

УДК 517.91+541.13+541.18312

ДЕКОМПОЗИЦИЯ СИСТЕМЫ ДВУМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОДИФФУЗИОННЫХ УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ТЕРНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ¹

Усова Е. С.², Уртенев М. Х.³DECOMPOSITION OF A SYSTEM OF TWO-DIMENSIONAL ELECTRODIFFUSION EQUATIONS
FOR A TERNARY ELECTROLYTE IN ELECTROMEMBRANE SYSTEMS

Usova E. S., Urtenov M. Kh.

In this article, a method of decomposition of a system of two-dimensional electrodiffusion equations for a ternary electrolyte is presented, boundary conditions are derived for the system of decomposed electrodiffusion equations, the results of numerical solution of the boundary-value problem are described, and the conclusions about some regulations of transfer process are made.

Keywords: electrodiffusion equations, ternary electrolyte, decomposition, modeling, nonstationary transfer.

Введение

Для математического моделирования процессов переноса в электрохимических системах, в нанотехнологиях часто используется система электродиффузионных уравнений с условием электронейтральности. Эта система содержит большое число уравнений и, соответственно, неизвестных функций, ее структура неудобна для аналитического исследования и численного решения. В то же время можно провести расщепление (декомпозицию) этой системы уравнений так, чтобы получившиеся в результате подсистемы содержали меньшее число уравнений и неизвестных и решались независимо друг от друга, что значительно упрощает их численный анализ.

В данной работе предлагается декомпозиция системы электродиффузионных уравнений для тернарного электролита, являющаяся обобщением и дальнейшим развитием метода декомпозиции электродиффузионных уравнений, предложенного в работах [1, 2].

1. Декомпозиция системы электродиффузионных уравнений

Рассмотрим двумерную задачу нестационарного переноса тернарного электролита в допределенных токовых режимах с условием электронейтральности. Процесс переноса тернарного электролита описывается следующей системой уравнений [3]:

$$\mathbf{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \mathbf{E} - D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{V}, \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_i + R_i, \quad i = 1, 2, 3, \quad (1.2)$$

$$\sum_{k=1}^3 z_k C_k = 0, \quad (1.3)$$

$$\sum_{k=1}^3 z_k \mathbf{j}_k = \frac{\mathbf{I}}{F}, \quad (1.4)$$

где $\mathbf{j}_i(t, x, y)$, $\mathbf{E}(t, x, y)$, $\mathbf{I}(t, x, y)$ — искомые векторы плотности потоков ионов i -го сорта, напряженность электрического поля и плотность электрического тока соответственно, $C_i(t, x, y)$, $\varphi(t, x, y)$ — искомые концентрации ионов i -го сорта и потенциал электрического поля.

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ (06-03-96606).

²Усова Екатерина Сергеевна, аспирантка кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета.

³Уртенев Махамет Али Хусеевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной математики Кубанского государственного университета.

Заметим, что $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$, где

$$\nabla = \left\{ \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right\}.$$

Остальные величины и функции считаются известными. D_i , z_i — коэффициенты диффузии и заряды ионов i -го сорта, F — число Фарадея, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, $\mathbf{V}$ — скорость течения жидкости, R_i — источники ионов i -го сорта, обусловленные гомогенной химической реакцией.

Уравнения (1.1) с учетом (1.3) и (1.4) можно привести к виду

$$\mathbf{E} = \frac{RT \left(\mathbf{I} + \sum_{k=1}^3 z_k D_k \nabla C_k \right)}{F \sum_{k=1}^3 z_k^2 D_k C_k}. \quad (1.5)$$

Подставляя (1.5) в (1.1), получим

$$\mathbf{j}_i = C_i \mathbf{V} - D_i (1 - t_i) \nabla C_i + \frac{t_i}{z_i} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^3 z_k D_k \nabla C_k + \frac{t_i}{z_i F} \mathbf{I}, \quad (1.6)$$

где $t_i = z_i^2 D_i C_i / \sum_{k=1}^3 z_k^2 D_k C_k$ — числа переноса ионов i -го сорта.

