start EC	[0.61, 1.42)	[0.64, 1.3)	[1.15, ...)	[0.65, 1.1)	[0.72, ...)	[0.61, 1.42)

налу с круглыми спейсерами, немного сдвинутыми вправо к СЕМ, показывает самый быстрый рост. При этом необходимо отметить, что в области сверхпредельных токовых режимов наилучшие результаты остаются у ВАХ с номерами 2, 6 и 8 у каналов с профилированными спейсерами, т.е. спейсерами в форме крыла, со спейсерами круглой формы в центре канала и с профилированными спейсерами хордой вверх.

Также из рис. 8 видно, что использование планок и профилей, расположенных под наклоном, существенно повышает массоперенос по сравнению с пустым каналом, однако не настолько эффективно, как использование профилированных спейсеров и спейсеров круглой формы, расположенных в центре канала.

6. Заключение. Определены основные закономерности переноса ионов соли в канале обессоливания со спейсерами с учетом электроконвекции, а именно показано с использованием ВАХ, что на различных стадиях процесса обессоливания оптимальными являются спейсеры разной формы и местоположения. Профилированные спейсеры, расположенные в центре канала с хордой вниз по потоку, можно считать наиболее эффективными одновременно на всех стадиях процесса обессоливания.

Конкурирующие интересы. Заявляем, что в отношении авторства и публикации этой статьи конфликта интересов не имеем.

Авторский вклад и ответственность. А.В. Коваленко — идея исследования, разработка программы экспериментальных исследований, интерпретация полученных результатов, работа с черновиком и переработанным вариантом рукописи, компьютерное и математическое моделирование. М.Х. Уртенов — математическое моделирование, интерпретация полученных результатов, подготовка первичного варианта рукописи, работа с черновиком и переработанным вариантом рукописи. А.В. Овсянникова — обработка и анализ экспериментальных данных, интерпретация полученных результатов, работа с черновиком и переработанным вариантом рукописи. А.М. Узденова — компьютерное моделирование, подготовка первичного варианта рукописи, обработка и анализ экспериментальных данных. Р.А. Бостанов — разработка программы экспериментальных исследований, подготовка и изготовление образцов, проведение испытаний, обработка и анализ экспериментальных данных. Авторы несут полную ответственность за предоставление окончательной рукописи в печать. Окончательная версия рукописи была одобрена всеми авторами.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20–58–12018 (Исследование влияния электроконвекции, диссоциации воды и геометрии спейсеров на электродиализное обессоливание в интенсивных токовых режимах).

Благодарность. Авторы благодарны рецензентам за тщательное прочтение статьи, ценные предложения и комментарии.

