

Ф И З И К А

УДК 517.958:544.6

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РЕГУЛИРОВАНИЯ pH РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМ В ДЛИННЫХ КАНАЛАХ

Василенко П. А., Лебедев К. А.

MATHEMATICAL AND NUMERICAL PROCESS MODELING OF REGULATION PH
OF DILUTE SOLUTIONS OF ELECTROLYTES BY ELECTRODIALYSIS
WITH BIPOLAR MEMBRANES IN LONG CHANNELS

Vasilenko P. A., Lebedev K. A.

Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia
e-mail: polig@mail.ru

Abstract. A hierarchical system of point models of water softening has been developed. The hierarchy of models has a linear ordering, each next one is built on the basis of the previous one, by including new equations reflecting the appearance of new substances, ions, and consequently new phenomena. The number of roots of the system of equations increases.

Numerical methods for finding the roots of non-linear equations with the use of modified Newton methods with a choice of a step, a regularization parameter, and an extension method for systems of nonlinear equations are proposed.

Keywords: numerical modeling, modified Newton method, electro dialysis.

Введение

Востребованность безреагентных электро-мембранных процессов и электродиализа значительно возросла в последнее время. Технология электродиализа с биполярными мембранами используется и для безреагентного регулирования pH технологических растворов и природных вод. Для увеличения эффективности этих малоизученных технологий требуется исследование явлений переноса ионов путём построения математических моделей, описывающих процесс регулировки pH в каналах электродиализаторов с биполярными и полубиполярными мембранами с учётом диссоциации молекул воды.

Для этих целей используются электродиализаторы с биполярными мембранами, фрагмент которого показан на рис. 1.

Фрагмент аппарата представляет собой две камеры длины $L = 40$, образованные анионообменной и двумя биполярными мембранами. На вход поступает раствор NaCl,

содержащий ионы солей. Через систему протекает электрический ток плотностью i . В силу свойств ионообменных мембран из левой камеры будет вытекать кислота с остатками соли (кислотная камер), а из правой — щёлочь (щелочная камера).

Процесс предоставляет уникальные возможности для непосредственного подкисления или подщелачивания технологических растворов без добавления химических реагентов и образования побочных продуктов или отходов.

В предыдущих работах [1–4] построена иерархия точечных моделей:

А) В коротких ячейках:

1. Модель процесса коррекции pH растворов простых электролитов;

2. Модель процесса коррекции pH растворов хлоридно-карбонатных и бикарбонатных растворов;

3. Модель процесса коррекции pH растворов хлоридно-карбонатных и бикарбонатных растворов при наличии серной кислоты;

Василенко Полина Александровна, аспирантка кафедры вычислительной математики и информатики Кубанского государственного университета; e-mail: polig@mail.ru.

Лебедев Константин Андреевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры вычислительной математики и информатики Кубанского государственного университета; e-mail: klebedev.ya@yandex.ru.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и администрации Краснодарского края №16-48-230433p_a.

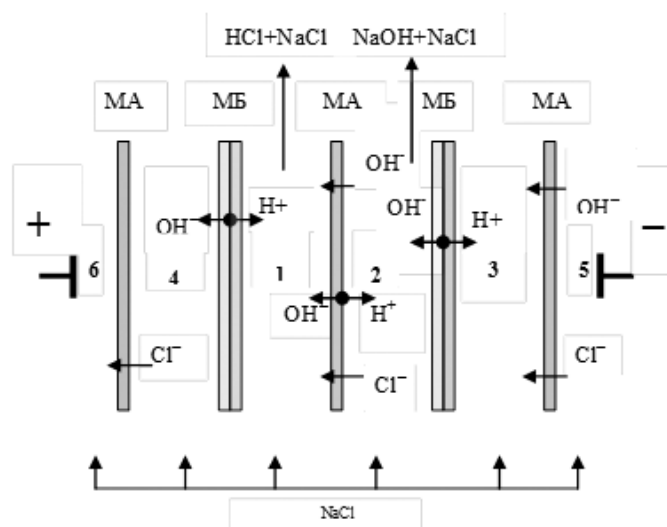


Рис. 1. Электродиализной ячейки для исследования процесса коррекции рН разбавленного раствора хлорида натрия: 1 — кислотная камера, 2 — щелочная камера; 3, 4 — буферные ячейки. Ток протекает слева направо МА- анионообменная мембрана, МБ - биполярные мембраны. Рабочая длина ячейки составляла $L = 40$ см, межмембранное расстояние — $0,1$ см

4. Модель процесса коррекции рН растворов хлоридно-карбонатных и бикарбонатных растворов при наличии ионов серной кислоты и учётом выпадения в осадок карбоната кальция и гидроксида магния;

Б) В длинных аппаратах:

5. Модель процесса коррекции рН растворов в длинных аппаратах для переработки природных вод с биполярными мембранами.