Исключая из (1.2) потоки $\mathbf{j}_i$, с использованием соотношения (1.6) приходим к уравнениям для концентраций, не содержащим потоков и напряженности электрического поля,

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \operatorname{div}(C_i \mathbf{V}) &= D_i \operatorname{div}((1 - t_i) \nabla C_i) - \\ &- \frac{1}{z_i} \operatorname{div} \left(t_i \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^3 z_k D_k \nabla C_k \right) - \\ &- \frac{1}{z_i F} \operatorname{div}(t_i \mathbf{I}) + R_i, \quad i = 1, 2, 3. \end{aligned}$$

Воспользовавшись условием электронейтральности (1.3), можно получить представление концентрации C_3 через C_1 и C_2 , используя которое, преобразуем выражение для чисел переноса

$$t_i = \frac{z_i^2 D_i C_i}{q_1 C_1 + q_2 C_2}, \quad i = 1, 2,$$

где $q_k = z_k(z_k D_k - z_3 D_3)$, $k = 1, 2$. Тогда уравнение для C_1 и C_2 примет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial t} + \operatorname{div}(C_1 \mathbf{V}) &= \\ &= \operatorname{div}(D_1 + (D_3 - D_1)t_1 \nabla C_1) + \\ &+ \frac{z_2}{z_1}(D_3 - D_2) \operatorname{div}(t_1 \nabla C_2) - \\ &- \frac{1}{z_1 F} \operatorname{div}(t_1 \mathbf{I}) + R_1, \quad (1.7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_2}{\partial t} + \operatorname{div}(C_2 \mathbf{V}) &= \\ &= \operatorname{div}(D_2 + (D_3 - D_2)t_2 \nabla C_2) + \\ &+ \frac{z_1}{z_2}(D_3 - D_1) \operatorname{div}(t_2 \nabla C_1) - \\ &- \frac{1}{z_2 F} \operatorname{div}(t_2 \mathbf{I}) + R_2. \end{aligned}$$

Для замыкания системы декомпозиционных уравнений (1.5)–(1.7) необходимо вывести уравнение относительно плотности тока $\mathbf{I}$. В трехмерном случае из (1.4) и (1.1) следует, что

$$\operatorname{rot} \mathbf{I} = F \sum_{k=1}^3 z_k \operatorname{rot} \mathbf{j}_k,$$

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{j}_i &= \frac{F}{RT} z_i D_i \operatorname{rot}(C_i \mathbf{E}) - \\ &- D_i \operatorname{rot}(\nabla C_i) + \operatorname{rot}(C_i \mathbf{V}). \end{aligned}$$

Учитывая тождество $\operatorname{rot}(\nabla U) = 0$, получим

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{I} &= \frac{F^2}{RT} \sum_{k=1}^3 z_k^2 D_k \operatorname{rot}(C_k \mathbf{E}) + \\ &+ F \sum_{k=1}^3 z_k \operatorname{rot}(C_k \mathbf{V}). \end{aligned}$$

Заметим, что $\operatorname{rot}(U \mathbf{V}) = \nabla U \times \mathbf{V} + U \operatorname{rot} \mathbf{V}$ и $\mathbf{E} = -\nabla \varphi$, следовательно, $\operatorname{rot} \mathbf{E} = 0$. Тогда

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{I} &= \frac{F^2}{RT} \left(\sum_{k=1}^3 z_k^2 D_k \nabla C_k \right) \times \mathbf{E} + \\ &+ F \left(\sum_{k=1}^3 z_k \nabla C_k \right) \times \mathbf{V} + F \left(\sum_{k=1}^3 z_k C_k \right) \operatorname{rot} \mathbf{V}. \end{aligned}$$

С условием электронейтральности (1.3) это уравнение упрощается и принимает вид

$$\operatorname{rot} \mathbf{I} = \frac{F^2}{RT} \left(\sum_{k=1}^3 z_k^2 D_k \nabla C_k \right) \times \mathbf{E}. \quad (1.8)$$