Библиографический список

1. Długołęcki P., Gambier A., Nijmeijer K., Wessling M. Practical potential of reverse electro-dialysis as process for sustainable energy generation // *Environ. Sci. Technol.*, 2009. vol. 43, no. 17. pp. 6888–6894. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9009635>.
2. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications // *Desalination*, 2010. vol. 264, no. 3. pp. 268–288. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>.
3. Sonin A. A., Isaacson M. S. Optimization of flow design in forced flow electrochemical systems, with special application to electrodialysis // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1974. vol. 13, no. 3. pp. 241–248. DOI: <https://doi.org/10.1021/i260051a009>.
4. Balster J., Pünt I., Stamatialis D., Wessling M. Multi-layer spacer geometries with improved mass transport // *J. Membr. Sci.*, 2006. vol. 282, no. 1–2. pp. 351–361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.039>.
5. Winograd Y., Solan A., Toren M. Mass transfer in narrow channels in the presence of turbulence promoters // *Desalination*, 1973. vol. 13, no. 2. pp. 171–186. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)82043-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)82043-3).
6. Kim Y., Walker W. S., Lawler D. F. Electrodialysis with spacers: Effects of variation and correlation of boundary layer thickness // *Desalination*, 2011. vol. 274, no. 1–3. pp. 54–63. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.076>.
7. La Cerva M. L., Liberto M. D., Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G., Ciofalo M. Coupling CFD with a one-dimensional model to predict the performance of reverse electrodialysis stacks // *J. Membr. Sci.*, 2017. vol. 541. pp. 595–610. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.030>.
8. Bashurov V. V., Prosviryakov E. Yu. Steady thermo-diffusive shear Couette flow of incompressible fluid. Velocity field analysis // *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki* [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.], 2017. vol. 25, no. 4. pp. 763–775. EDN: AXZUX. DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu1878>.
9. Gurreri L., Battaglia G., Tamburini A., Micale G., Ciofalo M. Multi-physical modelling of reverse electrodialysis thickness // *Desalination*, 2017. vol. 423. pp. 52–64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.006>.
10. Zhou C., Zhang H., Li Z., Wang W. Chemistry pumps: A review of chemically powered micropumps // *Lab Chip*, 2016. vol. 16, no. 10. pp. 1797–1811. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6LC00032K>.
11. Tadimeti J. G. D., Kurian V., Chandra A., Chattopadhyay S. Corrugated membrane surfaces for effective ion transport in electrodialysis // *J. Membr. Sci.*, 2016. vol. 499. pp. 418–428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.001>.
12. Kovalenko A. V., Evdochenko E., Stockmeier F., Köller N., Urtenov M. A. Kh. Influence of spacers on mass transport in electromembrane desalination systems // *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021. vol. 2131, no. 2, 022011. EDN: PKHLOY. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2131/2/022011>.
13. Васильева В. И., Шапошник В. А., Григорчук О. В. Локальный массоперенос при электродиализе с ионообменными мембранами и спейсерами // *Электрохимия*, 2001. Т. 37, № 11. С. 1339–1347. EDN: VSMBFQ.
14. Kim I. H., Chang H. N. Experimental study of mass transport around a turbulence promoter by the limiting current method // *Intern. J. Heat and Mass Transfer*, 1983. vol. 26, no. 7. pp. 1007–1016. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(83\)80125-2](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(83)80125-2).

15. Fischl D. S., Hanson K. J., Muller R. H., Tobias C. W. Mass transfer enhancement by small flow obstacles in electrochemical cells // *Chem. Eng. Commun.*, 1985. vol. 38, no. 3-6. pp. 191–207. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986448508911306>.
16. Długolecki P., Dąbrowska J., Nijmeijer K., Wessling M. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodialysis // *J. Membr. Sci.*, 2010. vol. 347, no. 1–2. pp. 101–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.011>.
17. Balster J., Stamatis D., Wessling M. Membrane with integrated spacer // *J. Membr. Sci.*, 2010. vol. 360, no. 1-2. pp. 185–189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.011>.
18. Kim B., Choi S., Pham V. S., Kwak Rh., Han J. Energy efficiency enhancement of electromembrane desalination systems by local flow redistribution optimized for the asymmetry of cation/anion diffusivity // *J. Membr. Sci.*, 2017. vol. 524. pp. 280–287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.046>.
19. Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V. I., Sistas P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells // *J. Membr. Sci.*, 2013. vol. 447. pp. 190–202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.033>.
20. Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртенов М. Х. *Математические модели электроконвекции в электромембранных системах*. Караचाевск: КЧГУ, 2011. 154 с. EDN: QKCYTN.
21. Kwak R., Pham V. S., Lim K. M., Han J. Shear ow of an electrically charged uid by ion concentration polarization: scaling laws for electroconvective vortices // *Phys. Rev. Lett.*, 2013. vol. 110, no. 11, 114501. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.114501>.
22. Никоненко В. В., Мареев С. А., Письменская Н. Д., Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртенов М. Х., Пурсели Ж. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор) // *Электрохимия*, 2017. Т. 53, № 10. С. 1266–1289. EDN: ZNAASD. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0424857017100061>.
23. Чубырь Н. О., Коваленко А. В., Уртенов М. Х. *Двумерные математические модели переноса бинарного электролита в мембранных системах (численный и асимптотический анализ)*. Краснодар: Куб. гос. технол. ун-т, 2012. 132 с. EDN: QKDALT.
24. Nikonenko V. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Pismenskaya N. D., Han J., Sistas P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives // *Desalination*, 2014. vol. 342. pp. 85–106. EDN: SKQBQD. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008>.
25. Burmasheva N. V., Prosviryakov E. Yu. Exact solutions to the Navier–Stokes equations describing stratified fluid flows // *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki* [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.], 2021. vol. 25, no. 3. pp. 491–507. EDN: JKXFDQ. DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu1860>.
26. Ershkov S. V., Prosviryakov E. Yu., Burmasheva N. V., Christianto V. Towards understanding the algorithms for solving the Navier–Stokes equations // *Fluid Dyn. Res.*, 2021. vol. 53, no. 4, 044501. EDN: ICXFMV. DOI: <https://doi.org/10.1088/1873-7005/ac10f0>.
27. Уртенов К. М., Коваленко А. В., Чубырь Н. О., Хромых А. А. Краевая задача для плотности тока в области пространственного заряда // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*, 2010. Т. 7, № 1. С. 70–73. EDN: MDXAPV.
28. Kovalenko A. V., Wessling M., Nikonenko V. V., Mareev S. A., Moroz I. A., Evdochenko E., Urtenov M. Kh. Space-charge breakdown phenomenon and spatio-temporal ion concentration and fluid flow patterns in overlimiting current electrodialysis // *J. Membr. Sci.*, 2021. vol. 636. pp. 119583. EDN: QDFZKX. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119583>.
29. Urtenov M. K., Kovalenko A. V., Sukhinov A. I., Chubyr N. O., Gudza V. A. Model and numerical experiment for calculating the theoretical current-voltage characteristic in electro-membrane systems // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019. vol. 680, 012030. EDN: AUNMRR. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/680/1/012030>.

