

УДК 519.85: 541.13

2D МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ПРОИЗВОЛЬНОГО БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ УСЛОВИЯ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТИ

Коваленко А.В.

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Краснодар, e-mail: savanna-05@mail.ru

При моделировании переноса бинарного электролита в электромембранных системах используется система уравнений Нернста – Планка, из которой, для определения концентрации, при выполнении условия электронейтральности можно получить уравнение конвективной диффузии. Ранее было показано, что использование уравнения конвективной диффузии при запредельных плотностях тока вызывает ряд сложностей. В данной работе предложен новый подход к 2D моделированию переноса симметричного бинарного электролита с одинаковыми коэффициентами диффузии катионов и анионов в электромембранных системах при выполнении условия электронейтральности при запредельных плотностях тока. Суть нового подхода в использовании дифференциальных уравнений с частными производными первого порядка для описания распределения концентрации ионов соли, а не уравнения конвективной диффузии. В данной работе этот подход обобщен для произвольного бинарного электролита с разными коэффициентами диффузии катионов и анионов и показано, что он позволяет оценить область пространственного заряда при запредельных плотностях тока.

Ключевые слова: математическое моделирование, 2D моделирование, уравнения Нернста – Планка – Пуассона, конвективная диффузия

2D MODELING OF TRANSPORT ARBITRARY BINARY ELECTROLYTES IN ELECTRO-MEMBRANE SYSTEMS WHEN THE CONDITION OF ELECTRICAL NEUTRALITY

Kovalenko A.V.

Kuban State University, Krasnodar, e-mail: savanna-05@mail.ru

Annotation. In the simulation of a binary electrolyte transfer in electro-membrane systems, uses a system of equations Nernst-Planck equation. From this system, when the condition of electrical neutrality can obtain the equation of convective diffusion for concentration. Previously, it was shown that the use of convective diffusion equation at exorbitant current densities causing a number of difficulties. In this paper, we propose a new approach to 2D modeling of transport symmetrical binary electrolyte with the same diffusion coefficients of cations and anions in electro-membrane systems under the condition of electric neutrality at exorbitant current densities. The new approach in the use of partial differential equations of the first order to describe the distribution of the concentration of salt ions, rather than convective diffusion equation. In this paper, this approach is generalized to arbitrary binary electrolyte with different diffusion coefficients of cations and anions and show that it allows you to estimate the space charge region at exorbitant current densities.

Keywords: mathematical modeling, 2D modeling, Nernst-Planck-Poisson, convective diffusion

При моделировании переноса бинарного электролита в электромембранных системах используется система уравнений Нернста – Планка [5], из которой, для определения концентрации, при выполнении условия электронейтральности можно получить уравнение конвективной диффузии. В работе [2] было показано, что использование уравнения конвективной диффузии при запредельных плотностях тока вызывает ряд сложностей. В данной работе предложен новый подход к 2D моделированию переноса симметричного бинарного электролита с одинаковыми коэффициентами диффузии катионов и анионов в ЭМС (электромембранных системах) при выполнении условия электронейтральности при запредельных плотностях тока. Суть нового подхода в использовании дифференциальных

уравнений с частными производными первого порядка вместо уравнения конвективной диффузии. В данной работе этот подход обобщен для произвольного бинарного электролита с разными коэффициентами диффузии катионов и анионов и показано, что он позволяет оценить область пространственного заряда при запредельных плотностях тока.

1. Постановка задачи

1.1. Уравнения

Рассмотрим стационарный перенос бинарного электролита, тогда система уравнений Нернста – Планка и условия электронейтральности имеют следующий безразмерный вид [2]:

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

$$\operatorname{div} \vec{j}_i = 0, i = 1, 2; \quad (2)$$

$$z_1 C_1 + z_2 C_2 = 0; \quad (3)$$

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

1.2. Геометрия

Рассмотрим половину канала обессоливания. Пусть $x = 0$ соответствует глубине раствора, где концентрация сохраняется постоянной, $x = 1$ соответствует условной границе раствор/катионообменная мембрана. При допредельных плотностях тока условие электронейтральности (9) выполняется везде за исключением погранслоя возле катионообменной мембраны, которая является областью пространственного заряда, половиной двойного электрического слоя (другая половина двойного электрического слоя расположена в мембране). При запредельных плотностях тока область пространственного заряда увеличивается при увеличении плотности тока и, соответственно, область электронейтральности уменьшается. В связи с этим возникает проблема оценки области электронейтральности при запредельных плотностях тока и определения закономерностей переноса ионов соли в этой области.

1.3. Граничные условия

Ниже приведены общепринятые граничные условия для системы уравнений (1)–(4).

1) В глубине раствора при $x = 0$:

$$C_1|_{x=0} = C_{10}; \quad C_2|_{x=0} = C_{20},$$

причем $z_1 C_{10} + z_2 C_{20} = 0$.

2) На поверхности КОМ при $x = 1$: $C_1|_{x=1} = C_{1m}$, предполагается также, что КОМ идеально селективная, т.е. поток анионов j_2 через катионообменную мембрану равен нулю $j_2|_{x=1} = 0$.

3) На входе в канал при $y = 0$:

$$C_1|_{y=0} = C_{10}; \quad C_2|_{y=0} = C_{20}.$$

4) На выходе из канала при $y = L$:

$$\frac{\partial C_i}{\partial y}|_{y=L} = 0, \quad i = 1, 2.$$

Замечание 1. Кроме граничных условий (1)–(4) на концентрацию, обычно за-

дают следующие условия на потенциал Φ :

$\Phi|_{x=0} = 0$ (т.е. прямая $x = 0$ является эквипотенциальной), $\Phi|_{x=1} = \Phi_0$ (т.е. поверхность КОМ ($x = 1$) является эквипотенциальной), на входе в канал задается распределение $\Phi|_{y=0} = \Phi_0 x$, на выходе «мягкое» условие $\frac{\partial \Phi}{\partial y}|_{y=L} = 0$. При допредельных плотностях

тока, величины Φ_0 и C_{1m} связаны между собой [2]. Указанные выше условия на Φ задают потенциостатический режим, однако для развиваемого нами в дальнейшем метода удобно будет переходить к гальваностатическому режиму. Между этими режимами существует однозначная связь. В гальваностатическом режиме задается средняя плотность тока i_{av} по формуле

$$i_{av} = \frac{1}{L} \int_0^L I_1(x, y) dy.$$

2. Декомпозиция

Покажем, что вместо исходной системы уравнений (1)–(4) для определения неизвестных $C_1, C_2, \vec{j}_1, \vec{j}_2, \vec{E}$ можно получить два уравнения для двух неизвестных функций, после решения которых остальные неизвестные могут быть найдены по формулам или по отдельным независимым уравнениям, то есть можно произвести расщепление (декомпозицию) исходной системы уравнений.