В координатной форме уравнение (1.8) запишется в виде

$$\frac{\partial I_y}{\partial x} - \frac{\partial I_x}{\partial y} = \frac{F^2}{RT} \left(\sum_{k=1}^3 z_k^2 D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) E_y - \frac{F^2}{RT} \left(\sum_{k=1}^3 z_k^2 D_k \frac{\partial C_k}{\partial y} \right) E_x.$$

Умножив (1.2) на z_i , просуммировав по i от 1 до 3 с учетом (1.3) и (1.4) и предполагая, что рассматриваются только равновесные реакции, получаем равенство $\operatorname{div} \mathbf{I} = 0$. Откуда следует, что существует функция η , такая, что

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} = I_y, \quad \frac{\partial \eta}{\partial y} = -I_x. \quad (1.9)$$

Уравнение (1.8) с учетом (1.5) и (1.9) можно записать относительно η в виде

$$\Delta \eta = \left(\sum_{k=1}^3 z_k^2 D_k C_k \right)^{-1} \left[\left(\sum_{k=1}^3 z_k^2 D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) \times \right. \\ \times \left(F \sum_{k=1}^3 z_k D_k \frac{\partial C_k}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial x} \right) - \\ \left. - \left(\sum_{k=1}^3 z_k^2 D_k \frac{\partial C_k}{\partial y} \right) \left(F \sum_{k=1}^3 z_k D_k \frac{\partial C_k}{\partial x} - \frac{\partial \eta}{\partial y} \right) \right],$$

или, используя условие электронейтральности (1.3) и $D_i > 0$, $C_i > 0$,

$$(q_1 C_1 + q_2 C_2) \Delta \eta + \\ - q_1 (\nabla C_1, \nabla \eta) - q_2 (\nabla C_2, \nabla \eta) = \\ = w F \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \frac{\partial C_2}{\partial y} - \frac{\partial C_2}{\partial x} \frac{\partial C_1}{\partial y} \right), \quad (1.10)$$

где

$$w = z_1 z_2 (D_1 D_2 (z_1 - z_2) + \\ + D_1 D_3 (z_3 - z_1) + D_2 D_3 (z_2 - z_3)).$$

Таким образом, если исходная система (1.1)–(1.4) состояла из 12 уравнений с 12 неизвестными (C_i , $\mathbf{j}_i$, $i = 1, 2, 3$, φ , $\mathbf{I}$), то после декомпозиции получены 3 подсистемы: (1.7) — для нахождения концентраций C_i из 3 уравнений, (1.5), (1.6) — для определения φ и $\mathbf{j}_i$ из 4 уравнений и (1.9), (1.10) — для $\mathbf{I}$ из 3 уравнений. Полученные подсистемы декомпозиционных уравнений удобны для численного решения.

2. Вывод краевых условий

При моделировании процессов переноса тернарного электролита в электрохимических системах в конкретном случае должны быть заданы соответствующие краевые условия.

Как правило, процесс переноса изучается в камере обессоливания, при этом будем считать, что правая граница $x = h$ соответствует поверхности катионообменной мембраны, а левая $x = 0$ — анионообменной. Рассмотрим электролит, состоящий из катиона и двух анионов. Пусть индекс 1 соответствует катиону, 2 и 3 — анионам. Будем считать C_{io} , $\tilde{C}_{io}$, $i = 1, 2$, известными значениями концентрации в начальный момент времени, $t = 0$, и на входе в камеру обессоливания, $y = 0$.

На выходе, $y = L$, естественно задавать граничное условие в виде

$$\frac{\partial C_i}{\partial y} \Big|_{y=L} = 0.$$

Краевые условия к уравнению для плотности тока, исходя из физического смысла, принимают вид

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial x} \Big|_{x=h} = 0,$$

$$\eta|_{y=0} = 0, \quad \eta|_{y=L} = D C_0 F I_0 L. \quad (2.1)$$

Здесь h — межмембранное расстояние, L — длина канала, D — коэффициент диффузии электролита, C_0 — концентрация электролита на входе в канал, I_0 — поддерживаемое в системе постоянное значение среднеинтегральной плотности тока.

Краевые условия для концентрации при $x = 0$ и $x = 1$ построим, воспользовавшись условием непрерывности первых компонент векторов $\mathbf{j}_i$. После исключения концентрации 3-го сорта ионов первая компонента плотности потока для ионов 1-го сорта в растворе представляется в виде

$$j_{1x} = (-D_1 (1 - t_1) - t_1 D_3) \frac{\partial C_1}{\partial x} + \\ + \frac{z_2}{z_1} t_1 (D_2 - D_3) \frac{\partial C_2}{\partial x} + \frac{t_1}{z_1 F} I_x.$$

Для случая мембраны получим

$$j_{1x} = \frac{t_1^{M_{x=h}}}{z_1 F} I_0,$$

здесь и ниже $t_i^{M_{x=h}}$ — число переноса ионов i -го сорта в катионообменной мембране. Обозначим

$$\begin{aligned}\mu_{1,1} &= -D_2(1-t_2) - t_2 D_3, \\ \mu_{1,2} &= -\frac{z_1}{z_2} t_2 (D_1 - D_3), \\ \mu_{2,1} &= -\frac{z_2}{z_1} t_1 (D_2 - D_3), \\ \mu_{2,2} &= -D_1(1-t_1) - t_1 D_3,\end{aligned}$$

тогда, приравнивая полученные представления j_{1x} для раствора и мембраны, найдем условие на правой границе

$$\begin{aligned}\mu_{2,2} \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=h} - \mu_{2,1} \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=h} &= \\ &= \frac{I_x}{z_1 F} (t_1^{M_{x=h}} - t_1).\end{aligned}\quad (2.2)$$

Аналогично из равенства j_{2x} в растворе и мембране получаем второе условие на правой границе

$$\begin{aligned}-\mu_{1,2} \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=h} + \mu_{1,1} \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=h} &= \\ &= \frac{I_x}{z_2 F} (t_2^{M_{x=h}} - t_2).\end{aligned}\quad (2.3)$$

Выполняя те же действия для анионообменной мембраны, находим соответствующие условия на левой границе

$$\begin{aligned}\mu_{2,2} \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=0} - \mu_{2,1} \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \\ &= \frac{I_x}{z_1 F} (t_1^{M_{x=0}} - t_1),\end{aligned}\quad (2.4)$$

$$\begin{aligned}-\mu_{1,2} \frac{\partial C_1}{\partial x} \Big|_{x=0} + \mu_{1,1} \frac{\partial C_2}{\partial x} \Big|_{x=0} &= \\ &= \frac{I_x}{z_2 F} (t_2^{M_{x=0}} - t_2),\end{aligned}\quad (2.5)$$

где $t_i^{M_{x=0}}$ — число переноса i -го сорта в анионообменной мембране. Таким образом, краевые условия для производных концентраций находятся из системы линейных уравнений (2.2)–(2.5), определитель которой

$$\Delta = D_1 D_2 t_3 + D_1 D_3 t_2 + D_2 D_3 t_1 > 0.$$

Разрешив эту систему, получаем краевые условия

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=0,h} &= \frac{I_x}{F} \sum_{k=1}^2 \frac{(t_k^{M_{x=0,h}} - t_k)}{z_k} \mu_{i,k}, \\ i &= 1, 2.\end{aligned}\quad (2.6)$$

3. Некоторые закономерности переноса тернарного электролита

Для численного решения приведем уравнения (1.5)–(1.7), (1.9), (1.10) и краевые условия (2.1), (2.6) к безразмерному виду с помощью следующих замен (индексом (d) обозначены размерные величины):

$$x = \frac{x^{(d)}}{h^{(d)}}, \quad y = \frac{y^{(d)}}{h^{(d)}}, \quad D_i = \frac{D_i^{(d)}}{D^{(d)}},$$

$$\mathbf{I} = \frac{\mathbf{I}^{(d)} h^{(d)}}{D^{(d)} C_0^{(d)} F^{(d)}}, \quad \mathbf{E} = \frac{h^{(d)} F^{(d)}}{R^{(d)} T^{(d)}} \mathbf{E}^{(d)},$$

$$\eta = \frac{\eta^{(d)}}{D^{(d)} C_0^{(d)} F^{(d)}}, \quad \mathbf{j}_i = \frac{\mathbf{j}_i^{(d)} h^{(d)}}{D_i^{(d)} C_0^{(d)}},$$

$$C_i = \frac{C_i^{(d)}}{C_0^{(d)}}, \quad t = \frac{t^{(d)} V_0^{(d)}}{h^{(d)}}, \quad \mathbf{V} = \frac{\mathbf{V}^{(d)}}{V_0^{(d)}},$$

$$R_i = \frac{h^{(d)}}{V_0^{(d)} C_0^{(d)}} R_i^{(d)}, \quad Pe = \frac{V_0^{(d)} h^{(d)}}{D^{(d)}}.$$

После указанных замен описанная краевая задача примет вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_1}{\partial t} + \operatorname{div}(C_1 \mathbf{V}) &= \\ &= \frac{1}{Pe} \operatorname{div}(D_1 + (D_3 - D_1) t_1 \nabla C_1) + \\ &\quad + \frac{z_2}{z_1} (D_3 - D_2) \operatorname{div}(t_1 \nabla C_2) - \\ &\quad - \frac{1}{z_1 F} \operatorname{div}(t_1 \mathbf{I}) + R_1,\end{aligned}\quad (3.1)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_2}{\partial t} + \operatorname{div}(C_2 \mathbf{V}) &= \\ &= \frac{1}{Pe} \operatorname{div}(D_2 + (D_3 - D_2) t_2 \nabla C_2) + \\ &\quad + \frac{z_1}{z_2} (D_3 - D_1) \operatorname{div}(t_2 \nabla C_1) - \\ &\quad - \frac{1}{z_2 F} \operatorname{div}(t_2 \mathbf{I}) + R_2,\end{aligned}\quad (3.2)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_{x=0,1} = I_x \sum_{k=1}^2 \frac{(t_k^{M_{x=0,1}} - t_k)}{z_k} \mu_{i,k}, \quad (3.3)$$

$$C_i|_{y=0} = \tilde{C}_{i0}, \quad \frac{\partial C_i}{\partial y} \Big|_{y=\bar{L}} = 0, \quad (3.4)$$

$$C_i|_{t=0} = C_{i0}, \quad i = 1, 2, \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} & (q_1 C_1 + q_2 C_2) \Delta \eta - \\ & - q_1 (\nabla C_1, \nabla \eta) - q_2 (\nabla C_2, \nabla \eta) = \\ & = wF \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} \frac{\partial C_2}{\partial y} - \frac{\partial C_2}{\partial x} \frac{\partial C_1}{\partial y} \right), \end{aligned} \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0, \quad (3.7)$$

$$\eta|_{y=0} = 0, \quad \eta|_{y=\bar{L}} = I_0 L. \quad (3.8)$$

Решив краевую задачу (3.1)–(3.8), можно найти значения оставшихся параметров системы по соответствующим формулам. Для численного решения задачи (3.1)–(3.8) применялась дискретизация с использованием неявной схемы, система разностных уравнений решалась с помощью метода последовательных приближений в сочетании с продольно-поперечной прогонкой для нестационарных уравнений и метода установления для стационарного уравнения.