30. Kovalenko A. V., Urtenov M. K. Analysis of the theoretical CVC of electromembrane systems // *E3S Web Conf.*, 2020. vol. 224, 02010. EDN: KOPZMH. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202022402010>.
31. Коваленко А. В., Гудза И. В., Письменский А. В., Чубырь Н. О., Уртенов М. Х. Теоретический анализ вольт-амперной характеристики нестационарного переноса 1:1 электролита в мембранных системах с учетом электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации воды // *Моделирование, оптимизация и информационные технологии*, 2021. Т. 9, № 3, 27. EDN: BZTNUI. DOI: <https://doi.org/10.26102/2310-6018/2021.34.3.011>.
32. Коваленко А. В., Гудза И. В., Чубырь Н. О., Уртенов М. Х., Хромых А. А. Формула для расчета теоретической вольт-амперной характеристики 3D канала обессоливания ЭДА // *Моделирование, оптимизация и информационные технологии*, 2021. Т. 9, № 4, 35. EDN: TNWJSZ. DOI: <https://doi.org/10.26102/2310-6018/2021.35.4.026>.
33. Gudza I. V., Urtenov M.A.Kh., Kovalenko A. V., Chubyr N. O. Analysis of the theoretical current-voltage characteristic in electromembrane systems / *Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes – 2021: Conf. Proceed. Sochi*, 2021. pp. 113–114. EDN: EXHHPЕ.
34. Коваленко А. В. *Математическое моделирование процессов переноса в электромембранных системах*: Дис. ... докт. техн. наук. 05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ. Ставрополь: Северо-Кавказск. федер. ун-т, 2019. 507 с. EDN: ATBQJG.
35. Коваленко А. В., Васильева В. И., Никоненко В. В., Узденова А. М., Уртенов М. Х., Sistat P., Белашова Е. Д. Развитие теории подобия процессов переноса в канале обессоливания электродиализного аппарата // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014. Т. 16, № 4. С. 439–448. EDN: TDOZTT.
36. Коваленко А. В., Узденова А. М., Никоненко В. В., Уртенов М. Х. Критериальные числа образования нестабильных электроконвективных вихрей в канале обессоливания электродиализного аппарата // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2014. Т. 14, № 2. С. 260–269. EDN: SCCBRT.
37. Идельчик И. Е. *Справочник по гидродинамическим сопротивлениям* / ред. М.О. Штейнберг. М.: Машиностроение, 1992. 672 с.

