

УДК 544.638.2:001.891.573

DOI 10.31429/vestnik-19-3-6-16

Численно-аналитический метод решения краевых задач для системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона

А. В. Коваленко¹, Н. О. Чубырь¹, А. М. Узденова², М. Х. Уртенев¹¹ Кубанский государственный университет, 149, ул. Ставропольская, Краснодар, 350000, Россия² Карачаево-Черкесский государственный университет им. У.Д. Алиева, 29, ул. Ленина, Карачаевск, 369202, Карачаево-Черкесская республика✉ Чубырь Наталья Олеговна; e-mail: chubyr-natalja@mail.ru

Аннотация. Электромембранные системы обессоливания, в том числе электродиализные аппараты, используются для обессоливания при концентрациях раствора электролита в пределах от 1 до 100 моль/м³. Для их теоретического исследования с целью повышения эффективности процесса используются математические модели в виде краевых задач для системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона, которая относится к «жестким» задачам, плохо поддающимся численному решению. Это вызвано появлением малого параметра у производной в уравнении Пуассона в безразмерном виде, и, соответственно, погранслоя у ионообменных мембран, где концентрации и другие характеристики процесса обессоливания меняются экспоненциально. Именно по этой причине численное решение краевых задач в настоящее время получено для начальных концентраций порядка 0,01 моль/м³. В работе предлагается новый численно-аналитический метод решения краевых задач для системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона для реальных начальных концентраций, исследовано явление пробоя пространственного заряда в сечении канала обессоливания.

Ключевые слова: система уравнений Нернста–Планка–Пуассона, электромембранные системы, численное решение, сечение канала обессоливания.

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-58-12018 ННИО_а «Исследование влияния электроконвекции, диссоциации воды и геометрии спейсеров на электродиализное обессоливание в интенсивных токовых режимах».

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Концепция работы (Коваленко А.В., Уртенев М.Х.); проведение вычислений, расчетов, анализ данных (Коваленко А.В., Узденова А.М.); написание статьи (Уртенев М.Х., Чубырь Н.О.); аналитические расчеты (Уртенев М.Х., Чубырь Н.О.); внесение правок (Узденова А.М.); утверждение окончательного варианта (Коваленко А.В., Чубырь Н.О., Узденова А.М., Уртенев М.Х.)

Цитирование: Коваленко А. В., Чубырь Н. О., Узденова А. М., Уртенев М. Х. Численно-аналитический метод решения краевых задач для системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2022. Т. 19, № 3. С. 6–16. DOI 10.31429/vestnik-19-3-6-16

Поступила 2 октября 2022 г. После доработки 10 октября 2022 г. Принято 10 октября 2022 г. Публикация 12 октября 2022 г.

© Автор(ы), 2022. Статья открытого доступа, распространяется по лицензии [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Numerical-Analytical Method for Solving Boundary Value Problems for the System of Nernst-Planck and Poisson Equations

A. V. Kovalenko¹, N. O. Chubyr¹, A. M. Uzdenova¹, M. A. Kh. Urtenov¹¹ Kuban State University, 149, Stavropolskaya str., Krasnodar, 350000, Russian Federation² Karachay-Cherkess State University named after U.D. Alieva, 29, Lenin str., Karachayevsk, 369202✉ Natalia O. Chubyr; e-mail: chubyr-natalja@mail.ru

Abstract. Electromembrane systems, are used for desalination at electrolyte solution concentrations ranging from 1 to 100 mol/m³. In a theoretical study of increasing the efficiency of the desalination process, mathematical modeling is used in the form of a boundary value problem for the system of Nernst-Planck and Poisson (NPP) equations, which refers to “hard” problems that are difficult to solve numerically. This is caused by the appearance of a small parameter at the derivative in the Poisson equation in a dimensionless form, and, correspondingly, a boundary layer in ion-exchange membranes, where concentrations and other characteristics of the desalination process change exponentially. It is for this reason that the numerical study of the boundary value problem is currently obtained for initial concentrations of the order of 0.01 mol/m³.

The paper proposes a new numerical-analytical method for solving boundary value problems for the system of NPP equations for real initial concentrations, using which the phenomenon of space charge breakdown (SCB) is studied.

Keywords: system of Nernst-Planck-Poisson equations, electromembrane systems, numerical methods, desalination channel.

Funding. This reported study was funded by RFBR and DFG according to the research project no. 20-58-12018 NNIO_a.

The authors contributed equally. The concept of work (Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh.); performing calculations, calculations, data analysis (Kovalenko A.V., Uzdenova A.M.); writing an article (Urtenov M.Kh., Chubyr N.O.); analytical calculations (Urtenov M.Kh., Chubyr N.O.); making edits (Kovalenko A.V., Uzdenova A.M.); approval of the final version (Kovalenko A.V., Chubyr N.O., Uzdenova A.M., Urtenov M.Kh.)

Cite as: Kovalenko A. V., Chubyr N. O., Uzdenova A. M., Urtenov M. A. Kh. Numerical-analytical method for solving boundary value problems for the system of Nernst-Planck and Poisson equations. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2022, vol. 19, no. 3, pp. 6–16. DOI 10.31429/vestnik-19-3-6-16

Received 2 October 2022. Revised 10 October 2022. Accepted 10 October 2022. Published 12 October 2022.

© The Author(s), 2022. The article is open access, distributed under [Creative Commons Attribution 4.0 \(CC BY\)](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) license.