В основе иерархии а первом уровне лежит наиболее простая модель А.1 для коррекции рН в растворе простой соли. Количество неизвестных в системе уравнений — пять и при переходе к следующему уровню иерархии к основным уравнениям предыдущего уровня добавляются все новые уравнения, отражающие присутствие новых компонентов, веществ, ионов. Уравнения, описывающие явления переноса, отражают фундаментальные законы ионных равновесий и законы сохранения массы. Данная работа и [1–4] является развитием работы [5] и отличается тем, что одновременно рассматриваются две камеры, отсутствует реагентное воздействие на состав раствора, а числа переноса рассчитываются по текущему вычисляемому составу раствора.

В настоящей работе изложены идеи метода численного решения систем уравнений и алгоритм его реализации.

Введём обозначения: c_j ($j = \overline{1,4}$) — концентрации ионов j -го сорта в растворе, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ — поток воды в результате рекомбинации ионов водорода и гидроксила, v_0 — линейная скорость течения раствора, S_0 — площадь поперечного сечения камеры ($3 \text{ см} \times 1 \text{ мм}$), S_m — площадь мембраны, $c_j^{(0)}$ — концентрация иона j -го сорта на входе в исследуемые камеры электродиализной ячейки, $c_j^{(1)}$ и $c_j^{(2)}$ — концентрация иона j -го сорта на выходе из кислотной и щелочной камер соответственно. Числа переноса через биполярную или асимметричную биполярную мембрану T_j^{AK} полагались равными 1. Числа переноса продуктов диссоциации воды через анионообменную мембрану принимались равными экспериментальным при соответствующих значениях рН и плотности тока.

1. Математическая модель

При построении детерминированного алгоритма, обладающего свойством массовости, т.е. применимостью не к отдельной задаче, а к серии задач А.1–А.4 и Б.5, следует обратить внимание на ряд свойств, присущих данной иерархии однотипных моделей, каждая из которых обладает специфическими свойствами.

По мере повышения уровня в иерархии растёт размерность системы уравнений и количество неизвестных в ней.

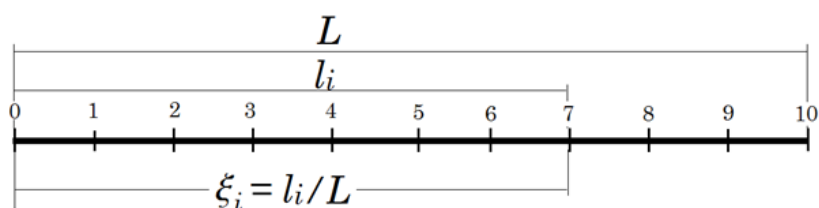


Рис. 2. Схематический рисунок введения параметра продолжения. Обе электродиализные ячейки (щелочная и кислотная) по длине канала разбивались на $N = 10$ подотрезков точками. В каждой точке решалась система равновесных и балансовых уравнений (1.4)–(1.18)

В модели А.4 в процессе поиска решения количество уравнений может меняться в зависимости от выполнения условий выпадения в осадок компонентов.

В моделях одного уровня А.1–А.4 решения зависят от параметра $\xi = i$, плотности тока, с увеличением которого обусловленность системы уравнений ухудшается

В модели Б.5 решения зависят не только от параметра I , но и от координаты по длине аппарата $\xi = l$.

Идея продолжения использовалась авторами и при моделировании переноса ионов через многослойные мембранные системы. В многослойных мембранных системах при мягких токовых режимах в качестве параметра продолжения выбиралось безразмерное электродиффузионное сопротивление мембраны $\xi = r$ [6, 7] (рис. 2). Система в многослойных задачах имеет корень, близкий к границе G , за пределами которой функция $f(x)$ либо не определена, либо имеет решения, близкие к x_* , но не отвечающие физическому смыслу задачи. Для интенсивных режимов работы электродиализных аппаратов, когда вместо условия электронейтральности используется уравнение Пуассона, в качестве параметра продолжения выбирался $\xi = \varepsilon$ — безразмерная величина диэлектрической проницаемости, малый параметр при старшей производной [8], что позволило решать задачи методом параллельной стрельбы. С помощью продолжения по векторному параметру решалась тестовая задача [9] оптимального управления, в которой имеются области вырождения отображения $f(x)$: трёхмерная область отображается в многообразие меньшей размерности. В задачах управления удобно взять в качестве метода продолжения ограничения на управляющие воздействия [9]. Использование методов продолжения позволило преодолеть

возникающие при решении этих задач специфические трудности.

Целью работы являлось исследование процесса коррекции рН природной воды гидрокарбонатного класса в электродиализаторе с биполярными мембранами с длиной 40 см и более (модель Б.5). Обоснование модели дано в [2, 3].

Математическая модель представляет собой совокупность алгебраических уравнений, отражающих химические равновесия в растворе и материальный баланс для каждого из ионов в щелочной и кислотной камерах, которая решается в каждой точке разбиения канала на отдельные участки.