MSC: 80A30, 35Q60, 78A57

Mathematical modeling of the effect of spacers on mass transfer in electromembrane systems

A. V. Kovalenko¹, A. M. Uzdenova²,
A. V. Ovsyannikova³, M. Kh. Urtenov¹, R. A. Bostanov²,

¹ Kuban State University,
149, Stavropolskaya st., Krasnodar, 350040, Russian Federation.

² Umar Aliev Karachay–Cherkess State University,
29, Lenina st., Karachayevsk, 369202, Russian Federation.

³ Financial University under the Government of the Russian Federation,
29, Leningradskii pr., Moscow, 125167, Russian Federation.

Abstract

The transfer of ions near ion-exchange membranes causes concentration polarization, which significantly complicates mass transfer in electromembrane systems. Spacers are used to neutralize the effect of concentration polarization and increase mass transfer. Spacers reduce the thickness of the boundary layer by increasing the mixing depth of the solution and creating a normal component of convective transport; ions can reach membranes faster, and the current increases, from a hydrodynamic point of view. However, spacers significantly increase the hydrodynamic resistance and consequently the cost of pumping the solution.




For the first time, the main regularities of the transfer of salt ions in the desalination channel of an electrodialysis apparatus with spacers of various shapes and arrangements are determined, taking into account electroconvection, in overlimiting current modes. Namely, it is shown, using the current-voltage characteristic, that spacers of different shapes and locations are optimal at different stages of the desalination process.

The paper presents the results of mathematical and simulation modeling of the salt ion transport process in electromembrane systems with spacers

Mathematical Modeling, Numerical Methods and Software Complexes Research Article

© Authors, 2022

© Samara State Technical University, 2022 (Compilation, Design, and Layout)

   The content is published under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 International License](http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Please cite this article in press as:

Kovalenko A. V., Uzdenova A. M., Ovsyannikova A. V., Urtenov M. Kh., Bostanov R. A. Mathematical modeling of the effect of spacers on mass transfer in electromembrane systems, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki* [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.], 2022, vol. 26, no. 3, pp. 520–543. EDN: JWREJU. DOI: [10.14498/vsgtu1944](https://doi.org/10.14498/vsgtu1944) (In Russian).

Authors' Details:

Anna V. Kovalenko  <https://orcid.org/0000-0002-3991-3953>

Dr. Tech. Sci., Associate Professor; Head of Department; Dept. of Data Analysis and Artificial Intelligence; e-mail: savanna-05@mail.ru

Aminat M. Uzdenova  <https://orcid.org/0000-0001-5951-9876>

Cand. Phys. & Math. Sci.; Associate Professor; Dept. of Informatics and Computational Mathematics; e-mail: uzd_am@mail.ru

in overlimiting current modes. 2D direct numerical simulation was carried out for the coupled system of the Nernst–Planck–Poisson and Navier–Stokes equations without fitting parameters. The finite element method was used in combination with the method of successive approximations and segregation to solve boundary value problems for systems of nonlinear differential equations with partial derivatives. The novelty of the method lies in the fact that after discretization in time, the problem on each time layer is split into hydrodynamic and electrochemical problems, each of which is solved by the method of successive approximations until a complete mutual agreement.

Keywords: electromembrane system, spacers, mass transfer, ion transfer, mathematical model.

Received: 25th July, 2022 / Revised: 7th September, 2022 /

Accepted: 13th September, 2022 / First online: 26th September, 2022

Competing interests. We declare that we have no conflicts of interest in the authorship and publication of this article.

