УДК 519.85

01.00.00 Физико-математические науки

2D МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА 1:1 ЭЛЕКТРОЛИТА В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ УСЛОВИЯ ЭЛЕКТРОНЕЙТРАЛЬНОСТИ[1]

Коваленко Анна Владимировна
к.э.н., доцент
РИНЦ SPIN-код автора: 3693-4813
Scopus Author ID: 55328224000
savanna-05@mail.ru
Кубанский государственный университет, Россия,350040, Краснодар,Ставропольская, 149

В работе предложен новый подход к 2D моделированию переноса ионов соли в ЭМС (электромембранных системах: электродиализных аппаратах, электромембранных ячейках и т.д.) при выполнении условия электронейтральности при произвольных плотностях тока: как допредельных, так запредельных плотностях тока. Для конкретности в качестве ЭМС рассматривается половина канала обессоливания ЭДА (электродиализного аппарата), правой границей, которого, служит КОМ (катионообменная мембрана). Суть нового подхода в использовании дифференциальных уравнений с частными производными первого порядка, вместо уравнений конвективной диффузии. Общепринятый метод моделирования переноса бинарного электролита в ЭМС при выполнении условия электронейтральности, заключается в использовании уравнения конвективной диффузии, т.е. уравнения с частными производными второго порядка. В работе предложен новый подход к 2D моделированию переноса бинарного электролита в ЭМС при тех же условиях, использующий уравнение с частными производными первого порядка, для решения, которого не требуется граничного условия на концентрацию на поверхности мембраны. Это позволяет моделировать перенос ионов соли, как при допредельных, так и запредельных плотностях тока, а также определять границы области электронейтральности

Ключевые слова: МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, 2D МОДЕЛИРОВАНИЕ, УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА-ПЛАНКА-ПУАССОНА, КОНВЕКТИВНАЯ ДИФФУЗИЯ

UDC 519.85

Physics and Mathematical sciences

2D MODELING OF TRANSPORT 1: 1 ELECTROLYTES IN ELECTRO-MEMBRANE SYSTEMS WHEN HAVING THE CONDITION OF ELECTRONEUTRALITY

Kovalenko Anna Vladimirovna
Cand.Econ.Sci., associate professor
RSCI SPIN-code: 3693-4813
Scopus Author ID: 55328224000
savanna-05@mail.ru
Kuban State University, Krasnodar, Russia

The article presents a new approach to 2D modeling of transport of salt ions in EMC (electro systems: electrodialysis devices, electro-cells, etc.) under the condition of electrical neutrality with limiting and overlimiting current density. For definiteness as seen half of EMS channel EDA desalting (electrodialysis apparatus), the right border, which serves as a CEM (cation exchange membrane). The new approach in the use of partial differential equations of the first order, instead of equations of convective diffusion. A common method of transport modeling binary electrolyte in the EMS under the condition of electrical neutrality, is to use the equation of convective diffusion (partial differential equations of the second order). The article presents a new approach to modeling 2D transfer binary electrolyte in EMS under the same conditions, using partial differential equation of the first order for the decision, which does not require a boundary condition for concentration on the membrane surface. This allows you to simulate the transport of salt ions, as in prelimit and exorbitant current density and to determine the boundaries of the field of electrical neutrality

Keywords: MATHEMATICAL MODELING, 2D MODELING, NERNST-PLANCK-POISSON EQUATION, CONVECTIVE DIFFUSION

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №13-08-93105-НЦНИЛ_а, 13-08-96519 р_юг_а и администрации Краснодарского края.

Введение

Для моделирования переноса бинарного электролита в электромембранных системах, как правило, используется система уравнений Нернста-Планка [1]. При выполнении условия электронейтральности из этих уравнений для бинарного электролита несложно получить уравнение конвективной диффузии [1] для определения концентрации. Однако использование этого уравнения при запредельных плотностях тока вызывает ряд сложностей. Ниже показано, что в этом случае удобнее не переходить к уравнению конвективной диффузии, а использовать для определения концентрации дифференциальные уравнения с частными производными первого порядка. Это позволяет при запредельных плотностях тока оценить область пространственного заряда.

1. Постановка задачи

1.1. Уравнения

Система уравнений Нернста-Планка и условия электронейтральности имеет безразмерный вид [1]:

$$\vec{j}_i = z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \nabla C_i + Pe C_i \vec{V}, \qquad i = 1,2 \tag{1}$$

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

$$z_1 C_1 + z_2 C_2 = 0 \tag{3}$$

$$\vec{I} = z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2 \tag{4}$$

Для простоты изложения рассмотрим стационарный перенос 1:1 бинарного электролита с $D_1 = D_2 = 1$, тогда уравнения (1)-(4) примут вид:

$$\vec{j}_1 = C_1 \vec{E} - \nabla C_1 + Pe C_1 \vec{V} \tag{5}$$

$$\vec{j}_2 = -C_2 \vec{E} - \nabla C_2 + Pe C_2 \vec{V} \tag{6}$$

$$div\, \vec{j}_1 = 0 \tag{7}$$

$$div\, \vec{j}_2 = 0 \tag{8}$$

$$C_1 - C_2 = 0 \tag{9}$$

$$\vec{I} = \vec{j}_1 - \vec{j}_2 \tag{10}$$

1.2. Геометрия

Рассмотрим половину канала обессоливания. Пусть $x = 0$ соответствует глубине раствора, где концентрация сохраняется постоянной, $x = 1$ соответствует условной границе раствор/катионообменная мембрана.

1.3. Граничные условия

Ниже приведены общепринятые граничные условия для системы уравнений (5)-(10).

1) В глубине раствора при $x = 0$: $C_1|_{x=0} = C_2|_{x=0} = 1$.

2) На поверхности КОМ при $x = 1$: $C_1|_{x=1} = C_{1m}$, предполагается также, что КОМ идеально селективна, т.е. поток анионов j_2 через катионообменную мембрану равен нулю $j_2|_{x=1} = 0$.

3) На входе в канал при $y = 0$: $C_1|_{y=0} = C_2|_{y=0} = 1$.

4) На выходе из канала при $y = L$: $\frac{\partial C_i}{\partial y}|_{y=L} = 0, i = 1{,}2$.

Замечание 1. Кроме граничных условий 1)-4) на концентрацию, обычно задают следующие условия на потенциал φ: $\varphi|_{x=0} = 0$, $\varphi|_{x=1} = \varphi_0$ (т.е. прямая $x = 0$ и поверхность КОМ ($x = 1$) являются эквипотенциальными), на входе в канал задается распределение $\varphi|_{y=0} = \varphi_0 x$, на выходе «мягкое» условие $\frac{\partial \varphi}{\partial y}|_{y=L} = 0$. Можно показать, что при допредельных плотностях тока величины φ_0 и C_{1m} связаны между собой (см.п.4.1). Указанные выше условия на φ задают потенциостатический режим, однако в дальнейшем, когда будет удобно будем переходить к гальваностатическому режиму, поскольку между этими режимами существует однозначная связь. В гальваностатическом режиме задается средняя плотность тока i_{cp} по формуле $i_{cp} = \frac{1}{L}\int_0^L I_1(x,y)dy$.

2. Декомпозиция

1) Сложим первые два уравнения, тогда, обозначая $S_0 = C_1 + C_2 = 2C_1$, получим: $\nabla(C_1 + C_2) = (C_1 - C_2)\vec{E} + Pe(C_1 + C_2)\vec{V} - (\vec{j}_1 + \vec{j}_2)$.С учетом условия электронейтральности, имеем: $\nabla S = PeS\vec{V} - \vec{J}$, где $\vec{J} = \vec{j}_1 + \vec{j}_2$.

2) Вычитаем первые уравнения, тогда:

$\nabla(C_1 - C_2) = (C_1 + C_2)\vec{E} + Pe(C_1 - C_2)\vec{V} - \vec{I}$ или $S\vec{E} - \vec{I} = 0$, т.е.:

$$\vec{E} = \frac{1}{S}\vec{I} \ . \qquad (11)$$

Таким образом, для решения системы уравнений (1)-(10) достаточно решить следующую систему уравнений:

$$\nabla S = PeS\vec{V} - \vec{J} \ . \qquad (12)$$

3) Из уравнений $div\vec{j}_i = 0$, $i = 1{,}2$, следует, что $\vec{j}_i$, $\vec{J}$, $\vec{I}$ - соленоидальные вектора.

3. Решение в одномерном случае

Если $\vec{V} = 0$, то распределение концентрации не зависит от длины канала, поэтому достаточно рассмотреть распределение концентрации в некотором фиксированном сечении канала, т.е решать одномерное уравнение (12). В одномерном случае имеем $\frac{d}{dx}S = -J$, где J постоянная величина. Откуда $S = -Jx + \alpha$, и, соответственно $E = \frac{1}{-Jx + \alpha}J$, причем $J = I = i_{cp}$ для идеально селективной катионообменной мембраны. Находим постоянное α, используя условие при $x = 0$, т.е. $S\big|_{x=0} = 2$. Таким образом, $\alpha = 2 = I_{np}$ [2], и функция S: $S = -Ix + I_{np}$ положительна лишь на отрезке $[0, \frac{I_{np}}{I})$. Только на этом отрезке **определена** и функция $E = \frac{1}{S}I$.

4. Анализ 2D задачи

Уравнение $\nabla S = PeS\vec{V} - \vec{J}$, а также формула $\vec{E} = \vec{I}/S$, зависят от соленоидальных векторов $\vec{I}$ и $\vec{J}$. Уравнения, не зависящие от соленоидальных векторов $\vec{I}$ и $\vec{J}$, можно получить, если взять div от обеих частей (11), (12), тогда получим уравнение конвективной диффузии для функции S:

$$\Delta S = Pediv(S\vec{V}), \tag{13}$$

и уравнение переноса для $\vec{E}$: $div(S\vec{E}) = 0$. Это уравнение обычно записывают для потенциала с учетом $\vec{E} = -\nabla\varphi$, тогда:

$$S\Delta\varphi + (\nabla S, \nabla\varphi) = 0. \tag{14}$$

Для решения уравнений (13), (14) необходимо ставить дополнительные граничные условия из-за того, что получились дифференциальные уравнение более высокого порядка.

4.1 Допредельный режим

Общепринятая практика, наряду с переходом к уравнениям (13),(14), заключается в том, что ставятся граничные условия при $x = 1$, например, условие:

$$S\big|_{x=1} = S_{1m}(y), \tag{15}$$

причем $S_{1m}(y) > 0$, поскольку S является суммарной концентрацией. Из этого сразу следует, что такая задача моделирует лишь допредельный режим. Если же положить $S\big|_{x=1} < 0$, то задача для пары функций $(S, \vec{E})$ не имеет решение.

Рассмотрим для наглядности одномерный аналог уравнения (13): $\frac{d^2}{dx^2}S = 0$, $S\big|_{x=0} = 2$, $S(1) = S_{1m}$, причем $S_{1m} > 0$.

Откуда $S(x) = 2 - (2 - S_{1m})x$ или $S(x) = I_{np} - (I_{np} - S_{1m})x$. Это решение согласуется с решением $S = -Ix + I_{np}$, если положить $I_{np} - S_{1m} = I$. Отсюда получаем, что $I < I_{np}$, при $S_{1m} > 0$. Если же $S_{1m} < 0$, то существует точка $\bar{x} = I_{np}/I$, где $S(\bar{x}) = 0$ и функция $S(x) = I_{np} - (I_{np} - S_{1m})x$ положительна лишь на отрезке $[0, \bar{x})$. Только на этом отрезке определена и функция $E = I/S$. Таким образом, при запредельных плотностях тока отрезок $[0, \bar{x})$ является областью электронейтральности, а отрезок $(\bar{x},1]$ областью пространственного заряда.

4.2. Запредельный режим в 2D. Сведение к задаче с неизвестной границей.

Дифференциальные уравнения (13), (14) при запредельных плотностях тока можно рассматривать как 2D краевые задачи в области с неизвестной правой границей и необходимо при этом доопределить краевые условия. Пусть нули функции S описывается формулой $x = q(y)$, $y \in [0,L]$, т.е. $S(q(y),y) = 0$ для любого $y \in [0,L]$.

Обозначим S решение краевой задачи: $\Delta S = Pediv(S\vec{V})$ в области $\Omega = \{(x,y): y \in (0,L), 0 < x < q(y)\}$: $S\big|_{x=0} = 2$, $S(q(y),y) = 0$, $\Delta S(q(y),y) = 0$, $S\big|_{y=0} = 2$, $\frac{\partial S}{\partial y}\big|_{y=L} = 0$.

Решения переопределенных задач с неизвестной границей является достаточно сложной задачей [3].

Таким образом, можно сделать вывод, что **общепринятый подход**, связанный с увеличением порядка уравнений **усложняет задачу и его удобно использовать лишь при допредельных плотностях тока.**

5. Решение вспомогательного уравнения $\nabla S = \vec{f}$ в Ω при известном векторе $\vec{f}$.

Рассмотрим решение уравнения $\nabla S = \vec{f}$ в 2D односвязной области Ω при известном гладком векторе $\vec{f}$.

5.1. Необходимое условие разрешимости

Определим двумерный аналог rot, - оператор $r(\vec{a}) = \frac{\partial a_2}{\partial x} - \frac{\partial a_1}{\partial y}$. Поскольку $r(\nabla S) = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial}{\partial y}S - \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial}{\partial x}S = 0$ для $S \in C^2(\Omega)$, то необходимым условием разрешимости является условие $r(\vec{f}) = \frac{\partial f_2}{\partial x} - \frac{\partial f_1}{\partial y} = 0$ или $\frac{\partial f_2}{\partial x} = \frac{\partial f_1}{\partial y}$.

Если еще вектор $\vec{f}$ является и соленоидальным, то существует функция η, что $\frac{\partial\eta}{\partial y} = -f_1$, $\frac{\partial\eta}{\partial x} = f_2$, т.е. $r(\vec{f}) = \frac{\partial f_2}{\partial x} - \frac{\partial f_1}{\partial y} = \frac{\partial^2\eta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\eta}{\partial y^2} = \Delta\eta$, необходимым условием будет $\Delta\eta = 0$.

5.2. Достаточность и формула для решения

Покажем, что при известной вектор-функции $\vec{f}$, удовлетворяющей условию разрешимости, решение $\nabla S = \vec{f}$ определяется однозначно.

Запишем уравнение $\nabla S = \vec{f}$ в координатной форме:

$$\frac{\partial}{\partial x} S = f_1(x,y), \; \frac{\partial}{\partial y} S = f_2(x,y).$$

Решая первое уравнение, получаем: $S = \int_0^x f_1(s,y)ds + \psi(y)$.

Подставляя это решение во второе уравнение имеем для $\psi(y)$ уравнение: $\int_0^x \frac{\partial}{\partial y} f_1(s,y)ds + \psi'(y) = f_2(x,y)$. Используя условие разрешимости $\frac{\partial f_2}{\partial x} = \frac{\partial f_1}{\partial y}$, получаем: $\int_0^x df_2(s,y) + \psi'(y) = f_2(x,y)$.

Поэтому $f_2(x,y) - f_2(0,y) + \psi'(y) = f_2(x,y)$. Таким образом, для $\psi(y)$ имеем уравнение: $\psi'(y) = f_2(0,y)$. Откуда следует, что: $\psi(y) = \int_0^y f_2(0,s)ds + const$. Таким образом $S = \int_0^x f_1(s,y)ds + \int_0^y f_2(0,s)ds + const$.

Аналогично можно получить формулу: $S = \int_0^y f_2(x,s)ds + \int_0^x f_1(s,0)ds + const$.

Формулу для S можно записать и симметрично: $S = \frac{1}{2}(\int_0^x f_1(s,y)ds + \int_0^y f_2(x,s)ds) + \frac{1}{2}(\int_0^x f_1(s,0)ds + \int_0^y f_2(0,s)ds) + S_0$, где $S_0 = S(0,0)$ - некоторая постоянная. Таким образом, для однозначного решения системы уравнений $\nabla S = \vec{f}$ достаточно условия $S(0,0) = S_0$.

6. Непосредственное решение системы уравнений (12)

Перейдем к решения системы уравнений $\nabla S = PeS\vec{V} - \vec{J}$, где $\vec{J}$ некоторый соленоидальный вектор. Поскольку $\vec{J}$ соленоидальный вектор, т.е. $div\vec{J}=0$, то существует функция γ, что $\frac{\partial\gamma}{\partial y}=-J_1$, $\frac{\partial\gamma}{\partial x}=J_2$.

6.1. Условие разрешимости

Обозначим $\vec{f}=PeS\vec{V}-\vec{J}$. Необходимое и достаточное условие разрешимости уравнения $\nabla S=\vec{f}$ для известной гладкой функции $\vec{f}$ в односвязной области $\Omega\subset R^2$, как показано выше, имеет вид $r(\vec{f})=0$, где $r(\vec{f})=\frac{\partial f_2}{\partial x}-\frac{\partial f_1}{\partial y}$. Таким образом, условие разрешимости уравнения (12) имеет вид: $r(PeS\vec{V}-\vec{J})=0$. С учетом свойств $r(\vec{f})$ имеем: $PeSr(\vec{V})+Pe(\nabla S,\vec{V})_1-r(\vec{J})=0$. Так как $r(\vec{J})=\frac{\partial J_2}{\partial x}-\frac{\partial J_1}{\partial y}=\Delta\gamma$, то получаем уравнение для функции γ: $\Delta\gamma=Pe(\nabla S,\vec{V})_1+Pe\cdot S\cdot r(\vec{V})$.

Подставим в правую часть вместо ∇S правую часть (12), тогда $\Delta\gamma=Pe(PeS\vec{V}-\vec{J},\vec{V})_1+Pe\cdot S\cdot r(\vec{V})$ или $\Delta\gamma=(Pe)^2S(\vec{V},\vec{V})_1-Pe(\vec{J},\vec{V})_1+Pe\cdot S\cdot r(\vec{V})$. Так как $(\vec{V},\vec{V})_1=0$ и $(\vec{J},\vec{V})_1=(\nabla\gamma,\vec{V})$, то $\Delta\gamma=-Pe(\nabla\gamma,\vec{V})+Pe\cdot S\cdot r(\vec{V})$. К этому уравнению добавляем уравнение (12) и получаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными γ и S:

$$\nabla S=PeS\vec{V}-\vec{J}, \tag{16}$$

$$\Delta\gamma=-Pe(\nabla\gamma,\vec{V})+Pe\cdot S\cdot r(\vec{V}). \tag{17}$$

6.2. Граничные условия

Наряду с граничными условиями на функцию S:

$$S\big|_{x=0}=2,\quad S\big|_{x=q(y)}=0,\quad S\big|_{y=0}=2,\quad \frac{\partial S}{\partial y}\Big|_{y=L}=0, \tag{18}$$

необходимы граничные условия для функции γ. Как следует из п. 5 условия (18) избыточны для нахождения решения уравнения (16), они должны рассматриваться как граничные условия для функции γ. С учетом (16) и (18) для вектора $\vec{J}$ получаем: $J_1\big|_{x=0}=2PeV_1\big|_{x=0}-\frac{\partial S}{\partial x}\Big|_{x=0}$, $J_1\big|_{x=q(y)}=-\frac{\partial S}{\partial x}\Big|_{x=q(y)}$,

$J_2\big|_{x=0} = 2PeV_2\big|_{x=0} - \frac{\partial S}{\partial y}\big|_{x=0}$, $J_2\big|_{x=q(y)} = -\frac{\partial S}{\partial y}\big|_{x=q(y)}$, $J_1\big|_{y=0} = 2PeV_1\big|_{y=0} - \frac{\partial S}{\partial x}\big|_{y=0}$,

$J_1\big|_{y=L} = 2PeV_1\big|_{y=L} - \frac{\partial S}{\partial x}\big|_{y=L}$, $J_2\big|_{y=0} = 2PeV_2\big|_{y=0} - \frac{\partial S}{\partial y}\big|_{y=0}$, $J_2\big|_{y=L} = 2PeV_2\big|_{y=L}$.

В силу условий (18) имеем $\frac{\partial S}{\partial x}\big|_{y=0} = 0$, $\frac{\partial S}{\partial y}\big|_{x=0} = 0$. Откуда, с учетом $\frac{\partial \gamma}{\partial y} = -J_1$, $\frac{\partial \gamma}{\partial x} = J_2$, получаем избыточное количество граничных условий для функции γ: $\frac{\partial \gamma}{\partial y}\big|_{x=0} = -2PeV_1\big|_{x=0} + \frac{\partial S}{\partial x}\big|_{x=0}$, $\frac{\partial \gamma}{\partial y}\big|_{x=q(y)} = \frac{\partial S}{\partial x}\big|_{x=q(y)}$,

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x}\big|_{x=0} = 2PeV_2\big|_{x=0}, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial x}\big|_{x=q(y)} = -\frac{\partial S}{\partial y}\big|_{x=q(y)},$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial y}\big|_{y=0} = 2PeV_1\big|_{y=0}, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial y}\big|_{y=L} = -2PeV_1\big|_{y=L} + \frac{\partial S}{\partial x}\big|_{y=L}, \tag{19}$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x}\big|_{y=0} = 2PeV_2\big|_{y=0} - \frac{\partial S}{\partial y}\big|_{y=0}, \qquad \frac{\partial \gamma}{\partial x}\big|_{y=L} = 2PeV_2\big|_{y=L}.$$

Из этих условий выбирается необходимое число граничных условий исходя из целей конкретного исследования. Как видно, из уравнения (17) и граничных условий (19) функция γ определяется с точностью до постоянной величины. Определим конкретное значение функции γ и свяжем ее с заданной плотностью тока. Для этого воспользуемся соотношением $\vec{I} = S\vec{E}$. Так как, по физическому смыслу $\vec{I} = S\vec{E} > 0$, и $\vec{I} = \vec{j}_1 - \vec{j}_2$, то $\vec{j}_1 > \vec{j}_2$. Предположим, что $\vec{j}_1 >> \vec{j}_2$. Это предположение выполняется в одномерном случае в силу предположения об идеальной селективности катионообменной мембраны, т.к. $j_2 = 0$ и $j_1 = i_{cp}$. В 2D оно будет заведомо выполняться, например, при небольших скоростях прокачки раствора. При условии $\vec{j}_1 >> \vec{j}_2$ средний ток i_{cp} может быть определен следующей формулой

$i_{cp} = \frac{1}{L}\int_0^L I_1(x,y)dy \approx \frac{1}{L}\int_0^L J_1(x,y)dy = -\frac{1}{L}\int_0^L \frac{\gamma(x,y)}{\partial y}dy = -\frac{1}{L}(\gamma(x,L) - \gamma(x,0))$ или

$\gamma(x,L) - \gamma(x,0) = -Li_{cp}$. Поскольку функция γ определяется с точностью до постоянной величины, то можно положить, например, $\gamma(x,L) = 0$, тогда

$\gamma(x,0)=Li_{cp}$. Дополним эти условия следующими двумя условиями из (19): $\frac{\partial\gamma}{\partial x}\Big|_{x=0}=2PeV_2\Big|_{x=0}$ и $\frac{\partial\gamma}{\partial x}\Big|_{x=q(y)}=-\frac{\partial S}{\partial y}\Big|_{x=q(y)}$. Итак, для нахождения функций γ и S имеем краевую задачу:

$$\nabla S=PeS\vec{V}-\vec{J}\,, \tag{20}$$

$$\Delta\gamma=-Pe(\nabla\gamma,\vec{V})+Pe\cdot S\cdot r(\vec{V})\,, \tag{21}$$

$$S\Big|_{x=0}=2\,,\qquad S\Big|_{y=0}=2\,,\quad S\Big|_{x=q(y)}=0\,, \tag{22}$$

$$\gamma(x,L)=0\,,\ \gamma(x,0)=Li_{cp}\,,\ \frac{\partial\gamma}{\partial x}\Big|_{x=0}=2PeV_2\Big|_{x=0}\,,\ \frac{\partial\gamma}{\partial x}\Big|_{x=q(y)}=-\frac{\partial S}{\partial y}\Big|_{x=q(y)}\,. \tag{23}$$

7. Решение краевой задачи (20)-(23).

7.1. Решение краевой задачи методом последовательных приближений.

Для решения краевой задачи (20) - (23) можно использовать следующий метод последовательных приближений:

1) Возьмем некоторый соленоидальный вектор $\vec{J}^{(0)}$;

2) Найдем решение $S^{(0)}$, уравнения $\nabla S=PeS\vec{V}-\vec{J}^{(0)}$, удовлетворяющее граничным условиям при $x=0$ и $y=0$;

3) Найдем нули функции $S^{(0)}$, т.е. такую функцию $x=q^{(0)}(y)$, $y\in[0,L]$, что $S^{(0)}(q^{(0)}(y),y)=0$, $y\in[0,L]$.

4) Найдем решение $\gamma^{(1)}$ уравнения $\Delta\gamma=-Pe(\nabla\gamma,\vec{V})+Pe\cdot S^{(0)}\cdot r(\vec{V})$, в области $\Omega_0=\{(x,y):0<y<L,0<x<q^{(0)}(y)\}$, удовлетворяющее соответствующим граничным условиям (23);

5) Найдем $J_1^{(1)}$ и $J_2^{(1)}$ по формулам $J_1^{(1)}=-\frac{\partial\gamma^{(1)}}{\partial y}$ и $J_2^{(1)}=\frac{\partial\gamma^{(1)}}{\partial x}$;

6) Найдем решение $S^{(1)}$ уравнения $\nabla S=PeS\vec{V}-\vec{J}^{(1)}$, удовлетворяющее соответствующим граничным условиям;

7) Проверим условие сходимости $\left|S^{(1)}-S^{(0)}\right|<\delta$, где δ заданная точность. Если условие сходимости выполняется, $S^{(1)}$ принимаем за решения, иначе

полагаем $\vec{J}^{(0)} = \vec{J}^{(1)}$ и идем к п.2

7.2. Решение краевой задачи асимптотическим методом при небольших числах Пекле.

Если $Pe << 1$, т.е. скорость прокачки раствора небольшая, то функции γ и S можно разложить по степеням Pe: $\gamma = \gamma^{(0)} + Pe\gamma^{(1)} + \ldots$, $S = S^{(0)} + PeS^{(1)} + \ldots$

Подставляя эти разложения в систему уравнений (20), (21) и краевые условия (22), (23) и, приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях в каждом уравнений и граничном условии, получаем краевые задачи для коэффициентов разложения. Для простоты изложения ограничимся приведем краевые задачи лишь для первых двух приближений.

Для $\gamma^{(0)}$, $S^{(0)}$ получаем краевую задачу:

$$\Delta\gamma^{(0)} = 0, \tag{24}$$

$$\nabla S^{(0)} = -\vec{J}^{(0)}, \tag{25}$$

$$S^{(0)}\big|_{x=0} = 2, \qquad S^{(0)}\big|_{y=0} = 2, \quad S^{(0)}\Big|_{x=q^{(0)}(y)} = 0 \tag{26}$$

$$\gamma^{(0)}(x,L) = 0, \ \gamma^{(0)}(x,0) = Li_{cp}, \tag{27}$$

$$\frac{\partial\gamma^{(0)}}{\partial x}\Big|_{x=0} = 0, \ \frac{\partial\gamma^{(0)}}{\partial x}\Big|_{x=q^{(0)}(y)} = -\frac{\partial S}{\partial y}\Big|_{x=q^{(0)}(y)}. \tag{28}$$

Для $\gamma^{(1)}$, $S^{(1)}$ получаем краевую задачу:

$$\Delta\gamma^{(1)} = -(\nabla\gamma^{(0)}, \vec{V}) + S^{(0)} \cdot r(\vec{V}), \tag{29}$$

$$\nabla S^{(1)} = -\vec{J}^{(1)} + S^{(0)}\vec{V}, \tag{30}$$

$$S^{(1)}\big|_{x=0} = 0, \qquad S^{(1)}\big|_{y=0} = 0, \quad S^{(1)}\Big|_{x=q^{(1)}(y)} = 0, \tag{31}$$

$$\gamma^{(1)}(x,L) = 0, \ \gamma^{(1)}(x,0) = 0, \tag{32}$$

$$\frac{\partial\gamma^{(1)}}{\partial x}\Big|_{x=0} = 2V_2\big|_{x=0} - \frac{\partial\gamma^{(0)}}{\partial x}\Big|_{x=0}, \ \frac{\partial\gamma^{(1)}}{\partial x}\Big|_{x=q^{(1)}(y)} = -\frac{\partial S}{\partial y}\Big|_{x=q^{(1)}(y)} \tag{33}$$

1) Решение краевой задачи для начального приближения $\gamma^{(0)}$, $S^{(0)}$.

Рассмотрим два разных метода решения краевой задачи.

Первый метод. Сначала решаем краевую задачу для уравнения $\nabla S = -\vec{J}$ аналитически и находим $S = \Gamma(\vec{J})$, где Γ интегральный оператор (см. выше). Далее находим решение уравнения $\Delta\gamma = 0$ в области Ω, с заранее неизвестной границей, определяемой дополнительным условием $\Gamma(\vec{J}) = 0$ и граничным условием $\nabla\,\Gamma(\vec{J}) = -\vec{J}$ на этой границе.

Второй метод. Если для решения использовать метод последовательных приближений п.7.1, то получаем, что сначала задается некоторый соленоидальный вектор $\vec{J}^{(0)}$. Затем находим $S^{(0)} = \Gamma(\vec{J}^{(0)})$ и определяем градиент $\nabla\Gamma(\vec{J}^{(0)})$ и нули $x = q^{(0)}(y)$ функции $S^{(0)}$. Далее решаем уравнение $\Delta\gamma = 0$ в области $\Omega_0 = \{(x,y): 0 < y < L, 0 < x < q^{(0)}(y)\}$, удовлетворяющее соответствующим граничным условиям, и далее по алгоритму п.7.1.

2) Решение краевой задачи для начального приближения $\gamma^{(1)}$, $S^{(1)}$.

Краевая задача для $\gamma^{(1)}$, $S^{(1)}$ отличается от краевой задачи для $\gamma^{(0)}$, $S^{(0)}$ лишь тем, что уравнение для $\gamma^{(1)}$ неоднородное, а для $S^{(1)}$ граничные условия однородные. Поэтому краевая задача для $\gamma^{(1)}$, $S^{(1)}$ решается аналогично краевой задачи для $\gamma^{(0)}$, $S^{(0)}$.

8. Случай течения Пуазейля

8.1 Краевая задача для течения Пуазейля

Рассмотрим частный случай, когда течение раствора в канале является Пуазейлевским, т.е. $\vec{V} = (0, V_2(x))^T$, где $y = V_2(x) = \frac{3}{4}(1 - x^2)$ - полупарабола Пуазейля. В этом случае имеем:

$$\frac{\partial}{\partial x} S = -J_1(x,y), \tag{34}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} S = Pe \cdot SV_2(x) - J_2(x,y), \tag{35}$$

$$\Delta\gamma = -PeV_2(x)J_1 + PeSV_2'(x). \tag{36}$$

8.2 Сведение краевой задачи к краевой задаче для инте-

гро-дифференциального уравнения

Из первого уравнения с учетом граничного условия $S(0,y)=2$ для любого $y\in[0,L]$, получаем:

$$S = 2-\int_0^x J_1(s,y)ds \tag{37}$$

С другой стороны, применяя общую формулу п.5, с учетом $f_1=-J_1(x,y)$ и $f_2 = Pe\cdot SV_2(x)-J_2(x,y)$, получаем

$$S=-\int_0^x J_1(s,y)ds+\int_0^y (Pe\cdot S(0,y)V_2(0)-J_2(0,y))dy+\alpha \text{ или}$$

$$S=-\int_0^x J_1(s,y)ds+2PeV_2(0)y-\int_0^y J_2(0,y)dy+\alpha,$$

где α постоянная, не зависящая от x,y. Это формула согласуется с формулой (37), поскольку в силу граничных условий:

$$\alpha=2 \text{ и } 2PeV_2(0)y-\int_0^y J_2(0,y)dy=0.$$

Действительно, второе соотношение, как легко видеть после дифференцирования по y, эквивалентно граничному условию: $2PeV_2\big|_{x=0}=\frac{\partial\gamma}{\partial x}\big|_{x=0}$.

Подставляя (37) в уравнение (36) получаем для функции γ краевую задачу для интегро-дифференциального уравнения:

$$\Delta\gamma=-PeV_2(x)J_1+Pe(2-\int_0^x J_1(s,y)ds)V_2'(x) \tag{38}$$

с соответствующими граничными условиями из (19), (20), (21).

8.3 Решение краевой задачи для интегро-дифференциального уравнения методом последовательных приближений

Краевую задачу для интегро-дифференциального уравнения (38) можно решать, например, методом последовательных приближений

$$\Delta\gamma^{(k+1)}=-PeV_2(x)J_1^{(k)}+Pe(2-\int_0^x J_1^{(k)}(s,y)ds)V_2'(x),\ k=0,1,..., \tag{39}$$

в области $\Omega_k = \{(x,y): 0 < y < L, 0 < x < q^{(k)}(y)\}$, где $\vec{J}^{(0)}$ некоторый соленоидальный вектор, $S^{(0)}$ рассчитывается по формуле (37), $x = q^{(0)}(y)$ - нули функции $S^{(0)}$. Решая краевую задачу для (39) при $k=0$ находим функции $\gamma^{(1)}$, $\vec{J}^{(1)}$, а затем функцию $S^{(1)}$ и т.д.

8.4 Пример вычисления последовательных приближений

1) Положим $\vec{J}^{(0)} = (J_1^{(0)}(y), J_2^{(0)}(x))^T$, где $J_1^{(0)}(y), J_2^{(0)}(x)$ некоторые функции удовлетворяющие условиям: $\frac{1}{L}\int_0^L J_1^{(0)}(y) = i_{cp}$, и т.д.

2) Вычислим $S^{(0)}$по формуле (37) $S^{(0)} = 2 - J_1^{(0)}(y)x$.

3) Найдем область $\Omega_0 = \{(x,y): 0 < y < L, 0 < x < q^{(0)}(y)\}$. Для этого положим $2 - J_1^{(0)}(y)x = 0$, следовательно $x = 2 / J_1^{(0)}(y)$. Таким образом: $x = q^{(0)}(y) = 2 / J_1^{(0)}(y)$. Область $\Omega_0 = \{(x,y): 0 < y < L, 0 < x < q^{(0)}(y)\}$ является начальным приближение области электронейтральности при заданной запредельной плотности тока $i_{cp} > I_{np} = 2$.

4) Решим уравнение: $\Delta\gamma^{(1)} = -PeV_2(x)J_1^{(0)} + PeV_2'(x)(2 - J_1^{(0)}(y)x$ в области $\Omega_0 = \{(x,y): 0 < y < L, 0 < x < q^{(0)}(y)\}$ с заданными краевыми условиями:

$$\gamma(x,L) = 0, \gamma(x,0) = Li_{cp}, \frac{\partial\gamma}{\partial x}\Big|_{x=0} = 2PeV_2\big|_{x=0}, \qquad \frac{\partial\gamma}{\partial x}\Big|_{x=q^{(0)}(y)} = -\frac{\partial S}{\partial y}\Big|_{x=q^{(0)}(y)},$$

например, численным методом конечных разностей находим $\gamma^{(1)}$, $\vec{J}^{(1)}$, а затем функцию $S^{(1)}$.

Замечание 2. Если $V_2(x) = const = V_0$, уравнение (36) не зависит от S и имеет вид $\Delta\gamma = -PeJ_1$ или $\Delta\gamma = Pe\frac{\partial\gamma}{\partial y}$. Решая это уравнение с соответствующими условиями, находим $\vec{J}$ и по формуле (37) находим функцию S.

Замечание 3. Метод 2D моделирования развитый здесь, несложно обобщается на случай произвольного бинарного электролита, и, более того, на случай произвольного число ионов.

Заключение. Общепринятый метод моделирования переноса бинарного электролита в ЭМС при выполнении условия электронейтральности, заключается в использовании уравнения конвективной диффузии, т.е. уравнения с частными производными второго порядка. В работе предложен новый подход к 2D моделированию переноса бинарного электролита в ЭМС при тех же условиях, использующий уравнение с частными производными первого порядка, для решения, которого не требуется граничного условия на концентрацию на поверхности мембраны. Это позволяет моделировать перенос ионов соли, как при допредельных, так и запредельных плотностях тока, определять границы области электронейтральности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края грантов: №13-08-93105-НЦНИЛ_а и 13-08-96519 р_юг_а.

Литература

1. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир. 1977. - 463с.
2. Коваленко А.В., Уртенов М.Х. Краевые задачи для системы электродиффузионных уравнений. Часть 1. Одномерные задачи. Germany, Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. - 281 с.
3. Вабищевич П.Н. Численные методы решения задач со свободной границей. М.: Изд-во МГУ, 1987. -164с.

References

1. N'jumen Dzh. Jelektrohimicheskie sistemy. M.: Mir. 1977. - 463s.
2. Kovalenko A.V., Urtenov M.H. Kraevye zadachi dlja sistemy jelektro-diffuzionnyh uravnenij. Chast' 1. Odnomernye zadachi. Germany, Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. 2011. - 281 c.
3. Vabishhevich P.N. Chislennye metody reshenija zadach so svobodnoj grani-cej. M.: Izd-vo MGU, 1987. -164s.