Числа переноса противоионов через анионообменную мембрану рассчитывались на основании теоретического подхода, развитого в [2, 6, 7]. Расчёт чисел переноса производился аналогично [1]. На паре камер задавалось напряжение u и плотность протекающего тока рассчитывается из формулы

$$i = \frac{F^2 u - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{c_H^{II}}{c_H^I} \right)}{RT \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right) h}, \quad (1.1)$$

где c_H^I , c_H^{II} — концентрации ионов водорода в первой и второй камере, $k_I = \sum_k z_k^2 D_k c_k^I$, $k_{II} = \sum_k z_k^2 D_k c_k^{II}$ — проводимости раствора в первой и второй камере, h — расстояние между мембранами. Поскольку электрическая проводимость раствора меняется по длине канала, то меняется и плотность протекающего тока i . В числителе стоит падение напряжения на парной камере за минусом падения на анионообменной мембране, в знаменателе — проводимость растворов в щелочной и кислотных камерах, соединённых последовательно. Расчёты проводились сначала в щелочной камере, находились числа переноса и затем вычисления проводились

в кислотной камере. Для сокращения расчётов производилось распараллеливание расчётов. Созданы две программы, работающие одновременно для обеих камер. В кислотной камере проводился расчёт с числами переноса, полученными на предыдущем шаге, и затем уточнялся с расчётными числами переноса в щелочной камере.

Смесь раствора слабой кислоты H_2CO_3 , сильной кислоты H_2SO_4 , и раствора соли $NaCl$ имеет 15 различных сортов молекул и ионов $c_0^{(1)} - c_{H_2CO_3}$; $c_1^{(1)} - c_{HCO_3}$; $c_2^{(1)} - c_{CO_3}$; $c_3^{(1)} - c_{OH}$; $c_4^{(1)} - c_H$; $c_5^{(1)} - c_{Na}$; $c_6^{(1)} - c_{Cl}$; $c_7^{(1)} - c_{SO_4}$; $c_8^{(1)} - c_{HSO_4}$, а также потоков: $\gamma_0 - \gamma_{H_2CO_3}$; $\gamma_1 - \gamma_{HCO_3}$; $\gamma_2 - \gamma_{CO_3}$; $\gamma_3 - \gamma_{OH}$; $\gamma_4 - \gamma_H$; $\gamma_5 - \gamma_{SO_4}$. Потоки ионов и молекул, образующих истоки (стоки) при образовании (или распаде) молекул на составляющие их ионы, обозначены чрез γ . Верхний индекс (1) соответствует концентрации на выходе данного исследуемого участка камеры, а на входе этого участка индекс (0) — соответствует концентрации ионов j -го сорта, полученной в результате решения на участке, предшествующего данному. Концентрации и потоки, подлежащие определению, в программе вводятся в виде вектора $\mathbf{x} = \{c_j^{(1)}, \gamma_j\}$ размерности 15. W — объёмная скорость течения раствора через каждую камеру, cm^3/c , $\nu_0 = \frac{W}{ahg}$, где $a = 3$ см, $h = 0,1$ см, g описывает порозность канала. Величина g рассчитывается как отношение объема камеры, не занятого спейсером, к полному объему камеры. Для указанного спейсера $g = 0,9$, S_0 — площадь поперечного сечения камеры, cm^2 , S_m — площадь мембраны, cm^2 , $p = \frac{S_m}{S_0\nu_0}$ — параметр, учитывающий конструкционные и гидродинамические характеристики электродиализной ячейки, c/cm , F — постоянная Фарадея, Кл/моль, $c_j^{(0)}$ — концентрации j -го компонента на входе в исследуемые камеры электродиализной ячейки, $c_j^{(1)}$ и $c_j^{(2)}$ — концентрации j -го компонента на выходе из кислотной и щелочной камер соответственно. Числа переноса через биполярную мембрану T_j^{AK} полагаются равными 1. Числа переноса продуктов диссоциации молекул воды через анионообменные мембраны T_j^A принимались равными экспериментальным, полученными в [2,3] при соответствующих значениях рН и плотности тока. В условиях достаточно низкой концентрации ионов в умягчённой воде переносом

коинов через анионообменную мембрану можно пренебречь. В таком случае сумма чисел переноса анионов через анионообменную мембрану равна единице

$$T_{Cl^-}^A + T_{HCO_3^-}^A + T_{CO_3^{2-}}^A + T_{OH^-}^A + T_{SO_4^{2-}}^A + T_{HSO_4^-}^A = 1, \quad (1.2)$$

Расчёт чисел переноса осуществлялся в согласии с разработанной ранее теорией [6,7]

$$T_{j,пр} = \frac{j_{j,пр}}{\sum_{i=1}^3 j_{i,пр}} = \frac{(1 - \frac{z_j}{z_A}) D_j c_j^{(1)}}{\sum_{i=1}^3 (1 - \frac{z_i}{z_A}) D_i c_i^{(1)}}, \quad (1.3)$$

где z_i — заряд иона j -го сорта, z_A — заряд иона Na , D_j — коэффициент диффузии иона j -го сорта в растворе, c_j — концентрация иона j -го сорта в растворе.