Ниже представлены некоторые результаты численных экспериментов, проведенных при следующих входных параметрах:

- ширина канала обессоливания $h^{(d)} = 7$ мм;
- длина канала $L^{(d)} = 20$ мм;
- скорость прокачивания раствора $V_0^{(d)} = 0,0001$ м/с;
- начальная концентрация раствора $C_0^{(d)} = 0,1$ М (100 моль/м³);
- коэффициенты диффузии соответствующих ионов $D_1^{(d)} = 1,33 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $D_2^{(d)} = 2,08 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $D_3^{(d)} = 5,26 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Коэффициент диффузии электролита NaCl — $D^{(d)} = 1,61 \cdot 10^{-9}$ м²/с;
- плотность электрического тока $I_0^{(d)} = 50$ А/м².

Числа переноса ионов в мембранах существенно больше, чем в растворе. В частности, числа переносов 1-го сорта ионов (катионов) в катионообменной мембране и 2-го сорта ионов (анионов) в анионообменной мембране в расчетах полагаются $t_1^{M_{x=1}} = t_2^{M_{x=0}} = 0,9$ и вычисляются числа переносов ионов 1-го и 2-го сортов в растворе $t_1 \approx 0,39$, $t_2 \approx 0,61$.

В качестве тернарного электролита рассматривался раствор, содержащий ионы Na⁺

(1), Cl[−] (2) и OH[−] (3). Такой состав позволяет изучить влияние иона OH[−] — продукта диссоциации воды — на перенос раствора, содержащего NaCl, вблизи катионообменной мембраны. При этом задача решается только вблизи поверхности катионообменной мембраны в предположении, что $x = 0$ соответствует глубине раствора, а $x = 1$ — поверхности мембраны. В этом случае меняются только следующие краевые условия для концентраций на левой границе:

$$C_1|_{x=0} = \tilde{C}_{10}, \quad C_2|_{x=0} = \tilde{C}_{20}.$$

Из рис. 1 и 4а видно, что для концентраций возникает погранслой при $x = 1$. Концентрации ионов Na⁺ и Cl[−] уменьшаются вблизи правой границы по длине канала вследствие переноса катионов через катионообменную мембрану и стремления анионов вглубь раствора. При этом в силу различия чисел переноса концентрация Cl[−] убывает быстрее концентрации Na⁺, это, в свою очередь, при выполнении условия электронейтральности вызывает увеличение концентрации ионов 3-го сорта — OH[−] (рис. 4а). При уменьшении скорости наблюдаются более значительные увеличения концентрации OH[−], что связано с меньшим влиянием конвективной диффузии.

Электрическое поле изменяется в соответствии с изменением концентраций (рис. 2, 3): его напряженность **E** увеличивается с уменьшением концентрации (рис. 2). Вторые компоненты напряженности E_y и плотности тока I_y практически во всей области принимают значения, близкие к нулю, это означает, что ток в системе протекает преимущественно перпендикулярно поверхности мембраны. Возмущение компонент напряженности и плотности тока наблюдается возле точки (1, 0).

На рис. 4б представлены профили концентрации ионов OH[−], посчитанные для разных значений плотности тока: 30 А/м², 40 А/м² и 50 А/м². Видно, что увеличение плотности тока приводит к увеличению концентрации ионов 3-го сорта.

Для изучения влияния диссоциации воды вблизи анионообменной мембраны аналогичные вычислительные эксперименты были проведены для раствора, содержащего ионы: Na⁺, Cl[−] и H⁺. При этом перенос тернарного электролита вблизи идеально селективной анионообменной мембраны описывается исходной краевой задачей, отличающейся толь-