1. Обозначим $C_1 + C_2 = S$. Путем непосредственных вычислений проверяется справедливость формул (5), где

$$d_1 = \frac{D_2 z_1 - D_1 z_2}{z_1 - z_2}; \quad d_2 = \frac{D_1 - D_2}{z_1 - z_2};$$

$$d_3 = \frac{D_1 z_1 - D_2 z_2}{z_1 - z_2};$$

$$D_1 C_1 + D_2 C_2 = d_1 S;$$

$$D_1 z_1 C_1 + D_2 z_2 C_2 = -d_2 z_1 z_2 S; \quad (5)$$

$$D_1 z_1^2 C_1 + D_2 z_2^2 C_2 = -d_3 z_1 z_2 S.$$

2. Сложим уравнения (1):

$$\vec{j}_1 + j_2 = (z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) \vec{E} - \nabla(D_1 C_1 + D_2 C_2) + \operatorname{Pe}(C_1 + C_2) \vec{V}.$$

С учетом (5) имеем (6), где $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$. Тогда уравнение (6) перепишем в виде (7).

$$\vec{J} = -d_2 z_1 z_2 S \vec{E} - d_1 \nabla S + \operatorname{Pe} S \vec{V}; \quad (6)$$

$$d_1 \nabla S = -d_2 z_1 z_2 S \vec{E} + \operatorname{Pe} S \vec{V} - \vec{J}. \quad (7)$$

3. Сложим уравнения (1), умноженные соответственно на z_1 и z_2 :

$$z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2 = (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) \vec{E} - \nabla(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) + \text{Pe}(z_1 C_1 + z_2 C_2) \vec{V}.$$

С учетом (3), (4) и (5) имеем $\vec{I} = -d_3 z_1 z_2 S \vec{E} + d_2 z_1 z_2 \nabla S$, откуда следует

$$d_3 z_1 z_2 S \vec{E} = -\vec{I} + d_2 z_1 z_2 \nabla S. \quad (8)$$

С учетом (8) из (7) для S получаем уравнение

$$D \nabla S = \text{Pe} S \vec{V} - \vec{J}_g, \quad (9)$$

где $D = \frac{D_1 D_2 (z_1 - z_2)}{(D_1 z_1 - D_2 z_2)}$ – коэффициент диф-

фузии электролита и $\vec{J}_g = \vec{J} - \frac{D_1 - D_2}{D_1 z_1 - D_2 z_2} \vec{I} -$

общий суммарный поток.

Таким образом, для решения системы уравнений (1–4) достаточно решить следующую систему уравнений (8), (9).

4. Из уравнений $\text{div} \vec{j}_i = 0, i = 1, 2$ следует, что $\vec{j}_i, \vec{J}, \vec{I}, \vec{J}_g$ – соленоидальные вектора. Уравнения (8), (9) зависят от соленоидальных векторов \vec{I}, \vec{J} и \vec{J}_g .

Уравнения, не зависящие от соленоидальных векторов \vec{I}, \vec{J} и \vec{J}_g , можно получить, если взять div от обеих частей (8), (9), тогда получим уравнение конвективной диффузии для функции S (10) и уравнение переноса для \vec{E} : $d_3 \text{div}(S \vec{E}) = d_2 \Delta S$. Это уравнение обычно записывают для потенциала с учетом $\vec{E} = -\nabla \phi$, тогда получаем (11).

$$D \Delta S = \text{Pe} \text{div}(S \vec{V}); \quad (10)$$

$$d_3 S \Delta \phi + d_3 (\nabla S, \nabla \phi) = -d_2 \Delta S. \quad (11)$$

Для решения уравнений (10), (11) необходимо ставить дополнительные граничные условия из-за того, что получились дифференциальные уравнения более высокого порядка. Общепринятая практика, наряду с переходом к уравнениям (10), (11), заключается в том, что ставятся граничные условия при $x = 1$, например условие

$$S|_{x=1} = S_{lm}(y), \quad (12)$$

причем $S_{lm}(y) > 0$, поскольку S является суммарной концентрацией. Из этого сразу следует, что такая задача моделирует лишь допределительный режим $i_{av} < i_{lm} = 2$ [2]. Если

же положить $S|_{x=1} < 0$, то задача для пары функций (S, \vec{E}) не имеет решение [2].

Дифференциальные уравнения (10), (11) при запределительных плотностях тока можно рассматривать как краевые задачи в области с неизвестной правой границей и необходимо при этом доопределить краевые условия. Пусть нули функции S описываются формулой $x = q(y), y \in [0, L]$, т.е. $S(q(y), y) = 0$ для любого $y \in [0, L]$. Обозначим S решение краевой задачи: $D \Delta S = \text{Pe} \text{div}(S \vec{V})$ в области $\Omega = \{(x, y) : y \in (0, L), 0 < x < q(y)\}$: $S|_{x=0} = 2; S(q(y), y) = 0; S|_{y=0} = 2; \Delta S(q(y),$

$y) = 0; \frac{\partial S}{\partial y}|_{y=L} = 0$. Таким образом, для S получаем переопределенную краевую задачу с неизвестной границей. Решение таких задач является достаточно сложной проблемой [1].