Рассмотрим уравнения математической модели. Условия равновесия заданы следующими четырьмя уравнениями:

$$c_4^{(1)} c_3^{(1)} - k_w = 0; \quad (1.4)$$

$$c_4^{(1)} c_1^{(1)} - k_1 c_0^{(1)} = 0; \quad (1.5)$$

$$c_4^{(1)} c_2^{(1)} - k_2 c_1^{(1)} = 0; \quad (1.6)$$

$$c_4^{(1)} c_8^{(1)} - k_3 c_7^{(1)} = 0. \quad (1.7)$$

Балансовые уравнения по каждому из ионов представлены в виде

$$H_2CO_3 : c_0^{(0)} + \gamma_0 - c_0^{(1)} = 0; \quad (1.8)$$

$$HCO_3 : c_1^{(0)} + \gamma_1 - c_1^{(1)} \pm T_1^A \frac{i}{F} p = 0; \quad (1.9)$$

$$CO_3 : c_2^{(0)} + \gamma_2 - c_2^{(1)} \frac{T_3^A}{2} \frac{i}{F} p = 0; \quad (1.10)$$

$$OH : c_3^{(0)} + \gamma_3 - c_3^{(1)} + \left(T_{OH}^{Bi(k-sh)} \pm T_3^A \right) \frac{i}{F} p = 0; \quad (1.11)$$

$$H : c_4^{(0)} + \gamma_4 - c_4^{(1)} + \left(T_H^{Bi(k-sh)} \mp T_4^A \right) \frac{i}{F} p = 0; \quad (1.12)$$

$$Na : c_5^{(0)} - c_5^{(1)} \mp T_5^A \frac{i}{F} p = 0; \quad (1.13)$$

$$Cl : c_6^{(0)} - c_6^{(1)} \pm T_6^A \frac{i}{F} p = 0; \quad (1.14)$$

$$\text{HSO}_4 : c_7^{(0)} + \gamma_5 - c_7^{(1)} \pm T_7^A \frac{i}{F} p = 0; \quad (1.15)$$

$$\text{SO}_4 : c_8^{(0)} - \gamma_6 - c_8^{(1)} \pm T_8^A \frac{i}{F} p = 0. \quad (1.16)$$

Учитываются условия электронейтральности и условие сохранения массы углерода

$$c_1^{(1)} + 2c_2^{(1)} + c_3^{(1)} + c_6^{(1)} + c_7^{(1)} + 2c_8^{(1)} - c_4^{(1)} - c_5^{(1)} = 0; \quad (1.17)$$

$$C : \Sigma C^{(0)} - c_0^{(1)} - c_1^{(1)} - c_2^{(1)} + \left(\pm T_1^A \pm \frac{T_3^A}{2} \right) \frac{i}{F} p = 0. \quad (1.18)$$

При использовании в уравнении знаков \pm или \mp сверху указывается знак для кислотной, снизу — для щелочной камеры. В каждой камере на выходе присутствуют 15 неизвестных для определения которых имеется 15 уравнений. Задача сводилась к безразмерному виду и уравнения решались регуляризованным методом Ньютона. В любой модели, принадлежащей иерархии, вычислительная задача сводится к нахождению корня нелинейной системы уравнений.

2. Алгоритм решения

Задача нахождения корней уравнений может быть записана в виде

$$\mathbf{f}(\mathbf{x}) = \mathbf{0}, \quad \mathbf{f} : D \subset R^n \rightarrow R^n. \quad (2.1)$$

Здесь $\mathbf{x} = (c_j^{(1)}, \gamma_j)$, $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ — соотношения (1.4)–(1.18). Особенности этой систем уравнений, применительно к иерархии моделей, является наличие ложных отрицательных корней и переменная размерность системы уравнений. В уравнениях применяется показательная замена переменных, с целью отсеять все отрицательные корни $c_j = 10^{x_j}$. Для решения системы уравнений используется метод продолжения [10–12] для регуляризованного метода Ньютона. На тестовых примерах [11] для разработанных моделей показано, что метод расширяет область сходимости с разных начальных приближений, заведомо не удовлетворяющих достаточным условиям сходимости классического метода Ньютона. Авторами показана глобальная сходимость регуляризованного метода Ньютона, а также

реализована идея продолжения по параметру на примере, предложенном в [13].

