УДК 51-71:541.13

2D МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ СОЛИ ДЛЯ БИНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Коваленко А. В.[1], Узденова А. М.[2], Уртенов М. Х.[3]

2D MODELING OF THE TRANSPORT OF SALT IONS IN THE BINARY ELECTROLYTE IN GALVANIC DYNAMIC MODE

Kovalenko A. V., Uzdenova A. M., Urtenov M. Kh.

The mathematical model of nonstationary transport of ions in the channel desalination in electrodialysis in galvanic dynamic mode in form of quasi-linear partial differential equations is used in the article. A new concept of “current function” for the current density, that vector potential to the current density corresponds in 3D is inputted. A new mathematical model of ions transport in the channel desalination in electrodialysis in galvanic dynamic mode, that approximation solenoidal current density is suggested. All models are new. These models are 2D ones, but the main arguments are valid in 3D.

Keywords: galvanic dynamic mode, galvanic static mode, 2D modeling, the Nernst-Planck-Poisson equation, overlimiting current.

Перенос ионов с учетом диффузии, электромиграции и вынужденной конвекции и пространственного заряда в электромембранных системах описывается системой уравнений Нернста-Планка и Пуассона [1]. Векторная запись этой системы для бинарного электролита в случае отсутствия химических реакций имеет вид:

$$\mathbf{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \mathbf{E} - D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{V}, \quad i = 1, 2, \tag{1}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{j}_i, \quad i = 1, 2, \tag{2}$$

$$\varepsilon_0 \Delta\varphi = F\left(z_1 C_1 + z_2 C_2\right) \tag{3}$$

$$\mathbf{I} = F\left(z_1 \mathbf{j}_1 + z_2 \mathbf{j}_2\right) \tag{4}$$

где $\mathbf{j}_1$, $\mathbf{j}_2$ — плотность потоков катионов и анионов, F — постоянная Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, C_1, C_2 — концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно, z_1, z_2 — зарядовые числа катионов и анионов, D_1, D_2 — коэффициенты диффузии катионов и анионов, соответственно, $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$ — напряженность электрического поля, φ — потенциал электрического поля, ∇ — градиент, Δ — оператор Лапласа, $\mathbf{V}$ — известная скорость течения раствора, $\mathbf{I}$ — плотность электрического тока, ε — диэлектрическая проницаемость электролита, t — время.

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

При этом полагаем H и L — ширина и длина канала обессоливания, $x = 0$ — соответствует условной межфазной границе анионообменная мембрана/раствор, $x = H$– соответствует условной межфазной границе катионообменная мембрана/раствор, $y = 0$ — входу, а $y = L$ — выходу из канала обессоливания.

Электромембранные системы (электродиализные аппараты, электромембранные

[1]Коваленко Анна Владимировна, канд. эконом. наук, доцент кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: savanna-05@mail.ru.

[2]Узденова Аминат Магометовна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры математического анализа Карачаево-Черкесского государственного университета им. У.Д. Алиева; e-mail: uzd_am@mail.ru.

[3]Уртенов Махамет Хусеевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: urtenovmax@mail.ru.

ячейки и т.д.), как и любые другие электрические системы, работают в двух равноправных в физическом смысле режимах: потенциодинамическом и гальваностатическом. При потенциодинамическом (потенциостатическом) задается падение потенциала

$$\varphi(t,H,y)-\varphi(t,0,y)=d(t) \quad \text{для любого } y\in[0,y_k], \tag{5}$$

причем в потенциостатическом режиме d не зависит от t. При гальванодинамическом (гальваностатическом) режиме задается средняя плотность тока $i_{av}(t)$

$$i_{av}(t)=\frac{1}{y_k}\int\limits_0^{y_k} I_1(t,x,y)dy \quad \text{для любого } x\in[0,x_k], \tag{6}$$

причем в гальваностатическом режиме $i_{av}(t)$ не зависит от t.

Условия (5) и (6) альтернативны друг другу, т.е. падения потенциала определяет среднюю плотность тока и наоборот.

Поскольку система уравнений (1)–(4) содержит явное уравнение для потенциала (3), то удобно использовать ее для исследования потенциодинамического режима, а также строить на ее основе различные упрощенные математические модели переноса ионов в потенциодинамическом режиме.

При теоретическом и экспериментальном исследованиях важную роль имеют рассчитанные теоретически из решения модельных задач критические значения параметров, когда процессы переноса существенно изменяются. Для электромембранных систем такими критическими значениями являются предельный ток, ток экзальтации, ток Харкаца и т.д. [2], причем им не всегда соответствуют конкретные значения падения потенциала, т.к. значения потенциала в некоторых случаях стремится к бесконечности. Поэтому мембранные процессы удобно исследовать теоретически и экспериментально при гальванодинамическом (гальваностатическом) режиме, когда заданной считается плотность тока и исследование проводится в зависимости от ее соотношения с критическими значениями. Кроме того, в настоящее время накоплено большое количество экспериментальных данных, полученных для гальванодинамического режима, которые требуют анализа. Однако система уравнений (1)–(4) неудобна для исследования гальванодинамического режима, так как не содержит дифференциального уравнения для плотности тока. В связи с этим при использовании системы уравнений (1)–(4) для моделирования гальванодинамического режима приходится решать обратную задачу, т.е. по заданной плотности тока $i_{av}(t)$ находить соответствующее падение потенциала $\varphi(t,h,y)-\varphi(t,0,y)=d(t)$, а для этого необходимо неоднократно решать систему уравнений (1)–(4). Таким образом, возникает задача преобразования системы электродиффузионных уравнений (1)–(4) к виду, удобному для моделирования гальванодинамического режима.