Authors' contributions and responsibilities. A.V. Kovalenko: Idea of study; Development of an experimental research program; Interpretation of the results; Computer and mathematical modeling; Writing — original draft and review & editing. M.Kh. Urtenov: Mathematical modeling; Interpretation of the results; Writing — original draft and review & editing. A.V. Ovsyannikova: Processing and analysis of experimental data; Interpretation of the results; Writing — original draft and review & editing. A.M. Uzdenova: Computer modeling; Processing and analysis of experimental data; Writing — original draft and review & editing. R.A. Bostanov: Development of an experimental research program; Sample preparation and fabrication; Carrying out tests; Processing and analysis of experimental data. The authors are absolutely responsible for submit the final manuscript to print. Each author has approved the final version of manuscript.

Funding. The reported study was funded by RFBR according to the research project no. 20–58–12018 (Study of influence of electroconvection, water dissociation and spacer geometry on electrodialysis desalination in intensive current regimes).

Acknowledgments. The authors are grateful to the reviewers for a thorough reading of the paper manuscript, valuable suggestions and comments.

Anna V. Ovsyannikova  <https://orcid.org/0000-0002-1716-3100>

Cand. Pedagogic. Sci.; Associate Professor; Dept. of Mathematics;

e-mail: anna_ovsyannikov@bk.ru

Makhamet Kh. Urtenov  <https://orcid.org/0000-0002-0252-6247>

Dr. Phys. & Math. Sci., Professor; Head of Department; Dept. of Applied Mathematics;

e-mail: urtenovmax@mail.ru

Ramazan A. Bostanov  <https://orcid.org/0000-0002-8502-7653>

Cand. Phys. & Math. Sci.; Dean of Faculty of Physics and Mathematics;

e-mail: bost-rasul@yandex.ru

References

1. Długolecki P., Gambier A., Nijmeijer K., Wessling M. Practical potential of reverse electro-dialysis as process for sustainable energy generation, *Environ. Sci. Technol.*, 2009, vol. 43, no. 17, pp. 6888–6894. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9009635>.
2. Strathmann H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, *Desalination*, 2010, vol. 264, no. 3, pp. 268–288. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.069>.
3. Sonin A. A., Isaacson M. S. Optimization of flow design in forced flow electrochemical systems, with special application to electrodialysis, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1974, vol. 13, no. 3, pp. 241–248. DOI: <https://doi.org/10.1021/i260051a009>.
4. Balster J., Pünt I., Stamatialis D., Wessling M. Multi-layer spacer geometries with improved mass transport, *J. Membr. Sci.*, 2006, vol. 282, no. 1–2, pp. 351–361. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.039>.
5. Winograd Y., Solan A., Toren M. Mass transfer in narrow channels in the presence of turbulence promoters, *Desalination*, 1973, vol. 13, no. 2, pp. 171–186. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)82043-3](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)82043-3).
6. Kim Y., Walker W. S., Lawler D. F. Electrodialysis with spacers: Effects of variation and correlation of boundary layer thickness, *Desalination*, 2011, vol. 274, no. 1–3, pp. 54–63. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.076>.
7. La Cerva M. L., Liberto M. D., Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A., Micale G., Ciofalo M. Coupling CFD with a one-dimensional model to predict the performance of reverse electrodialysis stacks, *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 541, pp. 595–610. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.030>.
8. Bashurov V. V., Prosviryakov E. Yu. Steady thermo-diffusive shear Couette flow of incompressible fluid. Velocity field analysis, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki* [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.], 2017, vol. 25, no. 4, pp. 763–775. EDN: [AXCZUX](https://doi.org/10.14498/vsgtu1878). DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu1878>.
9. Gurreri L., Battaglia G., Tamburini A., Micale G., Ciofalo M. Multi-physical modelling of reverse electrodialysis thickness, *Desalination*, 2017, vol. 423, pp. 52–64. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.09.006>.
10. Zhou C., Zhang H., Li Z., Wang W. Chemistry pumps: A review of chemically powered micropumps, *Lab Chip*, 2016, vol. 16, no. 10, pp. 1797–1811. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6LC00032K>.
11. Tadimeti J. G. D., Kurian V., Chandra A., Chattopadhyay S. Corrugated membrane surfaces for effective ion transport in electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2016, vol. 499, pp. 418–428. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.11.001>.
12. Kovalenko A. V., Evdochenko E., Stockmeier F., Köller N., Urtenov M. A. Kh. Influence of spacers on mass transport in electromembrane desalination systems, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2021, vol. 2131, no. 2, 022011. EDN: [PKHLOY](https://doi.org/10.1088/1742-6596/2131/2/022011). DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2131/2/022011>.
13. Vasil'eva V., Shaposhnik V., Grigorchuk O. Local mass transport during electrodialysis with ion-exchange membranes and spacers, *Russ. J. Electrochem.*, 2001, vol. 37, no. 11, pp. 1164–1171. EDN: [LGSACR](https://doi.org/10.1023/A:1012763531803) DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1012763531803>.
14. Kim I. H., Chang H. N. Experimental study of mass transport around a turbulence promoter by the limiting current method, *Intern. J. Heat and Mass Transfer*, 1983, vol. 26, no. 7, pp. 1007–1016. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(83\)80125-2](https://doi.org/10.1016/S0017-9310(83)80125-2).
15. Fischl D. S., Hanson K. J., Muller R. H., Tobias C. W. Mass transfer enhancement by small flow obstacles in electrochemical cells, *Chem. Eng. Commun.*, 1985, vol. 38, no. 3-6, pp. 191–207. DOI: <https://doi.org/10.1080/00986448508911306>.
16. Długolecki P., Dąbrowska J., Nijmeijer K., Wessling M. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodialysis, *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 347, no. 1–2, pp. 101–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.011>.