Таким образом, можно сделать вывод, что общепринятый подход, связанный с увеличением порядка уравнений, усложняет задачу и его удобно использовать лишь при допределительных плотностях тока.

3. Вспомогательное уравнение $\nabla S = \vec{f}$

Рассмотрим решение уравнения $\nabla S = \vec{f}$ в 2D односвязной области Ω при известном гладком векторе \vec{f} .

Определим двумерный аналог оператора rot , – оператор

$$r(\vec{a}) = \frac{\partial a_2}{\partial x} - \frac{\partial a_1}{\partial y}.$$

Необходимым и достаточным условием разрешимости уравнения $\nabla S = \vec{f}$ является условие $r(\vec{f}) = \frac{\partial f_2}{\partial x} - \frac{\partial f_1}{\partial y} = 0$ или $\frac{\partial f_2}{\partial x} = \frac{\partial f_1}{\partial y}$, при этом решение выражается формулой [2]:

$$S = \int_0^x f_1(s, y) ds + \int_0^y f_2(0, s) ds + \text{const}.$$

Аналогично можно получить формулу

$$S = \int_0^y f_2(x, s) ds + \int_0^x f_1(s, 0) ds + \text{const}.$$

Формулу для S можно записать симметрично:

$$S = \frac{1}{2} \left(\int_0^x f_1(s, y) ds + \int_0^y f_2(x, s) ds \right) + \frac{1}{2} \left(\int_0^x f_1(s, 0) ds + \int_0^y f_2(0, s) ds \right) + S_0,$$

где $S_0 = S(0, 0)$ – некоторая постоянная.

Таким образом, для однозначного решения системы уравнений $\nabla S = \vec{f}$ достаточно условия $S(0, 0) = S_0$.

4. Непосредственное решение системы уравнений (9)

Так как \vec{J}_g некоторый соленоидальный вектор, то существует функция γ , что

$$\frac{\partial \gamma}{\partial y} = -J_{g1}; \quad \frac{\partial \gamma}{\partial x} = J_{g2}.$$

4.1. Условие разрешимости

Обозначим $\vec{f} = \text{Pe}S\vec{V} - \vec{J}_g$. Согласно п. 3 условие разрешимости уравнения (9) – $r(\text{Pe}S\vec{V} - \vec{J}_g) = 0$, откуда получаем уравнение для функции γ :

$$D\Delta\gamma = -\text{Pe}(\nabla\gamma, \vec{V}) + D\text{Pe} \cdot S \cdot r(\vec{V}).$$

К этому уравнению добавляем уравнение (9) и получаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными γ и S :

$$D\nabla S = \text{Pe}S\vec{V} - \vec{J}_g; \quad (13)$$

$$D\Delta\gamma = -\text{Pe}(\nabla\gamma, \vec{V}) + D\text{Pe} \cdot S \cdot r(\vec{V}). \quad (14)$$

4.2. Граничные условия

Из граничных условий для C_1 и C_2 для функции S получаются граничные условия

$$\begin{aligned} S|_{x=0} = 2; \quad S|_{x=q(y)} = 0; \\ S|_{y=0} = 2; \quad \frac{\partial S}{\partial y}|_{y=L} = 0, \end{aligned} \quad (15)$$

Наряду с граничными условиями (15) на функцию S необходимы граничные условия для функции γ . Как следует из п. 3, условия (15) избыточны для нахождения решения уравнения (13) и должны выводиться граничные условия для функции γ .

С учетом (13) и (15) для вектора \vec{J}_g получаем

$$J_{g1}|_{x=0} = 2\text{Pe}V_1|_{x=0} - D\frac{\partial S}{\partial x}|_{x=0};$$

$$J_{g1}|_{x=q(y)} = -D\frac{\partial S}{\partial x}|_{x=q(y)};$$

$$J_{g2}|_{x=0} = 2\text{Pe}V_2|_{x=0} - D\frac{\partial S}{\partial y}|_{x=0};$$

$$J_{g2}|_{x=q(y)} = -D\frac{\partial S}{\partial y}|_{x=q(y)};$$

$$J_{g1}|_{y=0} = 2\text{Pe}V_1|_{y=0} - D\frac{\partial S}{\partial x}|_{y=0};$$

$$J_{g1}|_{y=L} = 2\text{Pe}V_1|_{y=L} - D\frac{\partial S}{\partial x}|_{y=L};$$

$$J_{g2}|_{y=0} = 2\text{Pe}V_2|_{y=0} - D\frac{\partial S}{\partial y}|_{y=0};$$

$$J_{g2}|_{y=L} = 2\text{Pe}V_2|_{y=L}.$$

В силу условий (15) имеем $\frac{\partial S}{\partial x}|_{y=0} = 0$,

$\frac{\partial S}{\partial y}|_{x=0} = 0$. Откуда с учетом $\frac{\partial \gamma}{\partial y} = -J_{g1}$, $\frac{\partial \gamma}{\partial x} = J_{g2}$, получаем граничные условия для функции γ :

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x}|_{x=0} = 2\text{Pe}V_2|_{x=0};$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x}|_{x=q(y)} = -D\frac{\partial S}{\partial y}|_{x=q(y)}. \quad (16)$$

Как видно, из уравнения (14) и граничных условий (16) функция γ определяется с точностью до постоянной величины.

Определим конкретное значение функции γ и свяжем его с заданной плотностью тока. Для этого воспользуемся соотношением $\vec{I} = S\vec{E}$.

В силу идеальной селективности катионообменной мембраны $j_{1,1} \gg j_{2,1}$ (в одномерном случае вообще $j_2 = 0$ и $j_1 = i_{av}$), поэтому $J_{1,1} \approx I_{1,1}$. Следовательно,

$$J_{g1} = J_1 - \frac{d_2}{d_3}I_1 \approx k_g I_1,$$

где $k_g = 1 - \frac{D_1 - D_2}{D_1 z_1 - D_2 z_2}$.