Решение нелинейного векторного уравнения размерности q регуляризованным методом Ньютона производилось использованием следующей схемы:

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \mathbf{w}_p &= \mathbf{B}, \\ \mathbf{A} &= \alpha \|\mathbf{f}(\mathbf{x}_p)\|^2 \mathbf{E} + \mathbf{f}'(\mathbf{x}_p)^T \mathbf{f}'(\mathbf{x}_p), \\ \mathbf{B} &= -\mathbf{f}'(\mathbf{x}_p)^T \mathbf{f}(\mathbf{x}_p), \\ \Delta \mathbf{x}_p &= \beta_p \mathbf{w}_p, \\ \mathbf{x}_{p+1} &= \mathbf{x}_p + \Delta \mathbf{x}_p, \end{aligned} \quad (2.2)$$

где $\mathbf{f}'(\mathbf{x}_p)$ — матрица производных функции \mathbf{f} на p -м итерационном шаге; $\|\mathbf{f}\|^2 = \sum_{i=1}^q \phi_i^2$ — сумма квадратов невязок; α — параметр регуляризации; β_p — итерационный параметр шага метода Ньютона; T — знак транспонирования матрицы, \mathbf{E} — единичная матрица. От удачного назначения итерационных параметров $\alpha = [0 \div 10]$, $\beta_p = [0,1 \div 1]$ зависит скорость сходимости метода к корню x_* [12].

Численный расчёт матрицы производных \mathbf{f}'

$$\mathbf{f}' = \left[\frac{\partial \phi^{(i)}}{\partial x_k} \right]_{\substack{i=1 \dots q \\ k=1 \dots q}}, \quad (2.3)$$

осуществлялся с помощью аппроксимации производных разделёнными разностями второго порядка точности

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi^{(i)}}{\partial x_k} &\approx (\phi^{(i)}(\dots x_k + \Delta, \dots) - \\ &- \phi^{(i)}(\dots x_k - \Delta, \dots)) (2\Delta)^{-1}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

на $2q$ -точечном шаблоне, что требует $2q$ дополнительного интегрирования системы (2.1) на каждом p -м итерационном шаге.

Итерации проводились до выполнения условия

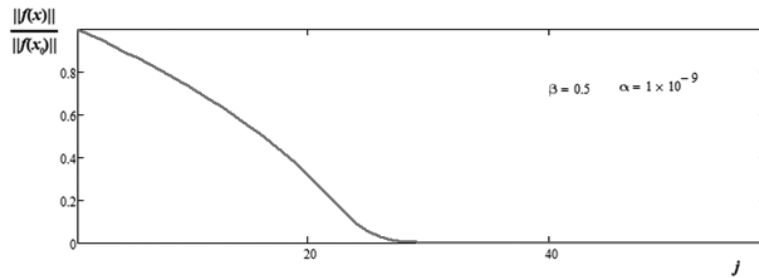
$$\|\mathbf{x}_{p+1} - \mathbf{x}_p\| + \|\mathbf{f}_{p+1}\| < \varepsilon, \quad (2.5)$$

где ε — заданная точность решения системы нелинейных алгебраических уравнений.

Метод применялся к математическим тестовым примерам [11] при этом имело место глобальная сходимость и преодоление барьеров целевой функции аналогично описанному в [13], обладающего глобальной сходимостью. Табл. 1 иллюстрирует зависимость числа итераций от параметра регуляризации применительно к модели А.1 [2].

Таблица 1. Количество итераций в зависимости от величины коэффициента регуляризации

$\beta = 1,0$	$\alpha = 0$	$\alpha = 10^{-17}$	$\alpha = 10^{-16}$	$\alpha = 10^{-15}$	$\alpha = 10^{-14}$	$\alpha = 10^{-13}$	$\alpha = 10^{-12}$
	16	12	10	11	11	10	10
$\beta = 1,0$	$\alpha = 10^{-11}$	$\alpha = 10^{-10}$	$\alpha = 10^{-9}$	$\alpha = 10^{-8}$	$\alpha = 10^{-7}$	$\alpha = 10^{-6}$	$\alpha = 10^{-5}$
	8	10	17	101	923	9135	91215

Рис. 3. Зависимость относительной нормы погрешности $\|\mathbf{f}(\mathbf{x}_j)\|/\|\mathbf{f}(\mathbf{x}_0)\|$ при решении системы уравнений (1.4)–(1.18) при $\beta = 0,5$; $\alpha = 10^{-9}$

Параметр регуляризации даже при малых значениях $\alpha \leq 10^{-5}$ оказывает большое влияние на количество итераций. С увеличением параметра регуляризации количество итераций возрастает. С другой стороны, при увеличении параметра регуляризации начинают проявляться релаксационные свойства алгоритма (рис. 3).

Для создания общего алгоритма к модели Б.5 использовались идея продолжения по параметрам [7, 9, 12].

Сущность метода продолжения состоит в том, что в левую часть уравнения (2.1) вводится параметр ξ , такой что при $\xi = 1$ мы имеем исходную задачу (2.1) с корнем $x_* = x_*(1)$, а при $\xi = 0$ — задачу, решение которой $x_*(0) = x_0$ можно получить с любой наперёд заданной точностью.