Принципиальным моментом при этом является то, что необходимо вывести новое уравнение для неизвестной вектор-функции плотности тока из исходной системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона.

В п. 1 предлагается математическая модель переноса ионов в канале обессоливания электродиализного аппарата в гальванодинамическом режиме в виде системы квазилинейных уравнений с частными производными.

В п. 2 рассматривается стационарная задача. Введено новое понятие «функция тока» для плотности тока, которому в трехмерном случае соответствует векторный потенциал для плотности тока. Эта функция обобщается и используется и в дальнейшем.

В п.3 предложена новая математическая модель переноса ионов в канале обессоливания электродиализного аппарата в гальванодинамическом режиме при выполнении условия электронейтральности.

В п.4 предложена новая нестационарная модельная задача в приближении соленоидальности плотности тока.

1. Моделирование переноса бинарного электролита в канале обессоливания электродиализного аппарата в гальванодинамическом режиме

Для того чтобы систему уравнений (1)–(4) преобразовать к виду удобному для моделирования гальванодинамического режима необходимо решить:

1. Вывести дифференциальное уравнение для плотности тока $\mathbf{I}$, которое должно использоваться вместо уравнения Пуассона (3).

2. Вывести формулу, выражающую напряженность электрического поля через плотность тока и концентрацию, которая должна использоваться вместо уравнения плотности тока (4).

3. Вывести граничные условия.

1.1. Вывод уравнения для ротора плотности тока

При выводе уравнения для плотности тока можно воспользоваться теоремой об однозначном определении вектора по его известным дивергенции и ротору (вихрю) [3].

Введем в рассмотрение линейный дифференциальный оператор, который является функцией вихря (ротором) в двумерном случае, для произвольного двумерного вектора $\mathbf{W}$

$$r(\mathbf{W}) = \left(\frac{\partial W_y}{\partial x} - \frac{\partial W_x}{\partial y}\right). \tag{1.7}$$

Несложно проверить, что:

1) $r(\nabla u) = 0$, для любой гладкой функции u;

2) $r(u\mathbf{W}) = (\nabla u, \mathbf{W})_1 + ur(\mathbf{W})$, для любой гладкой функции u и любого гладкого вектора $\mathbf{W}$.

Здесь $(\mathbf{a}, \mathbf{b})_1 = a_1 b_2 - a_2 b_1$ — кососимметричное скалярное произведение, причем $(\mathbf{a}, \mathbf{a})_1 = 0$, для любого вектора $\mathbf{a}$.

Применяя оператор (1.7) к уравнению для плотности тока (4), получаем

$$r(\mathbf{I}) = Fz_1 r(\mathbf{j}_1) + Fz_2 r(\mathbf{j}_2). \tag{1.8}$$

Используя формулу потоков (1), можно получить соотношение:

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

Откуда с учетом свойств оператора r следует

$$r(\mathbf{j}_i) = \frac{F}{RT} z_i D_i \left(\nabla C_i, \mathbf{E}\right)_1 + \left(\nabla C_i, \mathbf{V}\right)_1 + C_i r(\mathbf{V}), \quad i = 1, 2. \tag{1.9}$$

Воспользовавшись формулами (1.8), (1.9), получаем уравнение

$$r(\mathbf{I}) = \frac{F^2}{RT} \left(\nabla \left(D_1 z_1^2 C_1 + D_2 z_2^2 C_2\right), \mathbf{E}\right)_1 + F(\nabla(z_1 C_1 + z_2 C_2), \mathbf{V})_1 + F\left(z_1 C_1 + z_2 C_2\right) r\left(\mathbf{V}\right). \tag{1.10}$$

1.2. Вывод уравнения для дивергенции плотности тока

Применим оператор div к обеим частям уравнения (4), тогда

$$\operatorname{div}(\mathbf{I}) = Fz_1 \operatorname{div}(\mathbf{J}_1) + Fz_2 \operatorname{div}(\mathbf{J}_2).$$

Используя формулу потоков (1), получаем

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

Так как $\operatorname{div}(\nabla u) = \Delta u$ для любой гладкой функции u, $\operatorname{div}(u\mathbf{W}) = (\nabla u, \mathbf{W}) + u \operatorname{div}(\mathbf{W})$ для любой гладкой функции u и любого гладкого вектора $\mathbf{W}$, кроме того $\operatorname{div} \mathbf{V} = 0$, то после ряда преобразований получим

$$\operatorname{div}(\mathbf{j}_i) = \frac{F}{RT} z_i D_i (\nabla C_i, \mathbf{E}) + \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \operatorname{div} \mathbf{E} - D_i \Delta C_i + (\nabla C_i, \mathbf{V}), \quad i = 1, 2. \tag{1.11}$$