Таким образом, средний ток i_{av} может быть определен следующей формулой

$$\begin{aligned} i_{av} &= \frac{1}{L} \int_0^L I_1(x, y) dy \approx \frac{1}{k_g L} \int_0^L J_{g1}(x, y) dy = \\ &= -\frac{1}{k_g L} \int_0^L \frac{\partial \gamma(x, y)}{\partial y} dy = -\frac{1}{k_g L} (\gamma(x, L) - \gamma(x, 0)) \end{aligned}$$

или

$$\gamma(x, L) - \gamma(x, 0) = -k_g L i_{av}.$$

Поскольку функция γ определяется с точностью до постоянной величины, то можно положить, например, $\gamma(x, L) = 0$, тогда $\gamma(x, 0) = -k_g L i_{av}$. Заметим что если $D_1 = D_2$, то $k_g = 1$.

Итак, для нахождения функций γ и S имеем краевую задачу

$$D\nabla S = \text{Pe}S\vec{V} - \vec{J}_g; \quad (17)$$

$$D\Delta\gamma = -\text{Pe}(\nabla\gamma, \vec{V}) + D\text{Pe} \cdot S \cdot r(\vec{V}); \quad (18)$$

$$S|_{x=0} = 2; \quad S|_{y=0} = 2; \quad S|_{x=q(y)} = 0; \quad (19)$$

$$\gamma(x, L) = 0; \gamma(x, 0) = -k_g Li_{av}; \quad (20)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} \Big|_{x=0} = 2\text{Pe} V_2 \Big|_{x=0};$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} \Big|_{x=q(y)} = -D \frac{\partial S}{\partial y} \Big|_{x=q(y)}. \quad (21)$$

5. Решение краевой задачи (17)–(21)

5.1. Метод последовательных приближений

Для решения краевой задачи (17)–(21) можно использовать следующий метод последовательных приближений:

1) Возьмем некоторый соленоидальный вектор $\vec{J}_g^{(0)}$.

2) Найдем решение $S^{(0)}$, уравнения $D\nabla S = \text{Pe} S \vec{V} - \vec{J}_g^{(0)}$, удовлетворяющее граничным условиям при $x = 0$ и $y = 0$.

3) Найдем нули функции $S^{(0)}$, т.е. такую функцию $x = q^{(0)}(y)$, $y \in [0, L]$, что $S^{(0)}(q^{(0)}(y), y) = 0$, $y \in [0, L]$.

4) Найдем решение $\gamma^{(1)}$ уравнения

$$D\Delta\gamma = -\text{Pe}(\nabla\gamma, \vec{V}) + D\text{Pe} \cdot S^{(0)} \cdot r(\vec{V}),$$

в области

$$\Omega_0 = \{(x, y) : 0 < y < L, 0 < x < q^{(0)}(y)\},$$

удовлетворяющее соответствующим граничным условиям (20), (21).

5) Найдем $J_{g1}^{(1)}$ и $J_{g2}^{(1)}$ по формулам

$$J_{g1}^{(1)} = -\frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial y} \quad \text{и} \quad J_{g2}^{(1)} = \frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial x}.$$

6) Найдем решение $S^{(1)}$ уравнения $D\nabla S = \text{Pe} S \vec{V} - \vec{J}_{g1}^{(1)}$, удовлетворяющее соответствующим граничным условиям.

7) Проверим условие сходимости $|S^{(1)} - S^{(0)}| < \delta$, где δ – заданная точность. Если условие сходимости выполняется, $S^{(1)}$ принимаем за решения, иначе полагаем $\vec{J}_g^{(0)} = \vec{J}_g^{(1)}$ и идем к п. 2.

5.2. Решение краевой задачи асимптотическим методом при небольших числах Пекле

Если $\text{Pe} \ll 1$, т.е. скорость прокачки раствора небольшая, то функции γ и S можно разложить по степеням Pe :

$$\gamma = \gamma^{(0)} + \text{Pe}\gamma^{(1)} + \dots; \quad S = S^{(0)} + \text{Pe}S^{(1)} + \dots$$

Подставляя эти разложения в систему уравнений (17), (18) и краевые условия (19), (20) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях в каждом уравнении и граничном условии, получаем краевые задачи для коэффициентов разложения. Для

простоты изложения приведем краевые задачи лишь для первых двух приближений.

Для $\gamma^{(0)}$, $S^{(0)}$ получаем краевую задачу:

$$D\Delta\gamma^{(0)} = 0; \quad (22)$$

$$D\nabla S^{(0)} = -\vec{J}_g^{(0)}; \quad (23)$$

$$S^{(0)} \Big|_{x=0} = 2; \quad S^{(0)} \Big|_{y=0} = 2;$$

$$S^{(0)} \Big|_{x=q^{(0)}(y)} = 0; \quad (24)$$

$$\gamma^{(0)}(x, L) = 0; \quad \gamma^{(0)}(x, 0) = -k_g Li_{av}; \quad (25)$$

$$\frac{\partial \gamma^{(0)}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0;$$

$$\frac{\partial \gamma^{(0)}}{\partial x} \Big|_{x=q^{(0)}(y)} = -D \frac{\partial S}{\partial y} \Big|_{x=q^{(0)}(y)}. \quad (26)$$

Для $\gamma^{(1)}$, $S^{(1)}$ получаем краевую задачу:

$$D\Delta\gamma^{(1)} = -(\nabla\gamma^{(0)}, \vec{V}) + DS^{(0)} \cdot r(\vec{V}); \quad (27)$$

$$D\nabla S^{(1)} = -\vec{J}_g^{(1)} + S^{(0)}\vec{V}; \quad (28)$$

$$S^{(1)} \Big|_{x=0} = 0; \quad S^{(1)} \Big|_{y=0} = 0;$$

$$S^{(1)} \Big|_{x=q^{(1)}(y)} = 0; \quad (29)$$

$$\gamma^{(1)}(x, L) = 0; \quad \gamma^{(1)}(x, 0) = 0; \quad (30)$$

$$\frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 2V_2 \Big|_{x=0} - \frac{\partial \gamma^{(0)}}{\partial x} \Big|_{x=0};$$

$$\frac{\partial \gamma^{(1)}}{\partial x} \Big|_{x=q^{(1)}(y)} = -D \frac{\partial S}{\partial y} \Big|_{x=q^{(1)}(y)}. \quad (31)$$

1) Решение краевой задачи для начального приближения $\gamma^{(0)}$, $S^{(0)}$

Рассмотрим два разных метода решения краевой задачи.