17. Balster J., Stamatialis D., Wessling M. Membrane with integrated spacer, *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 360, no. 1-2, pp. 185–189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.011>.
18. Kim B., Choi S., Pham V. S., Kwak Rh., Han J. Energy efficiency enhancement of electromembrane desalination systems by local flow redistribution optimized for the asymmetry of cation/anion diffusivity, *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 524, pp. 280–287. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.11.046>.
19. Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Pismenskaya N. D., Vasil'eva V. I., Sistas P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells, *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 447, pp. 190–202. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.07.033>.
20. Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Urtenov M. Kh. *Matematicheskie modeli elektrokonveksii v elektromembrannykh sistemakh* [Mathematical Models of Electroconvection in Electromembrane Systems]. Karachaevsk, Karachay-Cherkess State Univ., 2011, 154 pp. (In Russian). EDN: QKCYTN.
21. Kwak R., Pham V. S., Lim K. M., Han J. Shear ow of an electrically charged uid by ion concentration polarization: scaling laws for electroconvective vortices, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, vol. 110, no. 11, 114501. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.114501>.
22. Nikonenko V. V., Mareev S. A., Pis'menskaya N. D., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Uzdenova A. M., Pourcelly G. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electro dialysis (review), *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 10, pp. 1122–1144. EDN: XNXZMK. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1023193517090099>.
23. Chubyr' N. O., Kovalenko A. V., Urtenov M. Kh. *Dvumernye matematicheskie modeli perenosa binarnogo elektrolita v membrannykh sistemakh (chislennyy i asimptoticheskiy analiz)* Two-Dimensional Mathematical Models of Binary Electrolyte Transfer in Membrane Systems (Numerical and Asymptotic Analysis). Krasnodar, Kuban State Technol. Univ., 2012, 132 pp. (In Russian). EDN: QKDALT.
24. Nikonenko V. V., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Pismenskaya N. D., Han J., Sistas P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives, *Desalination*, 2014, vol. 342, pp. 85–106. EDN: SKQBQD. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008>.
25. Burmasheva N. V., Prosviryakov E. Yu. Exact solutions to the Navier–Stokes equations describing stratified fluid flows, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki* [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.], 2021, vol. 25, no. 3, pp. 491–507. EDN: JKXFDQ. DOI: <https://doi.org/10.14498/vsgtu1860>.
26. Ershkov S. V., Prosviryakov E. Yu., Burmasheva N. V., Christianto V. Towards understanding the algorithms for solving the Navier–Stokes equations, *Fluid Dyn. Res.*, 2021, vol. 53, no. 4, 044501. EDN: ICXFMV. DOI: <https://doi.org/10.1088/1873-7005/ac10f0>.
27. Urtenov K. M., Kovalenko A. V., Chubyr N. O., Khromykh A. A. Boundary value problem for current density in the area of space charge, *Ekol. Vestn. Nauchn. Tsent. Chernomorsk. Ekonomich. Sotrudn.*, 2010, vol. 7, no. 1, pp. 70–73 (In Russian). EDN: MDXAPV.
28. Kovalenko A. V., Wessling M., Nikonenko V. V., Mareev S. A., Moroz I. A., Evdochenko E., Urtenov M. Kh. Space-charge breakdown phenomenon and spatio-temporal ion concentration and fluid flow patterns in overlimiting current electro dialysis, *J. Membr. Sci.*, 2021, vol. 636, pp. 119583. EDN: QDFZKX. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119583>.
29. Urtenov M. K., Kovalenko A. V., Sukhinov A. I., Chubyr N. O., Gudza V. A. Model and numerical experiment for calculating the theoretical current-voltage characteristic in electromembrane systems, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 680, 012030. EDN: AUNMRR. DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/680/1/012030>.
30. Kovalenko A. V., Urtenov M. K. Analysis of the theoretical CVC of electromembrane systems, *E3S Web Conf.*, 2020, vol. 224, 02010. EDN: KOPZMH. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202022402010>.
31. Kovalenko A. V., Gudza I. V., Pismensky A. V., Chubyr N. O., Urtenov M. Kh. Theoretical analysis of the current-voltage characteristic of the unsteady 1:1 electrolyte transfer in mem-