Введение

В работах [1–7] показано, что применение сверхпределных токов в электродиализных аппаратах обессоливания является эффективным. При сверхпределных токах строение области пространственного слоя усложняется. Впервые строение диффузионного слоя в стационарном случае исследовано в [8] и в дальнейшем в работах многих авторов [9].

Нестационарные задачи исследовались в [10–13]. Во всех этих работах численное решение получено при начальных концентрациях намного меньших, чем в реальных электродиализных аппаратах обессоливания. Это связано с тем, что краевые задачи математических моделей являются жесткими задачами, причем жесткость усиливается с увеличением начальной концентрации. Причиной является наличие малого параметра при производной в уравнении Пуассона при переходе к безразмерному виду с использованием характерных параметров, т.е. краевые задачи становятся сингулярно возмущенными, что означает появление узких пограничных слоев, где искомые функции концентраций, напряженности электрического поля и т.д. меняются экспоненциально. Причем, чем больше начальная концентрация, тем меньше малый параметр, и тем труднее ее численно решать. Поэтому основные численные результаты получены при начальных концентрациях порядка 0,01 моль/м³, в то время как реальная начальная концентрация имеет порядок 10 моль/м³ и более.

В работе предлагается новый численно-аналитический метод решения краевых задач для системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона, являющийся обобщением как работ [14], так и моделей [15]. Этот новый метод позволил исследовать нестационарное явление пробоя пространственного заряда [16] в сечении канала обессоливания при реальных начальных концентрациях, используемых в электродиализных аппаратах обессоливания, и установить в этих условиях основные закономерности взаимодействия волн заряда, вплоть до их разрушения (пробоя). А в статье [15] рассматриваемый метод был применен для исследования пробоя при больших концентрациях в гальваностатическом режиме.

1. Базовая математическая модель

Базовая математическая модель одномерного нестационарного переноса ионов соли в сечении канала обессоливания, образованного анионообменной и катионообменной мембранами, в потенциодинамическом режиме в размерном виде определяется краевой задачей, сформулированной ниже.

Система уравнений:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = -\frac{\partial j_1}{\partial x}, \quad \frac{\partial C_2}{\partial t} = -\frac{\partial j_2}{\partial x},$$

$$j_1 = -\frac{F}{RT}D_1C_1\frac{\partial\varphi}{\partial x} - D_1\frac{\partial C_1}{\partial x}, \quad j_2 = \frac{F}{RT}D_2C_2\frac{\partial\varphi}{\partial x} - D_2\frac{\partial C_2}{\partial x},$$

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{F}{\varepsilon_\alpha}(C_1 - C_2),$$

где j_1, j_2, C_1, C_2 — потоки и концентрации ионов водорода и гидроксидов в растворе, соответственно, D_1, D_2 — коэффициенты диффузии катионов и анионов, φ — потенциал электрического поля, ε_α — абсолютная диэлектрическая проницаемость раствора, F — постоянная Фарадея, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, t — время.

Краевые условия:

$$\left(-\frac{F}{RT}D_1C_1\frac{\partial\varphi}{\partial x} - D_1\frac{\partial C_1}{\partial x}\right)\Big|_{x=0} = 0, \quad C_1(t, H) = C_{1K},$$

$$C_2(t, 0) = C_{2A}, \quad \left(\frac{F}{RT}D_2C_2\frac{\partial\varphi}{\partial x} - D_2\frac{\partial C_2}{\partial x}\right)\Big|_{x=H} = 0,$$

$$\varphi(t, 0) = d_1 + d_2t, \quad \varphi(t, H) = 0,$$

$$C_1(0, x) = C_{10}, \quad C_2(0, x) = C_{20}, \quad \varphi(0, x) = 0.$$

где H — ширина сечения канала, d_1 — начальное значение потенциала, d_2 — скорость развертки потенциала.

Краевая задача зависит от следующих изменяемых входных параметров: $H, C_{10}, C_{20}, C_{1K}, C_{2A}, d_1$ и d_2 . Для того чтобы численные результаты были более обозримыми, положим $C_{10} = C_{20} = C_{1K} = C_{2A} = C_0$, где C_0 — начальная концентрация раствора, $d_1 = 0$. Использование предлагаемого ниже метода позволяет при этом не терять общность постановки.

2. Характерные величины и переход к безразмерному виду

Перейдем к безразмерным величинам, используя следующие формулы, где (u) — индекс безразмерной величины, а нижний индекс (0) указывает на характерные величины:

$$x^{(u)} = \frac{x}{H}, \quad t^{(u)} = \frac{t}{t_0}, \quad C_i^{(u)} = \frac{C_i}{C_0}, \quad j_i^{(u)} = \frac{j_i}{j_0}, \quad D_i^{(u)} = \frac{D_i}{D_0},$$

$$\varphi^{(u)} = \frac{\varphi}{\varphi_0}, \quad \varepsilon^{(u)} = \frac{\varepsilon_\alpha}{b_0}, \quad I^{(u)} = \frac{I}{I_0}, \quad d_1^{(u)} = \frac{d_1}{\varphi_0}, \quad d_2^{(u)} = \frac{d_2}{d_0}.$$

Две характерные величины очевидны — это начальная концентрация раствора C_0 , которая реально меняется от 10^{-2} моль/м³ до 10^2 моль/м³ и ширина канала $H = 1$ мм, остальные характерные величины необходимо выбрать так, чтобы краевая задача имела наиболее простой вид.