Первый метод. Сначала решаем краевую задачу для уравнения $D\nabla S = -\vec{J}_g$ аналитически и находим $S = \Gamma(\vec{J}_g/D)$, где Γ интегральный оператор (см. п. 3). Далее находим решение уравнения $D\Delta\gamma = 0$ в области Ω , с заранее неизвестной границей, определяемой дополнительным условием $\Gamma(\vec{J}_g/D) = 0$ и граничным условием $\nabla \Gamma(\vec{J}_g/D) = -\vec{J}_g/D$ на этой границе.

Второй метод. Если для решения использовать метод последовательных приближений п. 5.1, то получаем, что сначала задается некоторый соленоидальный вектор $\vec{J}_g^{(0)}$. Затем находим $S^{(0)} = \Gamma(\vec{J}_g^{(0)}/D)$ и определяем градиент $\nabla \Gamma(\vec{J}_g^{(0)}/D)$ и

нули $x = q^{(0)}(y)$ функции $S^{(0)}$. Далее решаем уравнение $D\Delta\gamma = 0$ в области $\Omega_0 = \{(x, y) : 0 < y < L, 0 < x < q^{(0)}(y)\}$, удовлетворяющее соответствующим граничным условиям, и далее по алгоритму п. 5.1.

2) Решение краевой задачи для первого приближения $\gamma^{(1)}, S^{(1)}$

Краевая задача для $\gamma^{(1)}, S^{(1)}$ отличается от краевой задачи для $\gamma^{(0)}, S^{(0)}$ лишь тем, что уравнение для $\gamma^{(1)}$ неоднородное, а для $S^{(1)}$ граничные условия однородные. Поэтому краевая задача для $\gamma^{(1)}, S^{(1)}$ решается аналогично краевой задаче для $\gamma^{(0)}, S^{(0)}$.

6. Случай течения Пуазейля

6.1. Упрощение краевой задачи для течения Пуазейля

В гладком канале независимо от начального распределения скорости течение раствора достаточно быстро становится Пуазейлевским. Для половины канала это означает

$$\vec{V} = (0, V_2(x))^T,$$

где $V_2(x) = \frac{3}{4}(1-x^2)$.

$$S = -\frac{1}{D} \int_0^x J_{g1}(s, y) ds + \int_0^y (\text{Pe} \cdot S(0, y) V_2(0) - J_{g2}(0, y)) dy + \alpha$$

или

$$S = -\frac{1}{D} \int_0^x J_{g1}(s, y) ds + 2\text{Pe} V_2(0) y - \int_0^y J_{g2}(0, y) dy + \alpha,$$

где α постоянная, не зависящая от x, y . Эта формула согласуется с формулой (35) в силу граничных условий

$$\alpha = 2 \text{ и } 2\text{Pe} V_2(0) y - \int_0^y J_{g2}(0, y) dy = 0.$$

Действительно, второе соотношение, как легко видеть после дифференцирования по y , эквивалентно граничному условию

$$2\text{Pe} V_2 \Big|_{x=0} = \frac{\partial \gamma}{\partial x} \Big|_{x=0}.$$

Подставляя (35) в уравнение (34), получаем для функции γ краевую задачу для интегро-дифференциального уравнения:

$$D\Delta\gamma = -\text{Pe} V_2(x) J_{g1} + D\text{Pe} \left(2 - \frac{1}{D} \int_0^x J_{g1}(s, y) ds \right) V_2'(x). \quad (36)$$

с соответствующими граничными условиями (20), (21).

6.3. Решение краевой задачи для интегро-дифференциального уравнения методом последовательных приближений

Краевую задачу для интегро-дифференциального уравнения (36) можно решать, например, методом последовательных приближений

$$D\Delta\gamma^{(k+1)} = -\text{Pe} V_2(x) J_{g1}^{(k)} + D\text{Pe} \left(2 - \frac{1}{D} \int_0^x J_{g1}^{(k)}(s, y) ds \right) V_2'(x), \quad k = 0, 1, \dots \quad (37)$$

в области $\Omega_k = \{(x, y) : 0 < y < L, 0 < x < q^{(k)}(y)\}$, с граничными условиями (19)–(21).

В этом случае из (17)–(21) имеем

$$D \frac{\partial}{\partial x} S = -J_{g1}(x, y); \quad (32)$$

$$D \frac{\partial}{\partial y} S = \text{Pe} \cdot S V_2(x) - J_{g2}(x, y); \quad (33)$$

$$D\Delta\gamma = -\text{Pe} V_2(x) J_{g1} + D\text{Pe} S \frac{\partial}{\partial x} V_2(x). \quad (34)$$

6.2. Сведение краевой задачи (32)–(34) к краевой задаче для интегро-дифференциального уравнения

Из уравнения (32) с учетом граничного условия $S(0, y) = 2$ для любого $y \in [0, L]$ получаем

$$S = 2 - \frac{1}{D} \int_0^x J_{g1}(s, y) ds. \quad (35)$$

С другой стороны, применяя общую формулу п. 3, с учетом $f_1 = \frac{-J_{g1}(x, y)}{D}$ и $f_2 = \text{Pe} \cdot S V_2(x) - J_{g2}(x, y)$, получаем

Пусть $\vec{J}_g^{(0)}$ некоторый соленоидальный вектор, $S^{(0)}$ рассчитывается по формуле

$$S^{(0)} = 2 - \frac{1}{D} \int_0^x J_{g1}^{(0)}(s, y) ds. \text{ Находим } x = q^{(0)}(y) -$$

нули функции $S^{(0)}$. Решая краевую задачу для выражения (37) при $k = 0$, находим функции $\gamma^{(1)}$, $\vec{J}^{(1)}$, а затем функцию $S^{(1)}$ и т.д.

