

УДК 519.85: 541.13

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ДЛЯ ОДНОМЕРНОГО НЕСТАЦИОНАРНОГО ПЕРЕНОСА БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

<sup>1</sup>Коваленко А.В., <sup>2</sup>Бостанов Р.А., <sup>2</sup>Лайпанова З.М., <sup>1</sup>Уртенев М.Х.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,

Краснодар, e-mail: savanna-05@mail.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ ВПО «Карачаево-Черкесский государственный университет»,

Карачаевск, e-mail: kchgu@yandex.ru

Электромембранные системы способны функционировать в различных режимах когда задается скачок потенциала в системе (потенциодинамический или потенциостатический режимы) или плотность тока (гальванодинамический или гальваностатический режимы). Для моделирования переноса в мембранных системах используется система уравнений Нернста – Планка и Пуассона. Эта система уравнений удобна для моделирования потенциодинамического или потенциостатического режимов, так как уравнение Пуассона используется для вычисления потенциала. В то же время накоплено большое количество экспериментальных данных именно для гальванодинамического или гальваностатического режимов, которые требуют теоретического анализа. В связи с этим возникает проблема вывода уравнений и краевых условий, удобных для моделирования этих режимов. Решению этой проблемы в одномерном нестационарном случае переноса бинарного электролита, допускающего значительное упрощение по сравнению с двумерными моделями, посвящена данная работа.

**Ключевые слова:** мембранная система, ионообменная мембрана, электролиз, электроконвекция, математическая модель

## SIMULATION OF GALVAN DYNAMIC MODE FOR ONE-DIMENSIONAL NONSTATIONARY TRANSFER BINARY ELECTROLYTE

<sup>1</sup>Kovalenko A.V., <sup>2</sup>Bostanov R.A., <sup>2</sup>Laypanova Z.M., <sup>1</sup>Urtenov M.K.

<sup>1</sup>Kuban State University, Krasnodar, e-mail: savanna-05@mail.ru;

<sup>2</sup>Karachay-Cherkess State University, Karachaevsk, e-mail: kchgu@yandex.ru

Electromembrane systems are able to operate in different modes: potentiodynamic when given the potential drop in the system (potentiodynamic or potentiostatic modes) or current density (galvanodynamicheskoy or galvanostatic mode). For the modeling of transport in membrane systems used by the system of equations Nernst-Planck and Poisson. This system of equations is useful for modeling potentiodynamic or potentiostatic mode as the Poisson equation is used to calculate the capacity. At the same time accumulated a large amount of experimental data it is for galvanodynamicheskogo or galvanostatic modes that require theoretical analysis. In connection with this problem the output equations and boundary conditions, suitable for simulation of these regimes. The solution of this problem in the case of one-dimensional non-stationary transfer binary electrolyte, allowing for considerable simplification compared to the two-dimensional model, the focus of this work.

**Keywords:** membrane system, the ion exchange membrane, electrolysis, electroconvection, mathematical model

Электромембранные системы, как и любые электрические системы, могут функционировать в различных режимах когда задается скачок потенциала (потенциодинамический или потенциостатический режимы) в системе или плотность тока (гальванодинамический или гальваностатический режимы). Для моделирования переноса в мембранных системах используется система уравнений Нернста – Планка и Пуассона. Эта система уравнений удобна для моделирования потенциодинамического или потенциостатического режимов, так как уравнение Пуассона используется для вычисления потенциала. В то же время накоплено большое количество экспериментальных данных именно для гальванодинамического или гальваностатического режимов, которые требуют теоретического

анализа. В связи с этим возникает проблема вывода уравнений и краевых условий, удобных для моделирования этих режимов. Решению этой проблемы в двумерном нестационарном случае посвящены работы [1, 2, 4]. В данной работе, являющейся продолжением и развитием этих работ и работы [6], рассматривается важный частный случай одномерного нестационарного переноса бинарного электролита, допускающего значительное упрощение по сравнению с двумерным случаем.

### Физическая постановка задачи

Электролизный аппарат имеет периодическую структуру, состоящую из чередующих камер обессоливания и концентрирования, а также двух электродных камер. Число камер, как правило, достаточно

большое, достигает нескольких сотен, и поэтому влиянием изменения концентрации в электродных камерах на изменение концентраций в камерах обессоливания и концентрирования пренебрегают. Кроме того, изменение концентрации в камере концентрирования можно учесть в граничных условиях. Таким образом, основной задачей является моделирование переноса в камере обессоливания. Пусть  $H$  – ширина камеры обессоливания, соответственно,  $x = 0$  – соответствует условной межфазной границе анионообменной мембраны/раствор,  $x = H$  – соответствует условной межфазной границе катионообменной мембраны/раствор,  $t \geq 0$  – время.

### Исходная система уравнений

Массоперенос в электромембранных системах описывается электродиффузионными уравнениями [5]. Векторная запись этой системы для бинарного электролита, в случае отсутствия химических реакций, имеет вид

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

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

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

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

где  $\nabla$  – градиент;  $\Delta$  – оператор Лапласа;  $\vec{V}$  – скорость течения раствора;  $\rho_0$  – характерная плотность раствора;  $P$  – давление,  $\vec{j}_1, \vec{j}_2, C_1, C_2$  – потоки и концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно;  $z_1, z_2$  – зарядовые числа катионов и анионов;  $\vec{I}$  – плотность тока;  $D_1, D_2$  – коэффициенты диффузии катионов и анионов соответственно;  $\varphi$  – потенциал электрического поля;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость электролита;  $F$  – постоянная Фарадея;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $t$  – время.

Уравнения Нернста – Планка (1) описывают поток растворенных компонентов, обусловленный миграцией в электрическом поле, диффузией и конвекцией; (2) – уравнение материального баланса в точке (малом элементе объема); (3) – уравнение Пуассона для потенциала электрического поля; (4) – плотность тока в растворе электролита, обусловлена движением заряженных компонентов.

Если рассматривать плоскопараллельное течение в канале, то можно считать его

двумерным. Рассмотрим некоторое сечение двумерного канала обессоливания. Система уравнений Нернста – Планка и Пуассона в этом сечении упростится, так вектора станут скалярами, а функции будут зависеть от одной переменной  $x$ . С учетом этого, система уравнений (1)–(4) приобретает вид

$$j_i = -\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \frac{d}{dx} \varphi - D_i \frac{dC_i}{dx}, i = 1, 2; \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{d}{dx} j_i, i = 1, 2; \quad (6)$$

$$\varepsilon \frac{d^2}{dx^2} \varphi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2); \quad (7)$$

$$I = F(z_1 j_1 + z_2 j_2). \quad (8)$$

Эта система удобна для моделирования потенциодинамического и потенциостатического режимов, поскольку имеется уравнение (7) для вычисления потенциала, но неудобна для моделирования гальванодинамического и гальваностатического режимов.

Систему уравнений (1)–(4) или (5)–(8) можно записать с использованием не потенциала  $\varphi$ , а напряженности электрического

поля  $E = -\nabla \varphi$  (соответственно  $E = -\frac{\partial}{\partial x} \varphi$ ), тогда уравнения (1), (3) и, соответственно, (5), (7) изменятся. Например, уравнения (5), (7) приобретут вид (9) и (10).

$$j_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i E - D_i \frac{dC_i}{dx}, i = 1, 2; \quad (9)$$

$$\varepsilon \frac{d}{dx} E = F(z_1 C_1 + z_2 C_2). \quad (10)$$

**Замечание 1.** Если подставить уравнения для потоков (1) или (5) или в (2) или (6), то можно исключить потоки и получить уравнения для концентраций.

### Вывод системы уравнений для моделирования «гальванического» режима

Для вывода системы уравнений, удобной для моделирования гальванодинамического режима, необходимо заменить:

- формулу для плотности тока на формулу для напряженности электрического поля;
- уравнение Пуассона для потенциала уравнением для плотности тока.

**1. Вывод формулы для напряженности электрического поля вместо уравнения для плотности тока**

Умножим уравнения (9) на  $z_i$  и сложим, тогда с учетом формулы (10), получим

$$I = F \left( \frac{F}{RT} (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E - \frac{d}{dx} (z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) \right),$$

откуда следует, что

$$E = \frac{RT}{F^2(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)} I + \frac{RT z_1 D_1}{F(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)} \frac{dC_1}{dx} + \frac{RT z_2 D_2}{F(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)} \frac{dC_2}{dx}.$$

Обозначим  $\chi(C) = \frac{F^2(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)}{RT}$  – проводимость раствора, и, соответственно,

$R_{\text{Ом}}(C) = \frac{1}{\chi(C)}$  – омическое сопротивление раствора, тогда формула для напряженности за-

пишется в виде (см. [5]):

$$E = R_{\text{Ом}}(C)I + Fz_1 D_1 R_{\text{Ом}}(C) \frac{dC_1}{dx} + Fz_2 D_2 R_{\text{Ом}}(C) \frac{dC_2}{dx}. \quad (11)$$

Из формулы (11) следует (см. [5]), что при отсутствии концентрационной поляризации  $\left(\frac{dC_1}{dx} = \frac{dC_2}{dx} = 0\right)$  выполняется закон Ома. С другой стороны, даже при отсутствии тока

( $I = 0$ ) концентрационная поляризация  $\left(\frac{dC_1}{dx} \neq 0, \frac{dC_2}{dx} \neq 0\right)$  создает электрическое поле.

## 2. Вывод уравнений для концентраций, не зависящих от E

Подставив (11) в (9), выразим потоки через плотность тока, получим (12) или (13).

$$j_1 = \frac{F}{RT} z_1 D_1 C_1 \left( R_{\text{Ом}}(C)I + Fz_1 D_1 R_{\text{Ом}}(C) \frac{dC_1}{dx} + Fz_2 D_2 R_{\text{Ом}}(C) \frac{dC_2}{dx} \right) - D_1 \frac{dC_1}{dx}; \quad (12)$$

$$j_1 = \left( \frac{F}{RT} z_1 D_1 C_1 R_{\text{Ом}}(C)I + D_1 \left( \frac{F^2}{RT} z_1^2 D_1 R_{\text{Ом}}(C) C_1 - 1 \right) \frac{dC_1}{dx} + \frac{F^2}{RT} z_1 z_2 D_1 D_2 R_{\text{Ом}}(C) C_1 \frac{dC_2}{dx} \right); \quad (13)$$

Аналогично

$$j_2 = \frac{F}{RT} z_2 D_2 C_2 R_{\text{Ом}}(C)I + D_2 \left( \frac{F^2}{RT} z_2^2 D_2 R_{\text{Ом}}(C) C_2 - 1 \right) \frac{dC_2}{dx} + \frac{F^2}{RT} z_1 z_2 D_1 D_2 R_{\text{Ом}}(C) C_2 \frac{dC_1}{dx}. \quad (14)$$

## 3. Вывод уравнения для плотности тока вместо уравнения Пуассона

Подставим (11) в уравнение Пуассона (10), тогда получим уравнение для плотности тока  $I$ :

$$\varepsilon \frac{d}{dx} \left( R_{\text{Ом}}(C)I + Fz_1 D_1 R_{\text{Ом}}(C) \frac{dC_1}{dx} + Fz_2 D_2 R_{\text{Ом}}(C) \frac{dC_2}{dx} \right) = F(z_1 C_1 + z_2 C_2)$$

или

$$\varepsilon \frac{d}{dx} (R_{\text{Ом}}(C)I) = -Fz_1 D_1 \frac{d}{dx} \left( R_{\text{Ом}}(C) \frac{dC_1}{dx} \right) - Fz_2 D_2 \frac{d}{dx} \left( R_{\text{Ом}}(C) \frac{dC_2}{dx} \right) + F(z_1 C_1 + z_2 C_2). \quad (15)$$

Система уравнений (6), (11), (13)–(15) является замкнутой системой уравнений относительно неизвестных функций  $C_1, C_2, j_1, j_2, I$  и моделирует гальванодинамический режим. Эта система уравнений является аналогом системы уравнений (5)–(8), используемых для моделирования потенциодинамического режима.

**Замечание 2.** Если вместо неизвестной функции  $I(t, x)$  ввести неизвестную функцию  $\tilde{I}(t, x) = R_{\text{Ом}}(C)I$ , то система уравнений (6), (11), (13)–(15) несколько упростится.

**Замечание 3.** Исключая потоки, а именно подставляя (13) и (14) в уравнения (6),

можно получить уравнения, содержащие только неизвестные функции  $C_1, C_2, I$ .

#### 4. Моделирование гальваностатического режима в стационарном случае

Моделирование гальваностатического режима в стационарном случае значительно упрощается. Действительно, из уравнения (6) следует, что в стационарном случае потоки постоянны, но тогда согласно формуле (8) и плотность тока постоянна (задается). Одним из уравнений для определения потоков является уравнение (8). В качестве второго уравнения должно использоваться какое-то граничное условие. Напряженность электрического поля  $E$  находится по формуле (11), далее решаем систему уравнений (12) и (14) относительно  $C_1, C_2$ . Стационарный перенос в одномерном случае корректно моделировать в непересекающихся диффузионных слоях возле каждой ионообменной мембраны [3]. В противном случае необходимо использовать двумерные модели.

#### 5. Моделирование гальванодинамического режима при выполнении условия электронейтральности

Система уравнений (6), (11), (13)–(15) значительно упрощается при выполнении ус-

ловия электронейтральности. Однако проще непосредственно получить соответствующие уравнения из уравнений (6), (8), (9), (10).

1. Прежде всего, заметим, что при выполнении условия электронейтральности

$$z_1 C_1 + z_2 C_2 = 0, \quad (16)$$

получаем, что плотность тока не зависит от  $x$ . Действительно, умножим уравнение (6) на  $z_i$  и сложим, тогда получим

$$\frac{\partial(z_1 C_1 + z_2 C_2)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(z_1 j_1 + z_2 j_2) = -\frac{\partial}{F \partial x} I$$

$$\text{или } \frac{\partial}{\partial x} I = 0, \text{ т.е. } I = I(t).$$

Кроме того, из (16) следует, что

$$z_1 C_1 = -z_2 C_2 = C,$$

где  $C$  – эквивалентная концентрация. Используя вместо парциальных концентраций эквивалентную концентрацию, можно упростить уравнения. Выразим через эквивалентную концентрацию все формулы и уравнения.

2. Вычислим

$$R_{\text{Ом}} = \frac{RT}{F^2(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)} = \frac{RT}{F^2(z_1 D_1 - z_2 D_2)C}.$$

3. Упростим формулу (11)

$$E = R_{\text{Ом}}(C)I + R_{\text{Ом}}(C)F(D_1 - D_2)\frac{dC}{dx}$$

или

$$E = \frac{RT}{F^2(z_1 D_1 - z_2 D_2)C} I + \frac{D_1 - D_2}{F(z_1 D_1 - z_2 D_2)C} \frac{dC}{dx}. \quad (17)$$

4. Вычислим потоки. Для этого можно использовать (12), (14). Однако это проще сделать непосредственно из уравнения (9).

Выразим потоки через эквивалентную концентрацию:

$$j_1 = \frac{F}{RT} D_1 C E - \frac{D_1}{z_1} \frac{dC}{dx}; \quad (18)$$

$$j_2 = -\frac{F}{RT} D_2 C E + \frac{D_2}{z_2} \frac{dC}{dx}. \quad (19)$$

5. Вывод уравнения для эквивалентной концентрации

Умножим первое уравнение (6) на  $D_2$ , а второе уравнение на  $D_1$  и сложим их, тогда получим

$$D_2 \frac{\partial C_1}{\partial t} + D_1 \frac{\partial C_2}{\partial t} = -\frac{d}{dx}(D_2 j_1 + D_1 j_2)$$

или

$$D_2 \frac{\partial C_1}{\partial t} + D_1 \frac{\partial C_2}{\partial t} = -\frac{d}{dx}(D_2 j_1 + D_1 j_2).$$

Переходя в левой части к эквивалентной концентрации, а в правой воспользовавшись формулами (18), (19), получим

$$\left(\frac{D_2}{z_1} - \frac{D_1}{z_2}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D_1 D_2 \left(-\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2}\right) \frac{d^2 C}{dx^2},$$

или

$$\left(\frac{D_2}{z_1} - \frac{D_1}{z_2}\right) \frac{\partial C}{\partial t} = D_1 D_2 \left(\frac{1}{z_1} - \frac{1}{z_2}\right) \frac{d^2 C}{dx^2},$$

или

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_1 D_2 (z_1 - z_2)}{D_1 z_1 - D_2 z_2} \frac{d^2 C}{dx^2};$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{d^2 C}{dx^2}, \quad (20)$$

где  $D = \frac{D_1 D_2 (z_1 - z_2)}{D_1 z_1 - D_2 z_2}$  – коэффициент диффузии раствора электролита.

Таким образом, по заданной плотности тока  $I(t)$  остальные характеристики процесса вычисляются следующим образом:

а) решается краевая задача для уравнения (20) и находится эквивалентная концентрация  $C$  и, соответственно, парциальные концентрации  $C_1 = \frac{C}{z_1}$ ,  $C_2 = -\frac{C}{z_2}$ .

б) напряженность электрического поля рассчитывается по формуле (17).

### Заключение

В работе из системы уравнений Нернста – Планка и Пуассона выведены уравнения, моделирующие перенос ионов соли в гальванодинамическом режиме для одномерного случая. Рассмотрены также частные случаи стационарного переноса и выполнения условия локальной электронейтральности.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 13-08-93105-НЦНИЛ\_а и 13-08-96525\_р\_юг\_а.*

### Список литературы

1. Коваленко А.В., Узденова А.М., Уртенев М.Х. 2D моделирование переноса ионов соли для бинарного электролита в гальванодинамическом режиме // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2013.
2. Коваленко А.В., Уртенев М.Х. Вывод и обоснования формул для приближенного решения уравнения для плотности тока при выполнении условия электронейтральности // Обозрение прикладной и промышленной математики. – 2010. – № 5(2).
3. Коваленко А.В., Уртенев М.Х. Краевые задачи для системы электродиффузионных уравнений. Часть 1. Одномерные задачи. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. Germany, Saarbrücken: 2011. 281 с.
4. Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Ярошук А.Э., Жолковский Э.К. 2D-моделирование переноса бинарного электролита в электромембранных системах // Известия Кубанского государственного университета. Естественные науки. Издательско-полиграфический центр Кубанского государственного университета. – Краснодар, 2013. – С. 52–57.
5. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. – М.: Мир, 1977. – 463 с.
6. Уртенев М.Х., Седов Р.Р. Математические модели электромембранных систем очистки воды. – Краснодар: Кубан. гос. ун-т, 2000. – 139 с.

### References

1. Kovalenko A.V., Uzdenova A.M., Urtenov M.H. 2D modelirovanie perenosa ionov soli dlja binarnogo jelektrolita v galvanodinamicheskom rezhime // Jekologicheskij vestnik nauchnyh centrov ChJeS. 2013.
2. Kovalenko A.V., Urtenov M.H. Vyvod i obosnovanija formul dlja priblizhennogo reshenija uravnenija dlja plotnosti toka pri vypolnenii uslovija jelektronejtralnosti // Obozrenie prikladnoj i promyshlennoj matematiki. 2010. no. 5(2).
3. Kovalenko A.V., Urtenov M.H. Kraevye zadachi dlja sistemy jelektrodifuzionnyh uravnenij. Chast 1. Odnomernye zadachi. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. Germany, Saarbrücken: 2011. 281p.
4. Kovalenko A.V., Urtenov M.H., Jaroshhuk A.Je., Zholkovskij Je.K. 2D-modelirovanie perenosa binarnogo jelektrolita v jelektromembrannyh sistemah. Izvestija Kubanskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennye nauki. Izdatel'sko-poligraficheskij centr Kubanskogo gosudarstvennogo universiteta. Krasnodar: 2013. pp. 5–57.
5. Njumen Dzh. Jelektrohimicheskie sistemy. 1977, Mir, 463 p.
6. Urtenov M.H., Sedov R.R. Matematicheskie modeli jelektromembannyh sistem ochistki vody. Krasnodar: Kuban. gos. un-t, 2000.139s.