Следовательно

$$\operatorname{div}(\mathbf{I}) = \frac{F^2}{RT} \left(\nabla \left(D_1 z_1^2 C_1 + D_2 z_2^2 C_2\right), \mathbf{E}\right) + \frac{F^2}{RT} (D_1 z_1 C_1 + D_2 z_2 C_2) \operatorname{div} \mathbf{E} - F\Delta \left(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2\right) + F(\nabla(z_1 C_1 + z_2 C_2), \mathbf{V}). \tag{1.12}$$

Согласно обратной задаче векторного анализа об определении вектора-функции по известным дивергенции и ротору система уравнений (1.10) и (1.12) с соответствующими граничными условиями позволяет однозначно определить плотность тока $\mathbf{I}$ [3].

1.3. Вывод формулы для напряженности электрического поля

Умножим уравнения (1) на z_i и сложим, тогда с учетом формулы (4) получим

$$\mathbf{I} = \frac{F^2}{RT} (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) \mathbf{E} - F(z_1 D_1 \nabla C_1 + z_2 D_2 \nabla C_2) + F(z_1 C_1 + z_2 C_2) \mathbf{V}. \tag{1.13}$$

Откуда находим напряженность электрического поля

$$\mathbf{E} = \frac{A}{F} + Az_1 D_1 \nabla C_1 + Az_2 D_2 \nabla C_2 - A(z_1 C_1 + z_2 C_2) \mathbf{V}, \tag{1.14}$$

$$A = \frac{RT}{F\Theta}, \quad \Theta = z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2,$$

Выражение (1.14) является обобщением закона Ома. Действительно, первое слагаемое в правой части выражает закон Ома, второе и третье слагаемые показывают, что градиент концентрации даже при отсутствии электрического тока создает электрическое поле, четвертое слагаемое описывает возникновение электрического поля за счет конвективного переноса электролита при нарушении условия электронейтральности.

Таким образом, для моделирования гальванодинамического режима имеем систему уравнений:

$$\mathbf{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \mathbf{E} - D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{V}, \quad i = 1, 2, \tag{1.15}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\mathbf{j}_i, \quad i = 1, 2, \tag{1.16}$$

$$\begin{aligned} r(\mathbf{I}) = \frac{F^2}{RT} (\nabla \Theta, \mathbf{E})_1 + \\ + F(\nabla(z_1 C_1 + z_2 C_2), \mathbf{V})_1 + \\ + F (z_1 C_1 + z_2 C_2)\, r(\mathbf{V}). \end{aligned} \tag{1.17}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\mathbf{I}) = \frac{F^2}{RT} (\nabla \Theta, \mathbf{E}) + \\ + \frac{F^2}{RT}(D_1 z_1 C_1 + D_2 z_2 C_2) \operatorname{div} \mathbf{E} - \\ - F \Delta (z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) + \\ + F(\nabla(z_1 C_1 + z_2 C_2), \mathbf{V}). \end{aligned} \tag{1.18}$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi. \tag{1.19}$$

Если перейти к скалярным уравнениям и неизвестным скалярным функциям, то система (1.15)–(1.19) состоит из 10 скалярных уравнений с 10 неизвестными скалярными функциями.

При известной вектор-функции $\mathbf{E}$ падение потенциала $\varphi - \varphi_0$ из уравнения (1.19) определяется однозначно

$$\varphi - \varphi_0 = -\int_0^x E_1(t, x, y) dx - \int_0^y E_2(t, x, y) dy.$$

1.4. Краевые условия для математической модели переноса бинарного электролита в канале обессоливания электродиализного аппарата в гальванодинамическом режиме

К системе уравнений (1.15)–(1.19) должны быть добавлены соответствующие краевые условия, которые ставятся в зависимости от целей конкретного исследования процессов переноса в электродиализных аппаратах. В связи с исследованием в данной работе гальванодинамическом режима предполагаем, что ток $i_{av}(t)$, протекающий через любое сечение камеры обессоливания, является одинаковым и заданным

$$\frac{1}{L} \int_0^L I_x(x, y, t) dy = i_{av}(t), \tag{1.20}$$

Все граничные условия должны быть согласованы со свойствами мембран и с величиной i_{av} («интенсивным» или «мягким» токовым режимом).

Наряду с условием (1.20) будем использовать следующие граничные условия:

1) На поверхности анионообменной мембраны $x = 0$, $y \in [0, L]$, $t \geqslant 0$ будем считать граничную концентрацию анионов равной фиксированному заряду внутри мембраны

$$C_2|_{x=0} = C_{am}. \tag{1.21}$$

Кроме того, предположим анионообменную мембрану идеально селективной, то есть непроницаемой для катионов

$$\left. \left(\frac{\partial C_1}{\partial x} - \frac{F}{RT} z_1 C_1 E_x \right) \right|_{x=0} = 0. \tag{1.22}$$