Примем в качестве $D_0 = \frac{2D_1D_2}{z_1D_1 - z_2D_2}$ — коэффициент диффузии электролита, φ_0 — тепловой потенциал, $I_0 = \frac{2FD_0C_0}{H}$ — предельный диффузионный ток, $j_0 = \frac{2D_0C_0}{H}$ — поток ионов,

соответствующий предельному току, $t_0 = \frac{C_0H}{j_0}$ — время диффузии ионов через сечение канала,

$d_0 = \frac{\varphi_0}{t_0} = \frac{\varphi_0D_0}{H^2}$ — характерное значение скорости развертки потенциала, $b_0 = \frac{H^2FC_0}{\varphi_0}$ — характерная величина, имеющая размерность электрической постоянной. Физический смысл величины b_0 можно прояснить, например, переписав формулу $\frac{\varepsilon_\alpha}{b_0}$ в виде

$$\frac{\varepsilon_\alpha}{b_0} = \frac{\varepsilon_\alpha S}{H} : \frac{b_0 S}{H} = \frac{C_k}{C_T},$$

где C_k — емкость плоского конденсатора с площадью обкладок S и толщиной диэлектрика H , а $C_T = \frac{b_0 S}{H} = \frac{HFC_0 S}{\varphi_0}$ — емкость канала обессоливания раствора электролита шириной H , с площадью мембран S и с концентрацией C_0 , рассматриваемого как ионистор (суперконденсатор). Другая физическая интерпретация малого параметра $\varepsilon^{(u)}$ определена в [5] как квадрат отношения Дебаевской длины к характерному линейному размеру, в данном случае к ширине канала. Краевая задача в безразмерном виде зависит лишь от трех параметров $\varepsilon^{(u)}$, $d_1^{(u)}$, $d_2^{(u)}$. При этом $\varepsilon^{(u)}$ можно рассматривать как малый параметр, т.к. $1,859 \times 10^{-12} \leq \varepsilon^{(u)} \leq 1,859 \times 10^{-8}$.

3. Базовая математическая модель в безразмерном виде

С учетом нетривиальных критериев подобия безразмерная краевая задача запишется в виде (индекс « u » для простоты опущен)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x}, \quad i = 1, 2; \quad (3.1)$$

$$j_i = -z_i C_i D_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad i = 1, 2; \quad (3.2)$$

$$\varepsilon \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -(C_1 - C_2); \quad (3.3)$$

$$\left(-C_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial C_1}{\partial x}\right)(t, 0) = 0; \quad \left(C_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial C_2}{\partial x}\right)(t, 1) = 0;$$

$$C_1(t, 1) = C_{1k} = 1; \quad C_2(t, 0) = C_{2a} = 1;$$

$$\varphi(t, 0) = d_1 + d_2 t; \quad \varphi(t, 1) = 0;$$

$$C_i(0, x) = C_i(x) = 1, \quad i = 1, 2;$$

$$\varphi(0, x) = 0.$$

4. Численно-аналитический метод решения краевых задач для системы уравнений Нернста-Планка и Пуассона

4.1. Образование и свойства квазиравновесного слоя (КРС) (модель QEL (Quasi-Equilibrium Layer))

В [13] рассмотрен процесс появления области пространственного заряда в потенциодинамическом режиме в диффузионном слое у катионообменной мембраны, предполагая, что скачок потенциала линейно увеличивается с ростом времени, начиная с нулевого значения.

Как видно из рис. 1а, большую часть диффузионного слоя занимает область электронейтральности (ОЭН) — $I(t, x)$, при которой $C_1 = C_2$ или $\varepsilon = 0$.

Из рис. 1 следует, что образование квазиравновесной области пространственного заряда (111), примыкающей к ионообменной мембране, начинается в начальный момент времени, ее толщина нелинейно возрастает с течением времени (рис. 1б) и в некоторый момент практически перестает меняться (рис. 1а). Перенос ионов соли в этой области почти не зависит от времени, соответственно, и от скачка потенциала, следовательно, не зависит от плотности тока. Поэтому эта область пространственного заряда (111) называется квазиравновесной областью или слоем (КРС). Причиной образования КРС является тот факт, что на небольших временных интервалах миграционный поток вблизи мембраны немного больше диффузионного, а сами потоки направлены противоположно, в то время как в области электронейтральности электромиграционный и диффузионный потоки в точности равны, вследствие чего происходит накопление противоионов у мембраны. С увеличением времени преобладание электромиграционного потока над диффузионным увеличивается. Это приводит к тому, что при дальнейшем увеличении времени (при некотором $t_{пр}$), когда скачок потенциала станет достаточно большим и соответствующий ему ток станет больше предельного диффузионного