Пусть задано отображение

$$\Phi : G \times [0,1] \in R^{q+1} \rightarrow R^q.$$

Рассмотрим уравнение

$$\Phi(\mathbf{x}, \xi) = 0, \quad (2.6)$$

где G — область определения $\Phi(\mathbf{x}, \xi)$, $\xi \in [0,1]$. Функция $\Phi(\mathbf{x}, 1)$ совпадает с исходной $f(x)$

$$\Phi(\mathbf{x}, 1) \equiv \mathbf{f}(\mathbf{x}), \quad (2.7)$$

Чтобы получить решение $\mathbf{x} = \mathbf{x}(1)$, рассматривается разбиение отрезка $[0,1]$ точками

$$0 = \xi_0 < \xi_1 < \dots < \xi_N = 1, \quad (2.8)$$

и решение каждого из уравнений

$$\Phi(\mathbf{x}, \xi_i) = 0; \quad i = \overline{0, N}. \quad (2.9)$$

осуществляется регуляризованным методом Ньютона (2.1)–(2.5) с числом шагов $p = 0, M$. Для каждого ξ_{i+1} в качестве начального приближения выбирается приближённый корень $\mathbf{x}_M(\xi_i)$ i -го уравнения $\Phi(\mathbf{x}_*(\xi_i)) = 0$.

Теорема 2. [7] Пусть в некоторой замкнутой ограниченной области $D_0 \times [0,1] \subset G \times [0,1]$ конечномерного линейного пространства $R^q \times R$ задано векторное уравнение (2.6), которое имеет решение $\mathbf{x}_*(\xi)$ для любого $\xi \in [0,1]$. Отображение $\mathbf{x}_*(\xi)$ осуществляется во внутренность D_0 , т.е. $\mathbf{x}_*(\xi) : [0,1] \rightarrow \text{int}(D_0)$. Потребуем, чтобы в D_0 отображение Φ удовлетворяло следующим условиям при всех $\xi \in [0,1]$:

- $\Phi(\mathbf{x}, \xi) \in C^{(2)}(G)$;
- $\|\Phi_{xx}(\mathbf{x}, \xi)\| \leq \overline{N}_1$;
- $\det(\Phi_x(\mathbf{x}, \xi)) \neq 0$;
- $\|\Phi_x(\mathbf{x}, \xi)^{-1}\| \leq \overline{M}_1$.

Тогда существует такое разбиение (2.8), что последовательности итераций Ньютона $[x_p]_i$ для движения вдоль кривой $x_*(\xi)$

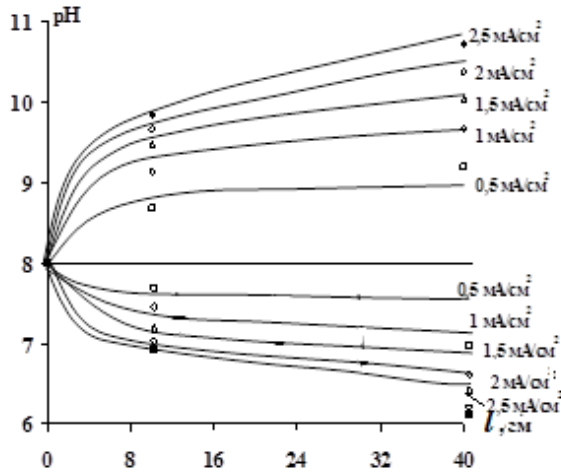


Рис. 4. Зависимость рН раствора на выходе из щелочной (выше 8) и кислотной (ниже 8) камер электродиализатора с биполярными мембранами от длины канала $\xi = l$ при различных плотностях тока; Точки — экспериментальные значения [1], кривые — расчёт по модели

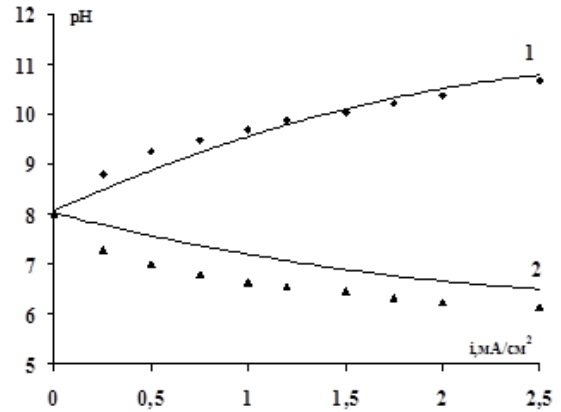


Рис. 5. Зависимость рН от плотности тока $\xi = i$ в щелочной (1) и кислотной (2) камерах ЭДС с длиной 40 см при линейной скорости 2,5 см/с. Точки — экспериментальные данные [1], кривые — данные, рассчитанные по модели Б.5