2) На поверхности катионообменной мембраны $x = H$, $y \in [0, L]$, $t \geqslant 0$ будем считать граничную концентрацию катионов равной фиксированному заряду внутри мембраны

$$C_1|_{x=H} = C_{km}. \tag{1.23}$$

Кроме того, предположим катионообменную мембрану идеально селективной, т.е. непроницаемой для анионов

$$\left. \left(\frac{\partial C_2}{\partial x} - \frac{F}{RT} z_2 C_2 E_x \right) \right|_{x=H} = 0. \tag{1.24}$$

3) На входе в рассматриваемую область $y = 0$, $x \in [0, H]$, $t \geqslant 0$ будем считать заданными концентрации ионов. В зависимости от целей исследования они могут считаться распределенными либо постоянно, либо по другому закону. Если концентрации на входе не постоянны, то будем считать их распределение соответствующим предельной плотности тока. Будем также полагать, что на входе выполняется условие электронейтральности

$$\begin{gathered} C_i(x, 0, t) = C_{i,0}(x, t), \quad i = 1, 2, \\ z_1 C_{1,0}(x, t) + z_2 C_{2,0}(x, t) = 0. \end{gathered} \tag{1.25}$$

4) На выходе из рассматриваемой области $y = L$, $x \in [0, H]$, $t \geqslant 0$ для концентрации

будем использовать условие, определяющее поток ионов на выходе

$$-\mathbf{n}\mathbf{j}_i\,(t,x,L) = -V_2\,(t,x,L)\,C_i\,(t,x,L)$$

или

$$-\frac{F}{RT}z_iD_iC_i\frac{\partial\varphi}{\partial y} - D_i\frac{\partial C_i}{\partial y} + C_iV_2 = = V_2\,(t,x,L)\,C_i\,(t,x,L)\,, \quad (1.26)$$

$$i = 1,\ 2.$$

5) Начальные условия при $t = 0$ примем, по возможности, согласованными с остальными граничными условиями

$$C_i(0,x,y) = C_{i,n}(x,y), \qquad (1.27)$$

$$i = 1, 2.$$

Математическая модель нестационарного переноса бинарного электролита в разбавленных растворах в электромембранных системах с учетом пространственного заряда в гальванодинамическом режиме представлена здесь впервые.

2. Моделирование гальваностатического режима в стационарном случае

Для стационарного случая из (2) следует, что дивергенция потоков равна нулю

$$\mathrm{div}(\mathbf{j}_i) = 0. \qquad (2.1)$$

Тогда из (4) следует, что плотность тока является соленоидальной вектор-функцией

$$\mathrm{div}(\mathbf{I}) = 0 \qquad (2.2)$$

и уравнение (1.18) выполняется как тождество.

Из (2.2) следует существование такой функции η, что

$$\frac{\partial\eta}{\partial x} = I_y, \quad \frac{\partial\eta}{\partial y} = -I_x. \qquad (2.3)$$

Функция η имеет смысл функции тока для плотности тока, т.е. вектор $\mathbf{I}$ является касательным вектором к ее линиям уровня (в трехмерном случае η является векторным потенциалом для $\mathbf{I}$). Действительно, пусть

$$\Gamma = \big\{(x(s),y(s)) : \eta(x(s),y(s)) = \mathrm{const},\ s\in(0,s_0)\big\}$$

линии уровня функции η, тогда получаем

$$\frac{d}{ds}\eta(x(s),y(s)) = \frac{\partial\eta}{\partial x}\frac{dx}{ds} + \frac{\partial\eta}{\partial y}\frac{dy}{ds} = 0,$$

$$s\in(0,s_0),$$

т.е. касательный вектор $\left(\dfrac{dx}{ds},\dfrac{dy}{ds}\right)^T$ перпендикулярен градиенту $\left(\dfrac{\partial\eta}{\partial x},\dfrac{\partial\eta}{\partial y}\right)^T$, с другой стороны

$$\frac{\partial\eta}{\partial x}I_x + \frac{\partial\eta}{\partial y}I_y = -\frac{\partial\eta}{\partial x}\frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{\partial\eta}{\partial y}\frac{\partial\eta}{\partial x} = 0,$$

т.е. вектор $s\in(0,s_0)$, $\mathbf{I}$ перпендикулярен градиенту функции η в точке (x,y), поэтому является касательным вектором в точке (x,y) к линии уровня проходящей через точку (x,y).

Из (2.3) следует, что

$$r(\mathbf{I}) = \frac{\partial I_y}{\partial x} - \frac{\partial I_x}{\partial y} = \Delta\eta,$$

поэтому из (1.17) для функции η получим уравнение

$$\Delta\eta = \frac{F^2}{RT}\,(\nabla\Theta,\mathbf{E})_1 + + F(\nabla(z_1C_1+z_2C_2),\mathbf{V})_1 + + F\,(z_1C_1+z_2C_2)\,r\,(\mathbf{V})\,. \quad (2.4)$$

Из (1.11) и (2.1) следует, что

$$D_i\Delta C_i - \frac{F}{RT}z_iD_i(\nabla C_i,\mathbf{E}) - -\frac{F}{RT}z_iD_iC_i\,\mathrm{div}\,\mathbf{E} - (\nabla C_i,\mathbf{V}) = 0, \quad (2.5)$$

$$i = 1, 2.$$

Подставим в уравнения (2.4), (2.5) $\mathbf{E}$ из формулы (1.14), тогда для трех неизвестных функций η, C_1, C_2 получим три уравнения (2.4), (2.5). После их решения $\mathbf{E}$ находится по формуле (1.14). Уравнения (2.4), (2.5) и формула (1.14) определяют модель гальваностатического режима в стационарном случае, представленную здесь впервые.