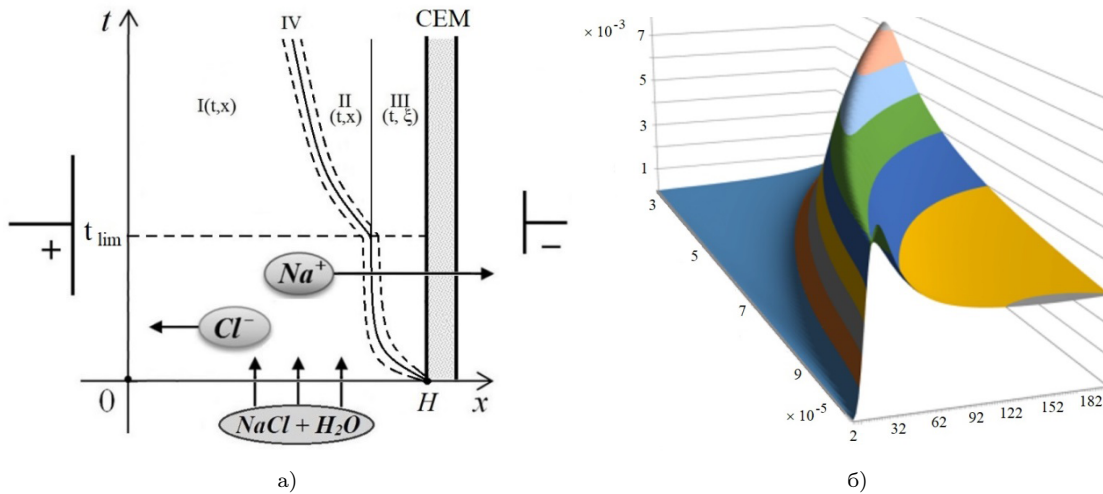


Рис. 1. Образование и строение области пространственного заряда у катионообменной мембраны (КОМ) а) схема диффузионного слоя (масштаб не соблюден): I(t, x) — область электронейтральности, II(t, x) — расширенная область пространственного заряда, III(t, x) — квазиравновесная область пространственного заряда, IV(t, x) — промежуточная область, б) график функции $1/F\rho(t, x) = C_1(t, x) - C_2(t, x)$

тока, противоионы начинают скапливаться на границе между областью электронейтральности и КРС, поскольку диффузия не успевает размыть их накопление (т.к. диффузионный поток меньше электромиграционного потока). Таким образом, появляется расширенная область пространственного заряда (11). Толщина КРС, начиная с некоторого момента, практически не зависит от времени, т.е. квазиравновесный слой является одновременно и квазистационарным. В сечении канала обессоливания, образованного анионообменной и катионообменной мембранами, квазиравновесные слои появляются у каждой из мембран, они также являются квазистационарными [17].

4.2. Аналитическое решение краевой задачи в квазиравновесных слоях в сечении канала обессоливания

Найдем сначала решение на отрезке $[0, x_1]$, то есть в квазиравновесном погранслое около анионообменной мембраны (АОМ).

Положим

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad E(t, x, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \tilde{E}(t, \xi, \varepsilon),$$

$$C_1(t, x, \varepsilon) = C_1(t, \xi, \varepsilon), \quad C_2(t, x, \varepsilon) = C_2(t, \xi, \varepsilon), \quad j_1(t, x, \varepsilon) = j_1(t, \xi, \varepsilon), \quad j_2(t, x, \varepsilon) = j_2(t, \xi, \varepsilon)$$

и подставим в уравнения, тогда после ряда преобразований около анионообменной мембраны в первом приближении получим уравнения

$$j_i(t, \xi, \varepsilon) = j_i(t), \quad \frac{\partial C_i(t, \xi, \varepsilon)}{\partial x} = z_i C_i \tilde{E}(t, \xi, \varepsilon), \quad i = 1, 2, \quad \frac{\partial \tilde{E}(t, \xi, \varepsilon)}{\partial \xi} = C_1 - C_2 \quad (4.1)$$

со следующими граничными условиями:

$$j_1(t, 0, \varepsilon) = \left(C_1 \tilde{E} - \frac{\partial C_1}{\partial \xi} \right) (t, 0) = 0, \quad C_2(t, 0, \varepsilon) = C_{2a} = 1, \quad \varphi(t, 0) = d_2 t.$$

Необходимо также выполнение условия сращивания с решением внутри сечения канала $E(t, \infty, \varepsilon) = 0$.

Система уравнений (4.1) имеет первый интеграл $C_1 + C_2 = 1/2\tilde{E}^2 - \alpha$, где $\alpha \approx -C_1(t, x_1, \varepsilon) - C_2(t, x_1, \varepsilon) < 0$. Используя последний, можно получить уравнение для напряженности электрического поля, не содержащее концентраций [4]

$$\frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial x^2} = \frac{1}{2} \tilde{E}^3 - \alpha \tilde{E}.$$

Откуда получаем

$$\frac{\partial}{\partial \xi} \tilde{E} = -\frac{1}{2} \sqrt{(\tilde{E})^4 - 4\alpha(\tilde{E})^2},$$

соответственно

$$\tilde{E} = \frac{4\sqrt{\beta}e^{-\sqrt{-\alpha}\xi}}{1 - \beta e^{-\sqrt{-4\alpha}\xi}} (\sqrt{-\alpha}).$$

Условие сращивания с решением в ОЭН $\tilde{E} \rightarrow 0$, $\xi \rightarrow +\infty$ очевидно выполняется. Более того, можно определить левую границу ОЭН в виде $x_1 = k\sqrt{\varepsilon}|\ln \varepsilon|$, где $k > 0$ — произвольная постоянная. Таким образом,

$$E(x, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta}e^{-\sqrt{-\alpha}\frac{x}{\sqrt{\varepsilon}}}}{1 - \beta e^{-\sqrt{-4\alpha}\frac{x}{\sqrt{\varepsilon}}}} (\sqrt{-\alpha}), \quad (4.2)$$

β — некоторое положительное число, определяемое из граничного условия. Зная $E(x, \varepsilon)$, с учетом соотношений

$$C_1 + C_2 = \frac{1}{2} \tilde{E}^2 - \alpha, \quad \frac{\partial \tilde{E}}{\partial \xi} = C_1 - C_2$$

несложно рассчитать C_1 и C_2 . Аналогично рассчитывается решение и на отрезке $[x_1, 1]$, то есть в квазиравновесном слое около катионообменной мембраны с необходимыми изменениями, а именно, замена имеет вид

$$\xi = \frac{x-1}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad E = \frac{\tilde{E}(\xi, \varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon}},$$

$\xi \rightarrow -\infty$, при $\varepsilon \rightarrow +0$. Эта замена приводит к решению

$$E(x, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta}e^{-\sqrt{-\alpha}\frac{x-1}{\sqrt{\varepsilon}}}}{1 - \beta e^{-\sqrt{-4\alpha}\frac{x-1}{\sqrt{\varepsilon}}}} (\sqrt{-\alpha}),$$

где

$$\alpha \approx -C_1(t, x_2, \varepsilon) - C_2(t, x_2, \varepsilon) < 0. \quad (4.3)$$

Как видно из решений в квазиравновесных слоях, в первом приближении они не зависят от времени, то есть квазиравновесный слой является еще и квазистационарным.

4.3. Формулировка модели wQEL (Without Quasi-equilibrium boundary Layer)

Итак, в начальном приближении величина плотности тока не влияет на распределение потенциала и концентраций квазиравновесной области пространственного заряда. Это влияние сказывается только в следующем приближении. В связи с этим в начальном приближении можно не учитывать эту область и составить упрощенную модель, причем условной границей между квазиравновесной областью пространственного заряда и расширенной областью можно считать точку, в которой концентрация противоионов достигает своего минимального значения у ионообменных мембран, а пространственный заряд достигает минимума у КОМ и максимального значения — у АОМ. Поскольку в окрестности этих точек значения концентрации противоионов значительно выше концентрации коионов, то пространственный заряд в этих областях определяется концентрацией противоионов. Таким образом, можно сделать вывод, что

$$\frac{\partial C_1}{\partial x} \approx \frac{\partial \rho}{\partial x} \approx 0$$

на границе расширенной области и квазиравновесной области у катионообменной мембраны и

$$\frac{\partial C_2}{\partial x} \approx \frac{\partial \rho}{\partial x} \approx 0$$

на границе расширенной области и квазиравновесной области у анионообменной мембраны. Поскольку ширина квазиравновесной области достаточно мала, то для упрощения базовой модели можно принять следующие краевые условия:

$$\frac{\partial C_2(t, 0)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C_1(t, H)}{\partial x} = 0. \quad (4.4)$$

Добавляя к условиям (4.4), как и в базовой задаче, условие непроницаемости, получим для системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона новую краевую задачу, которая и определяет математическую модель переноса ионов соли без квазиравновесного слоя (wQEL). В ряде работ авторами была исследована эта модель переноса ионов соли в диффузионном слое, показано, что она дает распределение концентрации, потенциала, пространственного заряда с хорошей точностью всюду, за исключением квазиравновесной области пространственного заряда.

Как показывают расчеты, проведенные в данной статье, модель wQEL позволяет численно исследовать явление переноса в сечении канала обессоливания для раствора электролита с большими концентрациями, чем базовая модель, например, для начальных концентраций $C_0 = 10$ моль/м³.

5. Алгоритм численно-аналитического метода решения

Алгоритм решения задачи состоит в следующем:

- 1) Численно решаем краевую задачу (3.1)–(3.3) с соответствующими краевыми условиями модели wQEL, и находим, в том числе, $C_1(t, x_2, \varepsilon)$, $C_2(t, x_1, \varepsilon)$.
- 2) Находим скачок потенциала для базовой модели. Для этого используем соотношение

$$\varphi_0 = \int_0^1 E(x, \varepsilon) dx = \int_0^{x_1} E(x, \varepsilon) dx + \int_{x_1}^{x_2} E(x, \varepsilon) dx + \int_{x_2}^1 E(x, \varepsilon) dx,$$

$$\varphi_0 = \int_0^1 E(t, x, \varepsilon) dx = - \int_0^{x_1} \frac{dC_2}{C_2} + \int_{x_1}^{x_2} E(t, x, \varepsilon) dx + \int_{x_2}^1 \frac{dC_1}{C_1} = \ln \frac{C_{2A} C_{1K}}{C_2(t, x_1, \varepsilon) C_1(t, x_2, \varepsilon)} + \int_{x_1}^{x_2} E(t, x, \varepsilon) dx.$$

С учетом того, что $x_1 \approx 0$, $x_2 \approx 1$, получаем

$$\varphi_0 \approx \ln \frac{C_{2A} C_{1K}}{C_2(t, x_1, \varepsilon) C_1(t, x_2, \varepsilon)} + \int_0^1 E(t, x, \varepsilon) dx,$$

$$\varphi_0 = \varphi_{\text{QEL}} + \varphi_{\text{wQEL}}.$$

Здесь, первое слагаемое φ_{QEL} — скачок потенциала в квазиравновесных слоях у АОМ и КОМ, а второе, — скачок потенциала φ_{wQEL} , рассчитанный с использованием модели wQEL.

Произведем оценку скачка потенциала φ_{QEL} , предполагая, что, минимальное значение концентрации уменьшилось в 100 и 10⁵ раз. Тогда в первом случае получаем

$$\frac{C_{2A}}{C_2(t, x_1, \varepsilon)} = \frac{C_{1K}}{C_1(t, x_2, \varepsilon)} = 10^2,$$

а во втором —

$$\frac{C_{2A}}{C_2(t, x_1, \varepsilon)} = \frac{C_{1K}}{C_1(t, x_2, \varepsilon)} = 10^5.$$

При этом безразмерные скачки составят

$$\varphi_{\text{QEL}} = \ln \frac{C_{2A}C_{1K}}{C_2(t, x_1, \varepsilon)C_1(t, x_2, \varepsilon)} \approx 9,2 \text{ и } \varphi_{\text{QEL}} = \ln \frac{C_{2A}C_{1K}}{C_2(t, x_1, \varepsilon)C_1(t, x_2, \varepsilon)} \approx 23.$$

С учетом того, что $\varphi_0 = 0,02566$ В, приходим к выводу, что в размерном виде суммарный скачок потенциала в квазиравновесных слоях примерно равен 0,24 В и 0,6 В. С учетом того, что в камере обессоливания скачок потенциала может достигать 1–3 В, скачок потенциала в квазиравновесных слоях может вносить существенный вклад с увеличением степени обессоливания.

- 3) Находим аналитическое решение в квазиравновесных слоях по формулам (4.2)–(4.3).
- 4) Используя 1) и 3), получаем решение базовой задачи.

Замечание. Асимптотическое решение с увеличением C_0 становится точнее, поскольку уменьшается ε и повышается точность аналитических формул, а толщина квазиравновесного слоя уменьшается.

6. Численная верификация модели wQEL

Для верификации расчетов были проведены численные эксперименты с сетками с различным числом элементов 200 000, 330 000 и 400 000. Результаты расчетов в первых двух случаях отличались, хотя и незначительно. Результаты расчетов при сетках 400 000 и 330 000 совпадают в пределах точности расчётов. Поэтому расчеты с сеткой 400 000 можно считать достаточно точными.

6.1. Сопоставление результатов расчетов базовой модели и модели wQEL

При небольших начальных концентрациях для расчетов можно использовать одновременно базовую модель и модель wQEL. Ниже проведено такое сравнение для $C_0 = 0,01$ моль/м³ при одинаковых скачках потенциала.

Как видно из рис. 2, распределение пространственного заряда, рассчитанное по модели wQEL, достаточно точно совпадает всюду, за исключением квазиравновесной области пространственного заряда. Исключение этой области приводит к некоторому запаздыванию значения пространственного заряда, рассчитанного по упрощенной модели в сравнении с базовой. Это запаздывание зависит от скачка потенциала в квазиравновесной области пространственного заряда, который, в свою очередь, зависит от начальной концентрации. Например, для концентрации $C_0 = 0,01$ моль/м³ запаздывание составляет 15 с или $(15 \text{ с}) \times (0,005 \text{ В/с}) = 0,075 \text{ В}$. Если учесть такой сдвиг, результаты совпадают с погрешностью менее 1 %.

Из первых двух шагов алгоритма пункта 5 следует, что модель wQEL в сочетании с аналитическим решением в квазиравновесной области и учетом скачка в этой области можно использовать для расчета переноса ионов в сечении канала обессоливания, в том числе явления пробоя пространственного заряда при реальных начальных концентрациях раствора, используемых для обессоливания в электродиализных аппаратах.

7. Закономерности пробоя пространственного заряда при больших начальных концентрациях

Понятие пробоя пространственного заряда и основные закономерности пробоя в нестационарных мембранных системах при фиксированных скачках потенциала, соответствующих сверхпредельной плотности тока, исследованы в работе [18] при небольших значениях начальной концентрации порядка $C_0 = 0,01$ моль/м³, что связано, как отмечалось выше, с плохой обусловленностью сингулярно возмещенной задачи (3.1)–(3.3) из-за малого параметра ε . При этом с увеличением C_0 величина ε уменьшается. Ниже исследуется явление пробоя и его закономерности для потенциодинамического режима с использованием модели WDL в сечении канала обессоливания для $C_0 = 10$ моль/м³. С увеличением времени в сечении канала

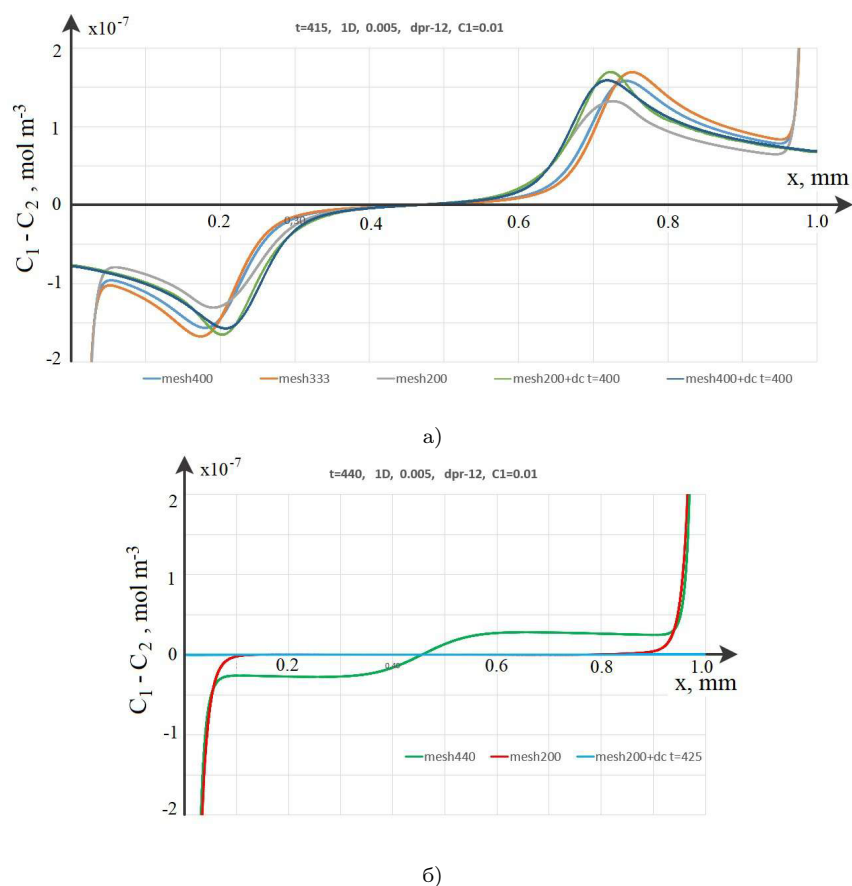


Рис. 2. Расчеты с различными сетками в различные промежутки времени: а) до пробоя; б) накануне и после пробоя

образуются две волны положительного (у КОМ) и отрицательного (у АОМ) пространственного заряда, которые движутся навстречу друг другу (рис. 2а). Как показывают вычисления, вначале эти волны движутся практически с постоянной скоростью и не взаимодействуют. Со временем они приближаются друг к другу и начинают притягиваться, скорость движения постепенно увеличивается. В некоторый момент (рис. 2б) волны отрицательного и положительного пространственного заряда соприкасаются и начинается процесс разрядки, когда величины и отрицательного и положительного заряда достаточно быстро уменьшаются и со временем пространственный заряд в средней части канала практически исчезает, то есть процесс пробоя завершается.

Как видно из рис. 3, пробой происходит при 700–720 с. Так как скорость развертки скачка потенциала составляет $d = 0,005 \text{ В/с}$, то пробой происходит при 3,5–3,6 В.

Заключение

В работе предложена новая математическая модель переноса ионов соли в сечении канала обессоливания, за исключением квазиравновесных слоев у ионообменных мембран, названная моделью wQEL. Найдены асимптотические решения в квазиравновесных слоях у ионообменных мембран. Используя сочетание аналитического решения и численного решения модели wQEL, разработан численно-аналитический метод решения для базовой модели, с использованием которого теоретически исследовано явление пробоя в сечении канала обессоливания при реальных концентрациях исходного раствора электролита. Определены основные закономерности

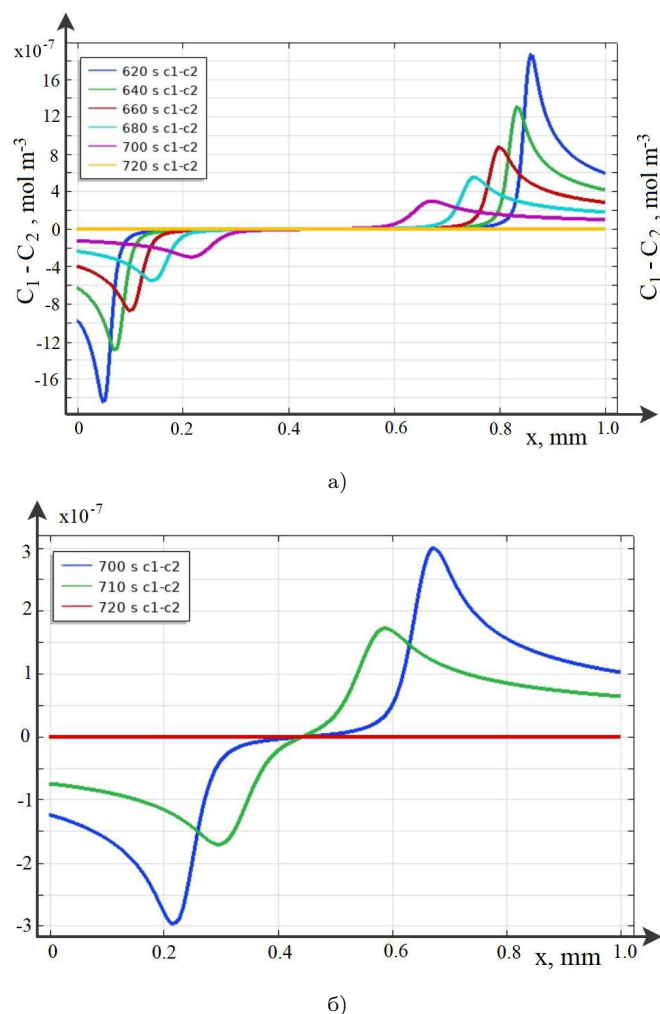


Рис. 3. Графики плотности заряда, нормированные на число Фарадея для раствора KCl с начальной концентрацией $C_0 = 10$ моль/м³ при разных временах (а) и накануне и после пробоя (б)

пробоя, которые можно использовать для выбора эффективных технологических параметров работы электродиализного аппарата обессоливания.

Литература [References]

1. Rajeshwar, K., Ibanez, J.G., Swain, G.M., Electrochemistry and the environment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1994, vol. 24, iss. 11, pp. 1077–1091.
2. Bazinet, L., Doyen, A., Antioxidants, mechanisms, and recovery by membrane processes. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2017, vol. 57, pp. 677–700. DOI 10.1080/10408398.2014.912609
3. Xu, H., Ji, X., Wang, L., Huang, J., Han, J., Wang, Y., Performance study on a small-scale photovoltaic electro dialysis system for desalination. *Renewable Energy*, 2020, vol. 154, pp. 1008–1013. DOI 10.1016/j.renene.2020.03.066
4. Ortiz, J.M., Expósito, E., Gallud, F., García-García, V., Montiel, V., Aldaz, A., Electro dialysis of brackish water powered by photovoltaic energy without batteries: direct connection behaviour. *Desalination*, 2007, vol. 208, iss. 1–3, pp. 89–100. DOI 10.1016/j.desal.2006.05.026
5. Рубинштейн, И., Зальцман, Б., Прец, И., Линдер, К., Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электро диализной мембраной. *Электрохимия*, 2002, т. 38, № 8, с. 956. [Rubinstein, I., Saltzman, B., Prets,

- I., Linder, K., Experimentalnai proverka electroosmoticheskogo mehanizma formerovania zapredelnogo toka v sisteme s cationoobmennoi electrodiyalisnoi membranoi. *Electrochimia = Electrochemistry*, 2002, vol. 38, iss. 8, p. 956. (in Russian)]
6. Nikonenko, V.V., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.K., Pismenskaya, N.D., Han, J., Sistas, P., Pourcelly, G., Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives, *Desalination*, 2014, vol. 342, pp. 85–106. DOI [10.1016/j.desal.2014.01.008](https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.01.008)
 7. Ran, J., Wu, L., He, Y., Yang, Zh., Wang, Y., Jiang, Ch., Ge, L., Bakangura, E., Xu, T., Ion exchange membranes: New developments and applications. *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 522, pp. 267–291. DOI [10.1016/j.memsci.2016.09.033](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.033)
 8. Rubinstein, I., Shtilman, L., Voltage against current curves of cation exchange membranes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1979, vol. 75, pp. 231–246. DOI [10.1039/F29797500231](https://doi.org/10.1039/F29797500231)
 9. Demekhin, E.A., Shelistov, V.S., Polyanskikh, S.V., Linear and nonlinear evolution and diffusion layer selection in electrokinetic instability. *Phys. Rev. E.*, 2011, vol. 84, p. 036318. DOI [10.1103/PhysRevE.84.036318](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.036318)
 10. Uzdénova, A.M., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.K., Nikonenko, V.V., 1D mathematical modelling of non-stationary ion transfer in the diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane in galvanostatic model. *Membranes*, 2018, vol. 8, iss. 3, p. 84; DOI [10.3390/membranes8030084](https://doi.org/10.3390/membranes8030084)
 11. Mishchuk, N.A., Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2010, vol. 160, iss. 1–2, pp. 16–39. DOI [10.1016/j.cis.2010.07.001](https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.07.001)
 12. Чубырь, Н.О., Коваленко, А.В., Уртенов, М.А.Х., Численные и асимптотические методы анализа переноса 1:1 электролита в мембранных системах. Краснодар, КубГУ, 2018. [Chubyr, N.O., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.A.Kh., *Chislennyye i asimptoticheskie metody analiza perenosa 1:1 elektrolita v membrannykh sistemakh = Numerical and asymptotic methods for the analysis of electrolyte transfer 1:1 in membrane systems*. Krasnodar, KubGU, 2018. (in Russian)]
 13. Gudza, V.A., Chubyr, N.O., Kirillova, E.V., Urtenov, M.Kh., Numerical and asymptotic study of non-stationary mass transport of binary salt ions in the diffusion layer near the cation exchange membrane at prelimiting currents. *Appl. Math. Inf. Sci.*, vol. 15, iss. 4, pp. 411–422. DOI [10.18576/amis/150402](https://doi.org/10.18576/amis/150402)
 14. Хромых, А.А., Чубырь, Н.О. Алгоритм численного решения одной краевой задачи с условием КРЗ. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2010615502. Заявка № 2010613989 от 05.07.2010. [Khromykh, A.A., Chubyr, N.O. *Algoritm chislennogo resheniya odnoy kraevoy zadachi s usloviem KRZ = Algorithm for the numerical solution of one boundary value problem with the CPD condition*. Certificate of registration of the computer program RU 2010615502. Application No. 2010613989 dated 05.07.2010. (in Russian)]
 15. Uzdénova, A., Urtenov, M., Mathematical modeling of the phenomenon of space-charge breakdown in the galvanostatic mode in the section of the electromembrane desalination channel. *Membranes (Basel)*, 2021, vol. 11, p. 873. DOI [10.3390/membranes11110873](https://doi.org/10.3390/membranes11110873)
 16. Urtenov, M., Chubyr, N., Gudza, V., Reasons for the formation and properties of soliton-like charge waves in membrane systems when using overlimiting current modes. *Membranes (Basel)*, 2020, vol. 10, iss. 8, p. 189. DOI [10.3390/membranes10080189](https://doi.org/10.3390/membranes10080189)
 17. Чубырь, Н.О., Коваленко, А.В., Уртенов, М.Х., Гудза, И.В., Математическая модель стационарного переноса ионов соли в сечении канала при равновесии. *Моделирование, оптимизация и информационные технологии*, 2022, vol. 10, no. 3. [Chubyr, N.O., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.Kh., Gudza, I.V., Mathematical model of stationary transfer of salt ions in the channel section at equilibrium. *Modelirovanie, optimizatsiya i informatsionnye tekhnologii = Modeling, optimization and information technology*, 2022, vol. 10, no. 3. (in Russian)] DOI [10.26102/2310-6018/2022.38.3.009](https://doi.org/10.26102/2310-6018/2022.38.3.009)
 18. Gudza, V., Urtenov, M.A.Kh., Chubyr, N.O., Shkorkina, I., Mathematical modelling of space charge breakdown in membrane systems taking into account the non-catalytic dissociation/ recombination reaction of water molecules. В: *E3S Web of Conferences. Series “Topical Problems of Agriculture, Civil and Environmental Engineering, TPACEE 2020”*, 2020, p. 02009.