- brane systems in terms of electroconvection and the dissociation/recombination reaction of water, *Model. Optimiz. Inform. Technol.*, 2021, vol. 9, no. 3, 27 (In Russian). EDN: **BZTNUI**. DOI: <https://doi.org/10.26102/2310-6018/2021.34.3.011>.
32. Kovalenko A. V., Gudza I. V., Chubyr N. O., Urtenov M. Kh., Khromykh A. A. Formula for calculating the theoretical current-voltage characteristic of the 3D desalination channel EDA, *Model. Optimiz. Inform. Technol.*, 2021, vol. 9, no. 4, 35 (In Russian). EDN: **TNWJSZ**. DOI: <https://doi.org/10.26102/2310-6018/2021.35.4.026>.
33. Gudza I. V., Urtenov M.A.Kh., Kovalenko A. V., Chubyr N. O. Analysis of the theoretical current-voltage characteristic in electromembrane systems, In: *Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes – 2021*, Conf. Proceed. Sochi, 2021, pp. 113–114. EDN: **EXHHPE**.
34. Kovalenko A. V. *Mathematical modeling of transfer processes in electromembrane systems*, Doct. Dissert. (Techn. Sci.). Stavropol, North Caucasian Federal Univ., 2019, 507 pp. (In Russian). EDN: **ATBQJG**.
35. Kovalenko A. V., Vasil'eva V. I., Nikonenko V. V., Uzdenova A. M., Urtenov M. Kh., Sistat P., Belashova E. D. Similarity theory of transport processes in electro dialysis desalination channel, *Kondens. Sredy Mezhf. Gran.*, 2014, vol. 16, no. 4, pp. 439–448 (In Russian). EDN: **TDOZTT**.
36. Kovalenko A. V., Uzdenova A. M., Nikonenko V. V., Urtenov M. Kh. Critical numbers describing formation of unstable electroconvective vortices in an electro dialysis desalination channel, *Sorb. Khromatogr. Prots.*, 2014, vol. 14, no. 2, pp. 260–269 (In Russian). EDN: **SCCBRT**.
37. Idelchik I. E. *Spravochnik po gidrodinamicheskim soprotivleniiam* [Handbook of Hydrodynamic Resistance], ed. . M. O. Steinberg. Moscow, Mashinostroenie, 1992, 672 pp.