$$\begin{aligned}
 & [\mathbf{x}_0]_1 \cong \mathbf{x}_*(\xi_0); \\
 & \Phi_x([\mathbf{x}_p]_i, \xi_i)[\Delta \mathbf{x}_p]_i = -\Phi([\mathbf{x}_p]_i, \xi_i), \\
 & \quad p = \overline{0, M-1}; \quad i = \overline{1, N-1}, \\
 & \quad [\mathbf{x}_0]_{i+1} = [\mathbf{x}_M]_i, \\
 & \quad p = \overline{0, M-1}; \quad i = \overline{1, N-1}; \\
 & \quad [\mathbf{x}_{p+1}]_i = [\mathbf{x}_p]_i + [\Delta \mathbf{x}_p]_i, \quad (2.10) \\
 & \quad p = \overline{0, M-1}; \quad i = \overline{1, N-1}; \\
 & \Phi_x([\mathbf{x}_p]_N, \xi_N)[\Delta \mathbf{x}_p]_N = \\
 & \quad = -\Phi([\mathbf{x}_p]_N, \xi_N), \\
 & \quad p = 0, 1, 2, \dots; \\
 & [\mathbf{x}_{p+1}]_N = [\mathbf{x}_p]_N + [\Delta \mathbf{x}_p]_N, \\
 & \quad p = 0, 1, 2, \dots
 \end{aligned}$$

всё время остаётся в D_0 и

$$\lim_{p \rightarrow \infty} [\mathbf{x}_p]_N = \mathbf{x}_*(\xi) |_{\xi=1} = \mathbf{x}_*,$$

где \mathbf{x}_* — искомый корень уравнения (2.6). Здесь при любом фиксированном $\xi \in [0, 1]$ имеем отображения, задаваемые формулами

$$\begin{aligned}
 & \Phi_x : G \subset R^q \rightarrow R^q; \quad \Phi_{xx} : R^q \rightarrow L(R^q, R^q); \\
 & \Phi_x(\mathbf{x}, \xi)\mathbf{h} \in R^q;
 \end{aligned}$$

$$\Phi_{xx}(\zeta, \xi)\mathbf{h} \in L(R^q, R^q), \quad \mathbf{h} \in R^q;$$

$$\zeta = \{\zeta_1, \dots, \zeta_q\}; \quad \zeta_i \in R^q;$$

$$[\Phi_{xx}(\zeta, \xi)\mathbf{h}]\mathbf{h} \in R^q;$$

$$\Phi_x(\mathbf{x}, \xi) = \left\{ \frac{\partial \Phi_i}{\partial x_j}(\mathbf{x}, \xi) \right\}_{i,j=1,q};$$

$$\Phi_{xx}(\zeta, \xi) = \{ \mathbf{W}_1(\zeta_1, \xi), \dots, \mathbf{W}_q(\zeta_q, \xi) \};$$

$$\mathbf{W}_k(\zeta_k, \xi) = \left\{ \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial x_k \partial x_j}(\zeta_k, \xi) \right\}_{i,j=1,q}.$$

Доказательство дано в [7]. На практике оценками типа (а)–(г) воспользоваться затруднительно, так как величины $\overline{N}_1, \overline{M}_1$ неизвестны. Однако доказанная теорема указывает на возможность устранения существенного недостатка метода Ньютона, состоящего в необходимости выбора хорошего начального приближения. Вместе с тем, теорема указывает на некоторые конкретные пути преодоления недостатка. Методы продолжения существенно расширяют возможности классического метода Ньютона, значительно снижая чувствительность к выбору начального приближения. Исследование регулирования рН в электродиализной ячейке проводится авторами [1–4] (рис. 4, 5).

Выводы

Разработана иерархическая система точечных моделей умягчения воды. Предложены численные методы отыскания корней нелинейных уравнений с использованием регуляризованного метода Ньютона–Канторовича с выбором итерационного шага, коэффициента регуляризации и метода продолжения для сложных систем нелинейных уравнений, для систем с переменной размерностью и осложнённых наличием ложных отрицательных корней.

Метод Ньютона усовершенствован в трёх отношениях: в уравнениях применяется показательная замена переменных с целью отсеять все отрицательные корни; выбраны оптимальные параметры итерационного шага и регуляризации путём проведения тестирующих примеров; использован метод продолжения по параметрам.

Литература

1. Василенко П.А., Утин С.В., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. Математическая модель процесса коррекции рН умягчённой воды в длинных каналах электродиализаторов с биполярными мембранами // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ). 2017. № 126(02). Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/archive.asp?n=126> (Дата обращения 23.10.2017).
2. Заболоцкий В.И., Утин С.В., Лебедев К.А., Василенко П.А., Шельдешов Н.В. Исследование процесса коррекции рН разбавленных хлоридно-карбонатных растворов электролитов электродиализом с ионообменными мембранами // Электрохимия. 2012. Т. 48. №7. С. 842–847.
3. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Лебедев К.А., Василенко П.А. Исследование процесса коррекции рН разбавленных растворов электролитов электродиализом с биполярными мембранами // Электрохимия. 2011. Т. 47. №3. С. 343–348.
4. Zabolotsky V., Vasilenko P., Utin S., Lebedev K. Theoretical and experimental investigation of the PH correction process of softened water in long electro dialysis channels with bipolar membranes // Proc. of Int. conf. “Ion Transport In Organic And Inorganic Membranes”, Krasnodar–Sochi, Russia, May 23–27, 2017. P. 417–418.
5. Сеник Ю.В. Теоретическое и экспериментальное исследование электромембранных процессов переработки природных вод. Авто-

реф. ... дисс. канд. физ.-мат. наук. Краснодар, 2005. 24 с.

6. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
7. Лебедев К.А. Экологически чистые электродиализные технологии: математическое моделирование переноса ионов в многослойных мембранных системах. Автореф. ... дисс. д-ра физ.-мат. наук. Краснодар, 2002. 276 с.
8. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Уртенев М.Х., Никоненко В.В., Василенко П.А., Шапошник В.А. Математическая модель для описания вольтамперных кривых и чисел переноса при интенсивных режимах электродиализа // Электрохимия. 2013. Т. 49. №4. С. 416–427.
9. Лебедев К.А. Об одном способе нахождения начального приближения для метода Ньютона // Журн. выч. матем. и матем. физики. 1996. Т. 36. №3. С. 6–14.
10. Демидович Б.П., Марон И.А. Основы вычислительной математики. М.: Наука, 1966. 662 с.
11. Жанлав Т., Пузынин И.В. О сходимости итераций на основе непрерывных аналогов метода Ньютона // Журн. вычисл. матем. и матем. физики. 1992. Т. 32. № 6. С. 846–856.
12. Ортега Дж., Рейнболдт В. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными. М.: Мир, 1975. 558 с.
13. Пчелинцев М.В., Скоржин Н.А. Геометрический смысл метода Ньютона // Вестник УрГУ. 2009. №22. С. 4–12.

References

1. Vasilenko P.A., Utin S.V., Zabolockij V.I., Lebedev K.A. Mathematical model of the correction of pH softened water in a long channel of electro dialysis with bipolar membrane. *Nauchnyj zhurnal KubGAU* [Scientific Journal of KubSAU]. 2017, no 126(02). Available at: <http://ej.kubagro.ru/archive.asp?n=126> (accessed date 23.10.2017). (In Russian)
2. Zabolockij V.I., Utin S.V., Lebedev K.A., Vasilenko P.A., Shel'deshov N.V. Study of pH correction process of chloride-bicarbonate dilute solutions by electro dialysis with bipolar membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 2012, vol. 48, no 7, pp. 842–847. (In Russian)
3. Zabolotskii V.I., Utin S.V., Shel'deshov N.V., Lebedev K.A., Vasilenko P.A. Correction of pH of diluted solutions of electrolytes by electro dialysis with bipolar membranes. *Russ. J. Electrochem.*, 2011, vol. 47, P. 321–326. doi: 10.1134/S1023193511030141
4. Zabolotsky V., Vasilenko P., Utin S., Lebedev K. Theoretical and experimental investigation of the PH correction process of softened water in

- long electro dialysis channels with bipolar membranes. In: *Proc. of Int. conf. "Ion transport in organic and inorganic membranes"*, Krasnodar–Sochi, Russia, May 23–27, pp. 417–418.
5. Senik Yu.V. *Theoretical and experimental study of electro-membrane treatment processes of natural water*. Diss. ... cand. phys.-math. science]. Krasnodar, 2005. (In Russian)
 6. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. *Transfer of ions in membranes*. Nauka, Moscow, 1996. (In Russian)
 7. Lebedev K.A. *Ecologically clean electro dialysis technologies. Mathematical modeling of ion transport in multilayer membrane systems* Diss. ... dr. phys.-math. science. Krasnodar, 2002. (In Russian)
 8. Zabolockij V.I., Lebedev K.A., Urtenov M.H., Nikonenko V.V., Vasilenko P.A., SHaposhnik V.A. Mathematical model for describing current-voltage curves and transport numbers under intensive electro dialysis regimes. *Russ. J. Electrochem.* 2013. vol. 49, no.4. pp. 416–427. (In Russian)
 9. Lebedev K.A. On one method of finding the initial approximation for the Newton method. *Zhurnal vychislitel'noy matematiki i matematicheskoy fiziki* [J. of Computational Math. and Mathematical Phys.], 1996, vol. 36, no 3, pp. 6–14. (In Russian)
 10. Demidovich B.P., Maron I.A. *Foundations of Computational Mathematics*. Nauka, Moscow, 1966. (In Russian)
 11. Zhanlav T., Puzynin I.V. The convergence of iterations based on a continuous analogue of Newton's method. *Zhurn. vychisl. matem. i matem. fiziki* [J. of Computational Mathematics and Mathematical Physics], 1992, vol. 32, no. 6, pp. 846–856. (In Russian)
 12. Ortega Dzh., Rejnboldt V. *Iterative methods for solving nonlinear systems of equations with many unknowns*. Mir, Moscow, 1975. (In Russian)
 13. Pchelincev M.V., Skorkin N.A. The geometric meaning of Newton's method. *Vestnik UrGU* [Bulletin of the South Ural State University], 2009, no. 22, pp. 4–12. (In Russian)