3. Моделирование гальванодинамического режима при выполнении условия локальной электронейтральности

При выполнении условия локальной электронейтральности

$$\rho = F(z_1C_1 + z_2C_2) = 0 \qquad (3.1)$$

система уравнений (1.15)–(1.14) может быть упрощена. Положим

$$C = z_1C_1 = -z_2C_2, \qquad (3.2)$$

тогда $\Theta = (z_1D_1 - z_2D_2)C$ и из (1.14) следует

$$\mathbf{E} = \frac{RT}{F^2(z_1D_1 - z_2D_2)C}\mathbf{I} + \frac{RT(D_1 - D_2)}{F(z_1D_1 - z_2D_2)C}\nabla C. \qquad (3.3)$$

При выполнении условия локальной электронейтральности плотность тока также является соленоидальным полем. Действительно, умножим уравнения (2) на Fz_i и сложим между собой, тогда получим

$$0 = F\frac{\partial(z_1C_1 + z_2C_2)}{\partial t} = \frac{\partial\rho}{\partial t} = -F\operatorname{div}(z_1\mathbf{j}_1 + z_2\mathbf{j}_2) = -\operatorname{div}\mathbf{I}.$$

Уравнение (1.18) выполняется как тождество и существует функции η, что выполняется формула (2.3). Из формулы (1.17) следует

$$\Delta\eta = \frac{F^2(z_1D_1 - z_2D_2)}{RT}\left(\nabla C, \mathbf{E}\right)_1. \qquad (3.4)$$

Так как $(\nabla C, \nabla C)_1 = 0$, $(\nabla C, \mathbf{I})_1 = (\nabla C, \nabla\eta)$, то с учетом формулы (3.3) из (3.4) получаем

$$\Delta\eta = \frac{1}{\mathrm{C}}\left(\nabla C, \nabla\eta\right). \qquad (3.5)$$

Умножая уравнение (1.16) на z_1 и воспользовавшись уравнением (1.15) будем иметь

$$\frac{\partial z_1C_1}{\partial t} = -\operatorname{div} z_1\mathbf{j}_1 = -\frac{F}{RT}z_1D_1\operatorname{div}(z_1C_1\mathbf{E}) + D_1\operatorname{div}\left(\nabla z_1C_1\right) - \operatorname{div}\left(z_1C_1\mathbf{V}\right)$$

или

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{F}{RT}z_1D_1\operatorname{div}(C\mathbf{E}) + D_1\Delta C - \operatorname{div}(C\mathbf{V}).$$

Из (3.3) следует, что

$$\operatorname{div}(C\mathbf{E}) = \frac{RT(D_1 - D_2)}{F(z_1D_1 - z_2D_2)}\Delta C,$$

значит,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{z_1D_1(D_1 - D_2)}{z_1D_1 - z_2D_2}\Delta C + D_1\Delta C - \operatorname{div} C\mathbf{V}$$

или

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta C - \operatorname{div} C\mathbf{V}, \qquad (3.6)$$

где

$$D = \frac{D_1D_2(z_1 - z_2)}{z_1D_1 - z_2D_2}.$$

Таким образом, перенос ионов бинарного электролита в электромембранных системах описывается системой из двух уравнений (3.5) и (3.6) для двух неизвестных скалярных функций η и C. После решения этих уравнений функции C_1, C_2, $\mathbf{I}$, $\mathbf{E}$ находятся по простым формулам из (2.3), (3.2), (3.3). Модель гальваностатического режима при выполнении условия локальной электронейтральности впервые была представлена в работе [4] и подробно изучена в работах [5, 6], а в работах [7–10] использовалась при построении и анализе математической модели гравитационной конвекции в электрохимических системах в гальваностатическом режиме. Здесь она выведена как частный случай общей модели переноса бинарного электролита в гальванодинамическом режиме.

4. Вывод модельных задач для гальванодинамического режима

4.1. Нестационарная модельная задача в приближении соленоидальности плотности тока

1) Приближение соленоидальности плотности тока.

Как было показано выше для стационарного случая, из п. 2 следует, что плотность тока является соленоидальной, т.е. $\operatorname{div}(\mathbf{I}) = 0$. При выполнении условия локальной электронейтральности $\rho = F\left(z_1C_1 + z_2C_2\right) = 0$ плотность тока также является соленоидальным полем.

Из физических соображений, а также из анализа решения одномерных задач [11] можно ожидать, что канал обессоливания разбивается на область электронейтральности U_1, занимающую основную (центральную) часть канала, области пространственного заряда U_2, примыкающих к мембранам (двойные электрические слои) и промежуточных между ними слоем U_3.

При этом в области пространственного заряда, за исключением плотной части двойного электрического слоя, плотность распределения заряда $\rho = F\left(z_1C_1 + z_2C_2\right)$ практически стационарна [11] , но тогда в этой области $\operatorname{div}\mathbf{I} = -\frac{\partial\rho}{\partial t} \approx 0$.