6.4. Пример вычисления последовательных приближений

Рассмотрим для простоты симметричный 1:1 электролит с $D_1 = D_2$ при предельных токовых режимах $i_{av} > i_{lim} = 2$. Тогда уравнение и краевые условия упрощаются, так как тогда $D = 1$ и $k_g = 1$, причем

$$C_1 = C_2 = \frac{1}{2}S; \quad \vec{I} = J_g; \quad \vec{E} = \frac{1}{S}\vec{I}.$$

1) Положим $J_{g1}^{(0)}(y) = a + by$. Выберем a и b так, чтобы на входе в канал был предельный режим и удовлетворялись граничные условия (20), т.е. $J_{g1}^{(0)}(0) = a = i_{lim} = 2$ и

$$\Delta\gamma^{(1)} = -\frac{3}{4}Pei_{lim} - 3Pex - \frac{3}{2L}Pe(i_{av} - i_{lim})y + \frac{9}{4}Pei_{lim}x^2 + \frac{9}{2L}Pe(i_{av} - i_{lim})yx^2$$

в области $\Omega_0 = \{(x, y) : 0 < y < L, 0 < x < q^{(0)}(y)\}$, с краевыми условиями

$$\gamma^{(1)}(x, L) = 0; \quad \gamma^{(1)}(x, 0) = Li_{av}; \quad \frac{\partial\gamma^{(1)}}{\partial x}\Big|_{x=0} = \frac{3}{2}Pe; \quad \frac{\partial\gamma^{(1)}}{\partial x}\Big|_{x=q^{(0)}(y)} = \frac{2i_{lim}(i_{av} - i_{lim})}{Li_{lim} + 2(i_{av} - i_{lim})y}.$$

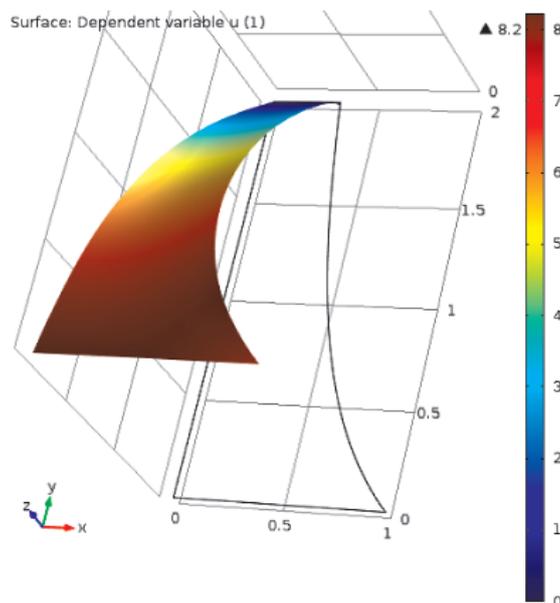


Рис. 1. График функции $\gamma^{(1)}$

$\frac{1}{L} \int_0^L J_{g1}^{(0)}(y) dy = i_{av}$ или $b = \frac{2}{L}(i_{av} - i_{lim})$. Таким

образом $J_{g1}^{(0)}(y) = i_{lim} + \frac{2}{L}(i_{av} - i_{lim})y$.

2) Вычислим $S^{(0)}$ по формуле (35).

3) Найдем область

$$\Omega_0 = \{(x, y) : 0 < y < L, 0 < x < q^{(0)}(y)\}.$$

Для этого найдем нули функции

$$S^{(0)} = 2 - i_{lim}x - \frac{2}{L}(i_{av} - i_{lim})yx.$$

Таким образом

$$x = q^{(0)}(y) = \frac{i_{lim}}{i_{lim} + \frac{2}{L}(i_{av} - i_{lim})y}.$$

Область

$$\Omega_0 = \{(x, y) : 0 < y < L, 0 < x < q^{(0)}(y)\}$$

является начальным приближением области электронейтральности при заданной предельной плотности тока i_{av} ($i_{av} > i_{lim} = 2$).

4) Решим уравнение (37) при $k = 0$

5) Находим $\bar{J}_g^{(1)}$, а затем функцию $S^{(1)}$.

6) Находим нули функции $S^{(1)}$, т.е. функцию $x = q^{(1)}(y)$ и определяем очередное приближение к области электронейтральности $\Omega_1 = \{(x, y) : 0 < y < L, 0 < x < q^{(1)}(y)\}$ и т.д.

7) Результаты численных экспериментов.

Ниже приведены результаты численного решения при $i_{av} = 2i_{lim} = 4$, $Re = 0,1$.

Функция $\gamma^{(1)}$ является нелинейной, положительно определенной функцией, причем нелинейность функции по x связана с нелинейностью по x свободного члена уравнения,

а нелинейность по y с граничным условием на правой границе.

Сопоставление графиков $J_{g1}^{(0)}(y)$ и $J_{g1}^{(1)}$ показывает, что следующая итерация приводит к коррекции начального линейного приближения $J_{g1}^{(0)}$ зависящего только от одной переменной y и замене его на нелинейную функцию $J_{g1}^{(1)}$ от обоих аргументов. Кроме того, видно, что в конце канала $J_{g1}^{(1)} \gg J_{g1}^{(2)}$, т.е. ток течет практически поперек канала. Это связано с тем, что число $Re = 0,1$ небольшое.