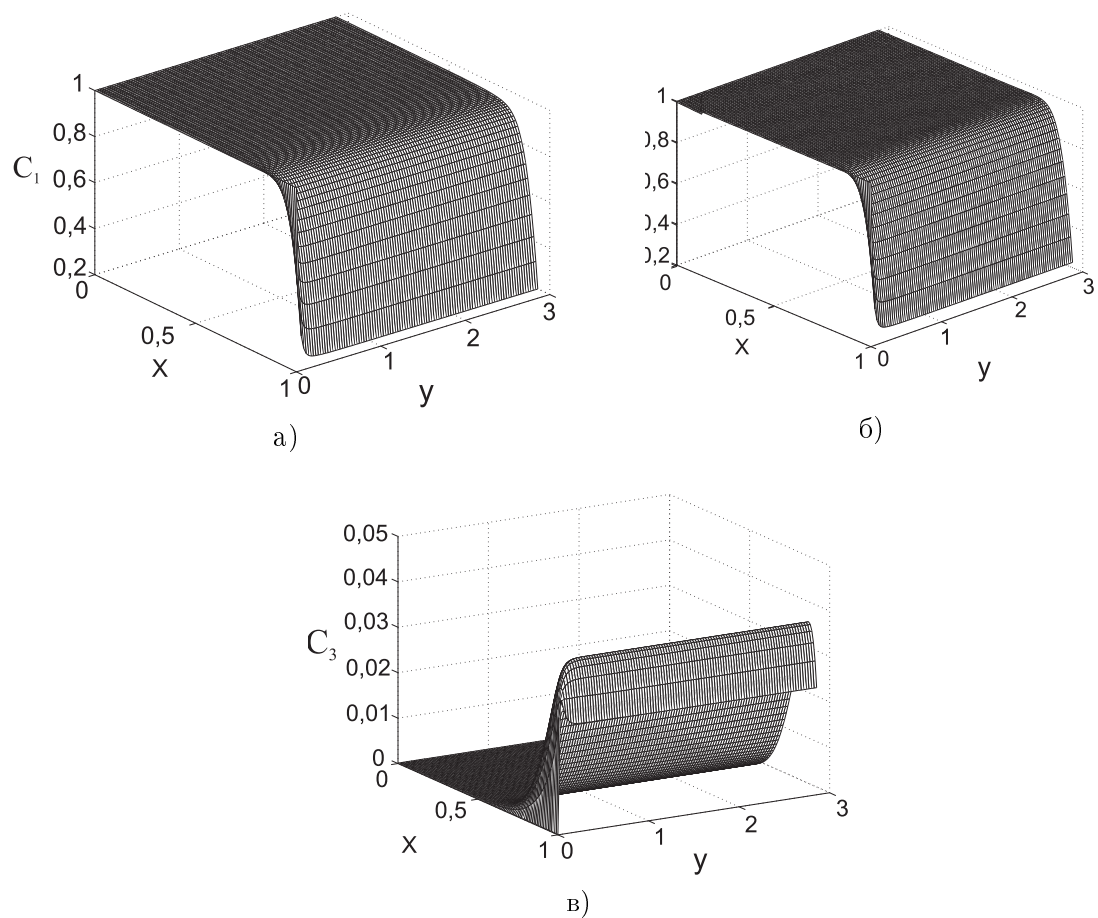


Рис. 1. Поле концентрации Na⁺ (а), Cl⁻ (б) и OH⁻ (в) в канале обессоливания спустя 75 с с момента включения электрического тока

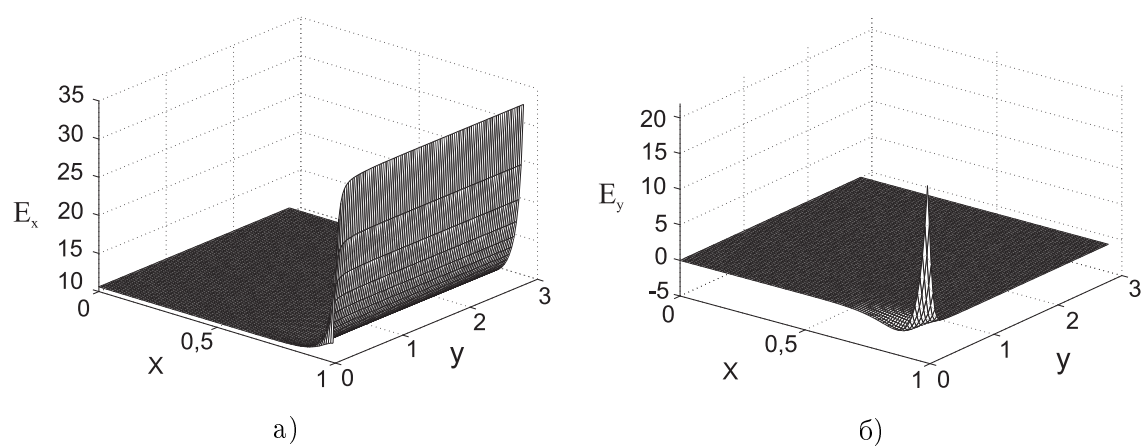


Рис. 2. Напряженность электрического поля E_x (а) и E_y (б) спустя 75 с с момента включения электрического тока

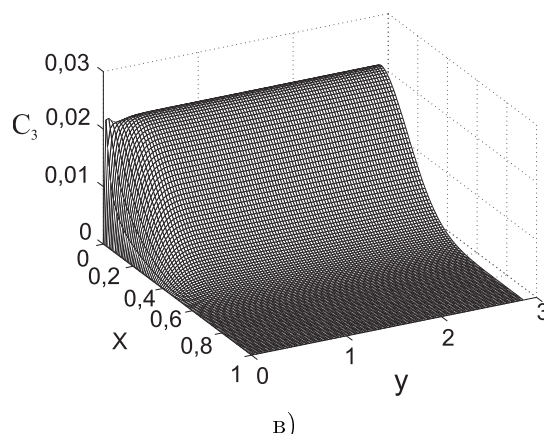


Рис. 5. Поле концентрации H^+ (в) в канале обессоливания спустя 90 с с момента включения электрического тока

ко следующими граничными условиями:

$$C_1|_{x=1} = \tilde{C}_{10}, \quad C_2|_{x=1} = \tilde{C}_{20}.$$

Аналогично предыдущей задаче для функций концентрации возникает погранслоем при $x = 0$ (рис. 5). Концентрации ионов Na^+ и Cl^- уменьшаются вблизи левой границы по длине канала вследствие переноса анионов через анионообменную мембрану и стремления катионов вглубь раствора. В этом случае в силу различия чисел переноса концентрация Na^+ убывает быстрее концентрации Cl^- , что в силу условия электронейтральности приводит к увеличению концентрации ионов 3-го сорта — H^+ .

По результатам численных экспериментов были сделаны следующие выводы о закономерностях переноса тернарного электролита в электромембранных системах:

- для концентраций Na^+ и Cl^- возникает погранслоем вблизи поверхности мембраны;
- в силу различия чисел переноса и выполнения условия электронейтральности увеличиваются концентрации ионов OH^- вблизи катионообменной мембраны и H^+ вблизи анионообменной, что, в свою очередь, в реальных системах увеличивает приток противоионов из глубины раствора, а значит, приводит к интенсификации процесса обессоливания;

– при уменьшении скорости наблюдаются более значительные увеличения концентраций 3-их сортов ионов (OH^- , H^+), что связано с меньшим влиянием конвективной диффузии.

Предложенная модель является достаточно мощным средством для моделирования переноса тернарного электролита в электромембранных системах. Ее стандартным образом можно дополнить уравнениями, моделирующими гидродинамические и температурные явления, протекающие в процессе переноса. В этом случае модель будет применима для решения практических задач оптимизации и повышения эффективности электромембранных систем.

Литература

1. Бабешко В. А., Заболоцкий В. И., Кириллова Е. В., Уртенев М. Х. Декомпозиция систем уравнений Нернста–Планка–Пуассона // ДАН. 1995. Т. 344. № 4. С. 485–486.
2. Бабешко В. А., Заболоцкий В. И., Корженко Н. М., Сеидов Р. Р., Уртенев М. Х. Теория стационарного переноса тернарного электролита в слое Нернста // ДАН. 1998. Т. 361. № 2. С. 878–891.
3. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 463 с.

Ключевые слова: электродиффузионные уравнения, тернарный электролит, декомпозиция, моделирование, нестационарный перенос.