Таким образом, можно предположить, что плотность тока является приближенно соленоидальным полем в канале обессоливания, хотя это выполняется в разных областях канала по разным причинам:

$$\operatorname{div}\mathbf{I} = \begin{cases} 0,\ (x,y)\in U_1,\ \text{из-за условия} \\ \text{электронейтральности,} \\ 0,\ (x,y)\in U_2,\ \text{из-за стационарности} \\ \text{плотности пространственного} \\ \text{заряда } \rho. \end{cases}$$

Математическую модель с предположением $\operatorname{div}\mathbf{I} \approx 0$ естественно называть моделью в приближении соленоидальности плотности тока.

2) Вывод уравнения для функции тока для плотности тока.

Из соленоидальности плотности тока, как и выше, следует существования такой функции η, что выполняются соотношения

$$\frac{\partial\eta}{\partial x} = I_y, \quad \frac{\partial\eta}{\partial y} = -I_x, \qquad (4.1)$$

Из (2.4) и (3.1) следует, что функция η является решением уравнения

$$\Delta\eta = \frac{F^2}{RT}\left(\nabla\Theta,\mathbf{E}\right)_1 + \\ + F\left(\nabla(z_1C_1+z_2C_2),\mathbf{V}\right)_1 + \\ + F\left(z_1C_1+z_2C_2\right) r\left(\mathbf{V}\right). \qquad (4.2)$$

3) Граничные условия для функции тока для плотности тока.

Рассмотрим граничные условия, для уравнения (4.2).

При выводе граничного условия для функции η на плоскости мембран, которые далее будем считать приближенно эквипотенциальными поверхностями (считается, что реально эквипотенциальные поверхности находятся в глубине мембраны параллельно ее поверхности).

Из (1.13) и (4.1) следует равенство

$$\frac{\partial\eta}{\partial x}\left.\right|_{x=0,\,x=x_k} = I_y\left.\right|_{x=0,\,x=x_k} = \\ = \frac{F^2}{RT}\Theta E_y\left.\right|_{x=0,\,x=x_k} - \\ - F\left(z_1D_1\frac{\partial \mathrm{C}_1}{\partial y} + z_2D_2\frac{\partial \mathrm{C}_2}{\partial y}\right)\left.\right|_{x=0,\,x=x_k}. \qquad (4.3)$$

Напряженность электрического поля $\mathbf{E}$ перпендикулярна эквипотенциальной поверхности, поэтому $E_y = 0$, следовательно

$$\frac{\partial\eta}{\partial x}\left.\right|_{x=0,\,x=x_k} = \\ = -F\left(z_1D_1\frac{\partial \mathrm{C}_1}{\partial y} + z_2D_2\frac{\partial \mathrm{C}_2}{\partial y}\right)\Bigg|_{x=0,\,x=x_k}. \qquad (4.4)$$

Для электролитов с одинаковыми коэффициентами диффузии катионов и анионов $(D_1 = D_2 = D)$ и выполнении условия электронейтральности $(z_1C_1 + z_2C_2 = 0)$ из (4.4) получаем, что

$$\frac{\partial\eta}{\partial x}\left.\right|_{x=0,\,x=x_k} = \\ = -FD\frac{\partial}{\partial y}(z_1C_1+z_2C_2)\left.\right|_{x=0,\,x=x_k} = 0,$$

т.е. плотность тока $\mathbf{I}$ на мембране перпендикулярна плоскости мембраны.

Так как

$$i_{av} = \frac{1}{y_k}\int\limits_0^{y_k} I_x(t,x,y)dy = -\frac{1}{y_k}\int\limits_0^{y_k}\frac{\partial\eta}{\partial y}dy = \\ = -\frac{1}{y_k}\eta\left.\right|_0^{y_k} = -\frac{1}{y_k}\eta\left.\right|_{y=y_k} + \frac{1}{y_k}\eta\left.\right|_{y=0}, \qquad (4.5)$$

то

$$\eta\left.\right|_{y=y_k} - \eta\left.\right|_{y=0} = -y_k i_{av}. \qquad (4.6)$$

Из (4.6) следует, что $\eta\left.\right|_{y=0}$ может зависеть только от t, а из уравнения (2.1) и граничных условий следует, что функция η, имеющая смысл потенциала, определена с точностью до функции зависящей от t, следовательно, можно положить $\eta\left.\right|_{y=0} = 0$. Тогда из (4.5) следует

$$\eta\left.\right|_{y=y_k} = -y_k i_{av}.$$

Таким образом, для функции η задаются граничные условия

$$\frac{\partial\eta}{\partial x}\left.\right|_{x=0,\,x=x_k} = \\ = -F(z_1D_1\frac{\partial \mathrm{C}_1}{\partial y} + z_2D_2\frac{\partial \mathrm{C}_2}{\partial y})\left.\right|_{x=0,\,x=x_k},$$

$$\eta\,|_{y=0} = 0\ , \quad \eta\,|_{y=y_k} = y_k i_{av}. \tag{4.7}$$

В качестве начального приближения для функции η можно взять либо постоянную, либо линейную функции, не зависящую от y:

$$\eta(x,y,0) = -i_{av} y. \tag{4.8}$$

4) Система уравнений для модели в приближении соленоидальности плотности тока.

Таким образом, уравнения, описывающие математическую модель переноса ионов в приближении соленоидальности поля плотности тока, имеют следующий вид:

$$\mathbf{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \mathbf{E} - D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{V}, \tag{4.9}$$

$$i = 1,2,$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div}\mathbf{j}_i, \quad i = 1,2, \tag{4.10}$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{I}\frac{A}{F} + A(z_1 D_1 \nabla C_1 + z_2 D_2 \nabla C_2) - \\ - A(z_1 C_1 + z_2 C_2)\mathbf{V}, \tag{4.11}$$

$$\Delta\eta = \frac{F^2}{RT}\left(\nabla\left(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2\right), \mathbf{E}\right)_1 + \\ + F\left(\nabla\Theta, \mathbf{V}\right)_1 + \\ + F\left(z_1 C_1 + z_2 C_2\right) r(\mathbf{V}). \tag{4.12}$$

Имеем систему из 9 скалярных уравнений для неизвестных функций $\mathbf{j}_i$, C_i, $i = 1,2$, $\mathbf{E}$, η с 9 неизвестными координатами.

Подстановка (4.9) в (4.10) дает следующие уравнения для концентраций ионов:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \Delta C_i - \operatorname{div}(C_i \mathbf{V}) - \\ - \frac{F}{RT} z_i D_i \operatorname{div}(C_i \mathbf{E}), \quad i = 1,2. \tag{4.13}$$

Исключая напряженность электрического поля $\mathbf{E}$, получаем систему из трех скалярных уравнений для трех скалярных неизвестных функций η, C_1, C_2

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \Delta C_i - \operatorname{div}(C_i \mathbf{V}) - \\ - \frac{1}{F} z_i D_i \operatorname{div}\left(\frac{C_i}{\Theta}\mathbf{I}\right) - \\ - D_i z_i \operatorname{div}\left(\frac{C_i}{\Theta}\nabla(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2)\right) + \\ + z_i D_i \operatorname{div}\left(\frac{C_i(z_1 C_1 + z_2 C_2)}{\Theta}\mathbf{V}\right), \tag{4.14}$$

$$i = 1,2,$$

$$\Delta\eta = \frac{1}{\Theta}\left(\nabla\Theta, \nabla\eta\right) + \\ + \frac{F}{\Theta}\big(\nabla\Theta, \\ \nabla\left(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2\right)\big)_1 - \\ - \frac{F(z_1 C_1 + z_2 C_2)}{\Theta}\left(\nabla\left(\Theta\right), \mathbf{V}\right)_1 + \\ + F(\nabla(z_1 C_1 + z_2 C_2), \mathbf{V})_1 - \\ - F\left(z_1 C_1 + z_2 C_2\right) r(\mathbf{V}). \tag{4.15}$$

4.2. Модель переноса симметричного бинарного электролита в приближении соленоидальности плотности

В частном случае симметричного бинарного электролита $z_1 = -z_2 = 1$ уравнения упрощаются и принимают следующий вид:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \Delta C_1 - \operatorname{div}(C_1 \mathbf{V}) - \frac{1}{F} D_1 \times \\ \times \operatorname{div}\left(\frac{C_1}{(D_1 C_1 + D_2 C_2)}\mathbf{I}\right) - \\ - D_1 \operatorname{div}\left(\frac{C_1(D_1 \nabla C_1 - D_2 \nabla C_2)}{(D_1 C_1 + D_2 C_2)}\right) + \\ + D_1 \operatorname{div}\left(\frac{C_1(C_1 - C_2)}{(D_1 C_1 + D_2 C_2)}\mathbf{V}\right), \tag{4.16}$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \Delta C_2 - \operatorname{div}(C_2 \mathbf{V}) + \frac{1}{F} D_2 \times \\ \times \operatorname{div}\left(\frac{C_2}{D_1 C_1 + D_2 C_2}\mathbf{I}\right) + \\ + D_2 \operatorname{div}\left(\frac{C_2(D_1 \nabla C_1 - D_2 \nabla C_2)}{D_1 C_1 + D_2 C_2}\right) - \\ - D_2 \operatorname{div}\left(\frac{C_2(C_1 - C_2)}{D_1 C_1 + D_2 C_2}\mathbf{V}\right), \tag{4.17}$$

$$\Delta\eta = \frac{1}{D_1 C_1 + D_2 C_2} \times \\ \times \left(\nabla\left(D_1 C_1 + D_2 C_2\right), \nabla\eta\right) + \\ + \frac{F}{D_1 C_1 + D_2 C_2} \times \\ \times \left(\nabla\left(D_1 C_1 + D_2 C_2\right), \nabla\left(D_1 C_1 - D_2 C_2\right)\right)_1 - \\ - \frac{F(C_1 - C_2)}{D_1 C_1 + D_2 C_2}\left(\nabla\left(D_1 C_1 + D_2 C_2\right), \mathbf{V}\right)_1 + \\ + F(\nabla(C_1 - C_2), \mathbf{V})_1 - \\ - F\left(C_1 - C_2\right)\xi(\mathbf{V}). \tag{4.18}$$

4.3. Модель переноса симметричного бинарного электролита с одинаковыми коэффициентами диффузии в приближении соленоидальности плотности

Коэффициенты диффузии катионов и анионов могут, как значительно отличаться друг от друга (например, коэффициенты диффузии Na^+ и Cl^- отличаются примерно в 1.54 раза), так и быть примерно одинаковыми (например, коэффициенты диффузии K^+ и Cl^- примерно одинаковы).

Если предположить $D_1 = D_2 = D$, то уравнения упростятся

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D\Delta C_1 - \operatorname{div}(C_1\mathbf{V}) - \frac{1}{F}\operatorname{div}\left(\frac{C_1}{C_1+C_2}\mathbf{I}\right) - D\operatorname{div}\left(\frac{C_1(\nabla C_1 - \nabla C_2)}{C_1+C_2}\right) + \operatorname{div}\left(\frac{C_1(C_1-C_2)}{C_1+C_2}\mathbf{V}\right), \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D\Delta C_2 - \operatorname{div}(C_2\mathbf{V}) + \frac{1}{F}\operatorname{div}\left(\frac{C_2}{C_1+C_2}\mathbf{I}\right) + D\operatorname{div}\left(\frac{C_2(\nabla C_1 - \nabla C_2)}{C_1+C_2}\right) - \operatorname{div}\left(\frac{C_2(C_1-C_2)}{C_1+C_2)}\mathbf{V}\right), \quad (4.20)$$

$$\Delta\eta = \frac{1}{C_1+C_2}(\nabla(C_1+C_2), \nabla\eta) - \frac{2FD}{C_1+C_2}(\nabla \mathrm{C}_1, \nabla C_2)_1 - \frac{F(C_1-C_2)}{C_1+C_2}(\nabla(C_1+C_2), \mathbf{V})_1 + F(\nabla(C_1-C_2), \mathbf{V})_1 - F(C_1-C_2)\,r(\mathbf{V}). \quad (4.21)$$

В данной задаче η, C_1, C_2 — неизвестные функции, зависящие от времени t и координат x, y.

Заключение

В работе описаны различные математические модели нестационарного переноса ионов соли для бинарного электролита в канале обессоливания электродиализного аппарата в гальванодинамическом режиме в виде системы квазилинейных уравнений с частными производными: общая модель, стационарная модель, модели при выполнении условия электронейтральности, а также в приближении соленоидальности плотности тока. Введено новое понятие «функция тока» для плотности тока, которому в трехмерном случае соответствует векторный потенциал для плотности тока. Все описанные выше математические модели предложены впервые.

Литература

1. *Ньюмен Дж.* Электрохимические системы. М: Мир, 1977. 463 с.
2. *Уртенов М. Х., Лаврентьев А. В., Никоненко В. В., Письменский А. В., Сеидова Н. М.* Максимальные потоки ионов соли в некоторых математических моделях массопереноса в электромембранных системах // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2006. №3. С. 84–93
3. *Фихтенгольц Г. М.* Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 3. М.: Наука, 1956. 656 с.
4. *Уртенов М. Х., Письменский А. В.* Моделирование гравитационной конвекции в электромембранных системах очистки воды // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2004. №3. С. 64–69.
5. *Коваленко А. В., Уртенов 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).
6. *Коваленко А. В., Уртенов М. Х., Ярощук А. Э., Жолковский Э. К.* 2D-моделирование переноса бинарного электролита в электромембранных системах // Известия Кубанского государственного университета. Естественные науки. 2013. №2. С. 52–57.
7. *Лаврентьев А. В., Письменский А. В., Уртенов М. Х.* Математическое моделирование переноса в электромембранных системах с учетом конвективных течений. Краснодар: Типография КубГУ, 2006. 147 с.
8. *Pismenskiy A., Urtenov M., Nikonenko V., Pismenskaya N., Pourcelly G.* Modelling of gravitational convection in electromembrane systems // Book of Abstracts of International Congress “Euromembrane’2004”, Hamburg, Germany, 28 Sep. – 1 Oct. 2004. P. 489.
9. *Urtenov M., Pismenskiy A., Nikonenko V., Pourcelly G.* Mathematical modelling of gravitational convection in electrodialysis

processes // Desalination. 2006. Vol. 192. P. 374–379.

10. *Коваленко А. В., Уртенов М. Х., Письменский А. В., Никоненко В. В., Систа Ф., Письменская Н. Д.* Моделирование и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в электромембранной ячейке // Электрохимия. 2012. Т. 48. №7. С. 830–842.

11. *Коваленко А. В., Уртенов М. Х.* Краевые задачи для системы электродиффузионных уравнений. Ч. 1. Одномерные задачи. Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG., 2011. 281 с.

Ключевые слова: гальванодинамический режим, гальваностатический режим, 2D моделирование, уравнения Нернста-Планка-Пуассона, запредельный токовый режим.

Статья поступила 5 сентября 2013 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар
Карачаево-Черкесский государственный университет им. У. Д. Алиева, г. Карачаевск