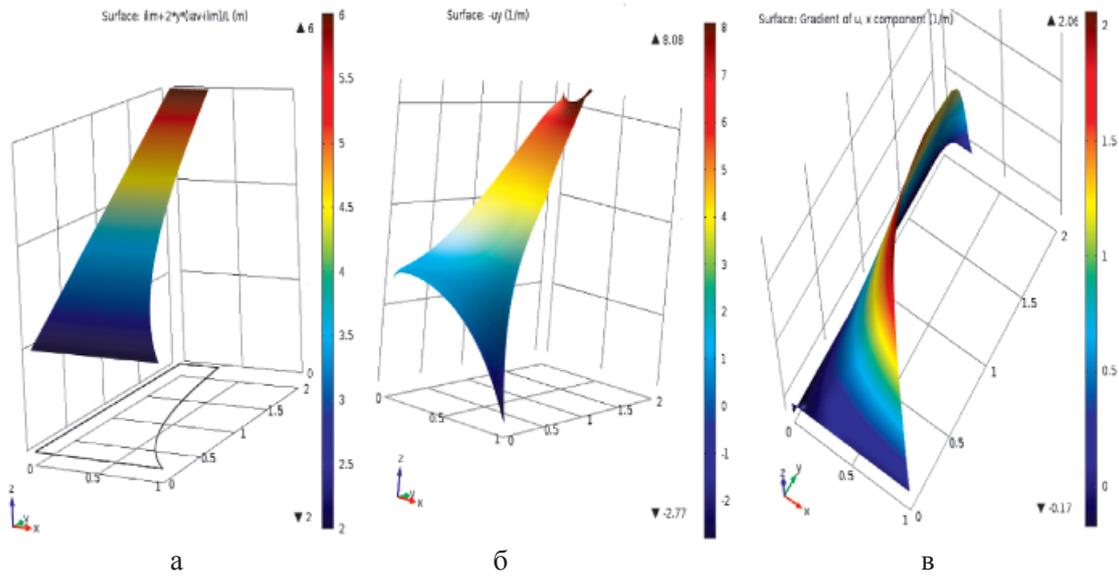


Рис. 2. Графики функций:

а – $J_{g1}^{(0)}$; б – $J_{g1}^{(1)}$; в – $J_{g2}^{(1)}$

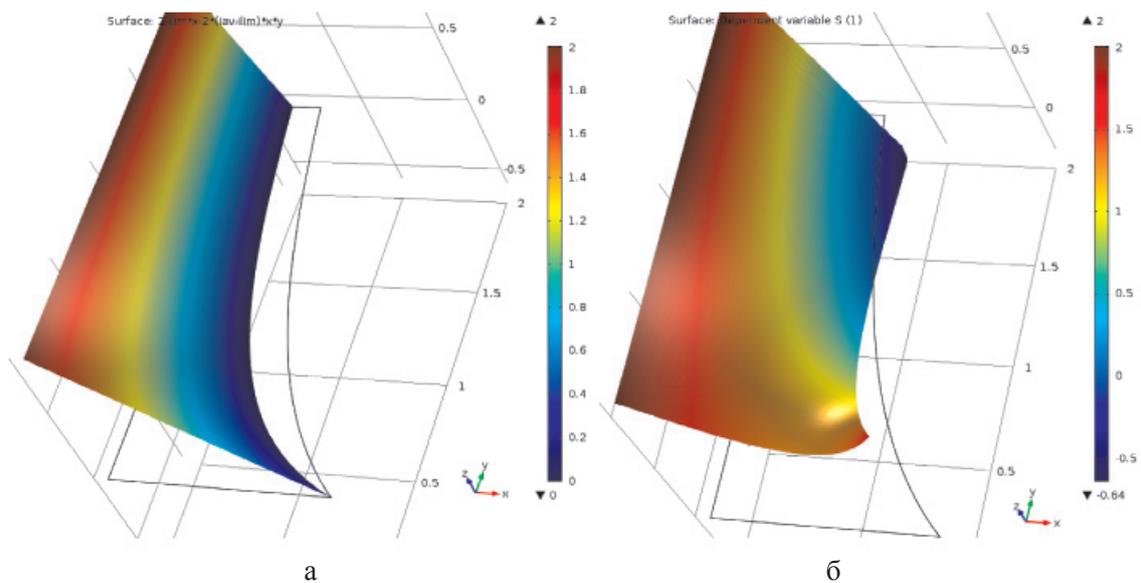


Рис. 3. Графики:

а – $S^{(0)}$; б – $S^{(1)}$

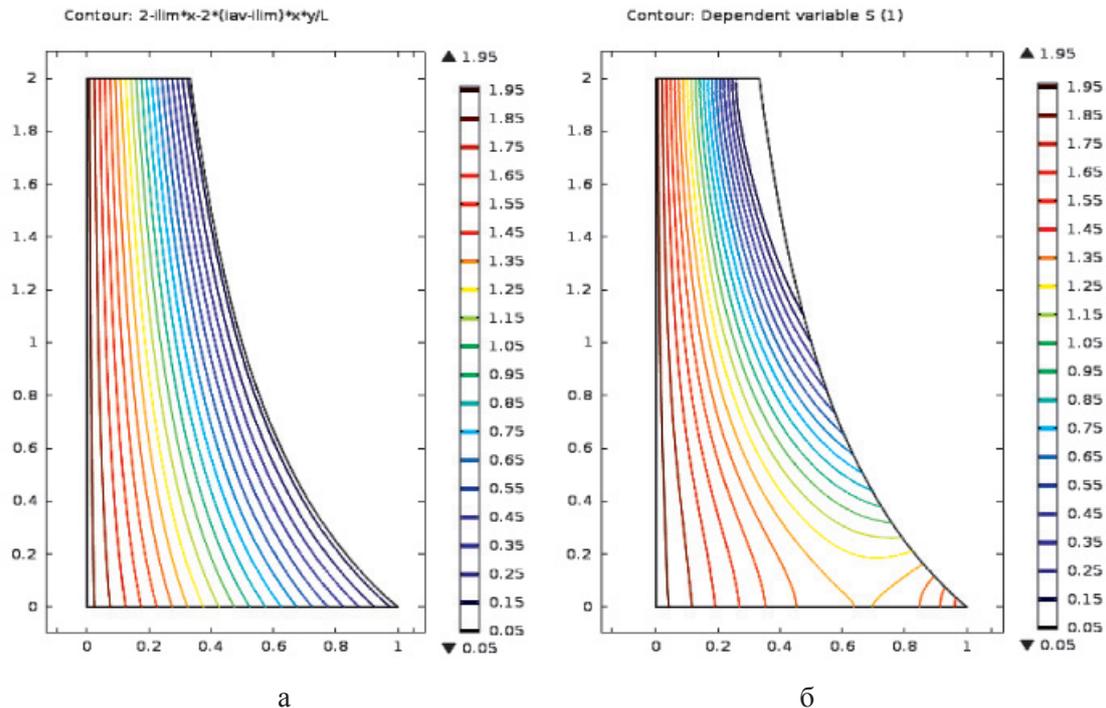


Рис. 4. Линии уровня:
а – $S^{(0)}$; б – $S^{(1)}$

Поскольку в данном случае $C_1 = C_2 = \frac{1}{2}S$,

то концентрация катионов и анионов может быть проанализирована по виду функции S . На а и б видно наличие «плато» в ядре потока и снижение концентрации до нуля на правой границе. Наличие отрицательных значений у функции $S^{(1)}$ в отличие от начального приближения $S^{(0)}$ говорит о том, что следующее приближение Ω_1 к области электронейтральности отличается от начального приближения Ω_0 . Более ясно это видно на рис. 4, б, – в верхнем правом углу области часть области электронейтральности в приближении Ω_0 в следующем приближении Ω_1 уже исключается (не заштрихованная область в криволинейной трапеции Ω_0) и правая граница области электронейтральности уточняется.

Полученные выше результаты согласуются с физическими представлениями и решениями одномерных моделей переноса бинарного электролита [4].

Замечание 2. Если $V_2(x) = \text{const} = V_0$, уравнение (33) не зависит от S и имеет вид $\Delta\gamma = -\text{Re}J_{g1}$ или $\Delta\gamma = \text{Re}\frac{\partial\gamma}{\partial y}$. Решая это уравнение с соответствующими условия-

ми, находим \bar{J}_g и по формуле (34) находим функцию S .

Замечание 3. Метод 2D моделирования, развитый здесь для бинарного электролита, несложно обобщается на случай произвольного числа ионов.

Заключение

Общепринятый метод моделирования переноса бинарного электролита в ЭМС при выполнении условия электронейтральности, заключается в использовании уравнения конвективной диффузии, т.е. уравнения с частными производными второго порядка. В работе предложен новый подход к 2D моделированию переноса бинарного электролита в ЭМС при тех же условиях, использующий уравнение с частными производными первого порядка, для решения которого не требуется граничного условия на концентрацию на поверхности мембраны. Это позволяет моделировать перенос ионов соли как при допредельных, так и запредельных плотностях тока, определять границы области электронейтральности.

Полученные в работе результаты могут быть использованы в нанотехнологиях,

мембранной электрохимии и микрофлюидике при моделировании и исследовании переноса бинарного при запредельных плотностях тока [3, 6–7].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края грантов: № 13-08-93105-НЦНИЛ_а и 13-08-96519 р_юг_а.

Список литературы

1. Вабишевич П.Н. Численные методы решения задач со свободной границей. – М.: МГУ, 1987.
2. Коваленко А.В. 2D моделирование переноса 1:1 электролита в электромембранных системах при выполнении условия электронейтральности // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) – Краснодар: КубГАУ, 2015. – № 06(110). <http://ej.kubagro.ru/2015/06/pdf/25.pdf>, С. 373 – 387.
3. Коваленко А.В. Декомпозиция двумерной системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона для тернарного электролита / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенов, А.А. Хромых // Доклады Академии наук. – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2014. – Т. 458. – № 5. – С. 526–527.
4. Коваленко А.В. Краевые задачи для системы электродиффузионных уравнений. Часть 1. Одномерные задачи / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенов. – Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.
5. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. – М.: Мир, 1977.
6. Nikonenko V., Kovalenko A., Urtenov M., Pismenskaya N., Han J., Sstat P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives // Desalination. – USA: ELSEVIER. 2014. – № 342. – С. 85–106.
7. Urtenov M.K., Uzdanova A.M., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Kovalenko A.V., Vasileva V.I., Sstat P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells // Journal of Membrane Science. – USA: ELSEVIER. 2013. – С. 190–202.

References

1. Vabishhevich P.N. Chislennyye metody resheniya zadach so svobodnoj granicej. M.: MGU, 1987.
2. Kovalenko A.V. 2D modelirovanie perenosa 1:1 jelektrolita v jelektromembrannyh sistemah pri vypolnenii uslovija jelektronejtralnosti // Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta (Nauchnyj zhurnal KubGAU) Krasnodar: KubGAU, 2015. no. 06(110). <http://ej.kubagro.ru/2015/06/pdf/25.pdf>, pp. 373–387.
3. Kovalenko A.V. Dekompozicija dvumernoj sistemy uravnenij Nernsta-Planka-Puassona dlja ternarnogo jelektrolita/ A.V. Kovalenko, M.H. Urtenov, A.A. Hromyh // Doklady Akademii nauk. M.: MAIK «Nauka/Interperiodika». 2014. T. 458. no. 5. pp. 526–527.
4. Kovalenko A.V. Kraevye zadachi dlja sistemy jelektrodifuzionnyh uravnenij. Chast 1. Odnomernye zadachi / A.V. Kovalenko, M.H. Urtenov. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.
5. Njumen Dzh. Jelektrohimicheskie sistemy. M.: Mir. 1977.
6. Nikonenko V., Kovalenko A., Urtenov M., Pismenskaya N., Han J., Sstat P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives // Desalination. USA: ELSEVIER. 2014. no. 342. pp. 85–106
7. Urtenov M.K., Uzdanova A.M., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Kovalenko A.V., Vasileva V.I., Sstat P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells // Journal of Membrane Science. USA: ELSEVIER. 2013. pp. 190–202.

Рецензенты:

Халафян А.А., д.т.н., доцент, профессор кафедры прикладной математики, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар;

Павлова А.В., д.ф.-м.н., доцент, профессор кафедры математического моделирования, ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар.