

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

КАЗАКОВЦЕВА ЕКАТЕРИНА ВАСИЛЬЕВНА

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ИОНОВ СОЛИ В
ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ С
ОСЕВОЙ СИММЕТРИЕЙ**

1.2.2 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ (физико-математические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: профессор,
доктор физико-математических наук,
Уртенев Махамет Али Хусеевич

Краснодар
2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Математические модели переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией.....	14
1.1 Перенос ионов соли в электромембранных системах	14
1.2 Электромембранные системы с осевой симметрией	18
1.3 Математические модели гидродинамики в системах с ВДМ	24
1.4 Базовая математическая модель переноса ионов соли в системах с ВДМ....	31
1.5 Вывод формулы для электрической силы в цилиндрической системе координат.....	35
1.6 Формулировка базовой модели переноса.....	38
1.7 Вывод вольтамперной характеристики в цилиндрической системе координат ...	41
Глава 2. Иерархическая система математических моделей переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией с учетом пространственного заряда и электроконвекции.....	43
2.1 Переход к безразмерной форме системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса в цилиндрической системе координат	44
2.2 Расщепление нестационарной системы уравнений НПП в цилиндрической системе координат.....	52
2.3 Вывод иерархической системы математических моделей переноса в цилиндрической системе координат	65
2.4 Общая модель с расщеплением.....	71
2.5 Модель без начального пограничного слоя.....	72
2.6 Модель в некотором приближении обобщения закона Ома в цилиндрических координатах.....	73
Глава 3. Численные методы решения краевых задач математических моделей.....	77
3.1 Алгоритм численного решения краевой задачи базовой модели с ВМД.....	77
3.2 Обоснование возможности аналитического решения в квазиравновесной ОПЗ.....	81
3.3 Гибридный численно-аналитический метод решения краевой задачи базовой модели	96

Глава 4. Комплекс программ для вычислительных экспериментов и анализа процесса переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией	117
4.1 Программа для решения задач переноса в мембранных системах с осевой симметрией гибридным численно-аналитическим методом «Hybrid_method_for_VMD».....	119
4.2 Программа для переноса ионов соли с учётом пространственного заряда в мембранных системах с осевой симметрией «VMD_with_space_charge».....	123
4.3 Программа для численного анализа переноса ионов соли в электромембранных системах в модели без ОВК.....	127
4.4 Нейронная сеть для определения скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция в системе с ВМД.....	138
4.5 Нейронная сеть для определения толщины диффузионного слоя.....	142
4.6 Программа для численного анализа модели переноса симметричного бинарного электролита в модели ЗОМ ЦК.....	150
Заключение	154
Список сокращений	156
Список литературы	157
Приложение А. Акт об использовании результатов диссертационной работы в учебном процессе факультета компьютерных технологий и прикладной математики ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет».....	173
Приложение Б. Справка об использовании результатов диссертационной работы в исследованиях ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология»»	174
Приложение В. Свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ....	175

Введение

Актуальность темы исследования. Опреснение и очистка воды в настоящее время является актуальной задачей, что подтверждается большим количеством работ, посвященных теоретическому и экспериментальному изучению процесса переноса ионов в электрохимических ячейках и электродиализных аппаратах (ЭДА).

Наличие осевой симметрии в электромембранных системах (ЭМС) очистки воды позволяет упростить процесс математического моделирования, перейдя от рассмотрения 3D моделей к 2D моделям. К ЭМС с осевой симметрией относятся системы, использующие электромагнитные осевые мешалки, вращающийся мембранный диск, магнитные мешалки и т.д. Кроме того, при экспериментальных исследованиях одним из наиболее используемых методов, является так называемый, метод вращающегося мембранного диска, за счёт свойства равнодоступности поверхности мембраны, как следует из теории Левича, где даётся также оценка толщины диффузионного слоя. Однако при использовании этого метода при больших плотностях тока (сверхпредельный режим) в экспериментах получались результаты, противоречащие теории Левича, что вызвало ограничения в использовании метода ВМД. Кроме того, при использовании на практике ЭМС с осевой симметрией экономически выгодным является использование сверхпредельных токовых режимов, в то время как теории переноса ионов развиты для допредельных режимов, т.к. используют математические модели, использующие условие локальной электронейтральности. Поэтому возникло **противоречие** между теорией переноса ионов соли в ЭМС с осевой симметрией и их использования как на практике, так и в экспериментальных исследованиях. Проблема объяснения данного **противоречия** требует развития теории переноса ионов в ЭМС с осевой симметрией при сверхпредельных плотностях тока, включающая также частную задачу введения поправки в формулу Левича. В основу диссертации положена **гипотеза**, что основным механизмом сверхпредельного переноса в ЭМС с осевой симметрией является возникновение и

развитие электроконвекции, т.е. движение раствора электролита в результате воздействия внешнего электрического поля на расширенную ОПЗ вблизи ионообменной мембраны, образовавшуюся вследствие этого же поля. Таким образом, возникает **актуальная проблема** математического моделирования переноса ионов соли с учетом электроконвекции в ЭМС с осевой симметрией. В диссертации предлагается математическая модель переноса ионов соли с учетом электроконвекции в виде краевой задачи для связанной системы уравнений Навье – Стокса (НС) и Нернста – Планка – Пуассона (НПП). Так как исследование происходит в ЭМС с осевой симметрией, то построение математических моделей производится в цилиндрической системе координат. Важной задачей является также разработка методов для аналитического и численного решения этих краевых задач и комплекса программ для вычислительных экспериментов и анализа переноса ионов соли в ЭМС с осевой симметрией.

Внедрение нейронных сетей в различные сферы деятельности является актуальной задачей и позволяет сократить время выполнения множества операций. Так как решение одной краевой задачи занимает от нескольких часов до недели в зависимости от начальных параметров, поэтому вместо трудоемких прямых вычислений возникла необходимость в использовании нейронных сетей, которые обучаясь на небольшой выборке могут обладать такой же точностью, но требуют в сотни и тысячи раз меньше вычислительных ресурсов и времени, чем решение исходной краевой задачи. Поэтому были разработаны нейронные сети для вычисления значения скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, а также для определения толщины диффузионного слоя в системах с ВМД.

Степень разработанности темы. Первоначальное исследование течения над безграничным вращающимся диском было проведено Карманом. Метод ВМД был разработан для систем с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) Н.И. Исаевым, Р.И. Золотаревой и Э.М. Ивановым на основе классической гидродинамической теории В.Г. Левича. Изучению мембранных систем с вращающимся дисковым электродом посвящены работы Плескова Ю.В., Тарасевича М.Р. и др.

Коржовым Е.Н. предложена математическая модель для процессов электропереноса около вращающегося мембранного диска с использованием закона Гаусса, также им была предложена новая математическая модель процессов электропереноса в системе с вращающейся мембраной, когда учитывалось наличие электрического заряда, образующегося вблизи границы раздела фаз мембрана/раствор. В настоящее время изучению осесимметричных систем посвящены работы Просвирякова Е.Ю., так, например, им найдено точное решение в рамках уравнений Эйлера закрученных осесимметричных стационарных течений идеальной несжимаемой жидкости. В работе Г.Б. Сизых рассмотрены нестационарные осесимметричные течения однородной вязкой несжимаемой жидкости, в которых аксиальная и азимутальная скорости зависят только от радиуса и от времени, а радиальная скорость равна нулю и произведено расщепление на две задачи, каждая из которых содержит две неизвестные функции (давление и одна из компонент скорости). Однако в этих работах не учитывается перенос вещества за счёт конвекции, диффузии, электромиграции и т.д. Изучению свойств переноса ионов соли, в том числе методом вращающегося мембранного диска, посвящены ряд работ: Загородных Л.А. – «Электроперенос катионов в системах с вращающимся мембранным диском и водными растворами, содержащими аминокислоты», Шарафана М.В. и Заболоцкого В.И. – «Механизм транспорта ионов и диссоциации воды в мембранных системах с вращающимся мембранным диском».

Дальнейшее совершенствование методов математического моделирования в ЭМС основано на расщеплении системы уравнений НПП. Метод расщепления одномерной системы уравнений НПП был предложен в работах Бабешко В.А. и Уртенюва М.Х., а в диссертации Коваленко А.В. была выполнено расщепление (декомпозиция) двумерной системы уравнений НПП для общего бинарного электролита. В настоящей диссертации выполнено расщепление трёхмерной системы уравнений НПП, но с учётом осевой симметрии, сводящаяся к 2D с сохранением всех трёх компонент скорости (радиальной, азимутальной и аксиальной) с последующим выводом упрощённых моделей.

К перспективным численным методам, применяемым в задачах мембранной электрохимии, можно отнести нейронные сети, которые в настоящее время набирают популярность. Так нейросети для расчёта вольтамперных характеристик разработаны в работах А.В. Коваленко, М.Х. Уртенова, А.В. Письменского и др. В данной диссертации разработаны и апробированы нейронные сети для прогнозирования скачка потенциала, при котором возникает электроконвекция при заданной скорости вращения мембранного диска, а также толщины диффузионного слоя в системах с ВМД.

Объектом исследования является процесс переноса в электромембранных системах с осевой симметрией.

Предметом исследования является математическое моделирование переноса ионов соли и разработка численных методов решения краевых задач в системах с осевой симметрией.

Целью исследования является построение системы математических моделей переноса, разработка эффективных численных методов, а также разработка комплекса программ, предназначенных для проведения вычислительных экспериментов для систем с осевой симметрией.

Для достижения поставленной в рамках диссертации цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) Вывести систему уравнений с расщеплением, описывающую процессы переноса в мембранных системах с осевой симметрией.
- 2) Разработать иерархическую систему математических моделей переноса в цилиндрической системе координат.
- 3) Разработать аналитические и численные методы решения краевых задач математических моделей переноса.
- 4) Разработать нейронную сеть для прогнозирования скачка потенциала, при котором возникает электроконвекция.
- 5) Разработать нейронную сеть для прогнозирования толщины диффузионного слоя в зависимости от угловой скорости вращения диска и скачка потенциала.

6) Ввести поправку в формулу Левича, учитывающую влияние электроконвекции.

7) Разработать новый гибридный численно-аналитический метод, позволяющий решать задачу переноса при большом скачке потенциала, угловой скорости вращения мембранного диска и начальной концентрации.

8) Разработать комплекс проблемно-ориентированных программ для моделирования и численного исследования процесса переноса в системах с осевой симметрией, в том числе в системах с вращающимся мембранным диском.

Научная новизна.

В области математического моделирования:

1. Базовая математическая модель переноса ионов соли в ячейке с вращающейся дисковой катионообменной мембраной при сверхпределных токовых режимах, с учетом электроконвекции в виде краевой задачи для связанной системы уравнений НС и НПП в цилиндрической системе координат.

2. Новая иерархическая система математических моделей электроконвекции в цилиндрической системе координат: общая модель с расщеплением (ОМР), модель БНПС (без начального пограничного слоя), модель ЗОМ ЦК (модель электроконвекции в некотором приближении обобщения закона Ома в цилиндрических координатах).

3. Новое уравнение для общей плотности тока, моделирующее, совместно с системой уравнений с расщеплением, электроконвекцию в ЭМС с осевой симметрией.

В области численных методов:

4. Алгоритм численного решения краевой задачи базовой модели с ВМД, заключающийся в сочетании метода конечных элементов и метода последовательных приближений, а именно, в расщеплении задачи, после дискретизации, на текущем слое по времени на электрохимическую и гидродинамическую и последовательном их решении до выполнения некоторого условия остановки.

5. Новый гибридный численно-аналитический метод, заключающийся в сращивании решения в области пространственного заряда (ОПЗ) и оставшейся основной части области (ОЧО), в ОЧО решение находится численно, а в ОПЗ – аналитически. Сращивание численного и аналитического решений в допредельном и сверхпредельном случае осуществляется по разным формулам, так как в допредельном режиме есть только ОЧО и квазиравновесная ОПЗ. При этом в сверхпредельном случае кроме квазиравновесной ОПЗ образуется также расширенная ОПЗ, поэтому сращивание решения в этой области с решением в квазиравновесной области осуществляется с помощью формул для напряженности, а решение в расширенной области с ОЧО сращивается по концентрации.

В области программирования:

6. Программный комплекс «Моделирование переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией», позволяющий проводить вычислительные эксперименты и анализ переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией, включая системы с вращающимся мембранным диском и прогнозировать скачок потенциала, при котором начинается электроконвекция, а также прогнозировать толщину диффузионного слоя в системах с ВМД.

7. Разработаны нейронные сети, использующиеся как инструмент для прогнозирования скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, и толщины диффузионного слоя.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическую значимость имеют предложенный метод расщепления системы уравнений НПП и НС в цилиндрической системе координат, а также гибридный численно-аналитический метод решения краевых задач, которые могут использоваться при математическом моделировании в других задачах переноса ионов в ЭМС и решении краевых задач с пограничными слоями.

Практическую значимость имеют предложенные упрощённые математические модели: ОМР, БНПС, ЗОМ ЦК, которые можно использовать для проектирования электромембранных систем очистки воды. Кроме того, комплекс

программ для ЭВМ, может быть использован на практике, так как позволяет находить концентрации и напряженность при реальных значениях скачка потенциала, угловой скорости и начальной концентрации, а также может использоваться для расчета оптимальных рабочих и технологических параметров электромембранных систем очистки воды, для прогнозирования скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция и прогнозирования толщины диффузионного слоя в системах с ВМД.

Методология и методы исследования. В качестве методологической базы для решения поставленных в диссертации задач были использованы методы математического и имитационного моделирования на основе связанной системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса в цилиндрической системе координат с учётом осевой симметрии. Метод нейросетевого моделирования, применяемый для прогнозирования скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, и толщины диффузионного слоя в системах с ВМД. Для вывода иерархической системы математических моделей переноса в цилиндрической системе координат использован метод расщепления (декомпозиции). Метод последовательных приближений в сочетании с методом конечных элементов применяется для решения краевых задач систем нелинейных дифференциальных уравнений с частными производными. Асимптотическое решение получено методом сращивания.

Основные положения, выносимые на защиту.

В области моделирования (стр. 35–76):

1. Базовая математическая модель переноса ионов соли в ячейке с вращающейся дисковой катионообменной мембраной при сверхпределных токовых режимах с учетом электроконвекции в виде краевой задачи для связанной системы уравнений НС и НПП в цилиндрической системе координат.
2. Расщепление нестационарной системы уравнений НПП в цилиндрической системе координат, вывод уравнения для общей плотности тока.
3. Иерархическая система математических моделей переноса для систем с осевой симметрией: общей модели с расщеплением, модели без начального

пограничного слоя и модели в некотором приближении обобщения закона Ома в цилиндрических координатах.

В области численных методов (стр. 77–117):

4. Численный метод решения базовой модели, заключающийся в расщеплении краевой задачи на текущем слое по времени на электрохимическую и гидродинамическую и последовательном их решении до выполнения некоторого критерия остановки.

5. Гибридный численно-аналитический метод, суть которого заключается в разделении общей области на 2 подобласти, одна из которых мала и находится вблизи катионообменной мембраны и характеризуется возрастанием концентрации катионов, поэтому обозначается ОВК (область возрастания катионов), а вторая – вся оставшаяся часть, сопоставимая по величине с исходной областью, и поэтому обозначается ОЧО (оставшаяся основная часть области). ОВК в допредельном режиме совпадает с квазиравновесной ОПЗ, а в сверхпредельном режиме включает в себя ещё небольшую промежуточную область между квазиравновесной ОПЗ и расширенной ОПЗ. В ОВК решение находится аналитически с использованием асимптотического метода, а в ОЧО численно, затем эти решения сращиваются.

В области комплексов программ (стр. 118–154):

6. Комплекс программ «Моделирование переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией», предназначенный для вычислительных экспериментов. Разработанный комплекс позволяет проводить численный анализ переноса ионов соли, прогнозировать скачок потенциала в модели без ОВК, при котором начинается электроконвекция, выполнять численный анализ модели переноса симметричного бинарного электролита в модели ЗОМ ЦК, а также прогнозировать толщину диффузионного погранслоя в системах с вращающимся мембранным диском.

7. Нейронные сети для прогнозирования скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, и прогнозирования толщины диффузионного слоя в системах с ВМД при заданной угловой скорости вращения и скачке потенциала.

Соответствие темы диссертации требованиям паспорта научной специальности ВАК 1.2.2 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ (физико-математические науки). Тема диссертации соответствует: п. 1. (разработка новых математических методов моделирования объектов и явлений); п. 2. (разработка, обоснование и тестирование эффективных вычислительных методов с применением современных компьютерных технологий); п. 3. (реализация эффективных численных методов и алгоритмов в виде комплексов проблемно-ориентированных программ для проведения вычислительного эксперимента); п.8. (комплексные исследования научных и технических проблем с применением современной технологии математического моделирования и вычислительного эксперимента).

Личный вклад автора. Основные результаты диссертации получены автором лично, а именно: численный метод решения базовой модели, гибридный численно-аналитический метод решения задач переноса ионов соли в мембранных системах с осевой симметрией, выполнено расщепление трехмерной системы уравнений НПП и НС в цилиндрической системе координат, разработаны нейронные сети для прогнозирования скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, и толщины диффузионного пограничного слоя, выведены упрощенные модели: ЗОМ ЦК, БНПС, ОМР, алгоритм численного решения краевой задачи модели ЗОМ ЦК, а также разработан комплекс проблемно-ориентированных программ.

Внедрение результатов работы. Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе при чтении учебных дисциплин для аспирантов ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (приложение А), а также в практической деятельности ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология»» (приложение Б).

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты диссертационной работы были сопоставлены как с теоретическими, так и с экспериментальными результатами других авторов, когда это было возможно и показано их соответствие, что позволяет судить о достоверности результатов

исследований. При моделировании были использованы уравнения, представляющие основные законы физики, а также строгие математические методы, что также подтверждает достоверность полученных результатов.

По результатам диссертации опубликовано 23 печатных работы, включая 7 статей в журналах из перечня научных журналов, рекомендованных ВАК России для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук и 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ. Основные результаты диссертации докладывались: на 2 Международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes: proceeding International conference» (Туапсе, Сочи 2014 и 2015), на XI Всероссийской конференции «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах» (Анапа 2014), на XIV и XV Объединенной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых факультета компьютерных технологий и прикладной математики (Краснодар 2014–2015), на Всероссийской научной конференции «Современные методы в теории обратных задач и смежные вопросы» (Теберда 2017), на Международной научно-практической конференции «Research. Engineering. Extreme. 2021» (Краснодар 2021).

Результаты диссертации регулярно докладывались на научном семинаре кафедры прикладной математики КубГУ.

Диссертация выполнялась в рамках РФФИ грантов: № 13-08-00464а (исполнитель), № 13-08-96519 р_юг_a (исполнитель), № 16-08-00128а (исполнитель), № 18-58-16003 НЦНИЛ_a (исполнитель) и при поддержке Российского научного фонда, в рамках исследовательского проекта № 24-19-00648, <https://rscf.ru/project/24-19-00648> (исполнитель).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, приложений, списка литературы из 122 наименований и изложена на 177 страницах, включает 66 рисунков, 10 таблиц.

Глава 1. Математические модели переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией

1.1 Перенос ионов соли в электромембранных системах

При изучении происходящих в ЭМС процессов необходимо учитывать гидродинамические, электродиффузионные и термодинамические явления.

Под ЭМС обычно понимают электромембранные ячейки и электродиализные аппараты, так как в них происходят одинаковые электрохимические процессы. Для того чтобы сравнить теоретические и экспериментальные данные, используют электрохимическую ячейку, а для процессов обессоливания – электродиализные аппараты.

Ионообменная мембрана – это мембрана, которая переносит только определённые ионы, такие мембраны обычно классифицируют по структуре и заряду функциональных групп (катионообменные мембраны и анионообменные). В случае КОМ (рисунок 1.1) к матрице мембраны прикреплены отрицательно заряженные группы, поэтому такие мембраны осуществляют перенос катионов, а анионы при этом отталкивают. В случае же анионообменных мембран происходит перенос анионов.



Рисунок 1.1 – Катионообменная мембрана

По структуре выделяют гомо- и гетерогенные мембраны. В гомогенных мембранах ионообменный компонент образует сплошную непрерывную фазу, примерами таких мембран являются МФ-4СК и Nafion. В гетерогенных мембранах в пленке инертного связующего материала распределён тонкодисперсный ионит, поэтому перенос ионов осуществляется через контакты между частицами ионита или через раствор между частицами, либо обусловлен обоими факторами. Как правило прочность полимерных листов в гетерогенных мембранах обеспечивается армированием их капроном или лавсаном. В российских гетерогенных мембранах (МК-40, МК-41, МА-40, МА-41) обычно используют синтетические ионообменные смолы (КУ-2, КФ-1, АВ-17, ЭДЭ-10П) [19].

Селективный перенос ионов характеризуется числами переноса: $T_i = \frac{j_i}{j_{\text{тот}}}$ –

доля электрического заряда, которая переносится ионами данного сорта, где j_i плотность потока, которая переносится ионами сорта i .

На рисунке 1.2 изображена мембранная система, состоящая из чередующихся катионо- и анионообменных мембран и каналов между ними. Раствор проходит через мембранные пакеты, где происходит его разделение, например, на молекулы соли (NaCl), которые собираются в канале концентрирования (КК), и воды (H₂O), собирающейся в канале обессоливания (КО), в случае процесса обессоливания. В КК при прохождении тока сопротивление достаточно мало и не возникают многие процессы, например, электроконвекция, поэтому наиболее интересные процессы происходят в КО. В связи с этим принято математически моделировать процессы в КО, а процессы, происходящие в КК учитывать в виде граничных условий.

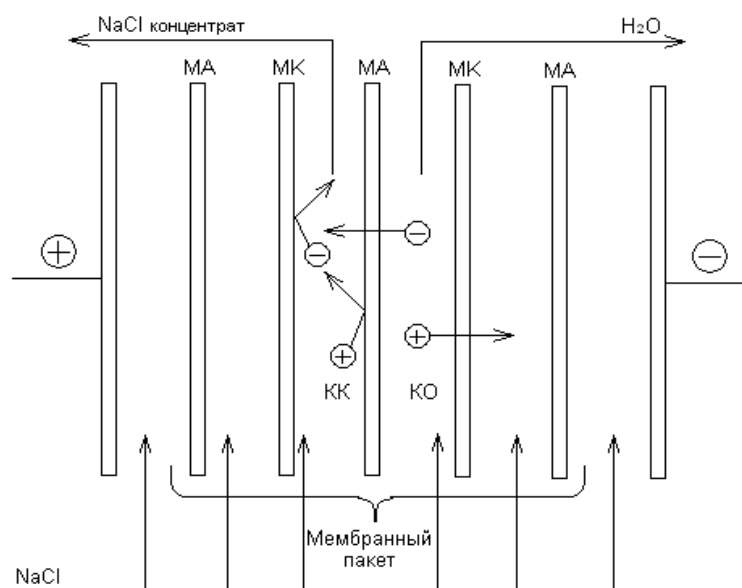


Рисунок 1.2 – Мембранная система. МА – мембрана анионообменная, МК – мембрана катионообменная, КО – канал обессоливания, КК – канал концентрирования

При исследовании процессов, происходящих в электродиализных ячейках, могут возникать трудности при исследовании свойств отдельной мембраны из-за влияния соседних мембран, а также связанные со сложной гидродинамикой происходящих в ячейках процессов. Для решения этих проблем часто используют метод вращающегося мембранного диска (ВМД).

Первоначальное исследование течения над безграничным вращающимся диском было проведено Карманом и др. в работе [119]. Он использовал традиционные преобразования подобия, чтобы превратить объект в систему обыкновенных дифференциальных уравнений. Метод ВМД был разработан для систем с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) Н.И. Исаевым, Р.И. Золотаревой и Э.М. Ивановым [22] на основе классической гидродинамической теории В.Г. Левича [47], созданной им в 40-х годах. Изучению мембранных систем с вращающимся дисковым электродом также посвящены работы Ю.В. Плескова [60], М.Р. Тарасевича [69] и др. К наиболее важным понятиям мембранных систем с вращающимся дисковым электродом можно отнести понятие диффузионного пограничного слоя и равнодоступности.

Гидродинамический погранслой – это та область жидкости, в которой происходит изменение скорости течения.

Согласно работам [49] и [93], пограничный слой – это область течения вязкой жидкости с малой по сравнению с продольными размерами поперечной толщиной. Возникновение погранслоя связано с явлениями переноса у поверхности обтекаемого твердого тела. Разрыв продольной составляющей скорости в вязкой жидкости существовать не может, поэтому возникает переходная область течения, в которой происходит плавное изменение скорости от нуля на стенке до некоторого конечного значения во внешнем потоке, где влияние вязкости исчезает. Толщина пограничного слоя и профиль скоростей в нём определяются уравнениями сохранения количества движения. Помимо гидродинамического пограничного слоя при обтекании тела можно выделить также концентрационный (диффузионный) пограничный слой.

Концентрационный (диффузионный) погранслой – это область жидкости, которая граничит с твердым телом, и в которой происходит изменение концентрации растворенного вещества.

Следующим важным понятием для систем с вращающимся дисковым электродом является понятие равнодоступности. В работе В.Г. Левича [47] дается следующее определение равнодоступности поверхности: «Толщина диффузионного слоя одинакова на любых участках диска, а потому имеется всего одна кривая распределения концентрации реагирующего вещества в зависимости от u . Это свойство вращающегося дискового электрода называется равнодоступностью его поверхности» [47]. Таким образом, метод ВМД позволяет строго задавать толщину диффузионного слоя вблизи поверхности мембраны и обеспечивать её постоянство по всей площади, а также исследовать индивидуальные свойства мембраны без учёта воздействия со стороны соседних мембран.

Вызывает интерес ещё одно определение равнодоступности, согласно статье Н.И. Жарких [13]: поверхность является гидродинамически равнодоступной, если нормальная к ней компонента скорости зависит только от координаты по нормали

к поверхности и не зависит от того, над какой точкой поверхности мы находимся. Примером гидродинамически равнодоступной поверхности является бесконечно вращающийся диск.

1.2 Электромембранные системы с осевой симметрией

1.2.1 Вращающийся мембранный диск

Первая попытка экспериментального применения метода вращающегося мембранного диска была предпринята Исаевым Н.И. в работе [22], где было описано устройство на основе ВМД, позволяющее измерять ВАХ ионообменных мембран в условиях стабилизации толщины диффузионного слоя (не изменяющейся по координате). «Устройство состоит из вращающегося вала с закрепленной на нем мембранным диском при помощи резьбовой обоймы и прижимной гайки, двух камер, заполняемых раствором электролита, двух поляризующих и двух измерительных электродов» [55]. Однако из-за способа фиксации мембранного диска не были выполнены условия равнодоступности мембраны в гидродинамическом отношении.

Следующей интересной установкой с вращающимся мембранным диском стала установка Бобрешовой О.В. и П.И. Кулинцова, описанная в работе [2], «состоящая из вертикального мембранного диска, расположенного между двумя полуячейками, заполненными раствором, а также шкива, прижимной гайки и фторопластовых прокладок. Полуячейки вмонтированы в кожухи, в каждом из которых находятся три электрода: один измерительный и два поляризующих (с постоянным и переменным током соответственно)» [55]. Данная установка регистрировала только ВАХ электромембранных систем, игнорируя сопряженные эффекты концентрационной поляризации. Частично эта проблема была решена с помощью экспериментальной установки Заболоцкого В.И. и Шарафана М.В., содержащей вращающуюся трубку из стекла, а в торцевой части трубки закреплялась ионообменная мембрана, погруженная в нижнюю полуячейку с

раствором. Внутри трубки подведены отводящий и подающий раствор, капилляры, платиновый полярирующий электрод, а также первый капилляр Луггина-Габера. В нижней полуячейке расположен второй платиновый полярирующий электрод и второй капилляр Луггина-Габера. В нижней полуячейке закреплена перегородка из токопроводящей ацетатцеллюлозной мембраны (рисунок 1.3), позволяющая обеспечить постоянство гидродинамических условий. ВАХ измерялись при ступенчатом увеличении плотности тока, при этом скачок потенциала фиксировался милливольтметром. Измерение скорости вращения мембранного диска выполнялось с помощью оптико-механического преобразователя, совмещенного с блоком цифровой индикации. «Вращение стеклянной трубки обеспечивал, например, передаточный механизм, состоящий из шкива, ремня и электродвигателя» [55].

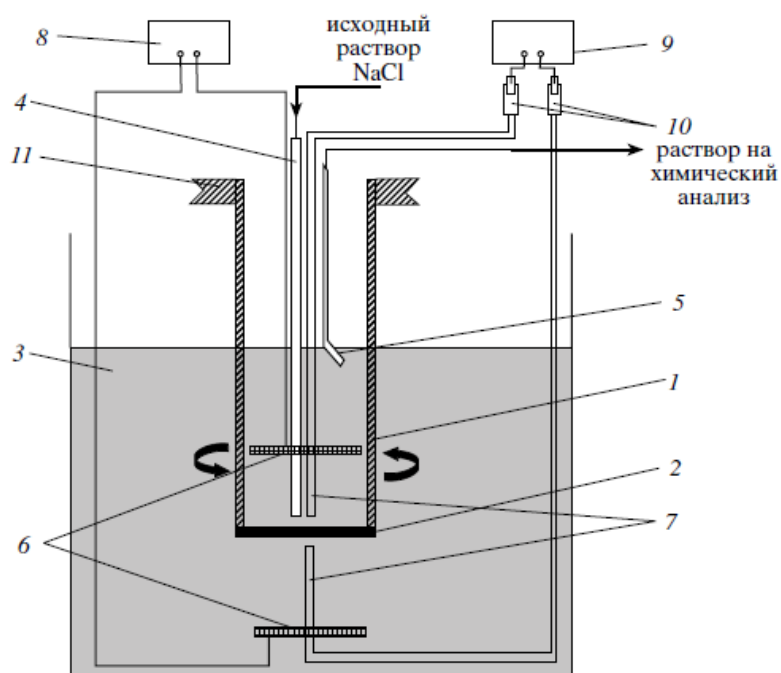


Рисунок 1.3 – «Гидродинамическая и электрическая схема установки с вращающимся мембранным диском: 1 – верхняя полуячейка с раствором NaCl (катодная камера); 2 – мембрана МК-40; 3 – нижняя полуячейка с раствором NaCl (анодная камера); 4 – капилляр для подвода раствора; 5 – капилляр для отвода раствора; 6 – полярирующие Pt-электроды; 7 – капилляры Луггина-Габера; 8 – гальваностат П5848; 9 – милливольтметр (иономер И-130); 10 – электроды сравнения Ag/AgCl; 11 – шкив» [55].

Разработанная установка с ВМД позволила расширить его функциональные возможности за счет регистрации множества характеристик одновременно, например, ВАХ и Гитторфовских чисел переноса при постоянной толщине диффузионного слоя. Кроме того, оценить вклад сопряженных эффектов концентрационной поляризации (диссоциации воды и эффекта экзальтации, нарушения электронейтральности раствора и электроосмотической конвекции) в общий массоперенос для различных ионообменных мембран количественно [14].

Недостатком данного устройства является отсутствие его универсальности, т.к. не удастся при заданной силе тока измерить частотный спектр электрохимического импеданса поскольку в конструкции ячейки измерительные электроды имеют высокое электрическое сопротивление и вносят большой вклад в погрешность измерения.

Для устранения этого недостатка Шарафаном М.В. была разработана установка, изображенная на рисунке 1.4. «Устройство состоит из мембранного диска, который, горизонтально закреплен на одном из концов вращающегося цилиндра, в виде стеклянной трубки, и емкости, заполняемой раствором, двух капилляров для подвода и забора раствора, расположенных в стеклянной трубке» [54]. Поляризующие и измерительные электроды расположены центрально симметрично и подведены на одинаковом расстоянии к исследуемому мембранному диску. Два платиновых поляризующих электрода, два измерительных кольцевых платиновых зонда, подсоединенные к измерителю-анализатору переходных характеристик и импеданса, и два капилляра Луггина-Габера, соединенные с хлорсеребряными электродами, расположены по разные стороны от исследуемого диска по одному в стеклянной трубке и в емкости. «Вращение стеклянной трубки обеспечивает передаточный механизм, состоящий из шкива, ремня и электродвигателя» [54]. Поддержание постоянного уровня раствора электролита в катодной камере обеспечивают два перистальтических насоса, которые при этом обеспечивают циркуляцию раствора, один из них соединен с подающим капилляром, а другой с отбирающим капилляром.

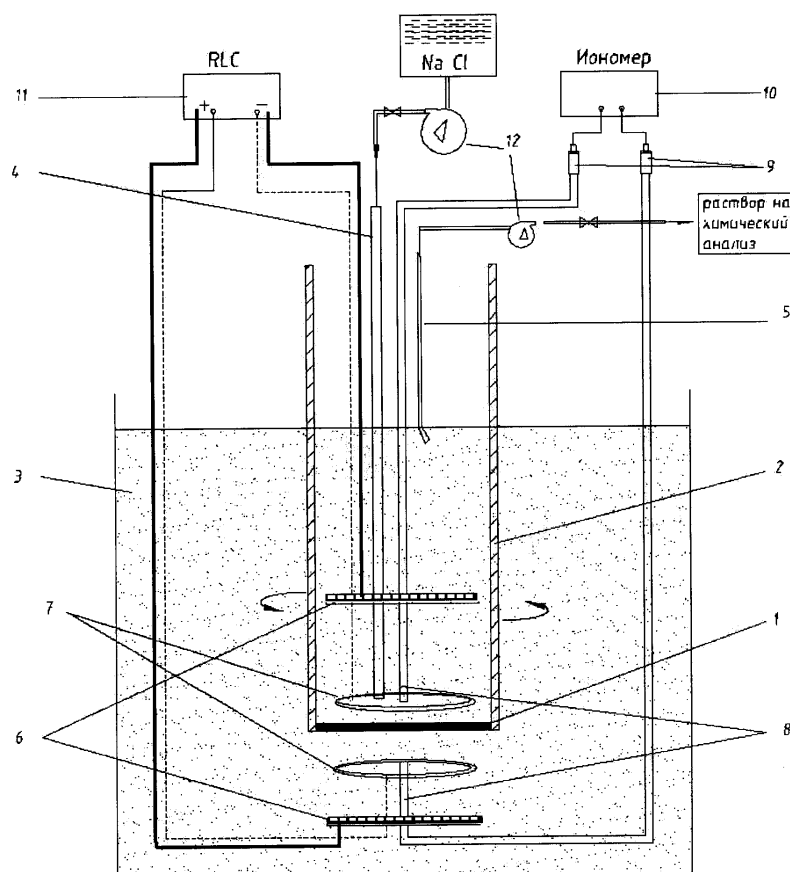


Рисунок 1.4 – «Схема установки с вращающимся мембранным диском: 1 – мембранный диск, 2 – вращающаяся стеклянная трубка, заполненная раствором электролита, 3 – ёмкость, заполненная раствором электролита, 4 – подающий капилляр, 5 – отбирающий капилляр, 6 – платиновый поляризующий электрод, 7 – измерительный кольцевой платиновый зонд, 8 – капилляр Лuggина-Габера, 9 – хлорсеребряный электрод, 10 – иономер, 11 – измеритель-анализатор переходных характеристик и импеданса, 12 – перистальтические насосы» [54]

Данное устройство позволяет изучать электрохимическое поведение сложных ЭМС в условиях наложенного электрического поля, при возникновении сопряженных эффектов концентрационной поляризации, включая измерение частотного спектра электрохимического импеданса.

1.2.2 Магнитная мешалка

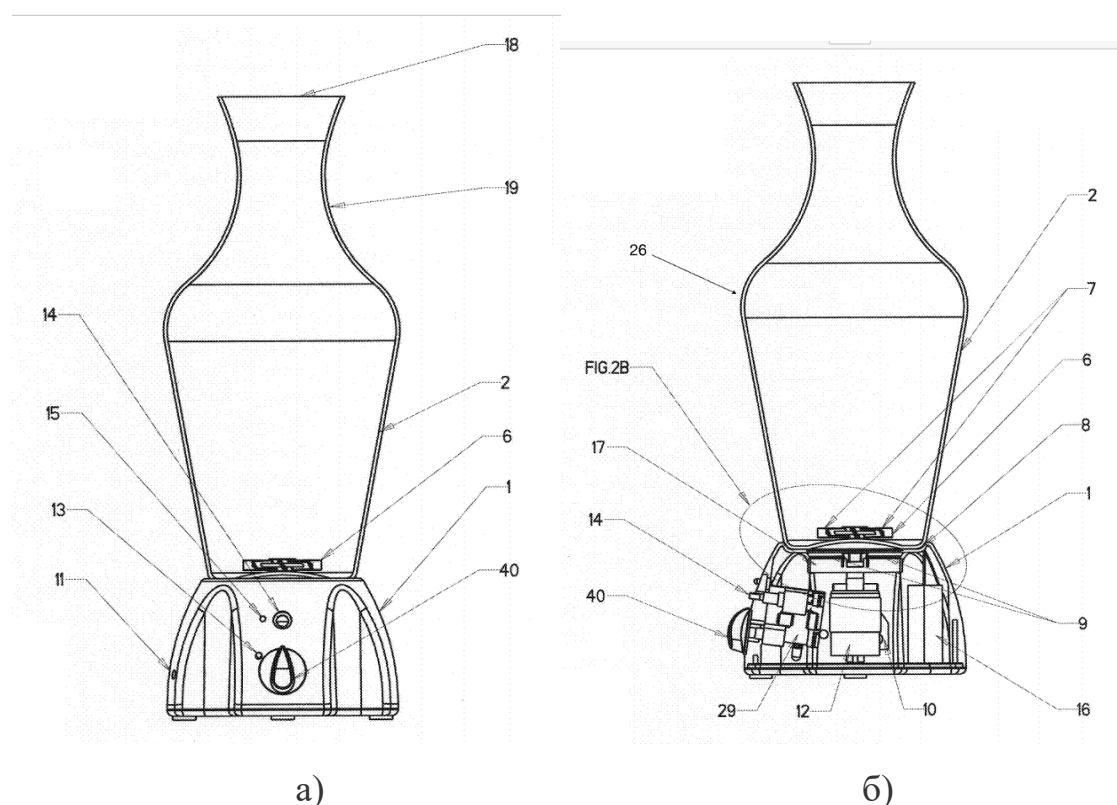
Магнитные мешалки на протяжении десятилетий используются научным сообществом в области химии и биологии для приготовления растворов, а также в академических и промышленных лабораториях. Известны первые патенты на

магнитные мешалки, полученные ещё в 40-х годах (например, патент США. № 2350534). Магнитная мешалка промышленного или лабораторного класса как правило включает в себя три основных элемента: корпус с плоской крышкой (называемый в данной области техники «перемешивающей пластиной»), который включает в себя внутренний вращающийся приводной магнит(ы), координирующий сосуд с плоским дном и небольшую магнитную мешалку. При использовании магнитную мешалку помещают в сосуд, содержащий интересующую жидкость или раствор. Затем оба помещаются на пластину для перемешивания. Активация приводного магнита(ов) в пластине мешалки приводит к вращению соответствующего магнитного стержня мешалки и, таким образом, к образованию массы вихревой, закрученной жидкости, называемой в данной области техники «вихрем», что, в свою очередь, заставляет жидкость вращаться и перемешиваться.

Предпочтительный вариант системы магнитного перемешивания для аэрации вина показан на рисунке 1.5. Система, состоящая из магнитной мешалки 1, перемешивающей сосуд 2, и магнитной перемешивающей крыльчатки 6, была спроектирована и протестирована, а компоненты системы были полностью интегрированы друг с другом для оптимизации аэрации вина и удобства использования в бытовой технике. Согласно рисунку 1.5, сосуд 2 характеризуется открытым верхом или носиком 18, конической шеей 19, опционально расширенным бедром 26 и стабильной базой 22. Расширенный вид базовой части, в частности магнитная перемешивающая крыльчатка 6, приведена на рисунке 1.5г. Система магнитного перемешивания приспособлена для использования практически с любым обычным графином.

Нижняя часть сосуда 2, отличается выпуклой центральной частью 23, предназначенной для координации с верхней или нижней поверхностью центрального кольцевого компонента из магнитной перемешивающей крыльчатки 6. На мешалке также находится установленная печатная плата с микроконтроллером 29. Интерфейс управления скоростью включает в себя по меньшей мере один программный алгоритм, загруженный в микропроцессор,

кнопочный переключатель 14, для запуска конкретного алгоритма, дополнительную шкалу потенциометра 40, позволяющую вручную регулировать скорость для сосудов большей вместимости, синий светодиодный свет 15 или зеленый светодиод 13, который может мигать или гореть постоянно, указывая на текущий и/или заверченный цикл, дополнительный красный светодиод 11, который может указывать состояние заряда батареи и дополнительно мигать, когда батарея разряжена. Для оптимизации магнитной схемы в мешалке, два магнита связи противоположной полярности 9 совмещены с двумя литыми магнитами противоположной полярности 7. Магниты связи 9 прикреплены к вращающемуся железному стержню 17 и вращаются в горизонтальной плоскости за счет двигателя постоянного тока 12. Разъем питания постоянного тока 10 может принимать питание от настенного адаптера переменного тока (или другого адаптера, например автомобильного адаптера) или аккумуляторной батареи 16.



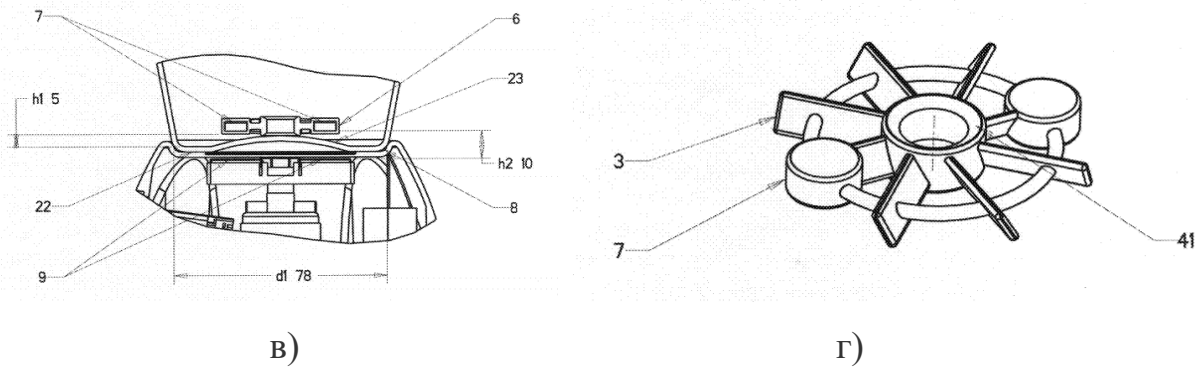


Рисунок 1.5 – Строение магнитной мешалки для аэрации вина: а) общий вид; б) вид сбоку; в) место крепления сосуда к базе; г) магнитная крыльчатка

Подробнее о строении магнитной мешалки для аэрации вина можно ознакомиться в работе [56].

1.3 Математические модели гидродинамики в системах с ВДМ

Аналитическое решение математической модели гидродинамики для систем с вращающимся мембранным диском было дано Карманом и Кочрэном.

Для моделирования гидродинамики используются уравнения Навье – Стокса и непрерывности, а так как рассматриваются системы с осевой симметрией, то необходимо перейти в цилиндрическую систему координат:

$$\frac{v}{r} \frac{\partial u}{\partial \varphi} + u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\Delta u - \frac{u}{r^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v}{\partial \varphi} \right) \quad (1.1)$$

$$\frac{v}{r} \frac{\partial v}{\partial \varphi} + u \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} = -\frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \varphi} + \nu \left(\Delta v - \frac{v}{r^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial \varphi} \right) \quad (1.2)$$

$$\frac{v}{r} \frac{\partial w}{\partial \varphi} + u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \Delta w \quad (1.3)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \varphi} + \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0, \quad (1.4)$$

где u , v и w – радиальная, азимутальная и аксиальная компоненты скорости. Здесь уравнения (1.1–1.3) – уравнения Навье – Стокса, а уравнение (1.4) – уравнение непрерывности.

Оператор Лапласа в цилиндрической системе координат имеет вид:

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Вращающийся диск расположен внизу при $z=0$, поэтому на поверхности диска радиальная и аксиальная скорости равны нулю, а азимутальная ωr :

$$u = 0, \quad v = \omega r, \quad w = 0 \quad (1.5)$$

где ω – угловая скорость вращения диска.

При $z \rightarrow \infty$ должны выполняться следующие граничные условия:

$$u = 0, \quad v = 0, \quad w = -U_0, \quad (1.6)$$

так как необходимо, чтобы вдали от диска существовал постоянный вертикальный поток жидкости.

Конкретное значение U_0 находится из самого решения задачи, наличие осевой симметрии приводит «к исчезновению всех производных по углу φ , а давление в жидкости можно считать постоянным вдоль радиуса r » [47, с. 71].

Тогда уравнения (1.1–1.3) упрощаются и принимают вид:

$$u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} \right) \quad (1.7)$$

$$u \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} = \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r^2} \right) \quad (1.8)$$

$$u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \nu \left(\frac{\partial^2 w}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial r} \right). \quad (1.9)$$

Решения этих уравнений, удовлетворяющие уравнению непрерывности (1.4) и граничным условиям (1.5), (1.6), ищется в виде:

$$u = r\omega F(\xi), \quad v = r\omega G(\xi), \quad w = \sqrt{\nu\omega} H(\xi), \quad p = -\rho\nu\omega P(\xi) \quad [47],$$

где $\xi = \sqrt{\frac{\omega}{\nu}} z$ и F , G , H и P – неизвестные функции, удовлетворяющие согласно работе Левича [47] уравнениям:

$$F^2 - G^2 + F'H = F'' \quad (1.10)$$

$$2FG + G'H = G'' \quad (1.11)$$

$$HH' = P' + H'' \quad (1.12)$$

$$2F + H' = 0 \quad (1.13)$$

и граничным условиям

$$F = 0, G = 1, H = 0 \text{ при } \xi = 0$$

$$F \rightarrow 0, G \rightarrow 0, H \rightarrow -\alpha \text{ при } \xi \rightarrow \infty,$$

которые получаются при подстановке замен в граничные условия (1.5)–(1.6).

Постоянная $\alpha = \frac{U_0}{\sqrt{\nu\omega}}$ определена ниже.

Исходя из уравнений и граничных условий, «можно построить формальные разложения для функций F , G и H , характер этих разложений при больших значениях ξ определяется граничным условием для H . Именно, поскольку асимптотическое значение $H(\xi)$ есть $H \rightarrow -\alpha$ при $\xi \rightarrow \infty$, а функции F и G малы при $\xi \rightarrow \infty$ » [47, с. 72], тогда уравнение (1.10) переписывается в виде:

$$-F'\alpha \approx F'' \text{ при } \xi \rightarrow \infty.$$

Выполним аналогичные упрощения для (1.11)–(1.13) получаем:

$$F = Ae^{-\alpha\xi} - \frac{A^2 + B^2}{2\alpha^2} e^{-2\alpha\xi} + \frac{A(A^2 + B^2)}{4\alpha^4} e^{-3\alpha\xi} + \dots,$$

$$G = Be^{-\alpha\xi} - \frac{B(A^2 + B^2)}{12\alpha^4} e^{-3\alpha\xi} + \dots,$$

$$H = -\alpha + \frac{2A}{\alpha} e^{-\alpha\xi} - \frac{A^2 + B^2}{2\alpha^3} e^{-2\alpha\xi} + \frac{A(A^2 + B^2)}{6\alpha^5} e^{-3\alpha\xi} + \dots$$

Аналогично получают разложения при малых ξ :

$$F = a\xi - \frac{\xi^2}{2} - \frac{1}{3}b\xi^3 + \dots,$$

$$G = 1 + b\xi + \frac{1}{3}a\xi^3 + \dots,$$

$$H = -a\xi^2 + \frac{1}{3}\xi^3 + \dots$$

Условия непрерывности функций их производных F , G и H дают: $a = 0,51$; $b = -0,62$; $\alpha = 0,89$; $A = 0,93$; $B = 1,21$ [47].

Значение аксиальной компоненты w в первом приближении имеет вид [47]:

$$w \approx -0,89\sqrt{\nu\omega} \text{ при } z \rightarrow \infty \quad (1.14)$$

$$w \approx -0,51 \sqrt{\frac{\omega^3}{\nu}} z^2 \text{ при } z \ll \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}. \quad (1.15)$$

Согласно гидродинамической теории Левича [47] толщина гидродинамического погранслоя на поверхности диска определяется по формуле:

$$\delta_0 = 3,6 \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \quad (1.16)$$

В пределах погранслоя радиальный и азимутальный компоненты скорости отличаются от нуля, а вне пограничного слоя существует только аксиальное движение [47]. Линии тока раствора вблизи диска при этом имеют вид логарифмической спирали (рисунок 1.7).

Уравнение конвективной диффузии в цилиндрических координатах имеет вид:

$$u \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\nu}{r} \frac{\partial c}{\partial \varphi} + w \frac{\partial c}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 c}{\partial \varphi^2} \right). \quad (1.17)$$

Граничными условиями в данном случае служат

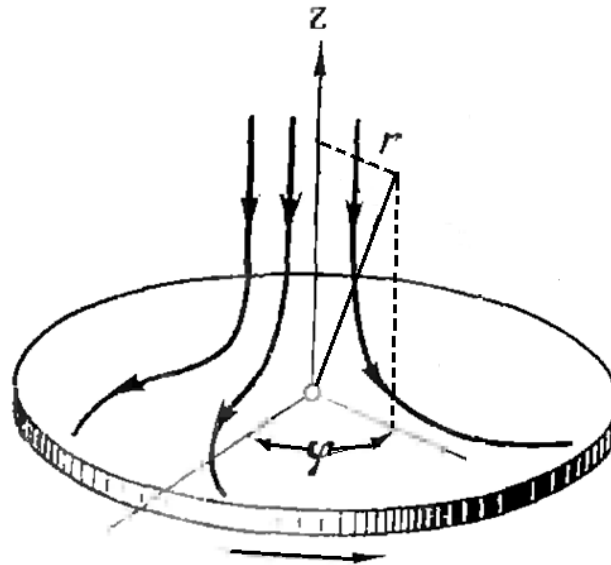
$$c = c_0 \text{ при } z \rightarrow \infty \quad (1.18)$$

$$c = 0 \text{ при } z = 0. \quad (1.19)$$

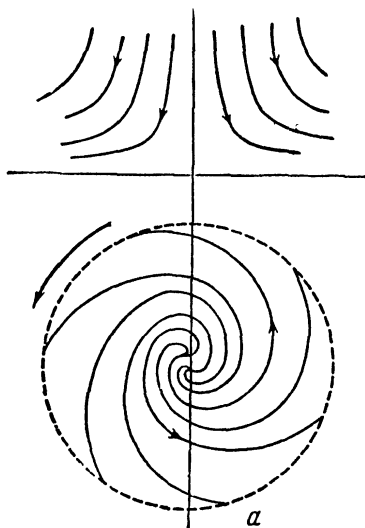
где c_0 – концентрация в объеме раствора.

При решении уравнения (1.17), удовлетворяющего граничным условиям (1.18) и (1.19), концентрация считается не зависящей от координат r и φ , а зависящей только от расстояния до поверхности диска, т.е. $c = c(z)$. и уравнение

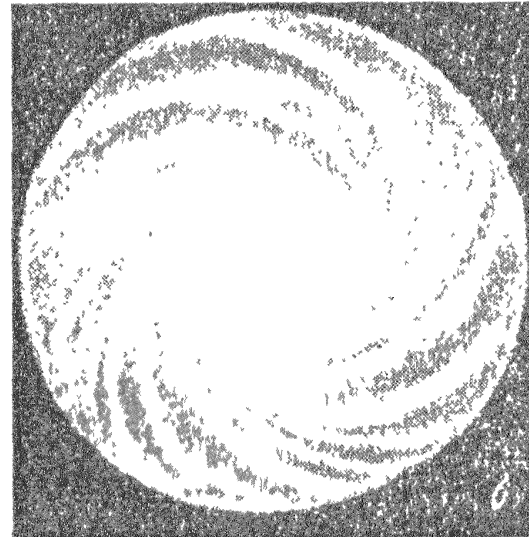
(1.17) упрощается $w(z) \frac{dc}{dz} = D \frac{d^2c}{dz^2}$.



а)



б)



в)

Рисунок 1.7 – Система с вращающимся мембранным диском. а) общий вид; «распределение линий тока жидкости около поверхности вращающегося диска: б) – схема; в) – линии травления на вращающемся диске» [47, с.74]

С учетом (1.19) получается:

$$c_0 = a_1 \int_0^{\infty} \exp \left\{ \frac{1}{D} \int_0^t w(z) dz \right\} dt. \quad (1.20)$$

Таким образом:

$$c = \frac{c_0}{J_1} \int_0^y \exp \left\{ \frac{1}{D} \int_0^t w(z) dz \right\} dt = \frac{c_0}{1.61 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}} \int_0^y \exp \left\{ \frac{1}{D} \int_0^t w(z) dz \right\} dt. \quad (1.21)$$

где $J_1 = 1.61 \frac{D^{1/3} \nu^{1/6}}{\omega^{1/2}}$.

Плотность потока частиц на ВМД равна:

$$j = D \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} = \frac{D c_0 \omega^{1/2}}{0.89 \sqrt[3]{6} D^{1/3} \nu^{1/6}} = \frac{D c_0}{1.61 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu}{\omega}}} = 0.62 D^{1/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_0. \quad (1.22)$$

А толщина диффузионного погранслоя согласно работе Левича [47] определяется по формуле:

$$\delta = \frac{D c_0}{j} = 1.61 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu}{\omega}} \approx 0.5 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{1/3} \delta_0.$$

Основное изменение концентрации происходит именно в области толщиной $\approx \delta$. «При обычных значениях коэффициента диффузии $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{сек}$ в воде и $\nu \approx 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{сек}$ толщина диффузионного пограничного слоя δ составляет около 5% от толщины гидродинамического пограничного слоя δ_0 » [47, с.78].

Таким образом, «толщина диффузионного погранслоя на диске не зависит от расстояния до оси вращения диска и постоянна по всей его поверхности, за исключением краев диска, у которых все рассмотренное неприменимо» [47, с.78].

Приведенные формулы справедливы «вплоть до чисел Рейнольдса порядка $Re \approx 10^4$, а для очень хорошо отполированных и центрированных дисков – до $Re \approx 10^5$ » [47, с. 79–80].

Согласно работе Левича [47] для определения понятия равнодоступности необходимо рассмотреть случай смешанной кинетики, при этом на поверхности диска выполняется граничное условие:

$$D \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_{z=0} = k c_1^m, \quad (1.23)$$

где c_1 – концентрация у поверхности диска, которую необходимо определить.

Из общего решения (1.19), полученного Левичем в книге [47] получаем, что:

$$a_2 = c_1 \quad (1.24)$$

Подставив (1.24) в (1.23), имеем:

$$Da_1 = ka_2^m \quad (1.25)$$

Учитывая граничное условие

$$c = c_0 \text{ при } z \rightarrow \infty,$$

где c_0 – концентрация в объеме раствора, получаем:

$$c_0 = a_1 \int_0^\infty \exp \left\{ \frac{1}{D} \int_0^t w(z) dz \right\} dt + a_2. \quad (1.26)$$

Если интеграл из (1.26) обозначить через δ , то (1.26) можно привести к виду

$$c_0 = a_1 \delta + a_2, \text{ откуда:}$$

$$a_1 = \frac{c_0 - c_1}{\delta}$$

Далее из (1.25) получаем на границе уравнение для концентрации

$$c_1 = c_1(D, \delta, k, c_0)$$

$$c_1^m + \frac{D}{k\delta} c_1 - \frac{Dc_0}{k\delta} = 0. \quad (1.27)$$

Тогда поток вещества на единицу поверхности диска примет вид:

$$j = Da_1 = D \frac{c_0 - c_1}{\delta}. \quad (1.28)$$

Решая уравнение (1.27), по формуле (1.28) находим поток в случае реакции, протекающей в смешанной области.

Таким образом, вращающийся диск обладает такой важной особенностью, как постоянство толщины гидродинамического и диффузионного пограничного слоя по всей поверхности диска. «Это означает, что условия транспорта вещества к любой точке поверхности диска, независимо от расстояния ее до оси вращения, совершенно одинаковы» [47, с. 81].

1.4 Базовая математическая модель переноса ионов соли в системах с ВДМ

Математическое описание явлений переноса ионов соли основано на следующих уравнениях:

- 1) уравнения переноса, которые связывают скорость переноса и движущую силу;
- 2) уравнения сохранения (энергии, массы, вещества, заряда, количества движения) или непрерывности.

Также существуют различные механизмы переноса. Если вещество движется как единое целое, то речь идёт о конвективном переносе, относящемся к макроскопическому переносу. В случае, если некоторые частицы вещества под действием силы движутся не так, как другие, то это микроскопический перенос, например, диффузия, тепло- и электропроводность.

При диффузии перенос осуществляется под действием перепада концентрации, а при электромиграции – под действием градиента электрического потенциала, при этом положительно и отрицательно заряженные частицы движутся в разные стороны.

«В несжимаемой жидкости скорость движения \vec{v} удовлетворяет уравнению непрерывности:

$$\operatorname{div} \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \text{» [47, с. 11]} \quad (1.29)$$

Уравнение непрерывности выражает закон сохранения количества движущейся жидкости. Остальные уравнения, необходимые для определения искомых функций – это уравнения движения элемента жидкости:

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\operatorname{grad} p + \mu \Delta \vec{v} + \vec{f} \quad (1.30)$$

где \vec{f} – объемная сила, действующая на элемент жидкости, $\mu \Delta \vec{v}$ – вязкие силы или силы внутреннего трения (μ – коэффициент динамической вязкости), а градиент

давления представляет объемную силу, действующую на элемент жидкости при изменении давления от точки к точке [47] (перепад давления).

Уравнения (1.29) и (1.30) образуют систему уравнений Навье – Стокса, которая полностью описывает поведение несжимаемой жидкости. Для решения данной системы уравнений необходимо дополнить её начальными и граничными условиями.

В качестве примера систем с осевой симметрией рассмотрим ячейку с вращающимся мембранным диском. На рисунке 1.7а изображён пример такой системы и показано соответствие декартовой и цилиндрической систем координат.

Моделирование переноса ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском проводится с помощью уравнений Нернста – Планка для катионов и анионов (1.31), уравнения материального баланса (1.32) и уравнения Пуассона (1.33) для потенциала электрического поля, а также условия для плотности тока \vec{I} (1.34) и уравнений Навье – Стокса (1.35) с учётом электрической силы \vec{F} . Первое слагаемое в правой части уравнения (1.31) представляет диффузию, второе – миграцию и третье – конвекцию.

$$\vec{j}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \nabla C_i + C_i \vec{v}, \quad i = 1, 2 \quad (1.31)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_i, \quad i = 1, 2 \quad (1.32)$$

$$\varepsilon \Delta \Phi = -F (z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (1.33)$$

$$\vec{I} = F (z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2) \quad (1.34)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} - \eta \Delta \vec{v} + \rho (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} + \nabla p = \vec{F} \quad (1.35)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0, \quad (1.36)$$

где p – давление, ρ – характерная плотность раствора, η – коэффициент кинематической вязкости, ∇ – градиент, \vec{v} – скорость течения раствора, \vec{j}_1 , \vec{j}_2 , C_1 , C_2 – потоки и концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно, z_1 , z_2 – зарядовые числа катионов и анионов, D_1 , D_2 – коэффициенты диффузии

катионов и анионов, Φ – потенциал, а $\vec{E} = -\nabla\Phi$ – напряженность электрического поля, F – постоянная Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, t – время, ε – диэлектрическая проницаемость раствора электролита.

Замечание 1. Так как большой интерес представляют процессы, протекающие вблизи мембран в ОПЗ, а там возникает электроконвекция, то условие электронейтральности вместо уравнения (1.33) применять нельзя.

Как известно, вращающийся мембранный диск обладает свойством осевой симметрии, поэтому задачу с ВМД можно моделировать как 2D сечение. Для этого необходимо перейти от прямоугольной системы координат к цилиндрической. Однако скорости в угловом направлении отличаются от нуля, так что модель должна включать все три компоненты скорости (радиальную, азимутальную и аксиальную), концентрации, потоков, напряженности электрического поля, даже если геометрия в 2D.

Система уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса в цилиндрической системе координат имеет вид:

$$\vec{j}_i = \left(-\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \frac{\partial \Phi}{\partial r} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + C_i u\right) \vec{e}_r + \left(-\frac{F}{rRT} z_i D_i C_i \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} - \frac{D_i}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \varphi} + C_i v\right) \vec{e}_\varphi +$$

$$+ \left(-\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \frac{\partial \Phi}{\partial z} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i w\right) \vec{e}_z, \quad i = 1, 2$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + D_i \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} + D_i \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \varphi^2} + \frac{F}{RT} z_i D_i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r C_i \frac{\partial \Phi}{\partial r}\right) +$$

$$+ \frac{F}{RT} z_i D_i \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(C_i \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi}\right) + \frac{F}{RT} z_i D_i \frac{\partial}{\partial z} \left(C_i \frac{\partial \Phi}{\partial z}\right) - u \frac{\partial C_i}{\partial r} - \frac{v}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \varphi} - w \frac{\partial C_i}{\partial z}, \quad i = 1, 2$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = -\frac{F}{\varepsilon} (z_1 C_1 + z_2 C_2)$$

$$\vec{I} = F \left(-\frac{F}{RT} (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) \frac{\partial \Phi}{\partial r} - (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r}) + (z_1 C_1 + z_2 C_2) u\right) \vec{e}_r +$$

$$+ F \left(-\frac{F}{rRT} (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) \frac{\partial \Phi}{\partial \varphi} - \frac{1}{r} (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial \varphi} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial \varphi}) + (z_1 C_1 + z_2 C_2) v\right) \vec{e}_\varphi +$$

$$+ F \left(-\frac{F}{RT} (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) \frac{\partial \Phi}{\partial z} - (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z}) + (z_1 C_1 + z_2 C_2) w\right) \vec{e}_z$$

$$\begin{aligned}
& \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + \frac{v}{r} \frac{\partial u}{\partial \varphi} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \\
& = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial v}{\partial \varphi} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + f_r \\
& \rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + \frac{v}{r} \frac{\partial v}{\partial \varphi} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \varphi} = \\
& = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 v}{\partial \varphi^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial u}{\partial \varphi} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] + f_\varphi \\
& \rho \frac{\partial w}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + \frac{v}{r} \frac{\partial w}{\partial \varphi} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 w}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + f_z \\
& \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial v}{\partial \varphi} + \frac{\partial}{\partial z} (rw) = 0,
\end{aligned}$$

где u, v, w – радиальная, азимутальная и аксиальная компоненты скорости течения раствора, $\vec{j}_1, \vec{j}_2, C_1, C_2$ – потоки и концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно, z_1, z_2 – зарядовые числа катионов и анионов, \vec{I} – плотность тока, D_1, D_2 – коэффициенты диффузии катионов и анионов, соответственно, Φ – потенциал электрического поля, $\vec{E} = -\nabla\Phi$ – напряженность электрического поля, ε – диэлектрическая проницаемость электролита, F – постоянная Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, t – время, ρ – плотность, η – динамическая вязкость и p – давление.

Перепишем с учётом осевой симметрии:

$$\vec{j}_i = \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + C_i u \right) \vec{e}_r + C_i v \vec{e}_\varphi + \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i w \right) \vec{e}_z$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{i,r}) - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z}, \quad i=1,2$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{F}{\varepsilon} (z_1 C_1 + z_2 C_2)$$

$$\vec{I} = F (z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + f_r$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] + f_\varphi$$

$$\rho \frac{\partial w}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + f_z$$

$$\frac{\partial}{\partial r}(ru) + \frac{\partial}{\partial z}(rw) = 0$$

1.5 Вывод формулы для электрической силы в цилиндрической системе координат

На рисунке 1.8 показано сопоставление точки в цилиндрической и декартовой системах координат.

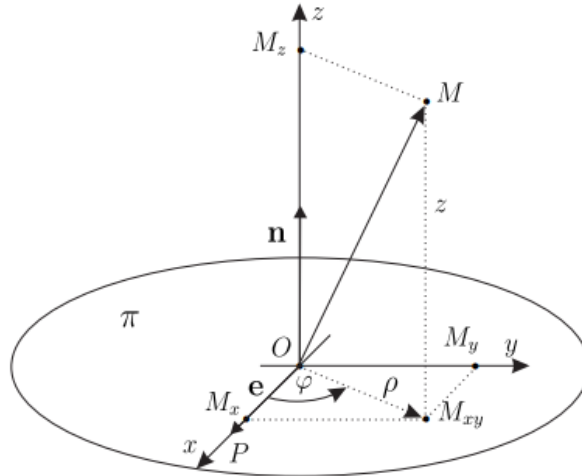


Рисунок 1.8 – Цилиндрическая и декартова системы координат

Электрическая (Кулоновская) сила в прямоугольной системе координат имеет вид:

$$\vec{f} = \rho \vec{E} = -\varepsilon \Delta \Phi \vec{E} = \varepsilon \Delta \Phi \nabla \Phi = \varepsilon \vec{E} \operatorname{div} \vec{E},$$

где $\vec{E} = -\nabla\Phi$ – напряженность электрического поля, Φ – потенциал. Вычислим силу в цилиндрической системе координат. Так как:

$$\begin{aligned}\vec{f}(t, x, y, z) &= f_1(t, x, y, z)\vec{i} + f_2(t, x, y, z)\vec{j} + f_3(t, x, y, z)\vec{k} = \\ &= \vec{b}(t, r, \varphi, z) = b_1(t, r, \varphi, z)\vec{e}_r + b_2(t, r, \varphi, z)\vec{e}_\varphi + b_3(t, r, \varphi, z)\vec{e}_z,\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}b_1(t, r, \varphi, z) &= f_1(t, x, y, z) \cos \varphi + f_2(t, x, y, z) \sin \varphi \\ b_2(t, r, \varphi, z) &= -f_1(t, x, y, z) \sin \varphi + f_2(t, x, y, z) \cos \varphi \\ b_3(t, r, \varphi, z) &= f_3(t, x, y, z)\end{aligned}$$

то $f_1(t, x, y, z) = \varepsilon\Delta\Phi \frac{\partial\Phi}{\partial x}$, $f_2(t, x, y, z) = \varepsilon\Delta\Phi \frac{\partial\Phi}{\partial y}$, $f_3(t, x, y, z) = \varepsilon\Delta\Phi \frac{\partial\Phi}{\partial z}$.

$$\begin{aligned}\vec{f}(x, y, z) &= f_1(x, y, z)\vec{i} + f_2(x, y, z)\vec{j} + f_3(x, y, z)\vec{k} = \vec{F}(r, \varphi, z) = \\ &= F_1(r, \varphi, z)\vec{e}_r + F_2(r, \varphi, z)\vec{e}_\varphi + F_3(r, \varphi, z)\vec{e}_z\end{aligned}$$

Так как: $\vec{f} = \varepsilon\Delta\Phi\nabla\Phi$, а $\Phi(t, x, y, z) = \Phi(t, r, \varphi, z)$, то:

$$\begin{aligned}\Delta\Phi &= \frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} \\ \nabla\Phi &= \frac{\partial\Phi}{\partial x}\vec{i} + \frac{\partial\Phi}{\partial y}\vec{j} + \frac{\partial\Phi}{\partial z}\vec{k} = \frac{\partial\Phi}{\partial r}\vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial\Phi}{\partial\varphi}\vec{e}_\varphi + \frac{\partial\Phi}{\partial z}\vec{e}_z\end{aligned}$$

Для задач с осевой симметрией, в том числе, для ячейки с ВМД функция Φ не зависит от φ , поэтому:

$$\vec{f} = \varepsilon\Delta\Phi\nabla\Phi = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial\Phi}{\partial r} \vec{e}_r + \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial\Phi}{\partial z} \vec{e}_z$$

Так как

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} = \frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial\Phi}{\partial r}$$

то

$$\begin{aligned}f_1 &= \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial\Phi}{\partial r} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial\Phi}{\partial r} + \varepsilon \frac{1}{r} \left(\frac{\partial\Phi}{\partial r} \right)^2 \\ f_2 &= 0 \\ f_3 &= \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial\Phi}{\partial z} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2\Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial\Phi}{\partial z} + \varepsilon \frac{1}{r} \frac{\partial\Phi}{\partial r} \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial z}\end{aligned}$$

Таким образом, система уравнений НПП и НС в цилиндрической системе координат с учётом осевой симметрии имеет вид:

$$\vec{j}_i = \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + C_i u \right) \vec{e}_r + C_i v \vec{e}_\varphi + \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i w \right) \vec{e}_z \quad (1.37)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{i,r}) - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z}, \quad i=1,2 \quad (1.38)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{F}{\varepsilon} (z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (1.39)$$

$$\vec{I} = F (z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2) \quad (1.40)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + f_r \quad (1.41)$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] + f_\varphi \quad (1.42)$$

$$\rho \frac{\partial w}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + f_z \quad (1.43)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial}{\partial z} (rw) = 0 \quad (1.44)$$

где

$$f_r = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\varepsilon}{r} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2$$

$$f_\varphi = 0$$

$$f_z = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial z}.$$

Из уравнения материального баланса (сохранения массы) (1.44) следует существование функции тока ψ , что $u = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z}$ и $w = -\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}$ (при этом уравнение (1.44) выполняется автоматически). Тогда, вводя в рассмотрение азимутальную составляющую завихренности по формуле $\xi = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial r}$, получим, что функции тока удовлетворяет уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) = \xi$$

Исключим давление из уравнений (1.41) и (1.43). Для этого продифференцируем уравнение (1.41) по z , (1.43) по r и вычтем из первого уравнения второе, заменим $\xi = \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial r}$, тогда получим для ξ уравнение:

$$\rho \frac{\partial \xi}{\partial t} + \rho \left(\frac{\partial u \xi}{\partial r} + \frac{\partial w \xi}{\partial z} \right) = \eta \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial r \xi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \frac{v^2}{r} + \frac{\partial f_r}{\partial z} - \frac{\partial f_z}{\partial r}$$

Таким образом, для функций тока и завихренности в цилиндрической системе координат для осесимметрической задачи, в том числе и для задачи с ВМД получаем уравнения:

$$\xi = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)$$

$$\rho \frac{\partial \xi}{\partial t} + \rho \left(\frac{\partial u \xi}{\partial r} + \frac{\partial w \xi}{\partial z} \right) = \eta \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial r \xi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \xi}{\partial z^2} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \frac{v^2}{r} + \frac{\partial f_r}{\partial z} - \frac{\partial f_z}{\partial r},$$

где $u = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z}$ и $w = -\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}$.

Из этих уравнений видно, что если сила \vec{f} потенциальна в цилиндрической системе координат, т.е. $r(\vec{f}) = \frac{\partial f_r}{\partial z} - \frac{\partial f_z}{\partial r} = 0$, то она не влияет на функции тока и завихренность.

1.6 Формулировка базовой модели переноса

Рассматривается задача о переносе ионов соли при вращении катионообменного мембранного диска внутри вертикально стоящей цилиндрической ячейки вокруг центральной оси [25] при сверхпределных токовых режимах с учетом электроконвекции.

На рисунке 1.9а изображена электрохимическая ячейка с вращающимся мембранным диском, раствор подаётся «снизу» и при вращении диска с некоторой

угловой скоростью ω , при отсутствии электроконвекции, линии тока раствора представляют собой логарифмические спирали. Для моделирования течения жидкости и переноса ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся катионнообменным диском [47], благодаря осевой симметрии можно описать только половину сечения цилиндрической области (рисунок 1.9б), которую обозначим через Ω , где и определяются уравнения и граничные условия.

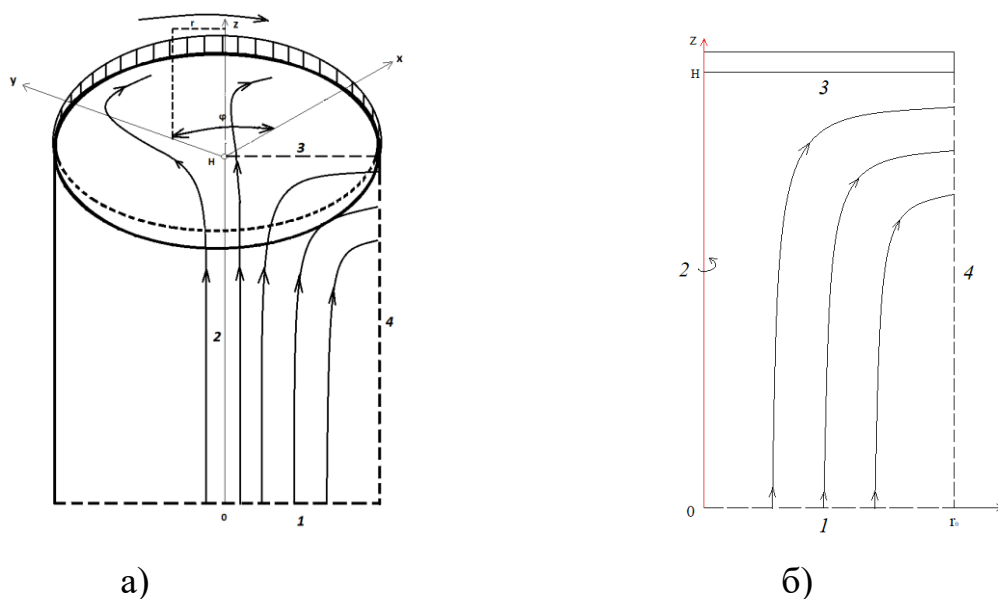


Рисунок 1.9 – Область исследования и ее границы: 1 – глубина раствора, где выполняется условие электронейтральности, 2 – ось симметрии, 3 – КОМ, 4 – открытая граница а) Общий вид ВМД; б) Исследуемое сечение Ω

Фигура, изображенная на рисунке 1.9 вращается вокруг оси симметрии 2, граница 1 моделирует бесконечно удаленную от катионообменной мембраны часть пространства, где выполняется условие электронейтральности, а концентрация раствора постоянная (C_0). Граница 1 считается также анодом и открытой границей (входом) для раствора. На границе 1 для скорости ставится условие отсутствия нормального напряжения, давление при этом считается равным нулю. Граница 1 также считается эквипотенциальной поверхностью, причем $\Phi=0$. Граница 3 соответствует вращающейся идеально селективной катионообменной мембране, поэтому она считается выходом для катионов, концентрация которых постоянна и равна емкости мембраны: $C_{1,H} = C_{km}$. Для анионов используется условие

непроницаемости (отсутствия потока): $-\vec{n} \cdot \vec{j}_2 = 0$. Поверхность катионообменной мембраны считается эквипотенциальной: $\Phi = d_\phi = 0,3V$. Для радиальной скорости используется условие: $v = \omega r$, где в качестве угловой скорости взята небольшая скорость $\frac{\pi}{2}$. Граница 4 считается открытой границей (выходом) для раствора. Для ионов ставятся условие выноса конвективным потоком $\vec{j}_i = -u \cdot C_i, i = 1, 2$. Для потенциала используется условие непроницаемости: $-\vec{n} \cdot (r \frac{\partial \Phi}{\partial r}, \frac{\partial \Phi}{\partial z})^T = 0$. Граница 4 считается выходом и для скорости ставится такое же граничное условие, как и для границы 1.

Скорость течения раствора на входе и выходе определяется по ходу решения. Перед экспериментом ячейка полностью заполняется идеально перемешанным раствором хлористого натрия с концентрацией C_0 и в нее через границу №2 подается идеально перемешанный раствор. В качестве начального условия тогда берется постоянная концентрация C_0 во всем объеме ячейки $C_0 = 0,01 \text{ моль} / \text{м}^3$.

Для моделирования течения жидкости используются уравнения Навье – Стокса с объемной электрической силой \vec{f} в цилиндрической системе координат.

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + f_r \quad (1.45)$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] + f_\varphi \quad (1.46)$$

$$\rho \frac{\partial w}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + f_z \quad (1.47)$$

где

$$f_r = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\varepsilon}{r} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2$$

$$f_\varphi = 0$$

$$f_z = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

Моделирование переноса ионов соли может быть осуществлено с использованием системы уравнений Нернста – Планка для катионов и анионов, уравнения Пуассона для потенциала электрического поля. В цилиндрической системе координат для бинарного электролита данная система принимает вид:

$$\vec{j}_i = \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + C_i u \right) \vec{e}_r + C_i v \vec{e}_\varphi + \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i w \right) \vec{e}_z \quad (1.48)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{i,r}) - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z}, \quad i = 1, 2 \quad (1.49)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{F}{\varepsilon} (z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (1.50)$$

$$\vec{I} = F (z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2) \quad (1.51)$$

где u, v, w – радиальная, азимутальная и аксиальная компоненты скорости течения раствора, \vec{j}_1, \vec{j}_2 , C_1, C_2 – потоки и концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно, z_1, z_2 – зарядовые числа катионов и анионов, \vec{I} – плотность тока, D_1, D_2 – коэффициенты диффузии катионов и анионов, соответственно, Φ – потенциал электрического поля, $\vec{E} = -\nabla \Phi$ – напряженность электрического поля, ε – диэлектрическая проницаемость электролита, F – постоянная Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, t – время, ρ – плотность, η – динамическая вязкость и p – давление.

Эту математическую модель будем называть **базовой** математической моделью переноса ионов соли в электромембранной системе с ВМД с учетом электроконвекции.

1.7 Вывод вольтамперной характеристики в цилиндрической системе координат

Среднюю плотность тока i_{av} , проходящего через катионообменную мембрану, рассчитываем по формуле: $i_{av} = \frac{1}{S_\Omega} \iint_\Omega I_z(t, r, \varphi, z) d\Omega$, где $\Omega = \{(r, \varphi) : 0 \leq r \leq r_0, 0 \leq \varphi \leq 2\pi\}$ – круг радиусом r_0 .

Следовательно: $i_{av} = \frac{1}{\pi r_0^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} I_z(t, r, \varphi, z) dr d\varphi$.

Поскольку задача с ВМД имеет осевую симметрию, то $I_z(t, r, \varphi, z)$ не зависит от φ , поэтому $I_z(t, r, \varphi, z) = I_z(t, r, z)$, следовательно:

$$i_{av} = \frac{1}{\pi r_0^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} I_z(t, r, \varphi, z) dr d\varphi = \frac{1}{\pi r_0^2} \int_0^{r_0} I_z(t, r, z) dr \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} I_z(t, r, z) dr$$

Таким образом

$$i_{av} = \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} I_z(t, r, z) dr,$$

где

$$I_z = -\frac{F^2}{RT} (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) \frac{\partial \Phi}{\partial z} - F (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z}) + F (z_1 C_1 + z_2 C_2) w$$

Выводы: в данной главе приведены основные сведения об электромембранных системах, рассмотрены свойства систем с вращающимся дисковым электродом, а также примеры электромембранных систем с осевой симметрией. Также приведены математические модели гидродинамики и переноса в системах с вращающимся мембранным диском, предложено их аналитическое решение в допредельном случае, а также представлена формула Левича для нахождения толщины диффузионного погранслоя. Кроме того, сформулирована базовая модель переноса ионов соли в системах с ВМД при сверхпредельных токовых режимах с учетом электроконвекции.

Глава 2. Иерархическая система математических моделей переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией с учетом пространственного заряда и электроконвекции

В этой главе базовая математическая модель из п 1.4:

$$\vec{j}_i = \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + C_i u \right) \vec{e}_r + C_i v \vec{e}_\varphi + \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i w \right) \vec{e}_z \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{i,r}) - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z}, \quad i = 1, 2 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{F}{\varepsilon} (z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (2.3)$$

$$\vec{I} = F (z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2) \quad (2.4)$$

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + f_r \quad (2.5)$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] + f_\varphi \quad (2.6)$$

$$\rho \frac{\partial w}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + f_z \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial}{\partial z} (rw) = 0 \quad (2.8)$$

где

$$f_r = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\varepsilon}{r} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2$$

$$f_\varphi = 0$$

$$f_z = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial z}.$$

приводится к безразмерному виду с использованием характерных величин. Затем проведено расщепление этой краевой задачи. Идея метода расщепления заключается в расщеплении сложной задачи на небольшие более простые задачи.

Используя метод расщепления, из базовой модели переноса ионов соли получена иерархическая система математических моделей.

Таким образом, п. 2.1 данной главы посвящен выводу системы уравнений Навье – Стокса и Нернста – Планка – Пуассона в безразмерной форме и оценке безразмерных параметров. В п. 2.2 проведено расщепление нестационарной системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона в цилиндрической системе координат. В п. 2.3 выполнен вывод иерархической системы математических моделей переноса, а п. 2.4–2.6 посвящены выводу общей модели с расщеплением, модели без начального пограничного слоя и с некоторым обобщением закона Ома в цилиндрических координатах.

2.1 Переход к безразмерной форме системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса в цилиндрической системе координат

Система уравнений НПП и НС связаны и должны рассматриваться вместе, так как они связаны между собой через электрическую силу в уравнениях НС и скорость движения раствора в уравнениях НПП и формулы перехода естественно должны быть одинаковы. Однако переход к безразмерному виду удобнее проводить последовательно, сначала для НПП, а затем для НС.

Формулы перехода к безразмерному виду

В качестве характерной величины H берется высота ячейки, а в качестве характерной скорости V_0 будем использовать скорость подвода раствора из его глубины к поверхности мембранного диска. Согласно [47], $V_0 = \alpha \sqrt{\eta \omega_0}$, где $\alpha = 0,89$, а ω_0 – угловая скорость вращения мембранного диска (рад/с), а η – кинематическая вязкость.

Положим, что

$$r^{(u)} = \frac{r}{H}; \quad z^{(u)} = \frac{z}{H}; \quad t^{(u)} = \frac{tV_0}{H}; \quad \vec{U}^{(u)} = \frac{\vec{U}}{V_0}; \quad V_0 \vec{U}^{(u)} = \vec{U}; \quad C_i^{(u)} = \frac{C_i}{C_0}; \quad C_0 C_i^{(u)} = C_i; \quad \vec{j}_i^{(u)} = \frac{\vec{j}_i}{j_0};$$

$$\frac{D_0 C_0}{H} \vec{j}_i^{(u)} = \vec{j}_i; \quad D_0 D_i^{(u)} = D_i, \quad D_i^{(u)} = \frac{D_i}{D_0}, \quad \frac{RT}{HF} \vec{E}^{(u)} = \vec{E}; \quad \vec{E}^{(u)} = \frac{HF}{RT} \vec{E}; \quad Pe = \frac{HV_0}{D_0};$$

$$\varepsilon^{(u)} = \frac{\varepsilon RT}{H^2 C_0 F^2}; \quad \Phi^{(u)} = \frac{F}{RT_0} \Phi; \quad p_0 = \rho V_0^2; \quad Re = \frac{HV_0}{\nu}; \quad \eta^{(u)} = \frac{\eta}{D_0 C_0 F}.$$

Далее осуществим переход в уравнениях от размерных величин к безразмерным. Тогда для уравнения потоков (уравнение 2.1) получим:

$$\frac{D_0 C_0}{H} \vec{j}_i^{(u)} = \left(\frac{F}{RT} z_i D_0 D_i^{(u)} C_0 C_i^{(u)} \frac{RT_0}{HF} E_r^{(u)} - D_0 C_0 D_i^{(u)} \frac{\partial C_i^{(u)}}{\partial r^{(u)}} \frac{1}{H} + C_0 C_i^{(u)} u^{(u)} V_0 \right) \vec{e}_r +$$

$$C_0 C_i^{(u)} v^{(u)} V_0 \vec{e}_\varphi + \left(\frac{F}{RT} z_i D_0 D_i^{(u)} C_0 C_i^{(u)} \frac{RT_0}{HF} E_z^{(u)} - D_0 C_0 D_i^{(u)} \frac{\partial C_i^{(u)}}{\partial z^{(u)}} \frac{1}{H} + C_0 C_i^{(u)} w^{(u)} V_0 \right) \vec{e}_z.$$

Выполним элементарные преобразования, а именно разделим на $\frac{D_0 C_0}{H}$ предыдущее уравнение и получим:

$$\vec{j}_i^{(u)} = \left(z_i D_i^{(u)} C_i^{(u)} E_r^{(u)} - D_i^{(u)} \frac{\partial C_i^{(u)}}{\partial r^{(u)}} + Pe C_i^{(u)} u^{(u)} \right) \vec{e}_r + Pe C_i^{(u)} v^{(u)} \vec{e}_\varphi +$$

$$+ \left(z_i D_i^{(u)} C_i^{(u)} E_z^{(u)} - D_i^{(u)} \frac{\partial C_i^{(u)}}{\partial z^{(u)}} + Pe C_i^{(u)} w^{(u)} \right) \vec{e}_z.$$

Проведём такие же преобразования и для уравнения 2.2 (материального баланса), в результате получим:

$$Pe \frac{\partial C_i^{(u)}}{\partial t^{(u)}} = - \frac{1}{r^{(u)}} \frac{\partial}{\partial r^{(u)}} (r^{(u)} j_{i,r}^{(u)}) - \frac{\partial j_{i,z}^{(u)}}{\partial z^{(u)}}, \quad i = 1, 2.$$

Выполним преобразования также и для уравнения 2.3 (уравнение Пуассона):

$$\frac{\varepsilon RT}{H^2 C_0 F^2} \left(\frac{1}{r^{(u)}} \frac{\partial}{\partial r^{(u)}} (r^{(u)} E_r^{(u)}) + \frac{\partial}{\partial z^{(u)}} E_r^{(u)} \right) = (z_1 C_1^{(u)} + z_2 C_2^{(u)}).$$

Полагая $\varepsilon^{(u)} = \frac{\varepsilon RT}{H^2 C_0 F^2}$, получаем безразмерное уравнение Пуассона в цилиндрической системе координат:

$$\varepsilon^{(u)} \left(\frac{1}{r^{(u)}} \frac{\partial}{\partial r^{(u)}} (r^{(u)} E_r^{(u)}) + \frac{\partial}{\partial z^{(u)}} E_r^{(u)} \right) = z_1 C_1^{(u)} + z_2 C_2^{(u)}.$$

Преобразуем уравнение протекания тока (уравнение 2.4) к безразмерному виду:

$$\vec{I}^{(u)} = \frac{Fj_0}{I_{\text{lim dif}}} (z_1 \vec{J}_1^{(u)} + z_2 \vec{J}_2^{(u)}).$$

Обозначим: $a = \frac{Fj_0}{I_{\text{lim dif}}}$, тогда получим:

$$\vec{I}^{(u)} = a (z_1 \vec{J}_1^{(u)} + z_2 \vec{J}_2^{(u)}).$$

Вычислим значение a . Так как формула предельного диффузионного тока имеет вид: $I_{\text{lim dif}} = \frac{FD_0C_0}{H}$, а $j_0 = \frac{D_0C_0}{H}$, то:

$$a = \frac{Fj_0}{I_{\text{lim dif}}} = \frac{FD_0C_0}{HI_{\text{lim dif}}} = 1.$$

Тогда формула для безразмерного тока примет вид:

$$\vec{I}^{(u)} = z_1 \vec{J}_1^{(u)} + z_2 \vec{J}_2^{(u)}$$

Безразмерная форма системы уравнений Нернста – Планка и Пуассона в цилиндрической системе координат

Таким образом, безразмерная форма системы уравнений Нернста – Планка и Пуассона в цилиндрической системе координат, выраженная через напряженность электрического поля, имеет вид:

$$\begin{aligned} \vec{j}_i^{(u)} = & (z_i D_i^{(u)} C_i^{(u)} E_r^{(u)} - D_i^{(u)} \frac{\partial C_i^{(u)}}{\partial r^{(u)}} + Pe C_i^{(u)} u^{(u)}) \vec{e}_r + \\ & + Pe C_i^{(u)} v^{(u)} \vec{e}_\varphi + (z_i D_i^{(u)} C_i^{(u)} E_z^{(u)} - D_i^{(u)} \frac{\partial C_i^{(u)}}{\partial z^{(u)}} + Pe C_i^{(u)} w^{(u)}) \vec{e}_z. \end{aligned}$$

$$Pe \frac{\partial C_i^{(u)}}{\partial t^{(u)}} = -\frac{1}{r^{(u)}} \frac{\partial}{\partial r^{(u)}} (r^{(u)} j_{i,r}^{(u)}) - \frac{\partial j_{i,z}^{(u)}}{\partial z^{(u)}}, \quad i = 1, 2$$

$$\varepsilon^{(u)} \left(\frac{1}{r^{(u)}} \frac{\partial}{\partial r^{(u)}} (r^{(u)} E_r^{(u)}) + \frac{\partial}{\partial z^{(u)}} E_r^{(u)} \right) = z_1 C_1^{(u)} + z_2 C_2^{(u)}$$

$$\vec{I}^{(u)} = z_1 \vec{J}_1^{(u)} + z_2 \vec{J}_2^{(u)}$$

В дальнейшем для простоты записи индекс «u» будем опускать, тогда получим:

$$\vec{j}_i = (z_i D_i C_i E_r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + Pe C_i u) \vec{e}_r + Pe C_i v \vec{e}_\varphi + (z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + Pe C_i w) \vec{e}_z, \quad i = 1, 2$$

$$Pe \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{i,r}) - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z}, \quad i=1,2$$

$$\varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) = z_1 C_1 + z_2 C_2$$

$$\vec{I} = z_1 \vec{J}_1 + z_2 \vec{J}_2$$

Безразмерная форма электрической силы в цилиндрической системе координат

Безразмерная электрическая сила в цилиндрической системе координат имеет вид (индексов «u» для простоты записи опущен):

$$\vec{f} = \varepsilon \frac{RTC_0}{r_0} \Delta \Phi \nabla \Phi = \varepsilon \frac{RTC_0}{r_0} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \Phi}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} \vec{e}_r + \varepsilon \frac{RTC_0}{r_0} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \Phi}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} \vec{e}_z$$

Замечание. Можно записать безразмерную электрическую силу с использованием напряженности электрического поля \vec{E} :

$$\text{т.к. } \operatorname{div} \vec{E} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z}, \text{ а } \vec{f} = \varepsilon \vec{E} \operatorname{div} \vec{E}, \text{ то:}$$

$$\vec{f}^{(u)} = \varepsilon \frac{(RT)^2}{r_0^3 F^2} E^{(u)} \left(\frac{1}{r^{(u)}} \frac{\partial}{\partial r^{(u)}} (r^{(u)} E_r^{(u)}) + \frac{\partial E_z^{(u)}}{\partial z^{(u)}} \right) = \varepsilon^{(u)} \frac{RTC_0}{r_0} E^{(u)} \left(\frac{1}{r^{(u)}} \frac{\partial}{\partial r^{(u)}} (r^{(u)} E_r^{(u)}) + \frac{\partial E_z^{(u)}}{\partial z^{(u)}} \right).$$

Переход к безразмерной форме уравнения Навье – Стокса в цилиндрической системе координат:

Система уравнений Навье – Стокса в цилиндрической системе координат имеет вид (2.5–2.8).

Воспользуемся формулами перехода, тогда получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u^{(u)}}{\partial t^{(u)}} + \left(u^{(u)} \frac{\partial u^{(u)}}{\partial r^{(u)}} - \frac{(v^{(u)})^2}{r^{(u)}} + w^{(u)} \frac{\partial u^{(u)}}{\partial z^{(u)}} \right) + \frac{\partial p^{(u)}}{\partial r^{(u)}} = \\ = \frac{\eta}{\rho \omega_0 r_0^2} \left[\frac{1}{r^{(u)}} \frac{\partial}{\partial r^{(u)}} \left(r^{(u)} \frac{\partial u^{(u)}}{\partial r^{(u)}} \right) - \frac{u^{(u)}}{(r^{(u)})^2} + \frac{\partial^2 u^{(u)}}{\partial z^{(u)2}} \right] + \frac{1}{\rho r_0 \omega_0^2} f_r \end{aligned} \quad (2.9)$$

Заметим, что $\eta = \rho \nu$ и $\operatorname{Re} = \frac{r_0^2 \omega_0}{\nu} = \frac{\rho r_0^2 \omega_0}{\rho \nu} = \frac{\rho r_0^2 \omega_0}{\eta}$, поэтому (2.9) можно

записать в виде:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial u^{(u)}}{\partial t^{(u)}} + \left(u^{(u)} \frac{\partial u^{(u)}}{\partial r^{(u)}} - \frac{(v^{(u)})^2}{r^{(u)}} + w^{(u)} \frac{\partial u^{(u)}}{\partial z^{(u)}} \right) + \frac{\partial p^{(u)}}{\partial r^{(u)}} = \\
& = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r^{(u)}} \frac{\partial}{\partial r^{(u)}} \left(r^{(u)} \frac{\partial u^{(u)}}{\partial r^{(u)}} \right) - \frac{u^{(u)}}{(r^{(u)})^2} + \frac{\partial^2 u^{(u)}}{\partial z^{(u)2}} \right] + \frac{1}{\rho r_0 \omega_0^2} f_r
\end{aligned} \tag{2.10}$$

С учетом безразмерной формы электрической силы перепишем (2.10):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial u^{(u)}}{\partial t^{(u)}} + \left(u^{(u)} \frac{\partial u^{(u)}}{\partial r^{(u)}} - \frac{(v^{(u)})^2}{r^{(u)}} + w^{(u)} \frac{\partial u^{(u)}}{\partial z^{(u)}} \right) + \frac{\partial p^{(u)}}{\partial r^{(u)}} = \\
& = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r^{(u)}} \frac{\partial}{\partial r^{(u)}} \left(r^{(u)} \frac{\partial u^{(u)}}{\partial r^{(u)}} \right) - \frac{u^{(u)}}{(r^{(u)})^2} + \frac{\partial^2 u^{(u)}}{\partial z^{(u)2}} \right] + K_{el} \varepsilon^{(u)} f_r^{(u)},
\end{aligned}$$

где $K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho r_0^2 \omega_0^2}$.

Аналогично первому уравнению преобразуются второе и третье уравнения, и система уравнений Навье – Стокса в цилиндрических координатах в безразмерной форме принимает вид (индекс «u» для простоты записи здесь и далее будет опущен):

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial u}{\partial t} + \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon f_r \\
& \frac{\partial v}{\partial t} + \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] \\
& \frac{\partial w}{\partial t} + \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon f_z \\
& \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.
\end{aligned}$$

Оценка и смысл безразмерных параметров

Полученная в процессе обезразмеривания система уравнений Нернста – Планка – Пуассона в цилиндрической системе координат включает два безразмерных параметра:

1) Число Пекле показывает соотношение коэффициентов кинематической вязкости и диффузии [38]. При характерной высоте канала 1мм получим оценку

числа Пекле (таблица 2.1):

$$Pe = \frac{HV_0}{D_0} = \frac{10^{-3}[M] \cdot 0,89 \cdot \sqrt{1,006 \cdot 10^{-6} \cdot \omega_0[M/c^2 * рад/c]}}{1,33 \cdot 10^{-9}[M/c^2]} = 0,67 \cdot 10^3 \sqrt{\omega_0[M \cdot c \cdot рад]}$$

Таблица 2.1 – Оценка числа Пекле при $H=1$ мм

$\omega_0, рад/c$	1	9	16	25	36	49	64	100
Pe	$0,67 \cdot 10^3$	$2,01 \cdot 10^3$	$2,68 \cdot 10^3$	$3,35 \cdot 10^3$	$4,02 \cdot 10^3$	$4,69 \cdot 10^3$	$5,36 \cdot 10^3$	$6,7 \cdot 10^3$

Таким образом можно считать, что число Пекле является большим параметром.

2) Безразмерное число $\varepsilon^{(u)}$ (таблица 2.2):

$$\varepsilon^{(u)} = \frac{\varepsilon RT}{H^2 C_0 F^2} = \frac{8,854 \cdot 10^{-12} \cdot 8,314 \cdot 293}{10^{-6} \cdot 96485^2} \cdot \left[\frac{1}{C_0} \right] \approx 2,3 \cdot 10^{-12} \cdot \left[\frac{1}{C_0} \right]$$

Таблица 2.2 – Оценка параметра ε

$C_0, моль/м^3$	0,1	1	10	100
ε	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$2,3 \cdot 10^{-14}$

Поэтому параметр ε может считаться малым. Существует две популярные трактовки малого параметра ε :

1) классическая из работ [8, 9], в виде «отношения квадрата толщины области равновесного пространственного заряда к квадрату межмембранного расстояния»

[38, с. 9]: $\varepsilon^{(u)} = \frac{RT\varepsilon}{H^2 C_0 F^2} = 2 \left[\frac{l_d}{H} \right]^2$, где $l_d = \sqrt{\frac{RT\varepsilon}{2C_0 F^2}}$ – Дебаевская длина.

2) как «величина обратная к характерной безразмерной электрической силе:

$$\varepsilon^{(u)} = \varepsilon \frac{1}{F_{el}^{(u)}}, \text{ где } F_{el}^{(u)} \text{ – безразмерная характерная электрическая сила, а } \varepsilon \text{ –}$$

безразмерная диэлектрическая проницаемость электролита» [38, с. 9].

Уравнения Навье – Стокса в безразмерном виде в цилиндрической системе координат включают три безразмерных параметра – $K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho r_0^2 \omega_0^2}$, $\varepsilon^{(u)}$ и «число

Рейнольдса Re , являющийся отношением силы инерции $F_{in} = \rho_0 H^2 V_0^2$ к силе вязкого трения $F_{tr} = \nu \rho_0 V_0 H$ » [38, с. 7].

В таблице 2.3 представлены результаты оценивания числа Рейнольдса для камеры обессоливания. Если взять в качестве характерного размера высоту ячейки H порядка 1 мм и жидкость с такой же вязкостью, как и у воды $\nu = 1,006 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$,

$$\text{то } Re = \frac{V_0 H}{\nu} = \frac{0,89 \cdot \sqrt{1,006 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}} \cdot \omega_0 \cdot 10^{-3} \text{ м}}{1,006 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}} = 0,89 \cdot \sqrt{\omega_0}.$$

Таблица 2.3 – Результаты оценивания числа Рейнольдса при $H=1$ мм

ω_0	$\pi/2$	π	2π	10π	20π
Re	1,115	1,58	2,23	4,99	7,05

Безразмерный параметр K_{el} это «отношение электрической силы к силе инерции» [38, с. 10]. Рассчитаем K_{el} при радиусе мембраны $r_0 = 10^{-3}$ м:

$$K_{el} = \frac{RTC_0}{\rho r_0^2 \omega_0^2} = \frac{8,314 \cdot 293}{1,002 \cdot 10^3 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{C_0}{\omega_0^2} = \frac{2,436 \cdot 10^3}{1,002 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{C_0}{\omega_0^2} = 2,43 \cdot 10^6 \cdot \frac{C_0}{\omega_0^2}$$

Таблица 2.4 – Оценка параметра K_{el}

$C_0, \text{моль/м}^3$ $\omega_0, \text{рад/с}$	0,1	1	10	100
1	$2,43 \cdot 10^5$	$2,43 \cdot 10^6$	$2,43 \cdot 10^7$	$2,43 \cdot 10^8$
5	$9,72 \cdot 10^3$	$9,72 \cdot 10^4$	$9,72 \cdot 10^5$	$9,72 \cdot 10^6$
10	$2,43 \cdot 10^3$	$2,43 \cdot 10^4$	$2,43 \cdot 10^5$	$2,43 \cdot 10^6$
21	$5,5 \cdot 10^2$	$5,5 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^5$
31	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5$
42	$1,38 \cdot 10^2$	$1,38 \cdot 10^3$	$1,38 \cdot 10^4$	$1,38 \cdot 10^5$
52	$8,99 \cdot 10$	$8,99 \cdot 10^2$	$8,99 \cdot 10^3$	$8,99 \cdot 10^4$
63	$6,1 \cdot 10$	$6,1 \cdot 10^2$	$6,1 \cdot 10^3$	$6,1 \cdot 10^4$
105	$2,2 \cdot 10$	$2,2 \cdot 10^2$	$2,2 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^4$

Система уравнений НПП и НСв цилиндрической системе координат в случае осевой симметрии в безразмерной форме принимает вид:

$$\begin{aligned} \vec{j}_i = & (z_i D_i C_i E_r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + Pe C_i u) \vec{e}_r + Pe C_i v \vec{e}_\varphi + \\ & + (z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + Pe C_i w) \vec{e}_z, \quad i = 1, 2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$Pe \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{i,r}) - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z}, \quad i = 1, 2 \quad (2.12)$$

$$\varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) = z_1 C_1 + z_2 C_2 \quad (2.13)$$

$$\vec{I} = z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2 \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon f_r \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon f_z \quad (2.17)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (2.18)$$

2.2 Расщепление нестационарной системы уравнений НПП в цилиндрической системе координат

Безразмерная система уравнений НПП в цилиндрической системе координат имеет вид (2.11–2.14).

2.2.1 Преобразование системы уравнений НПП

В задачах с вращающимся мембранным диском имеет важное значение линейная плотность тока $r\vec{I}$. Эта плотность в общем случае не является соленоидальным вектором. Для доказательства этого утверждения умножим на соответствующие зарядовые числа z_i каждое из уравнений (2.12), а затем просуммируем полученные уравнения:

$$Pe \frac{\partial (z_1 C_1 + z_2 C_2)}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(z_1 \vec{J}_{1,r} + z_2 \vec{J}_{2,r})) - \frac{\partial}{\partial z} (z_1 \vec{J}_{1,z} + z_2 \vec{J}_{2,z})$$

а с учетом (2.14) получаем:

$$Pe \frac{\partial}{\partial t} (z_1 C_1 + z_2 C_2) = -\frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} (rI_r) + \frac{\partial}{\partial z} (rI_z) \right) \quad (2.19)$$

Из (2.19) следует, что в цилиндрической системе координат $\text{div}(r\vec{I}) = 0$ в стационарном случае, а также при выполнении условия электронейтральности. Таким образом, плотность тока не является соленоидальным вектором в общем случае, то есть $\text{div}(r\vec{I}) \neq 0$. Введем плотность тока, которая будет уже соленоидальным вектором.

Из (2.19), с учетом (2.13) и умножения на r получим:

$$\varepsilon Pe \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial rE_z}{\partial z} \right) = - \left(\frac{\partial}{\partial r} (rI_r) + \frac{\partial rI_z}{\partial z} \right) \quad (2.20)$$

Введём общий ток $\frac{1}{r} \vec{\Phi} = \varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{I}$, который содержит две компоненты: ток смещения $\varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ и тока \vec{I} , характеризующий поток ионов. Таким образом, из (2.20) следует $\frac{\partial \Phi_r}{\partial r} + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} = 0$ и уравнение (2.20) заменяется системой из двух уравнений:

$$\frac{1}{r} \vec{\Phi} = \varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \vec{I} \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial \Phi_r}{\partial r} + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} = 0.$$

Первое из этих уравнений (2.21) можно записать в виде:

$$\varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = - \left(z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2 \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi} \quad (2.22)$$

Подставим выражения \vec{j}_1 , \vec{j}_2 в уравнение (2.22), тогда:

$$\begin{aligned} \varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = & - \left(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2 \right) \cdot \vec{E} + \left(\frac{\partial}{\partial r} (z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) \vec{e}_z \right) - \\ & - \varepsilon Pe \left((u \vec{e}_r + v \vec{e}_\varphi + w \vec{e}_z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Обозначим

$$C_1 + C_2 = S_0. \quad (2.24)$$

Сложив уравнения (2.12) при $i=1$ и $i=2$, получим:

$$Pe \frac{\partial S_0}{\partial t} = - \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(j_{1,r} + j_{2,r})) - \frac{\partial}{\partial z} (j_{1,z} + j_{2,z}). \quad (2.25)$$

Подставим выражения \vec{j}_1 , \vec{j}_2 в уравнения (2.25), тогда получим:

$$\begin{aligned}
Pe \frac{\partial S_0}{\partial t} = & -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) \cdot E_r) - \frac{\partial}{\partial z} ((z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) \cdot E_z) + \\
& + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} (D_1 C_1 + D_2 C_2) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (D_1 C_1 + D_2 C_2) - \frac{1}{r} Pe \frac{\partial}{\partial r} (r S_0 u) - \\
& - Pe \frac{\partial}{\partial z} (S_0 w).
\end{aligned} \tag{2.26}$$

Итак, для функций \vec{E} и S_0 получена система уравнений (2.23) и (2.26). В этих уравнениях нужно заменить C_1 и C_2 через \vec{E} и S_0 .

Так как

$$\begin{aligned}
z_1 C_1 + z_2 C_2 = S_1 = & \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \\
C_1 + C_2 = & S_0,
\end{aligned}$$

тогда получаем:

$$\begin{aligned}
C_1 = & -\frac{z_2}{z_1 - z_2} S_0 + \frac{\varepsilon}{(z_1 - z_2)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \\
C_2 = & \frac{z_1}{z_1 - z_2} S_0 - \frac{\varepsilon}{(z_1 - z_2)} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right).
\end{aligned}$$

С учетом этих формул выполним проверку справедливости следующих формул:

$$\begin{aligned}
D_1 C_1 + D_2 C_2 = & -d_1 S_0 + \varepsilon d_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \\
D_1 z_1 C_1 + D_2 z_2 C_2 = & -d_2 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \\
D_1 z_1^2 C_1 + D_2 z_2^2 C_2 = & -d_3 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right),
\end{aligned} \tag{2.27}$$

где $d_1 = \frac{D_1 z_2 - D_2 z_1}{z_1 - z_2}$; $d_2 = \frac{D_1 - D_2}{z_1 - z_2}$; $d_3 = \frac{D_1 z_1 - D_2 z_2}{z_1 - z_2}$; $d_4 = \frac{D_1 z_1^2 - D_2 z_2^2}{z_1 - z_2}$.

Замечание 1. Из определения $d_i, i=1,4$ следует, $d_1 \neq 0, d_3 \neq 0$, поскольку $z_1 > 0, z_2 < 0$. Для симметричного электролита $z_1 = -z_2 = z$, тогда

$d_3 = \frac{D_1 + D_2}{2} = -d_1, d_2 = \frac{D_1 - D_2}{2z}, d_4 = \frac{D_1 - D_2}{2} z$. Наиболее простой вид $d_i, i=1,4$ имеют

для бинарного электролита, у которого коэффициенты диффузии катионов и анионов равны $D_1 = D_2 = D = 1$: $d_1 = -d_3 = -D = -1$, $d_2 = d_4 = 0$ (к таким электролитам можно отнести, например, раствор KCl).

С учетом соотношений (2.27) исключим C_1 , C_2 из уравнений (2.23) и (2.26):

$$\begin{aligned} \varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= - \left(-d_3 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) \cdot \vec{E} + \\ &+ \left(\frac{\partial}{\partial r} (-d_2 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (-d_2 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_z) \right) - \\ &- \varepsilon Pe \left((u\vec{e}_r + v\vec{e}_\varphi + w\vec{e}_z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}. \\ Pe \frac{\partial S_0}{\partial t} &= \left(-\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \left(-d_2 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) \right) - \right. \\ &- \frac{\partial}{\partial z} \left(-d_2 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) \cdot \vec{E} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} (-d_1 S_0 + \varepsilon d_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)) \right) + \\ &+ \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(-d_1 S_0 + \varepsilon d_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) - \frac{1}{r} Pe \frac{\partial}{\partial r} (rS_0 u) - Pe \frac{\partial}{\partial z} (S_0 w), \end{aligned}$$

Тогда выполнив преобразования получим:

$$\begin{aligned} \varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= d_3 z_1 z_2 S_0 \vec{E} - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \cdot \vec{E} - \\ &- d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} S_0 \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} S_0 \vec{e}_z \right) + \varepsilon d_3 \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_z \right) - \\ &- \varepsilon Pe \left((u\vec{e}_r + v\vec{e}_\varphi + w\vec{e}_z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Pe \frac{\partial S_0}{\partial t} &= d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rS_0, \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (S_0, \vec{E}) \right) - \\ &- d_3 \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \vec{E} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \vec{E} \right) \right) - \\ &- d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial S_0}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 S_0}{\partial z^2} \right) + d_2 \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \right. \\ &+ \left. \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) - Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rS_0 u) + \frac{\partial}{\partial z} (S_0 w) \right) \end{aligned}$$

В уравнении для \vec{E} преобразуем

$$\varepsilon d_3 \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_z \right) = \varepsilon d_3 \nabla \operatorname{div} \vec{E}, \text{ а именно покажем,}$$

$$\text{что } \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_z = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_r \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r +$$

$$+ \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_z \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z \text{ или } \nabla \operatorname{div} \vec{E} = \Delta \vec{E} - \frac{E_r}{r^2} \vec{e}_r :$$

Действительно,

$$\nabla \operatorname{div} \vec{E} = \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_z = \left(\begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial}{\partial z} E_z \right) \\ \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial}{\partial z} E_z \right) \end{array} \right) =$$

$$= \left(\begin{array}{l} \frac{1}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} - \frac{E_r}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} E_r + \frac{\partial^2}{\partial r \partial z} E_z \\ \frac{1}{r} \frac{\partial E_r}{\partial z} + \frac{\partial^2}{\partial z \partial r} E_r + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \frac{1}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} - \frac{E_r}{r^2} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} E_r + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r \\ \frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} E_z + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \end{array} \right) =$$

$$= \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_r \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_z \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z = \Delta \vec{E} - \frac{E_r}{r^2} \vec{e}_r$$

$$\text{поскольку } \frac{\partial^2}{\partial r \partial z} E_z = -\frac{\partial^2}{\partial r \partial z} \frac{\partial \Phi}{\partial z} = -\frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r, \quad \frac{\partial^2}{\partial z \partial r} E_r = -\frac{\partial^2}{\partial z \partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = -\frac{\partial^2}{\partial r^2} \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} E_z,$$

$$\frac{\partial E_r}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z} \frac{\partial \Phi}{\partial r} = -\frac{\partial}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial r} E_z.$$

С учетом

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \vec{e}_z = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_r \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r +$$

$$+ \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_z \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z,$$

получаем:

$$\varepsilon P e \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = d_3 z_1 z_2 S_0 \vec{E} - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \cdot \vec{E} -$$

$$- d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} S_0 \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} S_0 \vec{e}_z \right) + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \vec{E} \right) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) - \varepsilon d_3 \frac{E_r}{r^2} -$$

$$- \varepsilon P e \left((u \vec{e}_r + v \vec{e}_\varphi + w \vec{e}_z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}.$$

Теперь, в уравнении для S_0 :

$$\begin{aligned}
Pe \frac{\partial S_0}{\partial t} &= d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r S_0, \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (S_0, \vec{E}) \right) - \\
&- \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \vec{E} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \vec{E} \right) \right) - \\
&- d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial S_0}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 S_0}{\partial z^2} \right) + \varepsilon d_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) - \\
&- Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r S_0 u) + \frac{\partial}{\partial z} (S_0 w) \right)
\end{aligned}$$

В правой части необходимо преобразовать

$$\varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \vec{E} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \vec{E} \right) \right) \text{ или } \varepsilon d_3 \operatorname{div} (\vec{E} \operatorname{div} \vec{E}).$$

Для этого докажем, что:

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \vec{E} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \vec{E} \right) = \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)^2 + \\
&+ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} (E_r^2 + E_z^2) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (E_r^2 + E_z^2) \right) - \left(\left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial z} \right)^2 \right) - \frac{E_r^2}{r^2}
\end{aligned}$$

или

$$\operatorname{div} (\vec{E} \operatorname{div} \vec{E}) = (\operatorname{div} \vec{E})^2 + \frac{1}{2} \Delta \|\vec{E}\|^2 - \|\nabla \vec{E}\|^2 - \left(\frac{E_r}{r} \right)^2$$

Так как $\operatorname{div} (\vec{E} \operatorname{div} \vec{E}) = (\operatorname{div} \vec{E})^2 + (\nabla \operatorname{div} \vec{E}, \vec{E}) = (\operatorname{div} \vec{E})^2 + (\Delta \vec{E} - \frac{E_r}{r^2} \vec{e}_r, \vec{E})$, то

необходимо доказать, что

$$\begin{aligned}
&E_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} + \frac{\partial^2 E_r}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 E_r}{\partial z^2} - \frac{E_r}{r^2} \right) + E_z \left(\frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} (E_r^2 + E_z^2) \right) + \right. \\
&\left. + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (E_r^2 + E_z^2) \right) - \left(\left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial z} \right)^2 \right) - \left(\frac{E_r}{r} \right)^2
\end{aligned}$$

Действительно,

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2} \Delta \|\vec{E}\|^2 - \|\nabla \vec{E}\|^2 - \left(\frac{E_r}{r} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} (E_r^2 + E_z^2) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (E_r^2 + E_z^2) \right) - \\
&- \left(\left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial z} \right)^2 \right) - \left(\frac{E_r}{r} \right)^2 = \\
&= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r} \left(2E_r \frac{\partial E_r}{\partial r} + 2E_z \frac{\partial E_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(2E_r \frac{\partial E_r}{\partial r} + 2E_z \frac{\partial E_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(2E_r \frac{\partial E_r}{\partial z} + 2E_z \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) -
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\left(\frac{\partial E_r}{\partial r}\right)^2 - \left(\frac{\partial E_z}{\partial r}\right)^2 - \left(\frac{\partial E_r}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{E_r}{r}\right)^2 = \left(\frac{\partial E_r}{\partial r}\right)^2 + E_r \frac{\partial^2 E_r}{\partial r^2} + \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} + \frac{E_z}{r} \frac{\partial E_z}{\partial r} + \\
& + \left(\frac{\partial E_z}{\partial r}\right)^2 + E_z \frac{\partial^2 E_z}{\partial r^2} + \left(\frac{\partial E_r}{\partial z}\right)^2 + E_r \frac{\partial^2 E_r}{\partial z^2} + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)^2 + E_z \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} - \left(\frac{\partial E_r}{\partial r}\right)^2 - \\
& - \left(\frac{\partial E_z}{\partial r}\right)^2 - \left(\frac{\partial E_r}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{\partial E_z}{\partial z}\right)^2 - \left(\frac{E_r}{r}\right)^2 = \\
& = E_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} + \frac{\partial^2 E_r}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 E_r}{\partial z^2} - \frac{E_r}{r^2} \right) + E_z \left(\frac{1}{r} \frac{\partial E_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} \right) = (\Delta \vec{E} - \frac{E_r}{r^2} \vec{e}_r, \vec{E})
\end{aligned}$$

В итоге получаем:

$$\begin{aligned}
Pe \frac{\partial S_0}{\partial t} &= d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r S_0, \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (S_0, \vec{E}) \right) - \varepsilon d_3 \left(\left(\frac{E_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)^2 + 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} + \right. \\
& + 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_z}{\partial z} + 2 \frac{\partial E_r}{\partial r} \frac{\partial E_z}{\partial z} \left. \right) - \varepsilon \frac{d_3}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} (E_r^2 + E_z^2) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (E_r^2 + E_z^2) \right) + \\
& + \varepsilon d_3 \left(\left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial z} \right)^2 \right) - d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial S_0}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 S_0}{\partial z^2} \right) + \\
& + \varepsilon d_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) - Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r S_0 u) + \frac{\partial}{\partial z} (S_0 w) \right) \\
\varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= d_3 z_1 z_2 S_0 \vec{E} - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \cdot \vec{E} - \\
& - d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} S_0 \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} S_0 \vec{e}_z \right) + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \vec{E} \right) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) - \varepsilon d_3 \frac{E_r}{r^2} - \\
& - \varepsilon Pe \left((u \vec{e}_r + v \vec{e}_\varphi + w \vec{e}_z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}.
\end{aligned} \tag{2.28}$$

Необходимо избавиться в уравнении (2.28) от

$$\varepsilon \frac{d_3}{2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} (E_r^2 + E_z^2) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (E_r^2 + E_z^2) \right), \text{ поэтому сделаем замену } \tilde{S} = S_0 - z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2),$$

$$\text{или } S_0 = \tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2), \text{ где } b = \frac{d_3}{2d_1}.$$

Замечание 2. Для бинарного электролита, у которого коэффициенты диффузии для катионов и анионов равны $D_1 = D_2 = D = 1$: $d_1 = -d_3 = -D = -1$, а тогда $b = -0.5$.

Так как при $\sqrt{E_r^2 + E_z^2} = O(1)$, функция $\tilde{S} = S_0 + O(\varepsilon)$, то в ОЭН при $\varepsilon \rightarrow +0$:

$\tilde{S} \approx S_0$ тогда функция \tilde{S} в ОЭН – положительная функция, а в ОПЗ \tilde{S} – отрицательная функция. Поэтому функцию \tilde{S} можно назвать **индикаторной функцией или обобщенной концентрацией** [40].

С учетом замены получим

$$\begin{aligned}
Pe \frac{\partial}{\partial t} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) &= d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left((r\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon r b(E_r^2 + E_z^2)), \vec{E} \right) + \right. \\
&+ \frac{\partial}{\partial z} \left((\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)), \vec{E} \right) - \varepsilon d_3 \left(\left(\frac{E_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)^2 + 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} + \right. \\
&+ 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_z}{\partial z} + 2 \frac{\partial E_r}{\partial r} \frac{\partial E_z}{\partial z} \left. \right) + \varepsilon d_3 \left(\left(\frac{\partial(E_r + E_z)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial(E_r + E_z)}{\partial z} \right)^2 \right) - d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} \right) + \\
&+ \varepsilon d_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) - \\
&- Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2))) u \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left((\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) w \right) \\
\varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \cdot \vec{E} - \\
&- d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right) + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \vec{E} \right) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) - \\
&- \varepsilon d_3 \frac{E_r}{r^2} - \varepsilon Pe \left((u \vec{e}_r + v \vec{e}_\varphi + w \vec{e}_z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}.
\end{aligned}$$

Или

$$\begin{aligned}
Pe \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} &= d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} \vec{E}) \right) - d_3 \varepsilon \left(\left(\frac{E_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)^2 + 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} + \right. \\
&+ 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_z}{\partial z} + 2 \frac{\partial E_r}{\partial r} \frac{\partial E_z}{\partial z} \left. \right) + \varepsilon d_2 b z_1^2 z_2^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) \right) + \\
&+ d_3 \varepsilon \left(\left(\frac{\partial(E_r + E_z)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial(E_r + E_z)}{\partial z} \right)^2 \right) - d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} \right) + \\
&+ d_2 \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) - \\
&- Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} w) \right) - Pe b \varepsilon z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r(E_r^2 + E_z^2)) u \right) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) w) - \varepsilon Pe b z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial t} (E_r^2 + E_z^2)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \cdot \vec{E} - \\ &- d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right) + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \vec{E}}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) - \\ &- \varepsilon d_3 \frac{E_r}{r^2} - \varepsilon Pe \left((u \vec{e}_r + v \vec{e}_\varphi + w \vec{e}_z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}. \end{aligned}$$

Вывод: Если считать $\vec{\Phi}$ известной, то вместо системы (2.11–2.14) для нахождения неизвестных C_1 , C_2 , \vec{j}_1 , \vec{j}_2 , \vec{E} в результате ряда преобразований получены два уравнения с двумя неизвестными \vec{E} и \tilde{S} , после нахождения которых, с помощью соотношений, приведённых в этом параграфе, также могут быть найдены остальные неизвестные. Это и будет являться расщеплением исходной системы уравнений.

Но $\vec{\Phi}$ неизвестная функция, для которой нужно вывести уравнение.

2.2.2 Вывод уравнения для общей плотности тока

Поскольку для $\vec{\Phi}$ выполнено уравнение $\frac{\partial \Phi_r}{\partial r} + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} = 0$, то для однозначной разрешимости, согласно [84], нужно найти $\text{rot}(\vec{\Phi})$. Для нахождения $\text{rot} \vec{\Phi}$ используем то, что в цилиндрической системе координат с учётом осевой симметрии вектор $\vec{\Phi}$ не зависит от угла φ и лежит в плоскости (z, r) , поэтому рассмотрим азимутальную составляющую завихренности, которая принимает вид:

$$\xi(\vec{\Phi}) = \frac{\partial \Phi_r}{\partial z} - \frac{\partial \Phi_z}{\partial r}.$$

Заметим, что так как $\vec{\Phi} = \varepsilon Pe \frac{\partial(r\vec{E})}{\partial t} + r\vec{I}$, то:

$$\xi(\vec{\Phi}) = \xi\left(\varepsilon Pe \frac{\partial(r\vec{E})}{\partial t} + r\vec{I}\right) = \varepsilon Pe \cdot \xi\left(\frac{\partial(r\vec{E})}{\partial t}\right) + \xi(r\vec{I}),$$

$$\text{так как } \xi\left(\frac{\partial(r\vec{E})}{\partial t}\right) = \frac{\partial}{\partial t} \xi(r\vec{E}) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial r E_r}{\partial z} - \frac{\partial r E_z}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(r \frac{\partial E_r}{\partial z} - E_z - r \frac{\partial E_z}{\partial r} \right) =$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} \left(r \frac{\partial}{\partial z} \left(-\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) - E_z - r \frac{\partial}{\partial r} \left(-\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(-r \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial r} - E_z + r \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z \partial r} \right) = -\frac{\partial E_z}{\partial t}.$$

Таким образом,

$$\xi(\vec{\Phi}) = -\varepsilon Pe \frac{\partial E_z}{\partial t} + \xi(r\vec{I}) \quad (2.29)$$

С учетом

$$\vec{j}_i = (z_i D_i C_i E_r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + Pe C_i u) \vec{e}_r + Pe C_i v \vec{e}_\varphi + (z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + Pe C_i w) \vec{e}_z, \quad i=1,2$$

и $\vec{I} = z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2$ получим:

$$\begin{aligned} \vec{I} = z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2 = & ((z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E_r - (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r}) + Pe u (z_1 C_1 + z_2 C_2)) \vec{e}_r + \\ & + Pe v (z_1 C_1 + z_2 C_2) \vec{e}_\varphi + (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E_z - (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z}) + Pe w (z_1 C_1 + z_2 C_2) \vec{e}_z \end{aligned}$$

Найдём

$$\xi(r\vec{I}) = \frac{\partial r I_r}{\partial z} - \frac{\partial r I_z}{\partial r} = r \left(\frac{\partial I_r}{\partial z} - \frac{\partial I_z}{\partial r} \right) - I_z, \quad (2.30)$$

для этого посчитаем сначала:

$$I_r = (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E_r - (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r}) + Pe u (z_1 C_1 + z_2 C_2)$$

$$I_z = (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E_z - (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z}) + Pe w (z_1 C_1 + z_2 C_2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_r}{\partial z} = & \frac{\partial}{\partial z} ((z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E_r) - \frac{\partial}{\partial z} (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r}) + \frac{\partial}{\partial z} (Pe u (z_1 C_1 + z_2 C_2)) = \\ = & (z_1^2 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + z_2^2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z}) E_r + (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) \frac{\partial E_r}{\partial z} - z_1 D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial z \partial r} - z_2 D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial z \partial r} + \\ & + Pe \left(\frac{\partial u}{\partial z} (z_1 C_1 + z_2 C_2) + u \left(z_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + z_2 \frac{\partial C_2}{\partial z} \right) \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial I_z}{\partial r} = & \frac{\partial}{\partial r} ((z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E_z) - \frac{\partial}{\partial r} (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z}) + \frac{\partial}{\partial r} (Pe w (z_1 C_1 + z_2 C_2)) = \\ = & (z_1^2 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} + z_2^2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r}) E_z + (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) \frac{\partial E_z}{\partial r} - z_1 D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial z \partial r} - z_2 D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial z \partial r} + \\ & Pe \left(\frac{\partial w}{\partial r} (z_1 C_1 + z_2 C_2) + w \left(z_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} + z_2 \frac{\partial C_2}{\partial r} \right) \right) \end{aligned}$$

Подставим в (2.30) и получим:

$$\begin{aligned}
\xi(r\vec{I}) &= r\left(\frac{\partial I_r}{\partial z} - \frac{\partial I_z}{\partial r}\right) - I_z = r\left((z_1^2 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + z_2^2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z})E_r - z_1 D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial z \partial r} - z_2 D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial z \partial r} + \right. \\
&+ Pe\left(\frac{\partial u}{\partial z}(z_1 C_1 + z_2 C_2) + u\left(z_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + z_2 \frac{\partial C_2}{\partial z}\right)\right) - (z_1^2 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} + z_2^2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial r})E_z + z_1 D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial z \partial r} + \\
&+ z_2 D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial z \partial r} - Pe\left(\frac{\partial w}{\partial r}(z_1 C_1 + z_2 C_2) + w\left(z_1 \frac{\partial C_1}{\partial r} + z_2 \frac{\partial C_2}{\partial r}\right)\right) + (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)\left(\frac{\partial E_r}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial r}\right) - \\
&\left. - (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)E_z + (z_1 D_1 \frac{\partial C_1}{\partial z} + z_2 D_2 \frac{\partial C_2}{\partial z}) - Pe w(z_1 C_1 + z_2 C_2)\right).
\end{aligned}$$

Выполним преобразования:

$$\begin{aligned}
\xi(r\vec{I}) &= r\left(\frac{\partial I_r}{\partial z} - \frac{\partial I_z}{\partial r}\right) - I_z = -(-r \frac{\partial}{\partial z}(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)E_r + (r \frac{\partial}{\partial r}(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)E_z)) + \\
&+ rPe\left(\left(\frac{\partial u}{\partial z}(z_1 C_1 + z_2 C_2) + u \frac{\partial}{\partial z}(z_1 C_1 + z_2 C_2)\right) - \left(\frac{\partial w}{\partial r}(z_1 C_1 + z_2 C_2) + \right. \right. \\
&\left. \left. + w \frac{\partial}{\partial r}(z_1 C_1 + z_2 C_2)\right)\right) - (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)E_z + \frac{\partial}{\partial z}(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) - Pe w(z_1 C_1 + z_2 C_2).
\end{aligned}$$

Перепишем с использованием кососимметричного произведения:

$$\begin{aligned}
\xi(r\vec{I}) &= -r\left(\frac{\partial}{\partial r}(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)\vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z}(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)\vec{e}_z, \vec{E}\right)_1 + \\
&+ rPe\left(\frac{\partial u}{\partial z}(z_1 C_1 + z_2 C_2) - \frac{\partial w}{\partial r}(z_1 C_1 + z_2 C_2) + u \frac{\partial}{\partial z}(z_1 C_1 + z_2 C_2) - \right. \\
&\left. - w \frac{\partial}{\partial r}(z_1 C_1 + z_2 C_2)\right) - (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)E_z + \frac{\partial}{\partial z}(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) - Pe w(z_1 C_1 + z_2 C_2).
\end{aligned}$$

Упростим с использованием завихренности:

$$\begin{aligned}
\xi(r\vec{I}) &= -r\left(\frac{\partial}{\partial r}(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)\vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z}(z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)\vec{e}_z, \vec{E}\right)_1 + \\
&+ rPe \cdot (z_1 C_1 + z_2 C_2) \xi(u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) - rPe \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r}(z_1 C_1 + z_2 C_2)\vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z}(z_1 C_1 + z_2 C_2)\vec{e}_z, (u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z)\right)_1 - \\
&- (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2)E_z + \frac{\partial}{\partial z}(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2) - Pe w(z_1 C_1 + z_2 C_2).
\end{aligned}$$

Используя выражения:

$$\begin{aligned}
D_1 z_1 C_1 + D_2 z_2 C_2 &= -d_2 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z}\right), \\
D_1 z_1^2 C_1 + D_2 z_2^2 C_2 &= -d_3 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z}\right), \\
z_1 C_1 + z_2 C_2 &= S_1 = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r}(rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z}\right)
\end{aligned}$$

где $d_2 = \frac{D_1 - D_2}{z_1 - z_2}$; $d_3 = \frac{D_1 z_1 - D_2 z_2}{z_1 - z_2}$; $d_4 = \frac{D_1 z_1^2 - D_2 z_2^2}{z_1 - z_2}$.

Исключим C_1, C_2 из $\xi(r\vec{I})$, тогда получим:

$$\begin{aligned} \xi(r\vec{I}) = & -r \left(\frac{\partial}{\partial r} (-d_3 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (-d_3 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)) \vec{e}_z, \vec{E} \right)_1 + \\ & + rPe \cdot \left(\varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) \xi(u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) - rPe \cdot \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(\varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) \vec{e}_r + \right. \\ & \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) \vec{e}_z, (u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) \right)_1 - \\ & - (-d_3 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)) E_z + \frac{\partial}{\partial z} (-d_2 z_1 z_2 S_0 + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)) - \\ & - Pe w \left(\varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) \end{aligned}$$

С учетом (2.29) получаем:

$$\begin{aligned} \xi(\vec{\Phi}) + \varepsilon Pe \frac{\partial E_z}{\partial t} = & rd_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} S_0 \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} S_0 \vec{e}_z, \vec{E} \right)_1 - r \varepsilon d_4 \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_r \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_z \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, \vec{E} \right)_1 + r \varepsilon Pe \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) \xi(u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) - \right. \\ & \left. - r \varepsilon Pe \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_r \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_z \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, (u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) \right)_1 + \right. \\ & \left. + d_3 z_1 z_2 S_0 E_z - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) E_z - d_2 z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial z} S_0 + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_z \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) - \right. \\ & \left. - \varepsilon Pe w \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right). \right. \end{aligned}$$

Переходя к функции \tilde{S} : $\tilde{S} = S_0 - z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)$ получим:

$$\begin{aligned} \xi(\vec{\Phi}) = & rd_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z, \vec{E} \right)_1 - \right. \\ & \left. - r \varepsilon d_4 \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_r \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_z \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, \vec{E} \right)_1 + \right. \\ & \left. + r \varepsilon Pe \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) \xi(u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) - \right. \\ & \left. - r \varepsilon Pe \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_r \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_z \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, (u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) \right)_1 + \right. \\ & \left. + d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) E_z - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) E_z - d_2 z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) + \right. \\ & \left. + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} E_z \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) - \varepsilon Pe w \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rE_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) - \varepsilon Pe \frac{\partial E_z}{\partial t}. \right. \end{aligned}$$

Объединяя уравнения для \vec{E} , \vec{S} и $\vec{\Phi}$ получаем полную систему уравнений с расщеплением:

$$\begin{aligned}
Pe \frac{\partial \vec{S}}{\partial t} &= d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \vec{S} \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (\vec{S} \vec{E}) \right) - d_3 \varepsilon \left(\left(\frac{E_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)^2 + 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} + \right. \\
&+ 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_z}{\partial z} + 2 \frac{\partial E_r}{\partial r} \frac{\partial E_z}{\partial z} \left. \right) + \varepsilon d_2 b z_1^2 z_2^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) \right) + \\
&+ d_3 \varepsilon \left(\left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial z} \right)^2 \right) - d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \vec{S}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \vec{S}}{\partial z^2} \right) + \\
&+ d_2 \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z})) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (r \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z}) \right) - \\
&- Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \vec{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\vec{S} w) \right) - Pe b \varepsilon z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) u) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) w) \right) - \varepsilon Pe b z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial t} (E_r^2 + E_z^2) \\
\varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= d_3 z_1 z_2 (\vec{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \cdot \vec{E} - \\
&- d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\vec{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\vec{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right) + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} \vec{E}) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) - \\
&- \varepsilon d_3 \frac{E_r}{r^2} - \varepsilon Pe \left((u \vec{e}_r + v \vec{e}_\varphi + w \vec{e}_z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}. \\
\frac{\partial \Phi_r}{\partial r} + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} &= 0
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\xi(\vec{\Phi}) &= r d_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\vec{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\vec{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E} \right)_1 - \\
&- r \varepsilon d_4 \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_r) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, \vec{E} \right)_1 + \\
&+ r \varepsilon Pe \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \xi(u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) \right) - \\
&- r \varepsilon Pe \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_r) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, (u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) \right)_1 + \\
&+ d_3 z_1 z_2 (\vec{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) E_z - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) E_z - d_2 z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial z} (\vec{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) + \\
&+ \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) - \varepsilon Pe w \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) - \varepsilon Pe \frac{\partial E_z}{\partial t}
\end{aligned}$$

которая совместно с системой уравнений НС и соответствующими краевыми условиями определяет общую математическую модель с расщеплением.

Выведем иерархическую систему упрощённых моделей, так как система уравнений с расщеплением кажется очень сложной и требует упрощения.

2.3 Вывод иерархической системы математических моделей переноса в цилиндрической системе координат

Рассмотрим мембранную систему с вращающимся мембранным диском. Для вывода иерархической системы математических моделей переноса в цилиндрической системе координат используем предположения, проверенные численно и аналитически для одномерного случая [25, 33, 39, 40, 78]:

1) Упрощение уравнений зависит от соотношения параметров Re , Pe , ε ;
 2) «В ядре потока раствора выполняется условие локальной электронейтральности, а значит все неизвестные функции и их производные ограничены при $\varepsilon \rightarrow 0+$ » [40, с. 9]: $\tilde{S} = O(1)$, $\vec{E} = O(1)$, $\vec{\Phi} = O(1)$ и т.д.;

3) В ОПЗ почти все неизвестные функции и их производные ограничены при $\varepsilon \rightarrow 0+$, а напряженность и ее производные имеют порядок $O(1/\sqrt{\varepsilon})$ при $\varepsilon \rightarrow 0+$;

4) Оценим каждый член каждого из уравнений отдельно в ОЭН и ОПЗ и выделим значимые, т.е. не стремящиеся к нулю при $\varepsilon \rightarrow 0+$, хотя бы в одной из областей компоненты, которые и оставим в уравнениях. В результате получим упрощенные уравнения;

5) Старшие производные, умноженные на малый параметр, нужно оставлять в уравнениях для удовлетворения краевых условий (согласно теории сингулярных возмущений [1]).

Таким образом, можно выделить два случая, соответствующие соотношению параметров Pe и ε .

Параметр $\sqrt{\varepsilon}Pe$ имеет вид: $\varepsilon \approx 2,3 \cdot 10^{-12} \cdot \left[\frac{1}{C_0} \right]$, тогда:

$$\sqrt{\varepsilon}Pe \approx 0,67 \cdot 10^3 \sqrt{\omega_0} \sqrt{2,3 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{1}{C_0}} = 10^{-3} \sqrt{\frac{\omega_0}{C_0}}, \text{ поэтому уже, например, при } \sqrt{\frac{\omega_0}{C_0}} < 10,$$

т.е. $\omega_0 < 100 \cdot C_0$, параметр $\sqrt{\varepsilon}Pe$ может считаться малым. В таблице 2.5 приведена оценка параметра $\sqrt{\varepsilon}Pe$ в зависимости от ω_0 и C_0 .

Таблица 2.5 – Оценка $\sqrt{\varepsilon Pe}$

$C_0, \text{ моль/м}^3$ $\omega_0, \text{ рад/с}$	0,1	1	10	100
1	$3,16 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$3,16 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}
5	$7 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$2,24 \cdot 10^{-4}$
10	10^{-2}	$3,16 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$3,16 \cdot 10^{-4}$
21	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$4,58 \cdot 10^{-4}$
31	$1,76 \cdot 10^{-2}$	$5,57 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$5,57 \cdot 10^{-4}$
42	$2,05 \cdot 10^{-2}$	$6,48 \cdot 10^{-3}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	$6,48 \cdot 10^{-4}$
52	$2,28 \cdot 10^{-2}$	$7,21 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$7,21 \cdot 10^{-4}$
63	$2,51 \cdot 10^{-2}$	$7,94 \cdot 10^{-3}$	$2,51 \cdot 10^{-3}$	$7,94 \cdot 10^{-4}$
105	$3,24 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$	$3,24 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$

Из формул для ε и Pe , и таблицы видно, что при характерных для процессов обессоливания в электромебранных системах с ВМД значениях ω_0 и C_0 , например, $\omega_0 = 105$ рад/с и $C_0 = 100$ моль/м³ получаем $\varepsilon \approx 10^{-14}$, $Pe \approx 10^4$, т.е. число ε для канала обессоливания нужно считать малым параметром, Pe большим параметром, но $\sqrt{\varepsilon Pe} \approx 10^{-3}$ можно считать малым. При меньшей угловой скорости вращения мембранного диска и увеличении средней концентрации данные предположения будут тем более справедливы.

Упрощение системы уравнений с расщеплением для проточного канала электродиализного аппарата в цилиндрической системе координат

Проведём ряд упрощений полученных ранее уравнений с расщеплением. Начнём с уравнения для обобщённой концентрации:

1) Упрощение для \tilde{c} :

$$\begin{aligned}
Pe \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} &= d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} \vec{E}) \right) - d_3 \varepsilon \left(\left(\frac{E_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)^2 + 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} + \right. \\
&+ 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_z}{\partial z} + 2 \frac{\partial E_r}{\partial r} \frac{\partial E_z}{\partial z} \left. \right) + \varepsilon d_2 b z_1^2 z_2^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) \right) + \\
&+ d_3 \varepsilon \left(\left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial z} \right)^2 \right) - d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} \right) + \\
&+ d_2 \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} (\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z})) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z}) \right) - \\
&- Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} w) \right) - Pe b \varepsilon z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) u) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) w) - \right. \\
&\left. - \varepsilon Pe b z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial t} (E_r^2 + E_z^2) \right)
\end{aligned}$$

а) Проведём оценку членов уравнения в ОЭН

В ОЭН все члены уравнения, содержащие малый параметр ε будут незначимыми, включая и члены, содержащие множитель εPe . В случае $Pe \sim 1$ это очевидно, в случае же, когда Pe большой параметр это следует из малости $\sqrt{\varepsilon} Pe$. Потому оставляем только члены уравнения:

$$\begin{aligned}
Pe \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t}, \quad d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} \vec{E}) \right), \quad -d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} \right), \\
-Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} w) \right)
\end{aligned} \tag{2.31}$$

б) Проведём оценку компонентов уравнения в ОПЗ

В ОПЗ оставляем только компоненты уравнения порядка $O\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right)$ при $\varepsilon \rightarrow 0+$:

$$\begin{aligned}
d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} \vec{E}) \right) &= O\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right), \\
\varepsilon d_2 b z_1^2 z_2^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) \right) & \tag{2.32}
\end{aligned}$$

Число Пекле, как было показано в таблице 2.1, является большим параметром, соответственно компоненты уравнения порядка Pe , а именно:

$$Pe \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t}, \quad Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} w) \right), \quad Pe b \varepsilon z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) u) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) w) \right) \quad \text{и}$$

$\varepsilon Pe b z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial t} (E_r^2 + E_z^2)$ могут быть отброшены, по сравнению с компонентами порядка $O\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right)$, так как значение выражения $\sqrt{\varepsilon} Pe$, как видно из таблицы 2.5, мало. Оставшиеся компоненты уравнения имеют порядок $O(1)$, поэтому ими также можно пренебречь.

В итоге получаем уравнение справедливое одновременно в ОЭН и ОПЗ, оставляя только компоненты уравнений (2.31) и (2.32):

$$Pe \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} \vec{E}) \right) + \varepsilon d_2 b z_1^2 z_2^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) \right) - d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} \right) - Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} w) \right) \quad (2.33)$$

2) Упрощение для \vec{E} :

$$\begin{aligned} \varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \cdot \vec{E} - \\ &- d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right) + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \vec{E}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) - \\ &- \varepsilon d_3 \frac{E_r}{r^2} - \varepsilon Pe \left((u \vec{e}_r + v \vec{e}_\varphi + w \vec{e}_z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}. \end{aligned}$$

а) В ОЭН значимыми будут компоненты:

$$d_3 z_1 z_2 \tilde{S} \vec{E}, \quad -d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{\partial \tilde{S}}{\partial z} \vec{e}_z \right), \quad \frac{1}{r} \vec{\Phi}, \quad (2.34)$$

а всеми компонентами уравнения, включающими малый параметр ε , можно пренебречь.

б) В ОПЗ весомый вклад имеют компоненты уравнения, имеющие порядок $O\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right)$ при $\varepsilon \rightarrow 0+$, а именно:

$$d_3 z_1 z_2 \tilde{S} \vec{E}, \quad d_3 z_1^2 z_2^2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2) \vec{E} \quad (2.35)$$

Для удовлетворения краевых условий в уравнении необходимо оставить компоненты, включающие старшие производные:

$$\varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{и} \quad \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \vec{E}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right), \quad (2.36)$$

Таким образом, объединяя уравнения (2.34), (2.35) и (2.36), получим уравнение, справедливое в обеих областях (ОЭН и ОПЗ):

$$\begin{aligned} \varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = & d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} - \\ & - d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S}) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S}) \vec{e}_z \right) + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} \vec{E}) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

3) Упрощение для $\vec{\Phi}$

В цилиндрической системе координат с учётом осевой симметрии для $\vec{\Phi}$ выполнено уравнение: $\frac{\partial \Phi_r}{\partial r} + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} = 0$.

Из этого равенства следует существование такой функции η , что:

$$\Phi_r = \frac{\partial \eta}{\partial z}; \quad \Phi_z = -\frac{\partial \eta}{\partial r};$$

Выразим $\xi(\vec{\Phi}) = \frac{\partial \Phi_r}{\partial z} - \frac{\partial \Phi_z}{\partial r}$ в цилиндрической системе координат с учётом осевой симметрии через функцию η :

$$\xi(\vec{\Phi}) = \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2}$$

А вследствие того, что:

$$\begin{aligned} \xi(\vec{\Phi}) = & r d_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E} \right)_1 - \\ & - r \varepsilon d_4 \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_r) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, \vec{E} \right)_1 + \\ & + r \varepsilon Pe \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \xi(u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) - \right. \\ & \left. - r \varepsilon Pe \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_r) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, (u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) \right)_1 + \right. \\ & + d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) E_z - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) E_z - d_2 z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) + \\ & + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) - \varepsilon Pe w \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) - \varepsilon Pe \frac{\partial E_z}{\partial t} \end{aligned}$$

получим:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} = rd_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E} \right)_1 - \\
& - r \varepsilon d_4 \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_r) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, \vec{E} \right)_1 + \\
& + r \varepsilon P e \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \xi (u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) - \right. \\
& \left. - r \varepsilon P e \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_r) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, (u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) \right)_1 + \right. \\
& + d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) E_z - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) E_z - d_2 z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) + \\
& + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) - \varepsilon P e w \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) - \varepsilon P e \frac{\partial E_z}{\partial t}
\end{aligned}$$

а) Проведём оценку компонентов уравнения в ОЭН

Рассуждения, аналогичные случаю для обобщённой концентрации (1а), приводят к тому, что весомый вклад в уравнение вносят компоненты:

$$\begin{aligned}
& rd_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E} \right)_1, \\
& d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) E_z
\end{aligned}$$

б) Проведём оценку компонентов уравнения в ОПЗ

В ОПЗ важными являются компоненты уравнения порядка $O\left(\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}\right)$ при $\varepsilon \rightarrow 0+$:

$$\begin{aligned}
& rd_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E} \right)_1, \\
& d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) E_z.
\end{aligned}$$

Тогда объединив значимые компоненты в обеих областях, получим итоговое уравнение, принимающее вид:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} = rd_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \right. \right. \\
& \left. \left. + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E} \right)_1 + d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2)) E_z
\end{aligned} \tag{2.38}$$

При рассмотрении симметричного 1:1 электролита с равными коэффициентами диффузии, получим, что $d_3 = 1$ и уравнение упростится к виду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} = & -r \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + \frac{\varepsilon}{2} (E_r^2 + E_z^2)) \right) \bar{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + \frac{\varepsilon}{2} (E_r^2 + E_z^2)) \bar{e}_z, \bar{E} \right)_1 - \\ & - (\tilde{S} + \frac{\varepsilon}{2} (E_r^2 + E_z^2)) E_z \end{aligned}$$

4) Упрощение для уравнения Навье – Стокса

Выразим в уравнении Навье – Стокса в цилиндрической системе координат с учётом осевой симметрии, электрическую силу с помощью напряженности электрического поля ($\vec{E} = -\nabla\Phi$):

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = & \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon E_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial v}{\partial t} + \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = & \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon E_z \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)$$

Используя те же рассуждения что и выше и дополнительно учитывая, что в ОЭН не существенными являются компоненты, включающие ε : $K_{el} \varepsilon E_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \approx \varepsilon K_{el}$ и $K_{el} \varepsilon E_z \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \approx \varepsilon K_{el}$, а в ОПЗ они являются значимыми, т.к. $K_{el} \varepsilon E_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \approx K_{el}$ и $K_{el} \varepsilon E_z \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \approx K_{el}$. Поэтому приходим к выводу, что уравнение Навье – Стокса в цилиндрической системе координат с учётом осевой симметрии не может быть упрощено и сохранятся все его компоненты.

2.4 Общая модель с расщеплением

Выполним объединение уравнений (2.33), (2.37)–(2.39) и получим систему уравнений, которую будем называть общей моделью с расщеплением (ОМР):

$$\begin{aligned}
Pe \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} &= d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} \vec{E}) \right) + \varepsilon d_2 b z_1^2 z_2^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) + \right. \\
&+ \left. \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) \right) - d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} \right) - Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} w) \right) \\
\varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} - \\
&- d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} \vec{e}_z) + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} \vec{E}) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi} \right). \\
\frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} &= r d_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E} \right)_1 - \\
&+ d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) E_z \\
\frac{\partial \Phi_r}{\partial r} + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} &= 0 \\
\frac{\partial u}{\partial t} + \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} &= \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + \\
&+ K_{el} \varepsilon E_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \\
\frac{\partial v}{\partial t} + \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) &= \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] \\
\frac{\partial w}{\partial t} + \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} &= \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon E_z \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \\
\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial w}{\partial z} &= 0
\end{aligned}$$

2.5 Модель без начального пограничного слоя

«Слагаемое $\varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ в общей модели с расщеплением отвечает за переходные процессы (начальные погранслои)» [40, с. 13]. Если не учитывать эти процессы, то получим модель без начального пограничного слоя (БНПС), которую можно описать с помощью следующей системы уравнений:

$$Pe \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} \vec{E}) \right) + \varepsilon d_2 b z_1^2 z_2^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) \right) - d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} \right) - Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} w) \right) \quad (2.40)$$

$$d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} - d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S}) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S}) \vec{e}_z \right) + \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} \vec{E}) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi} = 0 \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} = r d_3 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E}_1 + d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) E_z \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial \Phi_r}{\partial r} + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon E_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right]$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon E_z \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

При решении системы (2.40–2.43) накладывать начальные условия на функции \vec{E} и (u, v, w) не требуется.

2.6 Модель в некотором приближении обобщения закона Ома в цилиндрических координатах

Второе уравнение включает компоненту $\varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} \vec{E}) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right)$, которая необходима для удовлетворения граничных условий для \vec{E} . Если пренебречь данной компонентой $\varepsilon d_3 \Delta \vec{E}$, то система уравнений примет вид:

$$Pe \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} \vec{E}) \right) + \varepsilon d_2 b z_1^2 z_2^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) + \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) \right) - d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} \right) - Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} w) \right) \quad (2.44)$$

$$d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} - d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S}) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S}) \vec{e}_z \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi} = 0 \quad (2.45)$$

$$\frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} = r d_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E} \right)_1 + d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) E_z \quad (2.46)$$

$$\frac{\partial \Phi_r}{\partial r} + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon E_r \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \\ \frac{\partial v}{\partial t} + \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] \quad (2.47)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon E_z \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Выразим \vec{E} из уравнения (2.45) и получим, что для этой модели выполняется некоторое обобщение закона Ома в цилиндрических координатах, а именно:

$$d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} - d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S}) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S}) \vec{e}_z \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi} = 0$$

$$\vec{E} = - \frac{d_2 z_1 z_2}{\chi} \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S}) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S}) \vec{e}_z \right) + \frac{1}{r \chi} \vec{\Phi}$$

где $\chi(C) = -d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) = -d_3 z_1 z_2 S_0 = -d_3 z_1 z_2 (C_1 + C_2)$ – это проводимость раствора. Тогда будем называть модель электроконвекции, описываемую системой уравнений (2.44–2.47), моделью в некотором приближении обобщения закона Ома в цилиндрических координатах (ЗОМ ЦК).

При этом заметим, что уравнение (2.45) является кубическим уравнением относительно \vec{E} и имеет точное решение, поэтому для решения системы уравнений (2.44–2.47) нет необходимости накладывать краевые условия на потенциал, также можно не накладывать краевые условия на \vec{E} . Кроме того, можно отметить, что с помощью модели ЗОМ ЦК удобно проводить моделирование гальванодинамического режима, так как с помощью уравнения (2.46) можно найти плотность тока.

2.6.1 Модель ЗОМ ЦК для симметричного 1:1 электролита

Если рассмотреть симметричный 1:1 электролит с равными коэффициентами диффузии катиона и аниона, при этом $d_1 = -1$, $d_2 = 0$, $d_3 = 1$, $d_4 = 0$, тогда эту модель будем считать простейшей моделью с некоторым обобщением закона Ома в цилиндрических координатах для моделирования электроконвекции и система уравнений (2.44–2.47) упростится к виду:

$$Pe \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r} + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} - Pe \cdot \left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial r} u + \frac{\partial \tilde{S}}{\partial z} w + \tilde{S} \frac{\partial u}{\partial r} + \tilde{S} \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\tilde{S} u}{r} \right) \quad (2.48)$$

$$(\tilde{S} - \varepsilon b(E_r^2 + E_z^2))(E_r \vec{e}_r + E_z \vec{e}_z) - \frac{1}{r} \vec{\Phi}(r, \varphi, z) = 0, \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \eta}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial z^2} = & -r \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + \frac{\varepsilon}{2}(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + \frac{\varepsilon}{2}(E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E} \right)_1 - \\ & - (\tilde{S} + \frac{\varepsilon}{2}(E_r^2 + E_z^2)) E_z \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial \Phi_r}{\partial r} + \frac{\partial \Phi_z}{\partial z} = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = & \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) E_r \\ \frac{\partial v}{\partial t} + \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = & \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] \end{aligned} \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{\text{Re}} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + K_{el} \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) E_z$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

Посмотрев на систему уравнений (2.48–2.51), можно сделать определённые выводы о том, как её решать, так, например, уравнение (2.49) является кубическим относительно \vec{E} и допускает точное решение, а уравнение (2.50) при этом обеспечивает его разрешимость. Уравнение (2.48) содержит только \tilde{S} и может быть решено независимо от других уравнений. Уравнение (2.51) – это уравнение Навье – Стокса в цилиндрической системе координат с электрической силой. При правильном подборе краевых условий, модель с некоторым обобщением закона Ома в цилиндрических координатах будет иметь решение, что будет показано в п. 4.6 данной диссертации, где будут подобраны соответствующие граничные и начальные условия, а также разработана программа для решения соответствующей краевой задачи в среде Comsol Multiphysics. Поэтому, можно считать модель ЗОМ ЦК адекватно моделирующей электроконвекцию в цилиндрических координатах.

Выводы: в данной главе были выбраны характерные величины и выполнено обезразмеривание полученной системы уравнений НПП и НС, приведена оценка характерных величин. Проведено расщепление обезразмеренной системы и выведена иерархическая система математических моделей переноса ионов соли в ЭМС с осевой симметрией.

Глава 3. Численные методы решения краевых задач математических моделей

3.1 Алгоритм численного решения краевой задачи базовой модели с ВМД

Рассматривается базовая модель, подробно изложенная в п.1.6, где показано, что в цилиндрической системе координат для бинарного электролита система уравнений НС и НПП принимает вид:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + f_r \quad (3.1)$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] + f_\varphi \quad (3.2)$$

$$\rho \frac{\partial w}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + f_z \quad (3.3)$$

где

$$f_r = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\varepsilon}{r} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2$$

$$f_\varphi = 0$$

$$f_z = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

$$\vec{j}_i = \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + C_i u \right) \vec{e}_r + C_i v \vec{e}_\varphi + \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i w \right) \vec{e}_z \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{i,r}) - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z}, \quad i = 1, 2 \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{F}{\varepsilon} (z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (3.6)$$

$$\vec{I} = F (z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2) \quad (3.7)$$

Скорость течения раствора на входе и выходе определяется по ходу решения. Перед экспериментом ячейка полностью заполняется идеально перемешанным раствором хлористого натрия с концентрацией C_0 и в нее через границу №2

подается идеально перемешанный раствор. В качестве начального условия тогда берется постоянная концентрация C_0 во всем объеме ячейки $C_0 = 0,01$ моль / м³.

В диссертации предлагается следующий алгоритм численного решения краевой задачи базовой модели с ВМД, который заключается в сочетании метода конечных элементов и метода последовательных приближений, а именно, в расщеплении задачи, после дискретизации, на текущем слое по времени на электрохимическую и гидродинамическую и последовательном их решении до выполнения некоторого условия останова.

Опишем блочно этот алгоритм:

1) Присвоение начальных значений.

Все компоненты скорости, а также давление и потенциал в начальный момент времени равны нулю.

2) Пусть решение найдено до момента времени $t = t_0$.

Проверяем достигнуто ли заданное время расчета t_k . Если $t_0 \geq t_k$, то идем к п.8)

Если $t_0 < t_k$, то полагаем $t_0 = t_0 + \tau$, где τ – шаг дискретизации по времени и переходим к п3).

3) Делаем первый шаг метода последовательных приближений для вычисления координат скорости.

Находим численное решение следующей гидродинамической задачи методом конечных элементов:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + f_r$$

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] + f_\varphi$$

$$\rho \frac{\partial w}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} = \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + f_z,$$

где компоненты силы

$$f_r = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\varepsilon}{r} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2$$

$$f_\varphi = 0$$

$$f_z = \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{\varepsilon}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} \frac{\partial \Phi}{\partial z}$$

считаются с использование значений Φ на предыдущем слое.

При этом используются следующие граничные условия:

На границе 1 для скорости ставится условие отсутствия нормального напряжения, давление при этом считается равным нулю.

Граница 2 соответствует оси симметрии.

Граница 3 для радиальной компоненты скорости используется условие: $v = \omega r$, остальные компоненты скорости равны нулю.

Граница 4 считается выходом и для скорости ставится такое же граничное условие, как и для границы 1.

В результате решения получаем компоненты скорости u , v , w и давление p .

4) Делаем первый шаг метода последовательных приближений для вычисления электрохимических характеристик процесса:

Найденное в п.3) решение гидродинамической задачи, т.е. компоненты скорости используется для решения электрохимической задачи методом конечных элементов:

$$\vec{j}_i = \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + C_i u \right) \vec{e}_r + C_i v \vec{e}_\varphi + \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i w \right) \vec{e}_z$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{i,r}) - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z}, \quad i = 1, 2$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{F}{\varepsilon} (z_1 C_1 + z_2 C_2)$$

$$\vec{I} = F (z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2)$$

Здесь граница 1 моделирует бесконечно удаленную от катионообменной мембраны часть пространства, где выполняется условие электронейтральности, а

концентрация раствора постоянная (C_0). Граница 1 считается также анодом и открытой границей (входом) для раствора.

Граница 1 также считается эквипотенциальной поверхностью, причем $\Phi = 0$.

Граница 2 соответствует оси симметрии.

Граница 3 соответствует вращающейся идеально селективной катионообменной мембране, поэтому она считается выходом для катионов, концентрация которых постоянна и равна емкости мембраны: $C_{1,H} = C_{km}$. Для анионов используется условие отсутствия потока: $-\vec{n} \cdot \vec{j}_2 = 0$. Поверхность катионообменной мембраны считается эквипотенциальной: $\Phi = d_\Phi$.

Граница 4 считается открытой границей (выходом) для раствора. Для ионов ставятся условие выноса конвективным потоком $\vec{j}_i = -u \cdot C_i, i = 1, 2$. Для потенциала используется условие непроницаемости: $-\vec{n} \cdot (r \frac{\partial \Phi}{\partial r}, \frac{\partial \Phi}{\partial z})^T = 0$.

В результате решения этой краевой задачи находим потенциал (Φ), а также концентрации катионов (C_1) и анионов (C_2).

5) Делаем следующий шаг метода последовательных приближений и находим решения гидродинамической задачи как в п.3)

6) Делаем следующий шаг метода последовательных приближений и находим решения электрохимической задачи как в п.4)

7) Проверяем не выполняется ли условие остановки метода последовательных приближений. В качестве условия остановки используется требование малости разности текущего и предыдущего итераций по Евклидовой норме, либо достижение заданного количества итераций. Если условие остановки выполнено, то идем к п.2, в противном случае итерации продолжаются.

8) Расчеты останавливаются и результаты записываются в файл с названием «Result base model» формата Microsoft Word (с расширением .docx) для их дальнейшего использования.

Этот алгоритм является эффективным при небольших начальных концентрациях раствора и небольших скачках потенциала. Его эффективность

падает с увеличением скорости вращения мембранного диска и большой начальной концентрации раствора и скачке потенциала, вследствие возрастания концентрации катионов и напряженности около КОМ (в квазиравновесной ОПЗ). Поэтому далее в п. 3.2 предложен новый гибридный численно-аналитический метод решения этой краевой задачи, предполагающий аналитическое решение в квазиравновесной ОПЗ и численное решение задачи (с заменой граничного условия около мембраны) в остальной области и с последующим их сращиванием. В этом пункте проведено численное исследование свойств квазиравновесной ОПЗ, для того чтобы установить основные закономерности переноса ионов соли и использовать их для вывода и обоснования аналитического решения краевой задачи в квазиравновесной ОПЗ.

3.2 Обоснование возможности аналитического решения в квазиравновесной ОПЗ

Покажем, что в квазиравновесной ОПЗ перенос ионов соли практически не зависит от времени, скачка потенциала и, следовательно, от тока. Причиной его образования является то, что при небольшом времени миграционный поток около мембраны ненамного больше диффузионного, а сами потоки направлены противоположно, поэтому происходит накопление противоионов у мембраны, причём в дальнейшем потоки и соответственно токи миграционный и диффузионный равны между собой с большой точностью и направлены в противоположном направлении. Из-за условия прилипания конвективный ток мал во всей квазиравновесной ОПЗ. Таким образом, общий ток равен нулю с большой точностью.

Квазиравновесная ОПЗ устойчива и быстро подстраивается под любые изменения, которые возникают, и сохраняет свои параметры (ширину, распределение концентраций, напряженность электрического поля и т.д.). В квазиравновесной ОПЗ, возникающей возле катионнообменной мембраны,

практически нет анионов и поэтому ток полностью определяется потоком катионов.

На рисунке 3.1 показано строение области пространственного заряда около КОМ, при некотором фиксированном $r > 0$, установленное численным решением базовой модели, указанным выше алгоритмом, при следующих данных: $C_0 = 0,01$ моль / м³, $\Phi = d_\phi = 0,3$ В и $\omega = \frac{\pi}{2}$ рад/с. Большую часть диффузионного слоя занимает область электронейтральности $I(t, z)$.

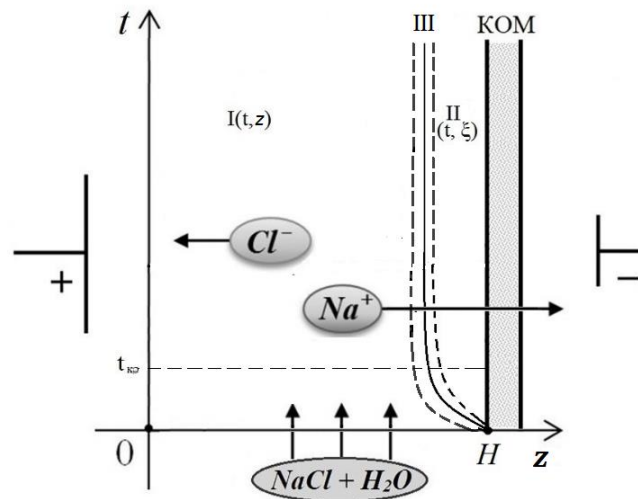


Рисунок 3.1 – Схема диффузионного слоя (масштаб не соблюден): $I(t, z)$ – область электронейтральности, $II(t, \xi)$ – квазиравновесная область пространственного заряда, $III(t, z)$ – промежуточная область

Из рисунка 3.1 также следует, что образование квазиравновесной области пространственного заряда (II), примыкающей к КОМ начинается в начальный момент времени, а её толщина сначала нелинейно возрастает, но в некоторый момент $t_{кр}$ практически перестает меняться. Из чего можно сделать вывод, что перенос ионов соли в этой области практически не зависит от времени.

Для численного исследования зависимости полученных значений концентрации (C_1 и C_2) и скорости (u , v , w) от расстояния до оси симметрии сделаем сечения по r , начиная со значения 0,0001 и по значению 0,0009 с шагом

0,0001 м. Таким образом будет получено 9 сечений (рисунок 3.2), по которым в дальнейшем будут строиться 9 профилей концентрации и скорости в зависимости от z .

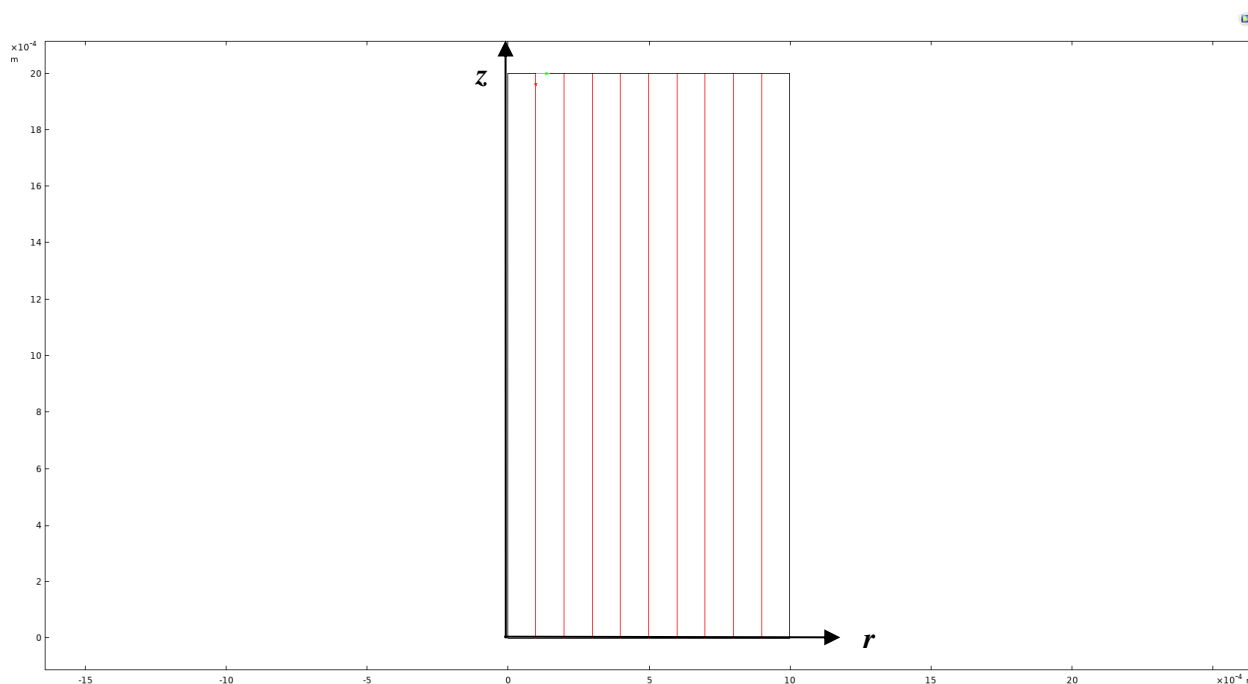


Рисунок 3.2 – Сечения ячейки по оси r , взятые вдоль z

Построим графики концентрации при различных сечениях по r , по горизонтальной оси отложим координаты высоты ячейки (z), правая граница при этом соответствует катионообменной мембране ($z=0,002$ м). По вертикальной оси отложим концентрацию, в данном случае концентрацию катионов C_1 . Для того чтобы исследовать изменения концентрации по времени, будем накладывать профили концентрации при разных значениях t друг на друга.

На рисунках 3.3 и 3.4 проиллюстрированы графики концентрации C_1 при $t=100$ с и $t=1000$ с при разных сечениях по r . При этом видно, что при одинаковых сечениях графики примерно совпадают, то есть не зависят от времени.

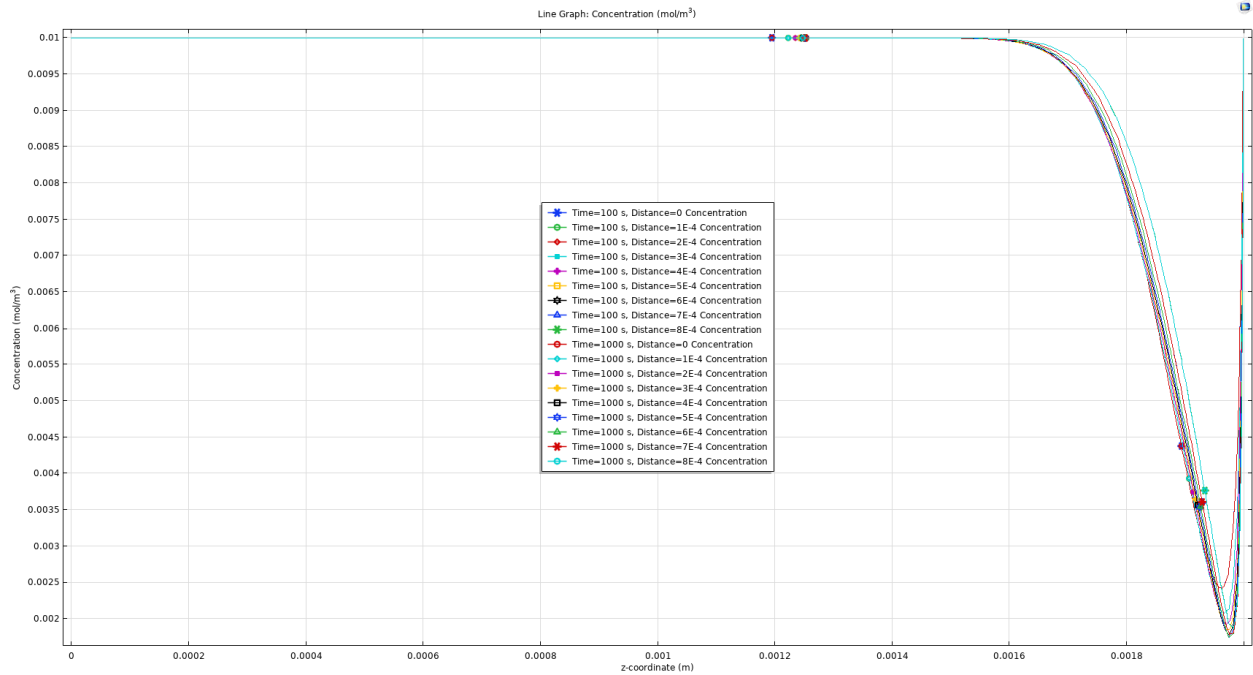


Рисунок 3.3 – Профили концентрации C_1 при различных сечениях по r при $t=100$ и 1000 с

На рисунке 3.4 приведены графики, которые в увеличении показывают область диффузионного погранслоя, при этом видно, что концентрации при допредельном режиме сначала линейно убывают и достигают минимума в некоторой точке \bar{z}_m , то есть $\left. \frac{\partial C_1}{\partial z} \right|_{z=\bar{z}_m} = 0$, а потом нелинейно возрастают. При этом точка \bar{z}_m зависит от выбора угловой скорости ω и начальной концентрации C_0 и является границей области электронейтральности и области пространственного заряда. Область от \bar{z}_m до мембраны (H) является квазиравновесной ОПЗ. При этом видно, что графики концентрации при разных значениях r ведут себя похоже, а значение минимума концентрации достигается в точке \bar{z}_m , которая совпадает с высокой точностью при различных сечениях, что показано на рисунке 3.5, за исключением двух первых сечений, что можно объяснить близостью к оси симметрии. Таким образом, можно сделать вывод, что толщина квазиравновесной ОПЗ примерно одинакова и от r не зависит, за исключением малой окрестности $r = 0$.

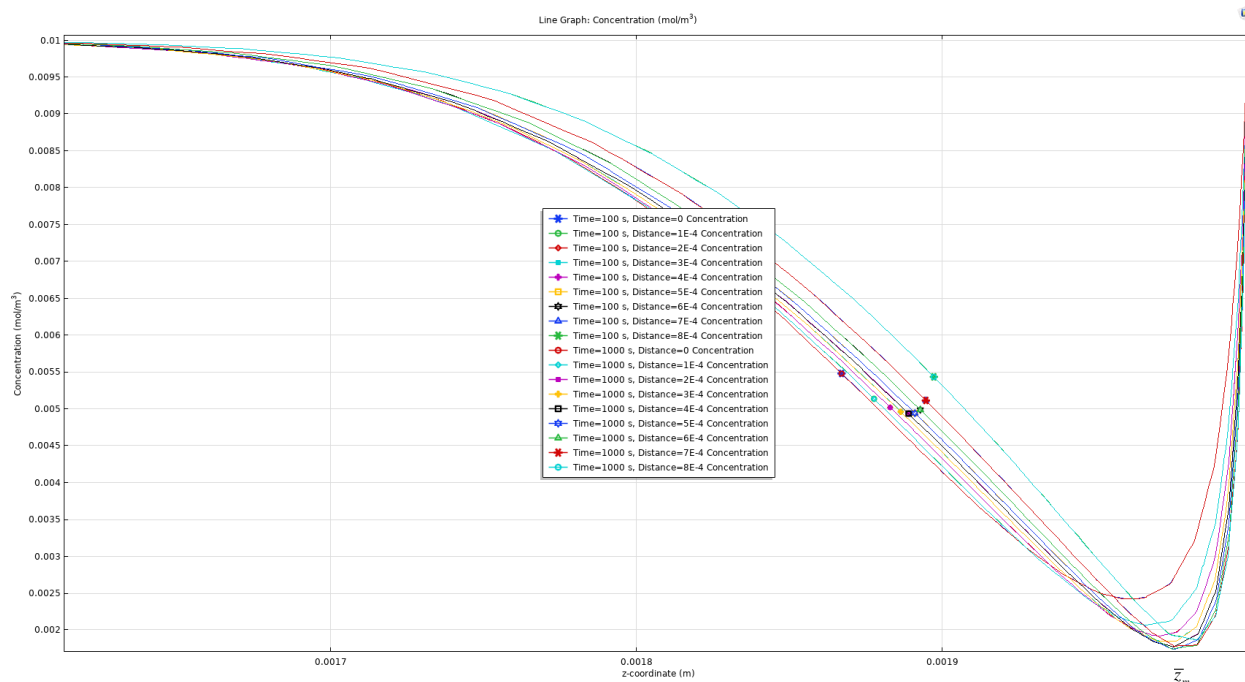


Рисунок 3.4 – Графики концентрации C_1 в области диффузионного погранслоя при различных сечениях по r при $t=100$ и 1000 с



Рисунок 3.5 – Значения толщины квазиравновесной ОПЗ в зависимости от сечений по r

Теперь проведём сравнение при различных значениях t , чтобы определить примерное время выхода на стационарный режим. На рисунках 3.6 и 3.7 проиллюстрированы графики концентрации C_1 при $t=50$ с и $t=1000$ с при разных сечениях по r . При этом видно, что сами значения концентраций немного

отличаются при различных сечениях, но одном и том же времени, однако, толщина квазиравновесного и диффузионного слоев совпадают с высокой точностью, как видно из рисунка 3.5. Если исследовать теперь, как ведут себя графики при одинаковых сечениях, но при разном времени $t=50$ и 1000 с, то можно сделать вывод о том, что при $t=50$ с наблюдается стабилизация процесса с высокой точностью около $0,7\%$ и с увеличением времени эта точность будет увеличиваться.

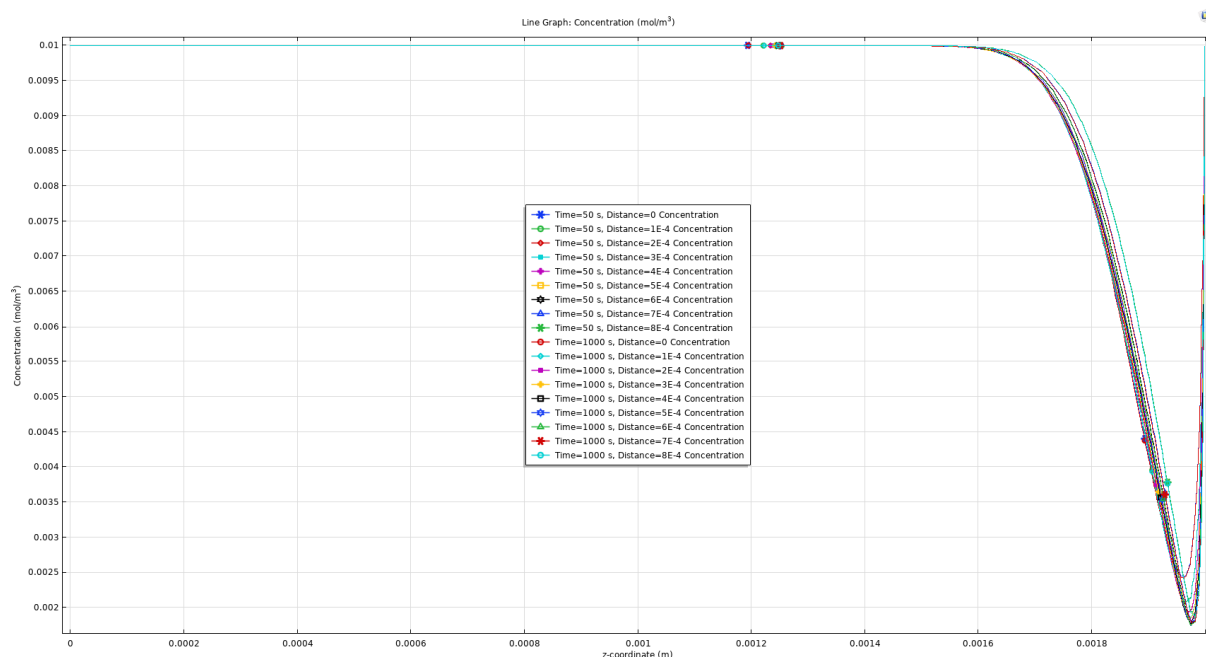


Рисунок 3.6 – Графики концентрации C_1 при различных сечениях по r при $t=50$ и 1000 с

Если сравнить графики концентраций при $t=10$ и 1000 с (рисунки 3.8 и 3.9), то видно, что они расходятся уже более ощутимо в области диффузионного слоя и можно считать, что при $t=10$ с процесс ещё не установился, т.е. не вышел на стационарный режим. Однако, если рассмотреть концентрации относительно различных сечений r (рисунок 3.9), то здесь наблюдается всё ещё высокое совпадение толщины диффузионного и квазиравновесного слоёв.

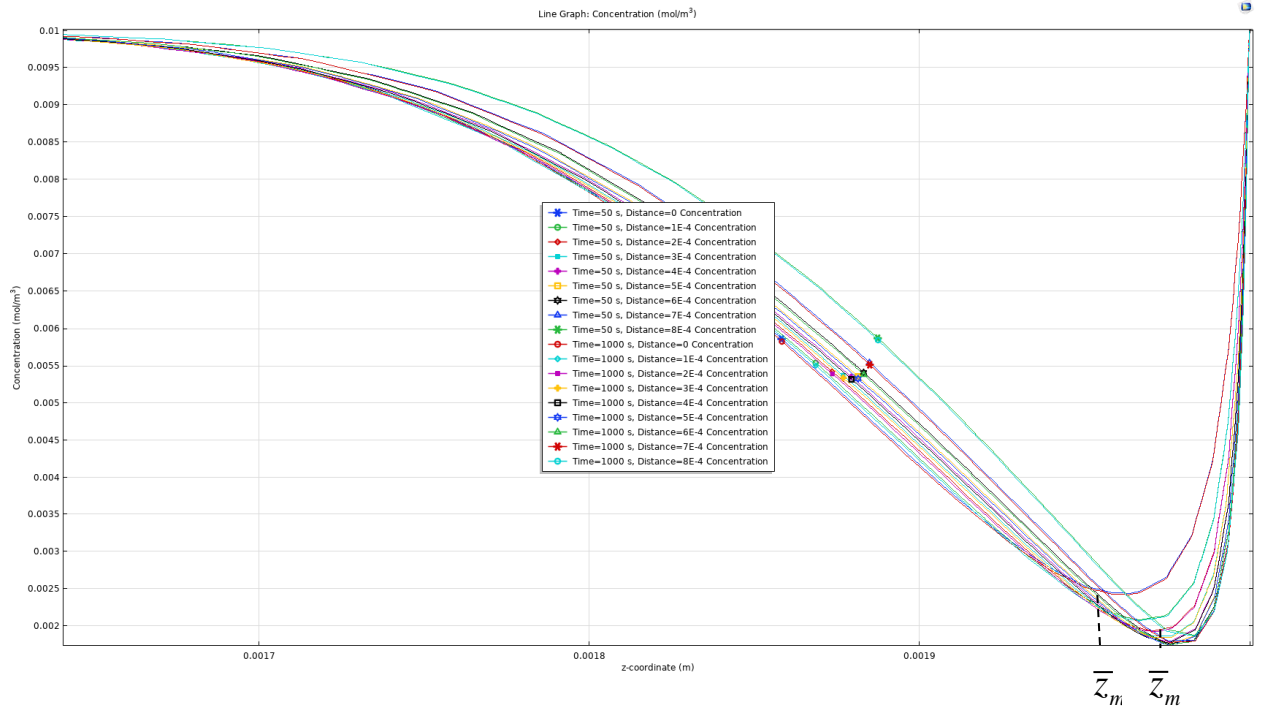


Рисунок 3.7 – Графики концентрации C_1 в области диффузионного погранслоя при различных сечениях по r при $t=50$ и 1000 с

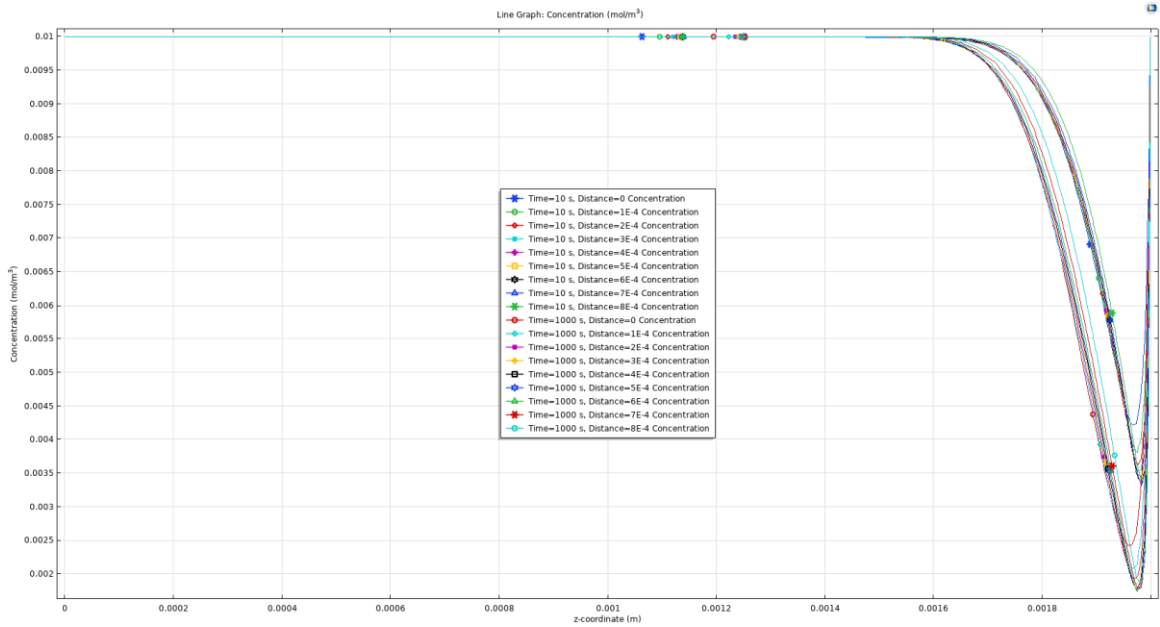


Рисунок 3.8 – Графики концентрации C_1 при различных сечениях по r при $t=10$ и 1000 с

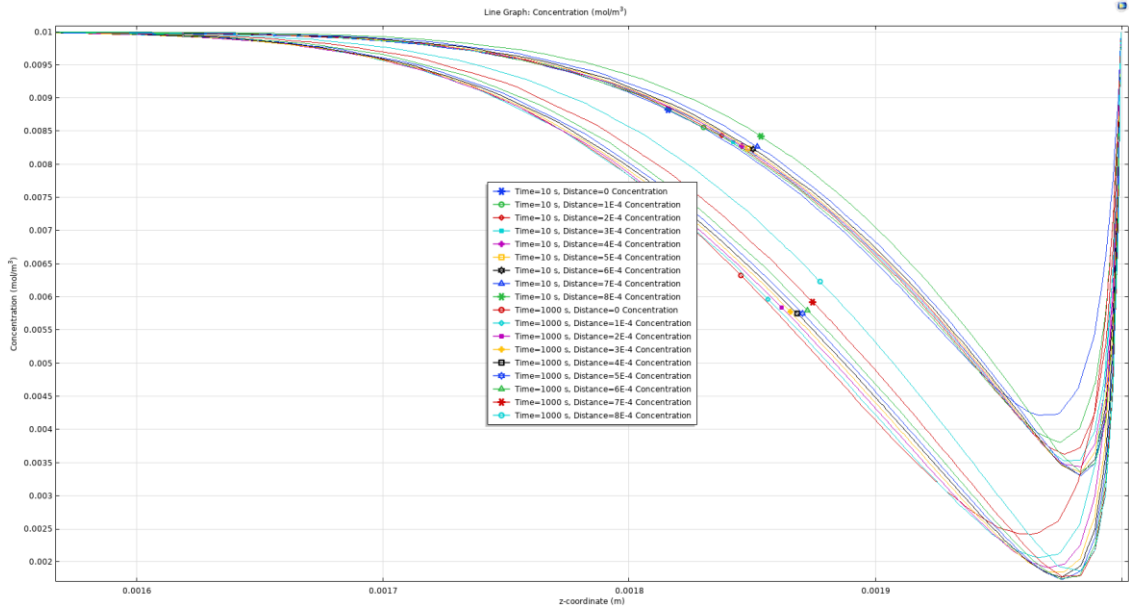


Рисунок 3.9 – Графики концентрации C_1 в области диффузионного погранслоя при различных сечениях по r при $t=10$ и 1000 с

Проведём аналогичные исследования для концентрации анионов C_2 . На рисунках 3.10 и 3.11 видно, что концентрация анионов в глубине раствора постоянна, затем линейно уменьшается и достигает нуля около катионообменной мембраны.

При увеличении области диффузионного слоя можно отметить, что графики концентрации при аналогичных сечениях и различном времени $t=100$ и 1000 с совпадают, т.е. при 100 секундах наблюдается стационарный процесс. Кроме того толщина диффузионного слоя практически не отличается при различных значениях r .

Рассмотрим поведение графиков концентрации C_2 в области диффузионного погранслоя при $t=50$ и 1000 с (рисунок 3.11), здесь наблюдается небольшое расхождение при сравнении аналогичных сечений по r при $t=50$ и 1000 с, однако, данное расхождение является не существенным, поэтому можем считать, что при $t=50$ с процесс является стационарным.

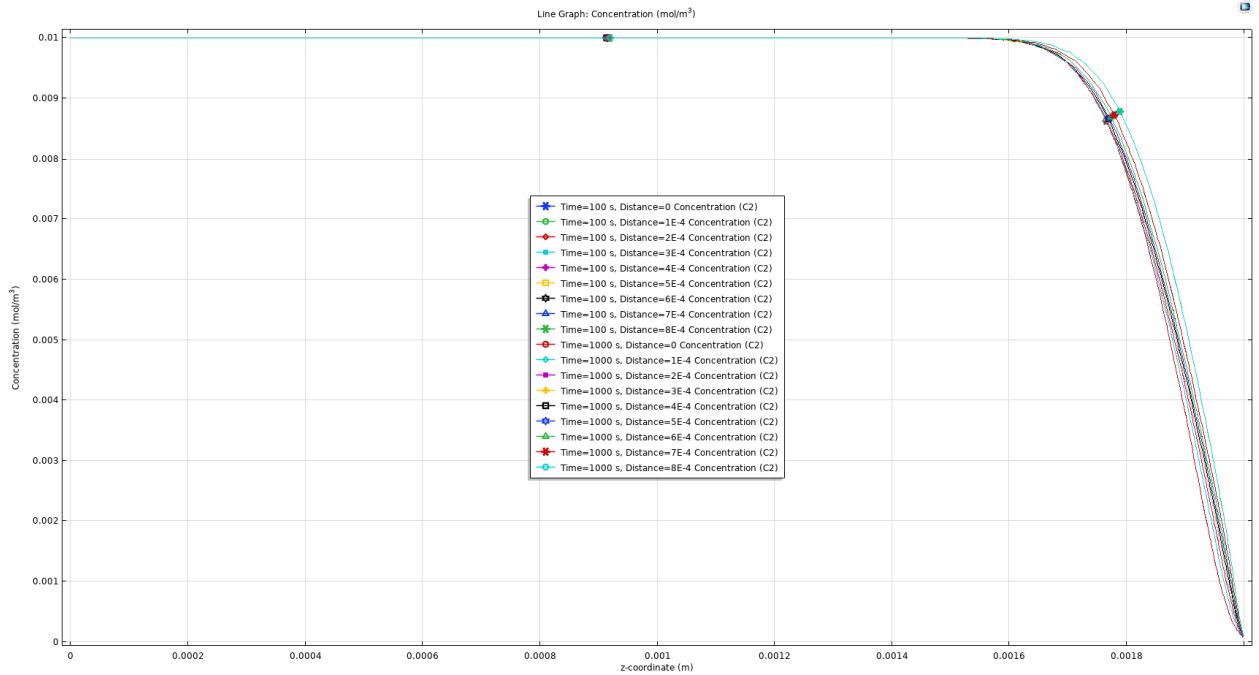


Рисунок 3.10 – графики концентрации C_2 при различных сечениях по r при $t=100$ и 1000 с

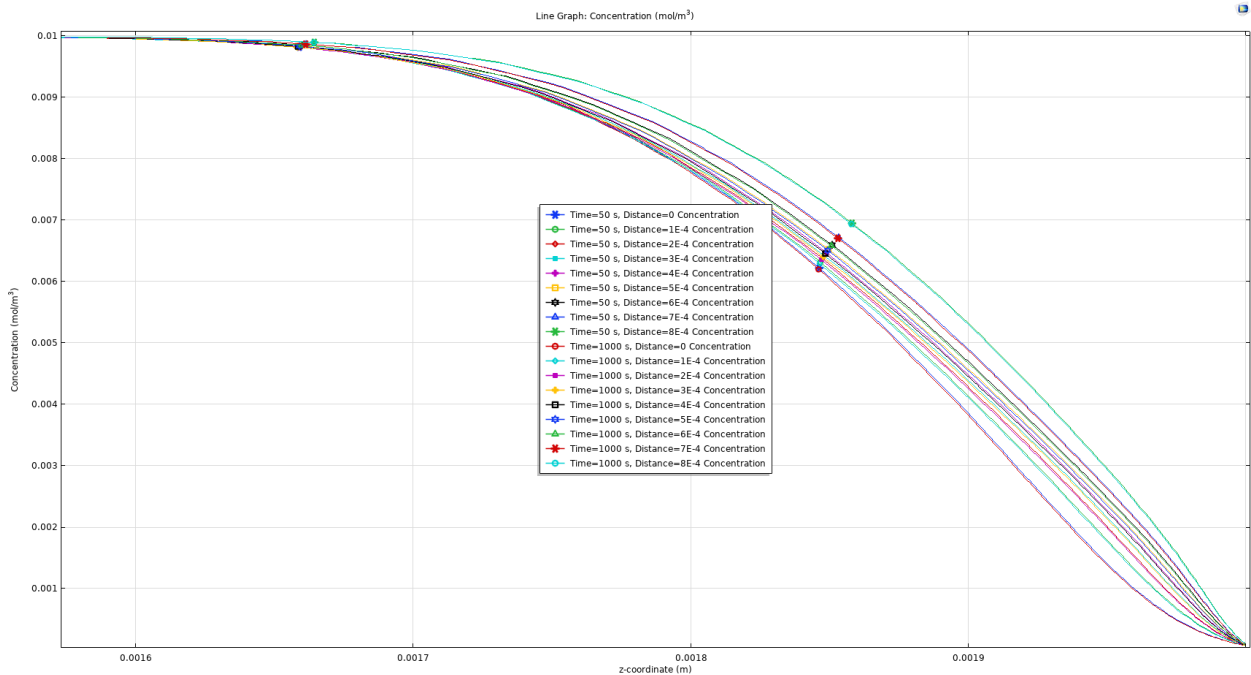


Рисунок 3.11 – Профили концентрации C_2 в области диффузионного погранслоя при различных сечениях по r при $t=50$ и 1000 с

На рисунке 3.12 показано более сильное расхождение профилей концентрации в диффузионном слое при $t=10$ с и 1000 с, так при 10 секундах

концентрация анионов около катионообменной мембраны даже не достигает нуля, поэтому можно говорить о том, что при $t=10\text{с}$ процесс ещё не стабилизировался.

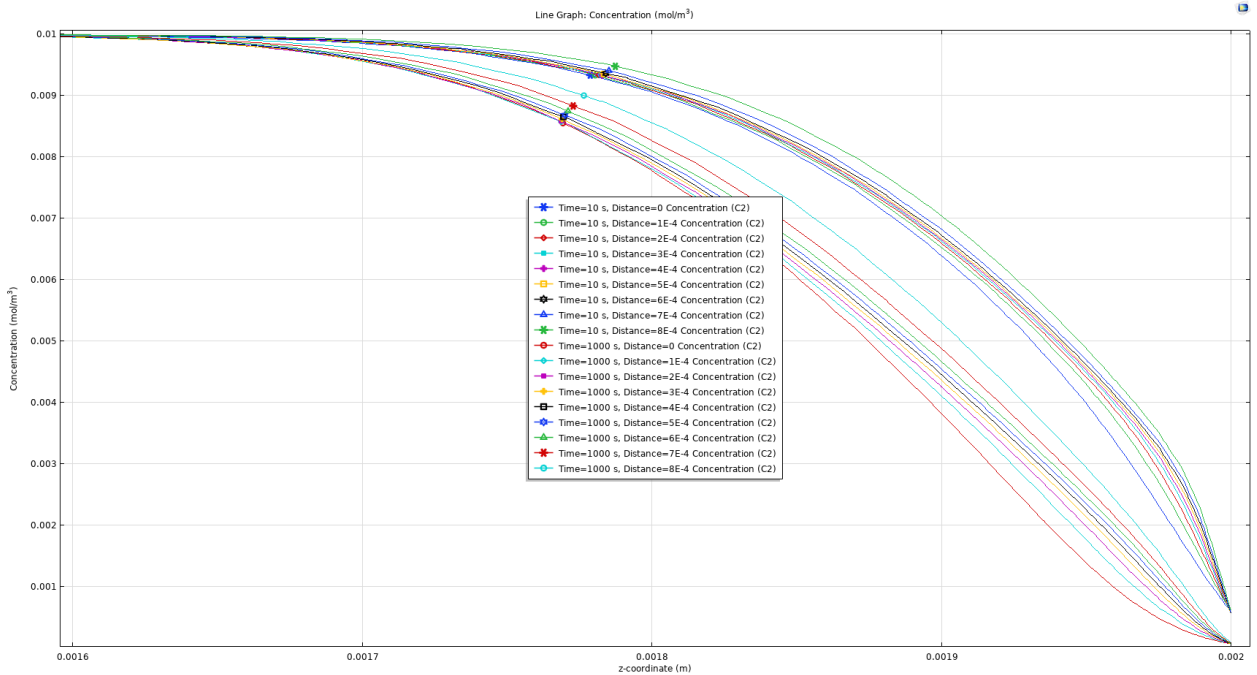


Рисунок 3.12 – Графики концентрации C_2 в области диффузионного погранслоя при различных сечениях по r при $t=10$ и 1000с

Далее рассмотрим разницу концентраций $C_1 - C_2$ при тех же сечениях по r и значениях t . На рисунке 3.13 видно, что разница концентраций в глубине раствора равна нулю, так как концентрации катионов и анионов постоянны и равны $0,01$ моль/м³. В диффузионном слое наблюдается нелинейный рост разницы концентраций, за счёт того, что у катионнообменной мембраны концентрация катионов достигает $0,01$ моль/м³, так как мембрана предполагается идеально селективной, а концентрация анионов в этом случае стремится к нулю. По рисунку 3.13 можно сделать вывод о независимости от времени значения r , а также о времени стабилизации равном 50 секунд.

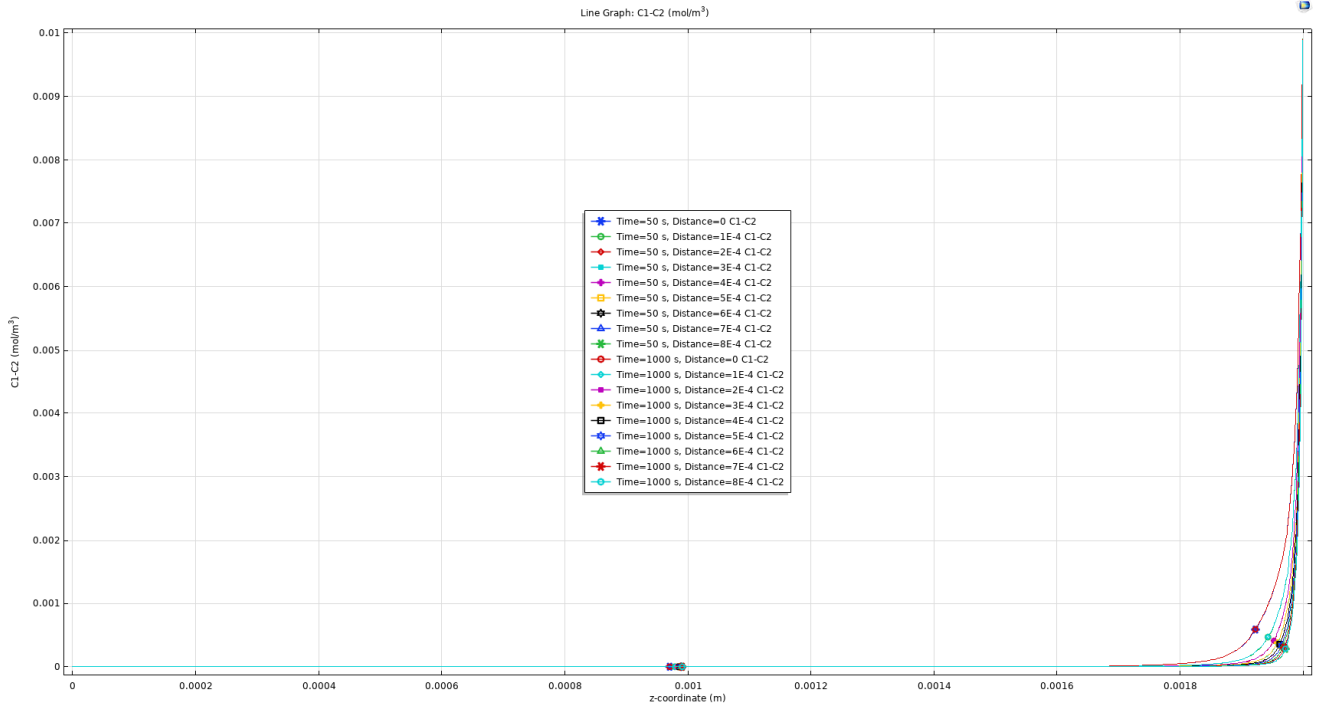


Рисунок 3.13 – Профили разницы концентраций $C_1 - C_2$ при различных сечениях по r при $t=50$ и 1000 с

Далее проанализируем поведение различных компонент скорости при выбранных ранее сечениях. По рисункам 3.14–3.16 видно, что в глубине раствора радиальная компонента скорости имеет разное значение при различных сечениях, однако около мембраны значения во всех сечениях стремятся к нулю. Кроме того, если посмотреть на сами значения скорости, которые имеют порядок 10^{-6} м/с, то можно сделать вывод о том, что радиальная компонента скорости $u \approx 0$.

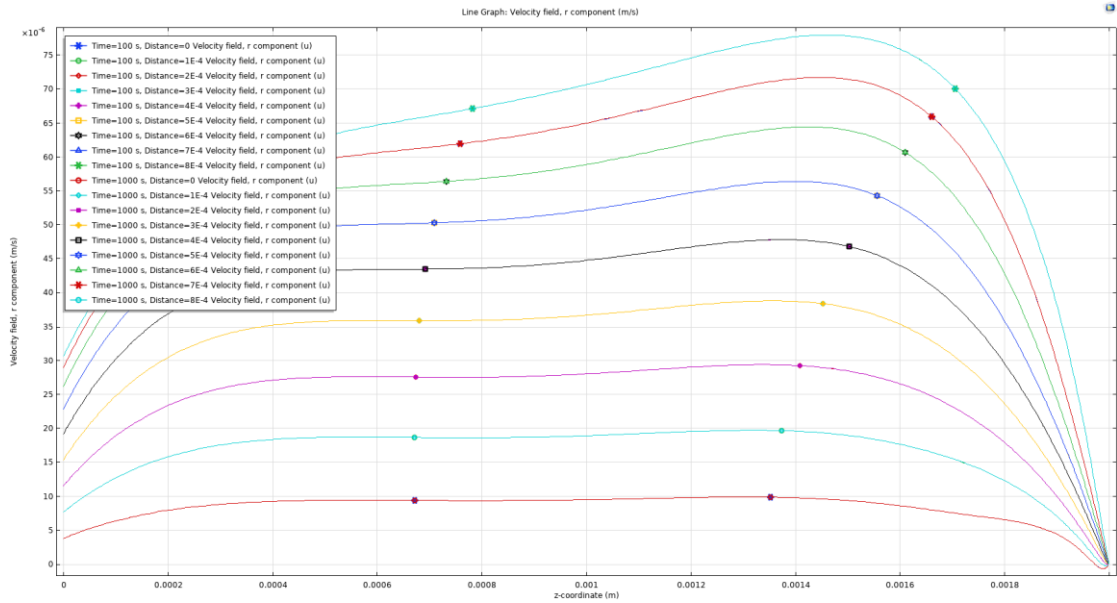


Рисунок 3.14 – Профили радиальной компоненты скорости при различных сечениях по r при $t=100$ и 1000 с

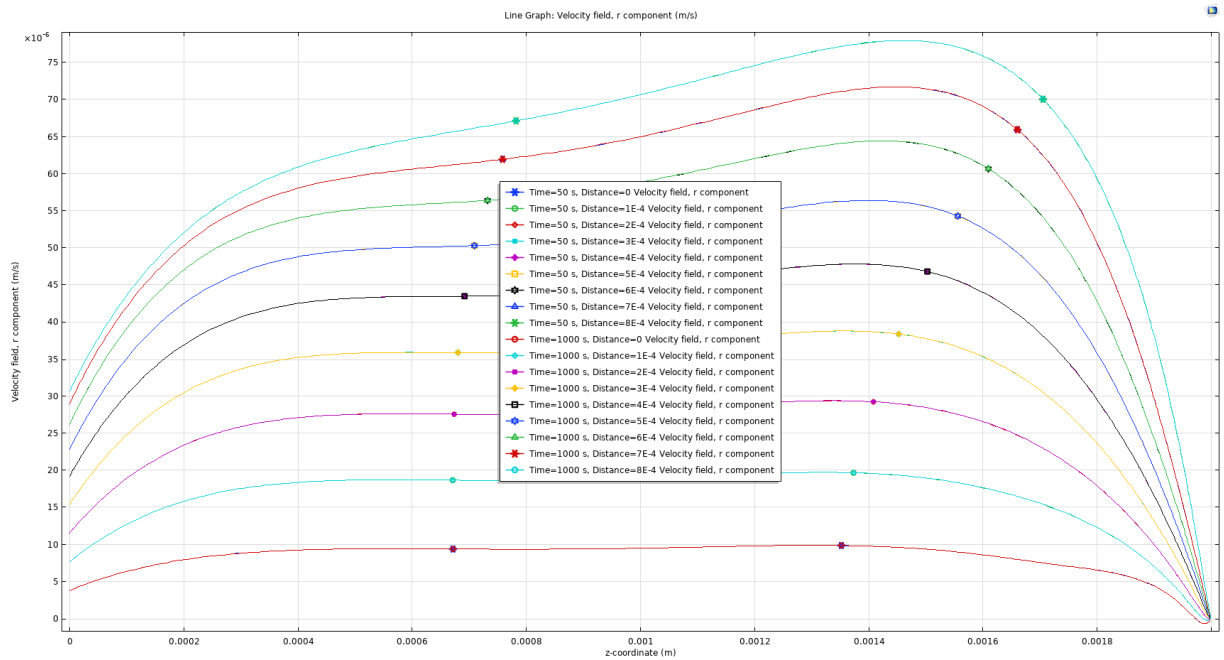


Рисунок 3.15 – Профили радиальной компоненты скорости при различных сечениях по r при $t=50$ и 1000 с

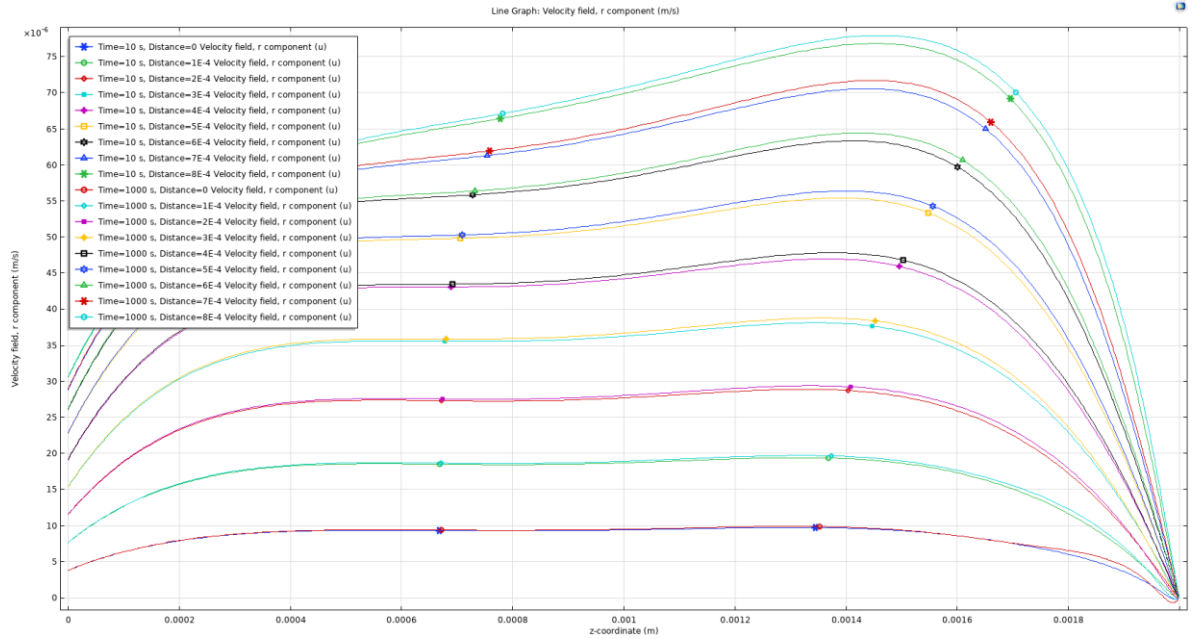


Рисунок 3.16 – Профили радиальной компоненты скорости при различных сечениях по r при $t=10$ и 1000 с

Азимутальная компонента скорости v (рисунки 3.17–3.19) является практически постоянной на всём протяжении ячейки и достигает максимума своего значения около катионнообменной мембраны, при этом видно, что азимутальная компонента V почти постоянна.

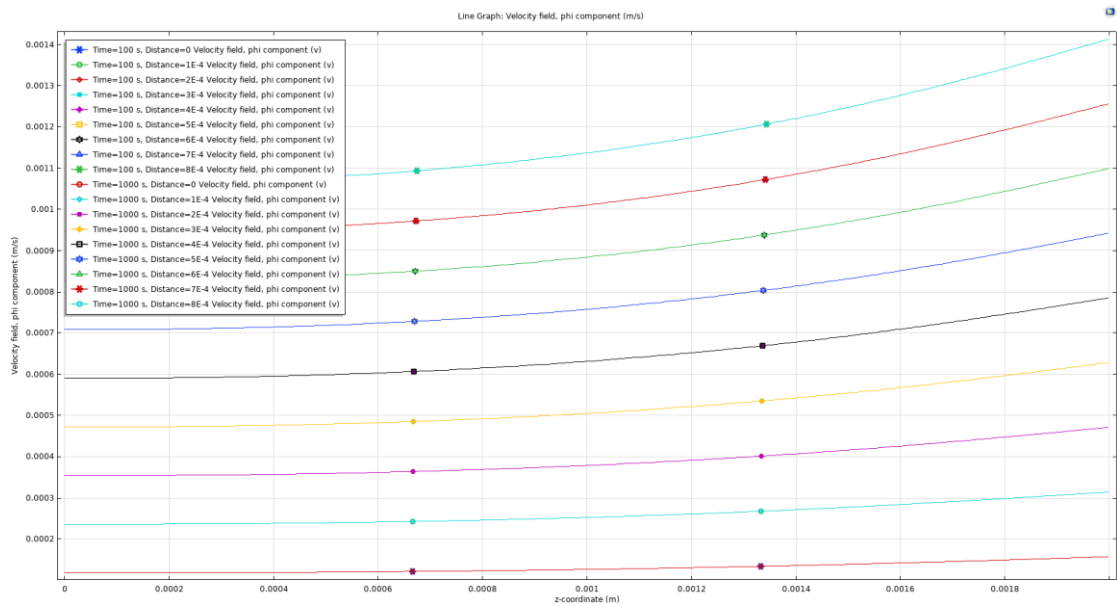


Рисунок 3.17 – Профили азимутальной компоненты скорости при различных сечениях по r при $t=100$ и 1000 с

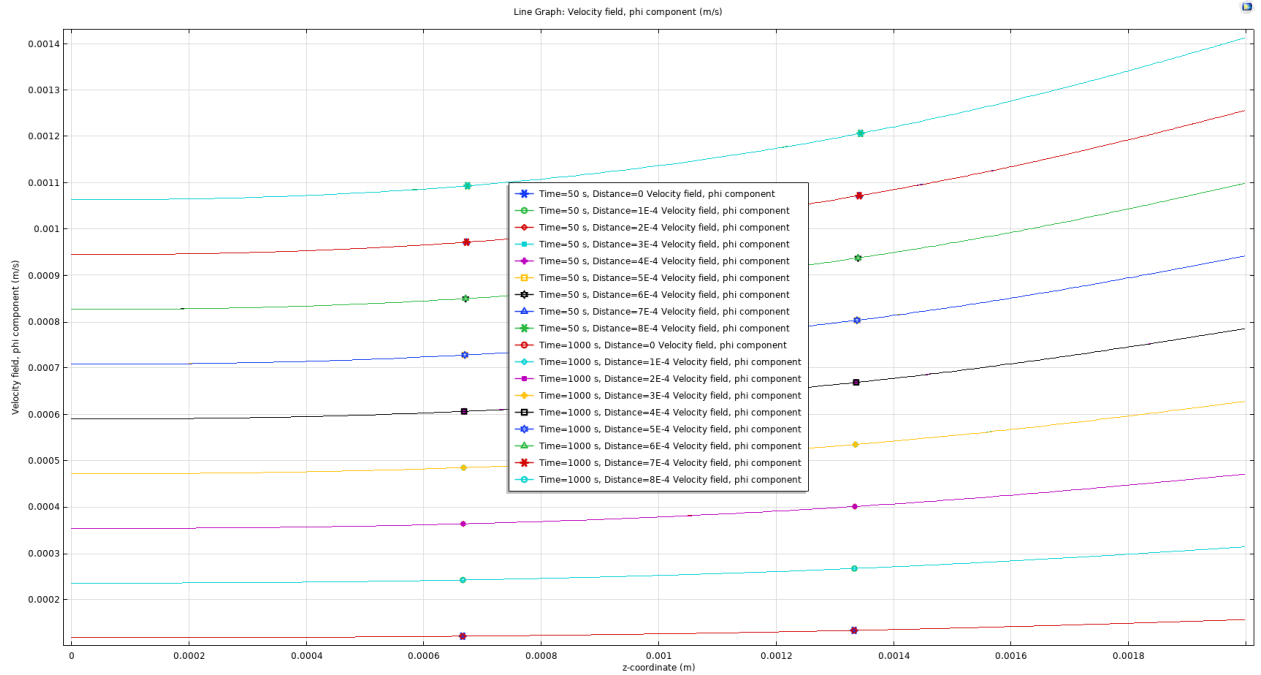


Рисунок 3.18 – Профили азимутальной компоненты скорости при различных сечениях по r при $t=50$ и 1000 с

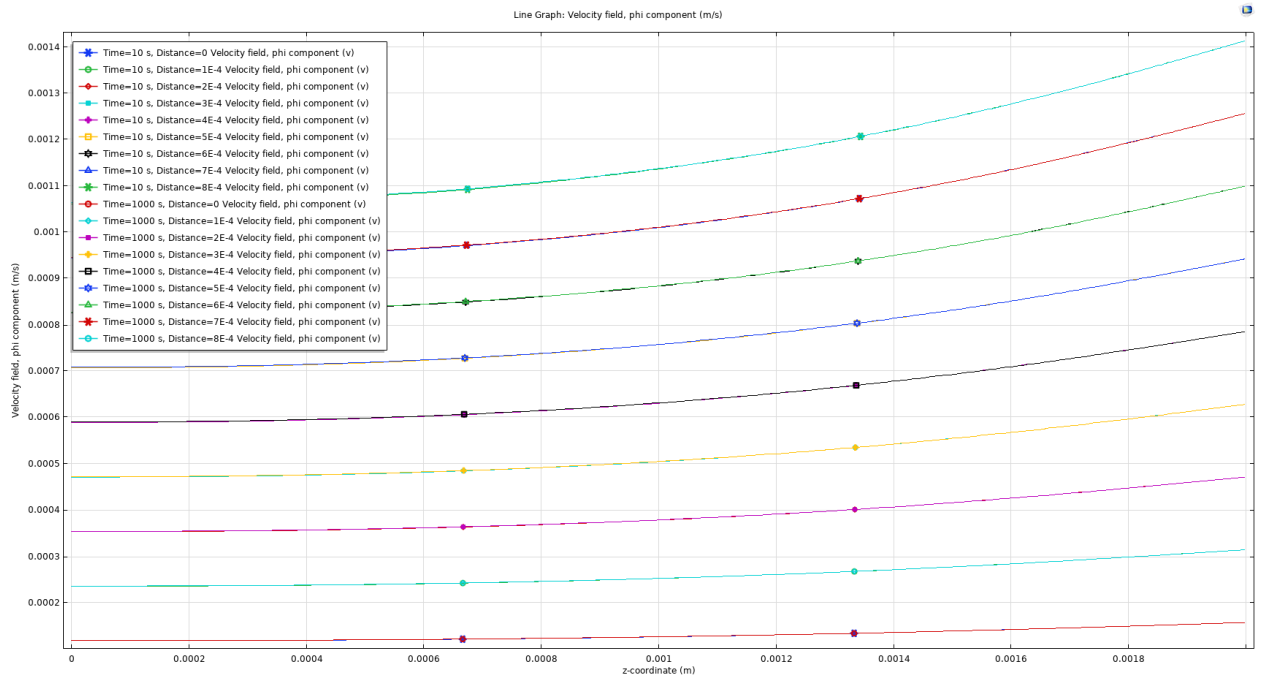


Рисунок 3.19 – Профили азимутальной компоненты скорости при различных сечениях по r при $t=10$ и 1000 с

Аксиальная компонента скорости w (рисунки 3.20–3.22) почти линейно уменьшается на протяжении ячейки, при этом достигая нуля около

катионообменной мембраны. При этом её порядок составляет всего 10^{-5} м/с и таким образом аксиальная компонента скорости $w \approx 0$.

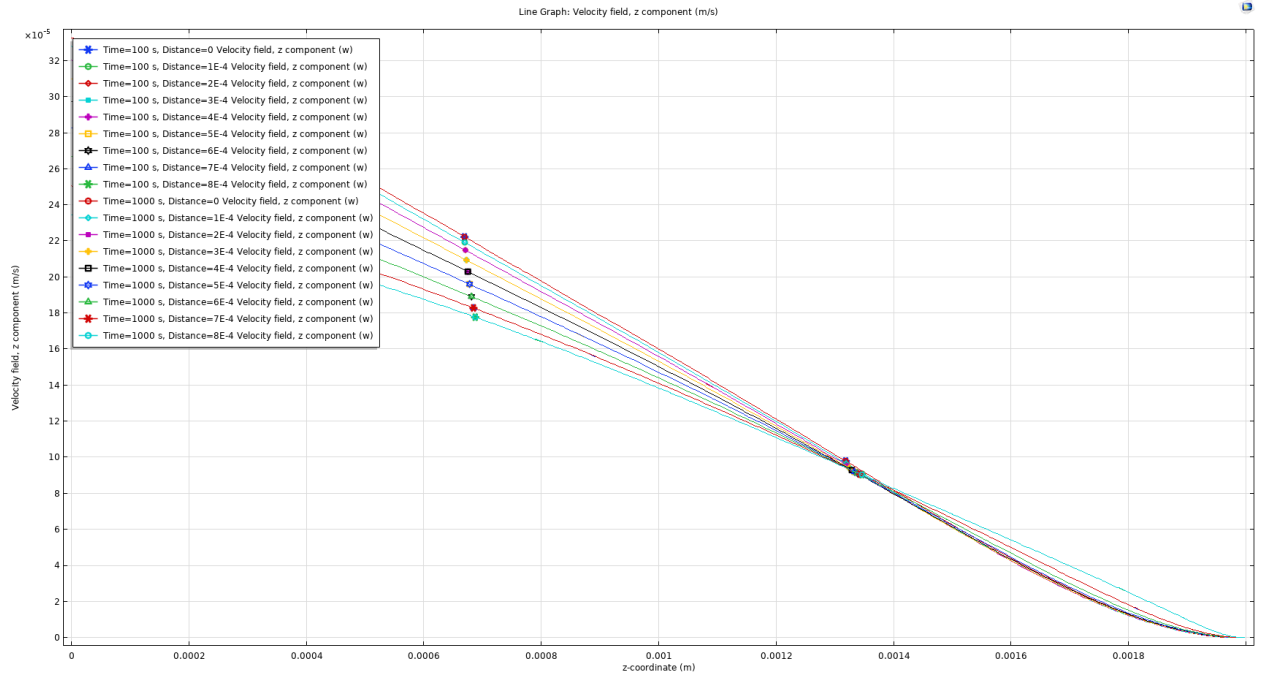


Рисунок 3.20 – Профили аксиальной компоненты скорости при различных сечениях по r при $t=100$ и 1000 с

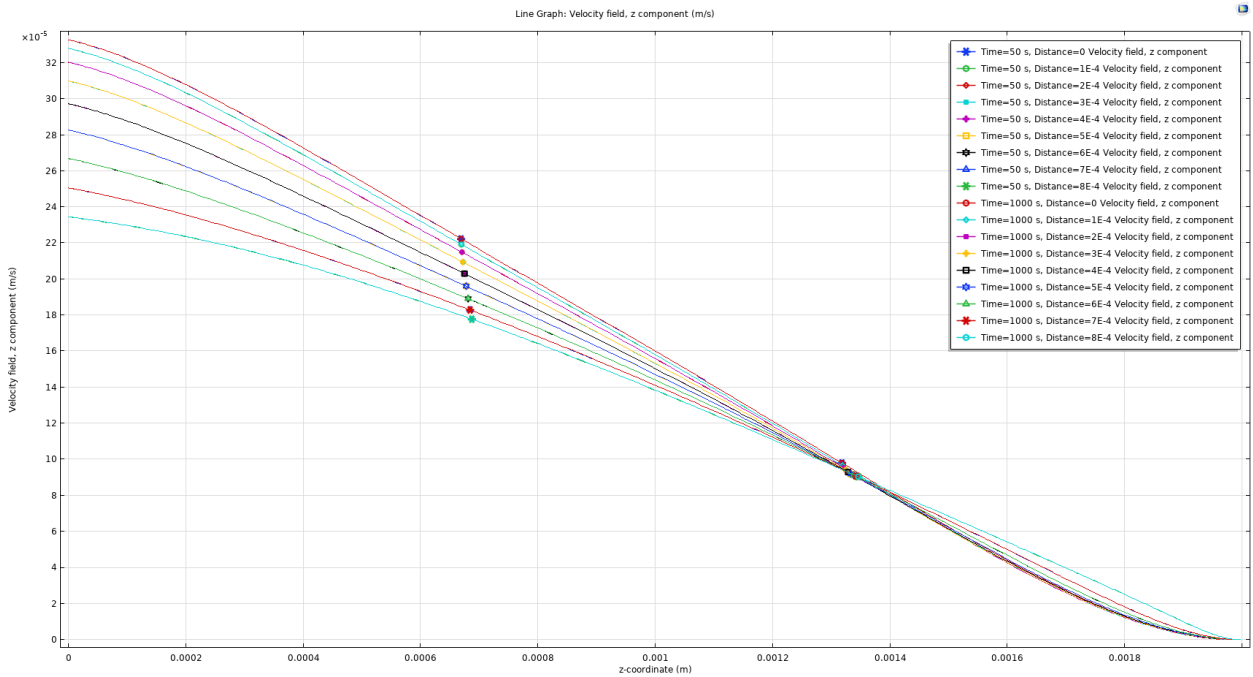


Рисунок 3.21 – Профили аксиальной компоненты скорости при различных сечениях по r при $t=50$ и 1000 с

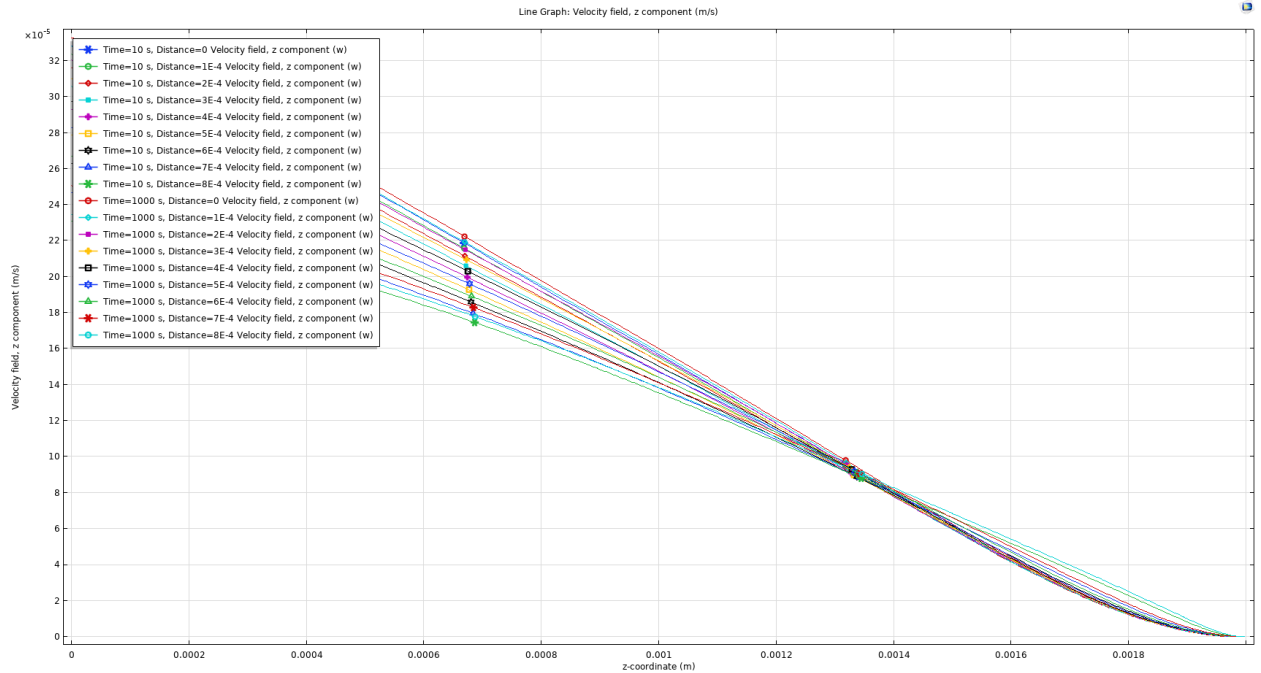


Рисунок 3.22 – Профили аксиальной компоненты скорости при различных сечениях по r при $t=10$ и 1000 с

В результате анализа рисунков 3.14–3.22 приходим к выводу о том, что радиальная и аксиальная компоненты скорости стремятся к нулю, а значит могут быть отброшены, а азимутальная скорость практически постоянна.

Выводы. Из проведенного выше анализа можно сделать вывод, что квазиравновесная ОПЗ является по времени также квазистационарной и более того не зависит от радиальной координаты. Стабилизация наблюдается при 50 секундах с точностью 0,7%. Следовательно, распределения концентрации, а также напряженность электрического поля, потенциал и т.д. в квазиравновесной ОПЗ зависят только от z . Это означает, что для описания процесса переноса в этой области можно использовать только изменения по координате z .

3.3 Гибридный численно-аналитический метод решения краевой задачи базовой модели

Численное исследование свойств квазиравновесной ОПЗ, проведенное выше в п.3.2, позволило установить основные закономерности переноса ионов соли:

- 1) квазиравновесная ОПЗ образуется практически мгновенно;

2) толщина квазиравновесной ОПЗ не зависит от радиуса (r) мембранного диска, за исключением окрестности $r = 0$;

3) квазиравновесная ОПЗ является также квазистационарной, то есть практически не зависит от времени;

4) аксиальная и радиальная скорости в квазиравновесной ОПЗ близки к нулю, а азимутальную можно считать практически постоянной и равной ωr , т.е. раствор электролита вблизи мембраны в квазиравновесной ОПЗ вращается как единое целое.

В допредельном режиме область решения состоит из области электронейтральности (ОЭН) и квазиравновесной ОПЗ. В сверхпредельном режиме между ОЭН и квазиравновесной ОПЗ возникает расширенная ОПЗ. В расширенной ОПЗ электромиграция преобладает над диффузией, а в области электронейтральности миграционный и диффузионный потоки равны. В квазиравновесной ОПЗ миграционный поток равен диффузионному, но они противоположны по направлению, что приводит к тому, что ток становится равным нулю, а также в этой области концентрации и напряженность электрического поля резко возрастают, поэтому их градиенты имеют значительные величины, а это затрудняет численное решение в данной области. Поэтому возникает необходимость в формулировке упрощенных моделей, которые дают решение близкое к решению базовой математической модели и позволяют выполнять численные расчёты при большой угловой скорости, начальной концентрации и скачке потенциала.

Математическая модель без ОВК переноса ионов в ЭМС с ВМД

Рассмотрим сужение краевой задачи базовой математической модели в области $[0, r_0] \times [0, \bar{z}_m]$, где \bar{z}_m – координата минимума концентрации, зависящая от угловой скорости вращения диска и начальной концентрации и, вообще говоря от r . При $z = \bar{z}_m$ для концентрации катионов справедливо соотношение:

$$-\vec{n} \nabla C_1 \Big|_{z=\bar{z}_m} = 0.$$

Введем для рассмотрения следующую математическую модель переноса ионов в ЭМС с ВМД в области $[0, r_0] \times [0, H]$, которую будем называть моделью без области возрастания катионов (ОВК):

- 1) Все уравнения модели без ОВК такие же, как в базовой модели.
- 2) Все начальные и граничные условия для модели без ОВК остаются такими же, как в базовой модели, за исключением граничного условия при $z=H$.
- 3) При $z=H$ ставится следующее граничное условие: $-\vec{n} \nabla C_1|_{z=H} = 0$.

Поскольку толщина ОВК мала, то есть $\bar{z}_m \approx H$, то можно ожидать, что решение краевой задачи модели без ОВК будет близко к решению краевой задачи базовой модели почти во всей ячейке за исключением, естественно ОВК. Область ячейки за исключение ОВК будем называть оставшейся основной частью области (ОЧО). Проведенное ниже численное исследование показывает, что решения соответствующих краевых задач близки в ОЧО, но, естественно, их решения отличаются в ОВК.

Таким образом, модель без ОВК, может заменять базовую модель в ОЧО, причем максимальные значения градиентов неизвестных функций в отличие от базовой модели здесь значительно меньше.

3.3.1 Сравнительный анализ численных результатов исследования базовой модели и модели без ОВК

Были проведены исследования для разнообразных исходных данных (концентрация, угловая скорость и т.д.), соответствующих сверхпредельному режиму, когда возникают электроконвективные вихри. В качестве примера ниже приведены результаты вычислений при следующих условиях: $C_0 = 0,01$ моль/м³, $\omega = \frac{\pi}{2}$, $d_\phi = 1,5$ В, радиус вращающегося мембранного диска $r=1$ мм, высота ячейки 2 мм (эти данные соответствуют конструкции электрохимической ячейки с вращающимся мембранным диском, приведённой в [24, 35, 36]).

На рисунках 3.23а, б и 3.23в, г приведены линии тока жидкости в базовой модели и для модели без ОВК, которые показывают образование электроконвективного вихря, причём линии тока раствора практически полностью совпадают.

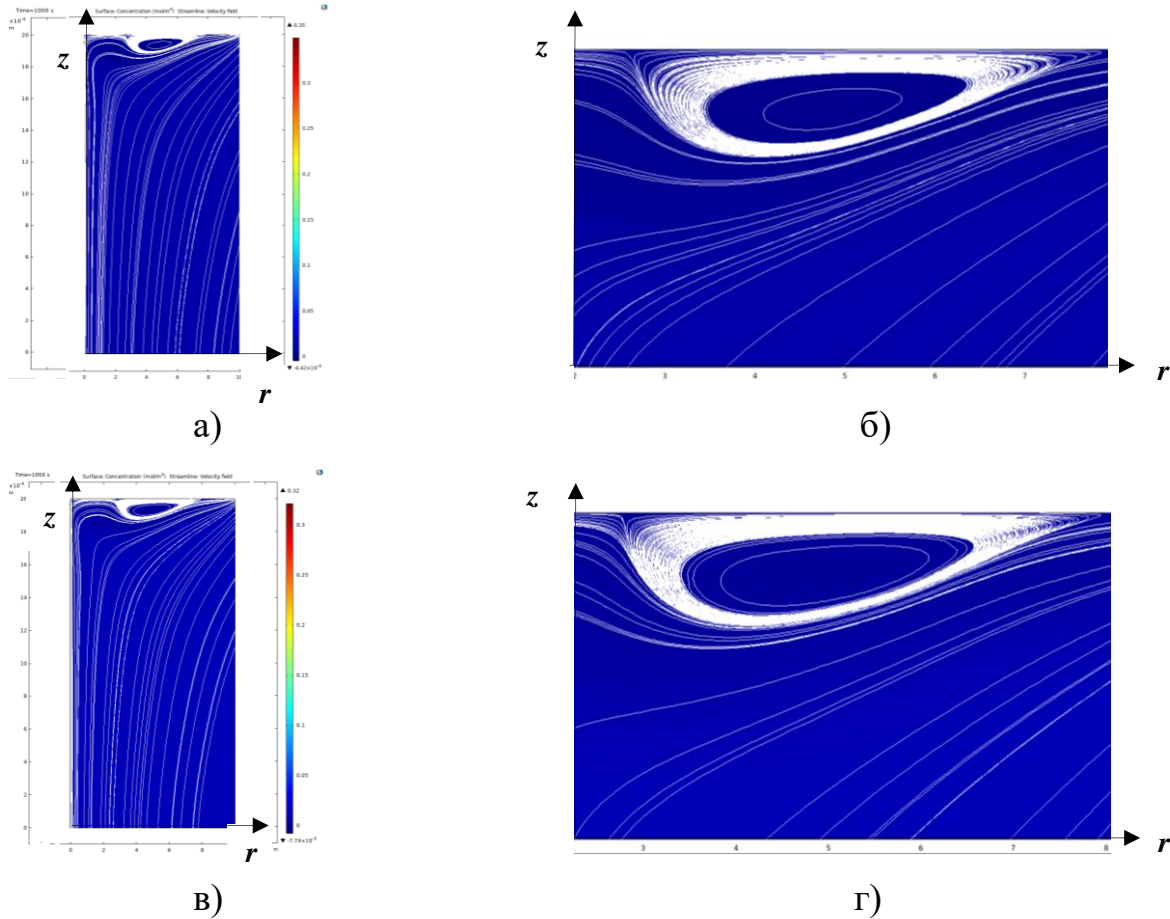


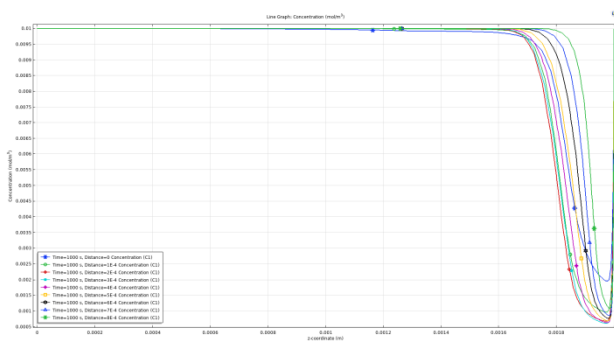
Рисунок 3.23 – Линии тока жидкости при $t=1000$ с а) в базовой модели, б) в базовой модели около КОМ, в) в модели без ОВК, г) в модели без ОВК около КОМ

Концентрации, потенциал и т.д. зависят от t , r и z . Для того чтобы сделать обзорной их зависимость от z , рассмотрим графики при фиксированных r , начиная со значения $r=0,1$ мм и до значения $r=0,9$ мм с шагом $0,1$ мм. На всех приведённых ниже рисунках по оси абсцисс показаны координаты высоты ячейки (z), причём $z=0$ соответствует глубине раствора, где выполняется условие электронейтральности, а $z=2$ мм – условной границе раствор/КОМ. По оси ординат

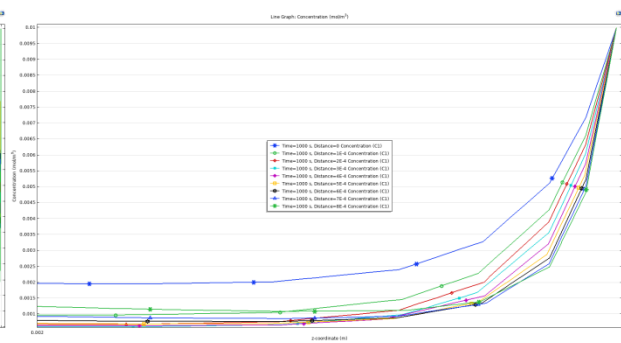
показаны требуемые величины (концентрации, потенциал, компоненты скорости и т.д.).

На рисунке 3.24а показаны графики концентрации катионов C_1 в базовой модели, по которым можно сделать вывод, что концентрация сначала почти постоянна, а затем линейно убывает, что соответствует поведению в области электронейтральности, далее образуется расширенная ОПЗ и концентрация достигает своего минимума, а потом нелинейно возрастает в квазиравновесной ОПЗ (рисунок 3.24б).

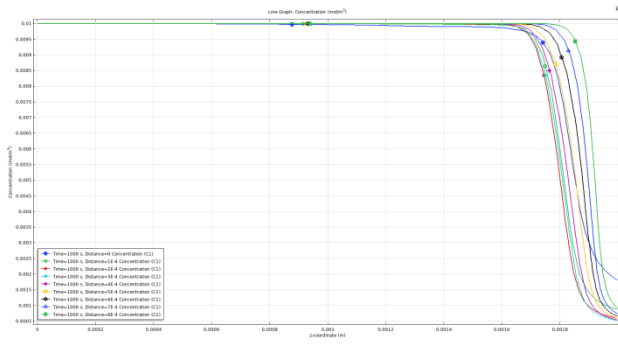
На рисунках 3.24а, б и рисунках 3.24в, г показаны графики концентрации катионов в базовой модели и модели без ОВК, из которых можно сделать вывод, что они совпадают с большой точностью в области электронейтральности и расширенной ОПЗ, однако около КОМ отличаются. В базовой модели концентрации достигают минимума в некоторой точке \bar{z}_m , расположенной вблизи КОМ, и далее увеличиваются до граничного значения $C_{1,m}$, в то время как в модели без ОВК концентрации продолжают монотонно убывать, причём в области $(\bar{z}_m, 1]$ практически постоянны, что объясняется разницей в граничном условии для катионов около КОМ.



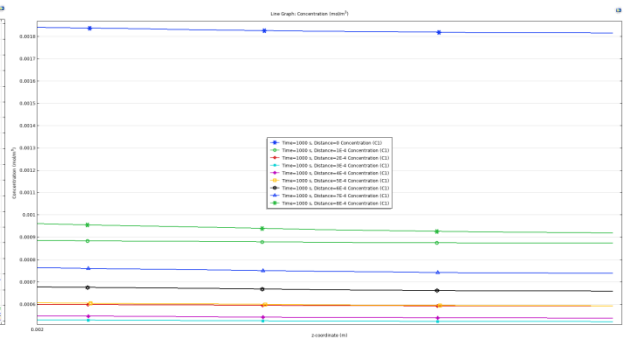
а)



б)



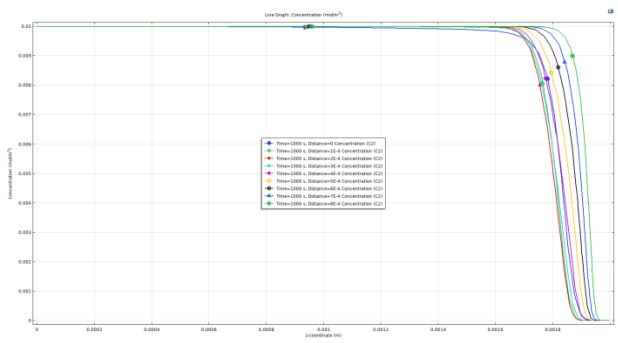
в)



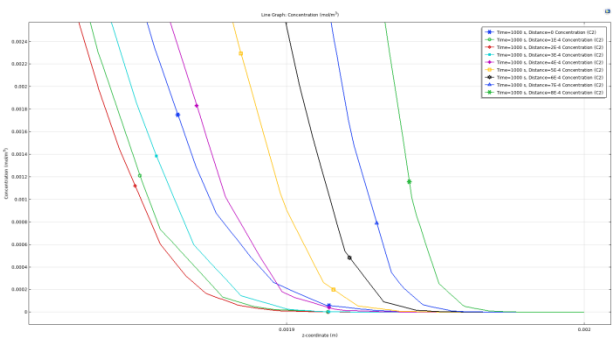
г)

Рисунок 3.24 – Концентрация C_1 при $t=1000$ с и разных сечениях по r а) в базовой модели, б) в базовой модели вблизи КОМ, в) в модели без ОVK, г) в модели без ОVK вблизи КОМ

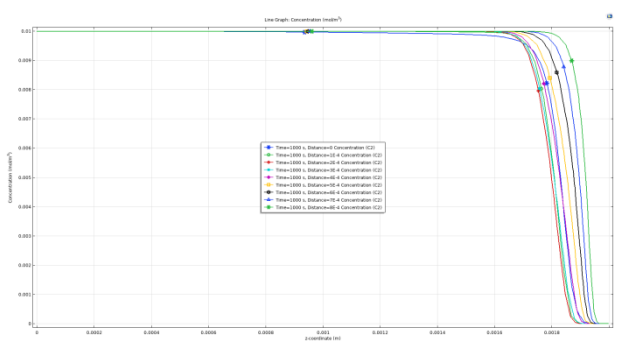
Графики концентрации анионов C_2 , показанные на рисунках 3.25а, б и рисунках 3.25в, г для базовой модели и в модели без ОVK ведут себя примерно одинаково, включая область около КОМ.



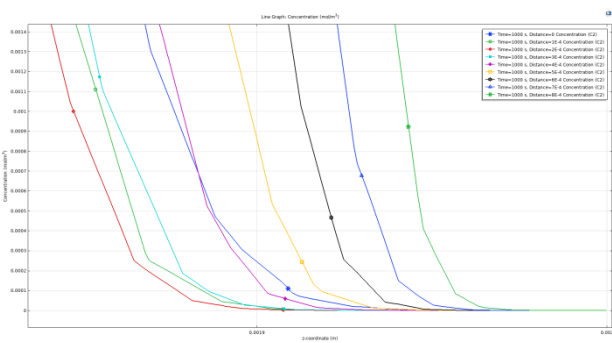
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3.25 – Концентрация C_2 при $t=1000$ с и разных сечениях по r а) в базовой модели, б) в базовой модели вблизи КОМ, в) в модели без ОVK, г) в модели без ОVK вблизи КОМ

Для того, чтобы проанализировать распределение пространственного заряда (ПЗ) построим график функции $C_1 - C_2$, представляющей плотность распределения ПЗ, нормированной на число Фарадея (F). Из анализа графиков этой функции (рисунок 3.26б, в) в базовой модели и модели без ОВК следует их совпадение с высокой точностью в области электронейтральности и расширенной ОПЗ, однако, как показано на рисунке 3.26а, в базовой модели дополнительно формируется квазиравновесная ОПЗ.

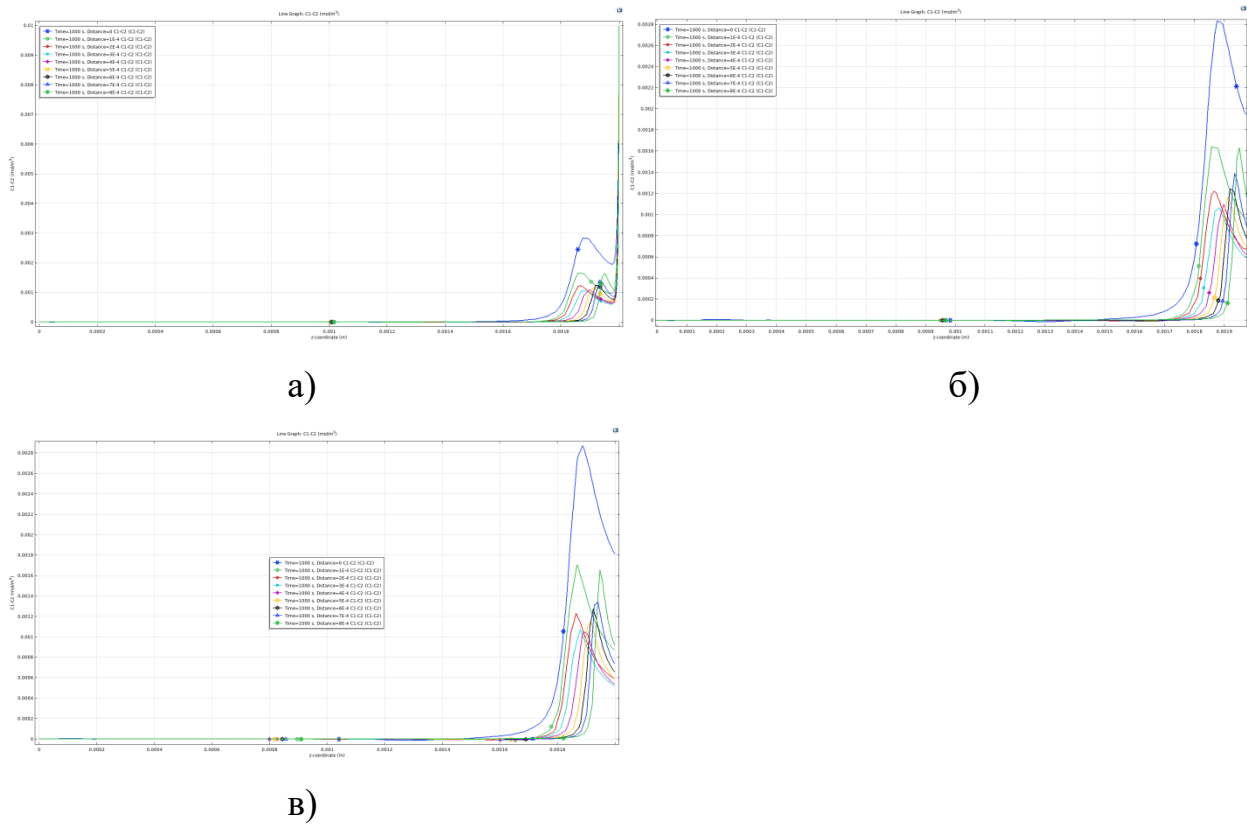


Рисунок 3.26 – Графики функции $C_1 - C_2$ при $t=1000$ с и разных сечениях по r а) в базовой модели, б) в базовой модели без учёта квазиравновесной ОПЗ, в) в модели без ОВК

На рисунке 3.27а, б показано визуальное совпадение с большой точностью графиков потенциала базовой модели и модели без ОВК при небольших $C_{k,m}$ порядка C_0 . При этом график разницы потенциалов этих двух моделей (рисунок 3.28), показывает небольшие отличия (максимум которых достигается

при $z=0,1$ мм и при сечениях от $r=0,3$ мм до $0,5$ мм). Это связано с тем, что при данных условиях скачок потенциала в ОВК мал.

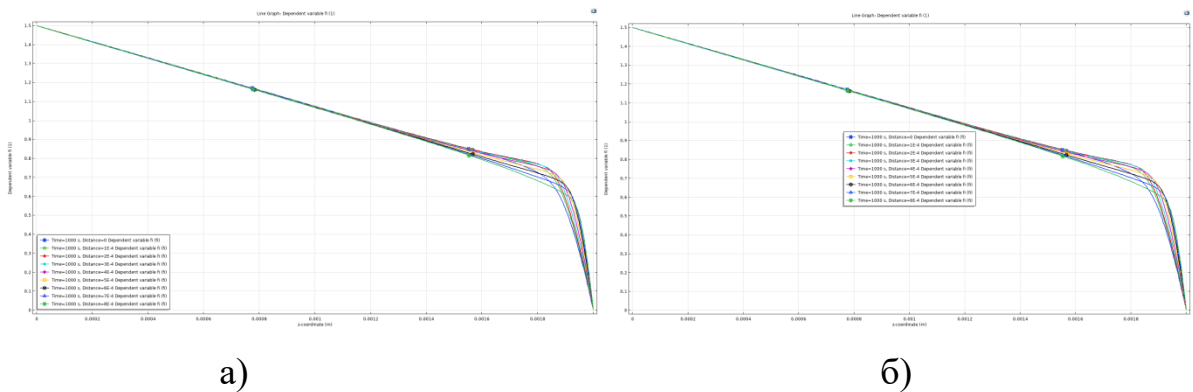


Рисунок 3.27 – Графики потенциала при $t=1000$ с и разных сечениях по r а) в базовой модели, б) в модели без ОВК

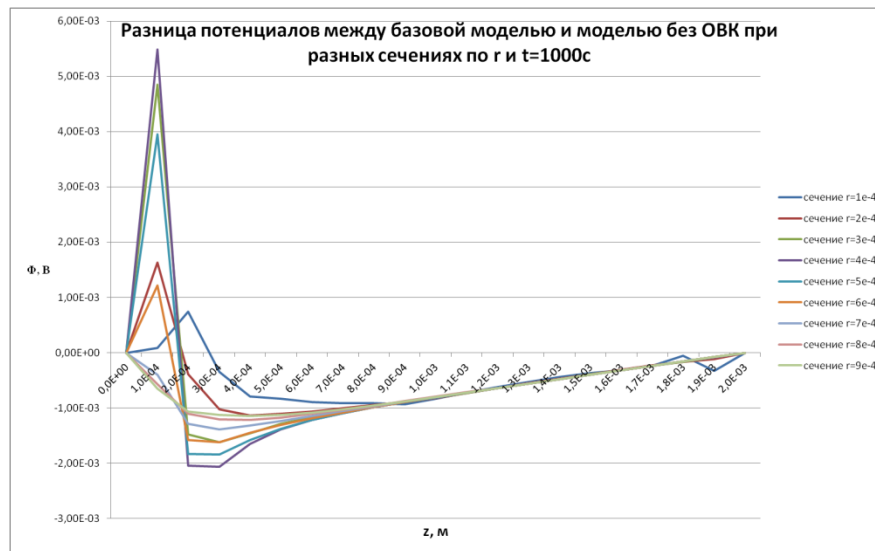


Рисунок 3.28 – График разницы потенциалов между базовой моделью и моделью без ОВК, при $t=1000$ с и разных сечениях по r

Если $C_{k,m}$ значительно больше C_0 , например, в тысячу и более раз, что вполне реально, то тогда разница будет более существенной и она компенсируется скачком потенциала в ОВК, рассчитанным аналитически.

По графикам радиальной скорости (рисунок 3.29а, б) базовой модели и модели без ОВК можно сделать вывод об их высокой степени совпадения.

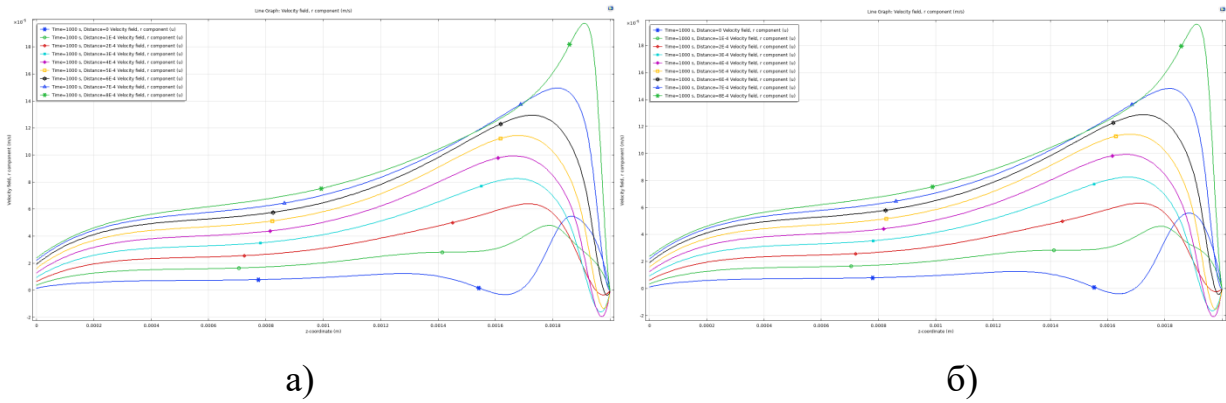


Рисунок 3.29 – Графики радиальной скорости при $t=1000$ с и разных сечениях по r : а) в базовой модели, б) в модели без ОVK

На рисунке 3.30а, б и рисунке 3.31а, б приведены графики азимутальной и аксиальной компонент скорости соответственно, для базовой модели и модели без ОVK, которые показывают их практически полное совпадение.

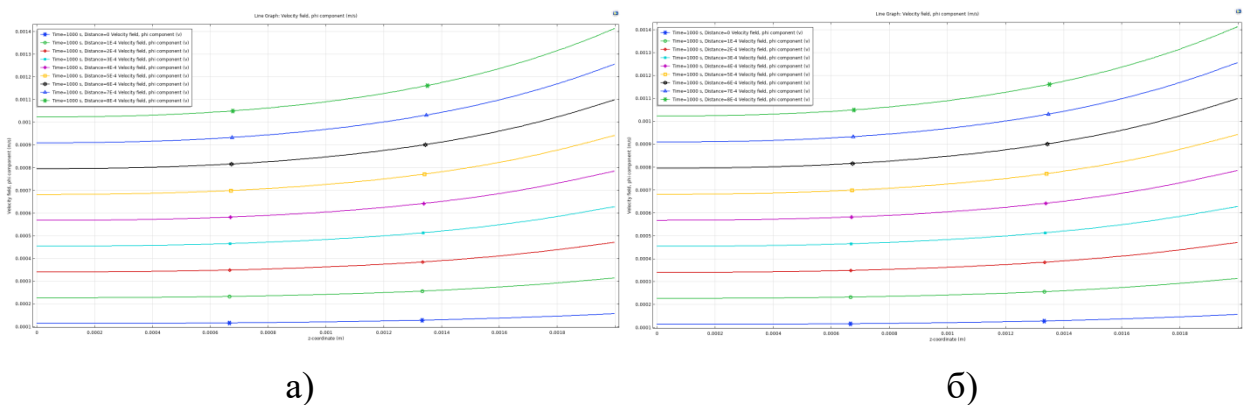


Рисунок 3.30 – Графики азимутальной скорости при $t=1000$ с и разных сечениях по r : а) в базовой модели, б) в модели без ОVK

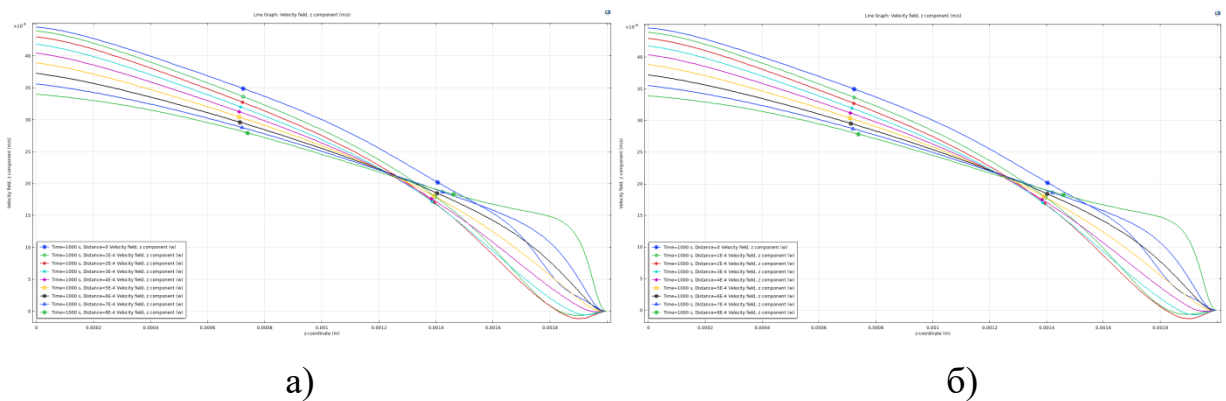


Рисунок 3.31 – Графики аксиальной скорости при $t=1000$ с и разных сечениях по r : а) в базовой модели, б) в модели без ОVK

Таким образом, модельная задача приближает решение базовой задачи с высокой точностью всюду за исключением ОВК, где решение должно быть дополнено аналитическими формулами, полученными асимптотическим методом.

3.3.2 Аналитическое решение в ОВК

Так как квазиравновесная ОПЗ и ОВК совпадают в допредельном случае, а в сверхпредельном – эти области очень близки, то согласно исследованию, проведённому в п. 3.1, толщина ОВК не зависит от радиальной координаты r , радиальная (u) и аксиальная (w) скорости близки к нулю, а азимутальная (v) скорость постоянна. Поэтому в уравнении (3.4) останется только третья компонента:

$$j_{i,z} = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z}, \quad i=1,2.$$

Кроме того, толщина ОВК не зависит также и от времени t , т.е. наблюдается стационарный режим. В результате левая часть уравнения (3.5) равняется нулю, а в правой части в силу независимости от r останется только производная по z :

$$\frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} = 0, \quad i=1,2.$$

В уравнениях (3.6) и (3.7) также останутся только составляющие, зависящие от z :

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = -\frac{F}{\varepsilon} (z_1 C_1 + z_2 C_2)$$

$$I_z = F(z_1 j_{1,z} + z_2 j_{2,z}),$$

где I_z – это z -компонента тока.

Таким образом, для нахождения неизвестных функций в ОВК получается система уравнений:

$$j_{i,z} = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z}, \quad i=1,2 \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial j_{i,z}}{\partial z} = 0, \quad i = 1, 2 \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = -\frac{F}{\varepsilon} (z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (3.10)$$

$$I_z = F (z_1 j_{1,z} + z_2 j_{2,z}) \quad (3.11)$$

Граничные условия при $x=H$ полностью совпадают с граничными условиями для базовой модели. На левой границе ОВК добавляются условия сращивания с решением краевой задачи модели без ОВК.

Из уравнения (3.9) получаем, что $j_{1,z} = const$ и $j_{2,z} = const$. Далее используем уравнение (3.11), а также граничное условие, предполагающее идеальную селективность катионообменной мембраны, а значит отсутствие потока для анионов, в результате получим:

$$j_{2,z} = 0 \quad (3.12)$$

$$j_{1,z} = I_z \quad (3.13)$$

Для асимптотического решения системы (3.8, 3.10–3.13) необходимо перейти к безразмерному виду с использованием характерных величин.

Характерные величины и переход к безразмерному виду

Для асимптотического решения системы (3.8, 3.10–3.13) выполним переход в области ОВК ($\bar{z}_m \leq z \leq H$) к безразмерному виду с использованием характерных величин:

$$z^{(u)} = \frac{z}{H}; \quad C_i^{(u)} = \frac{C_i}{C_0}; \quad \vec{j}_i^{(u)} = \frac{\vec{j}_i}{j_0}; \quad D_i^{(u)} = \frac{D_i}{D_0}; \quad I_z^{(u)} = \frac{I_z}{I_0}; \quad \Phi^{(u)} = \frac{\Phi}{\Phi_0}; \quad E_z^{(u)} = \frac{E_z}{E_0}; \quad \varepsilon^{(u)} = \frac{\varepsilon}{b_0};$$

где C_0 – начальная концентрация раствора, H – высота ячейки, D_0 – коэффициент

диффузии электролита, $\Phi_0 = \frac{RT_0}{F}$ – тепловой потенциал, $I_0 = \frac{FD_0C_0}{H}$, $j_0 = \frac{D_0C_0}{H}$,

$E_0 = \frac{\Phi_0}{H}$ – отношение теплового потенциала к характерной ширине; $b_0 = \frac{H^2FC_0}{\Phi_0}$ –

характерная величина, имеющая размерность электрической постоянной.

Параметр $\varepsilon^{(u)}$ может быть записан в виде:

$$\varepsilon^{(u)} \approx 0,58 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{1}{[C_0]},$$

где $[C_0]$ безразмерная величина концентрации.

При начальной концентрации $C_0 = 0,01$ моль/м³, использованной для численного расчёта, получаем $\varepsilon^{(u)} \approx 5,8 \cdot 10^{-11}$. Поэтому в дальнейшем $\varepsilon^{(u)}$ считается малым параметром.

Система уравнений (3.8, 3.10–3.13) в безразмерной форме принимает вид:

$$j_{i,z} = z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z}, \quad i = 1, 2 \quad (3.14)$$

$$\varepsilon \frac{\partial E_z}{\partial z} = z_1 C_1 + z_2 C_2 \quad (3.15)$$

$$I_z = z_1 j_{1,z} + z_2 j_{2,z} \quad (3.16)$$

$$j_{1,z} = I_z \quad (3.17)$$

$$j_{2,z} = 0 \quad (3.18)$$

где $E(z, \varepsilon) = -\frac{d\Phi}{dz}$ – напряженность электрического поля, а $\Phi(z, \varepsilon)$ – его потенциал;

$C_1(z, \varepsilon)$, $C_2(z, \varepsilon)$ – искомые концентрации катионов и анионов, $\varepsilon > 0$ как будет показано ниже, малый параметр.

В качестве краевых условий в безразмерном виде при $z = \frac{\bar{z}_m}{H}$ ставятся условия сращивания с моделью без ОВК, а при $z = 1$:

$$C_1(1, \varepsilon) = C_{1,m}$$

$$\left(-C_2 \frac{\partial \Phi}{\partial z} + \frac{\partial C_2}{\partial z} \right) (1, \varepsilon) = 0$$

$$\Phi(1, \varepsilon) = 0$$

Возьмём для примера раствор NaCl, тогда $z_1 = 1$, $z_2 = -1$.

Тогда из системы уравнений (3.14–3.18) получаем:

$$\frac{dC_1}{dz} = C_1 E_z - I_z \quad (3.19)$$

$$\frac{dC_2}{dz} = -C_2 E_z \quad (3.20)$$

$$\varepsilon \frac{dE_z}{dz} = C_1 - C_2 \quad (3.21)$$

Решение в допредельном случае

Так как необходимо найти решение в квазиравновесной ОПЗ около мембраны ($z=1$), то проведём необходимые замены:

$$\xi = \frac{z-1}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad E_z = \frac{\tilde{E}(\xi, \varepsilon)}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad C_1(z, \varepsilon) = \tilde{C}_1(\xi, \varepsilon), \quad C_2(z, \varepsilon) = \tilde{C}_2(\xi, \varepsilon), \quad \text{при } \varepsilon \rightarrow +0.$$

Подставим эти замены сначала в уравнение (3.19) и получим:

$$\frac{d\tilde{C}_1}{d\xi} = \tilde{C}_1 \tilde{E} - \sqrt{\varepsilon} I_z \quad (3.22)$$

При малых ε в уравнении (3.22) вторым слагаемым в правой части можно пренебречь. Подставляя также в формулы (3.20–3.21), получаем классическую систему уравнений Больцмана-Дебая [53]:

$$\frac{d\tilde{C}_1}{d\xi} = \tilde{C}_1 \tilde{E} \quad (3.23)$$

$$\frac{d\tilde{C}_2}{d\xi} = -\tilde{C}_2 \tilde{E} \quad (3.24)$$

$$\frac{d\tilde{E}}{d\xi} = \tilde{C}_1 - \tilde{C}_2 \quad (3.25)$$

Как видно, уравнения 3.23–3.25 не зависят от I_z , что и означает, что они описывают квазиравновесную ОПЗ [18].

В качестве граничных условий при $\xi \rightarrow -\infty$ нужно использовать такие условия, которые позволят срастить решение в квазиравновесной ОПЗ с решением модельной задачи в ОЧО. Для этого необходимо использовать условия:

при $\xi \rightarrow -\infty$:

$$\tilde{E}(\xi, \varepsilon) \rightarrow 0$$

$$\tilde{C}_1(\xi, \varepsilon) \rightarrow C_{1,H}$$

$$\tilde{C}_2(\xi, \varepsilon) \rightarrow C_{2,H}$$

где $C_{1,H}$ и $C_{2,H}$ – значения концентрации, полученные при решении модельной задачи в ОЧО в точке H .

При $\xi = 0$:

$$\begin{aligned}\tilde{C}_1(\xi, \varepsilon) &= 1 \\ (C_2 \tilde{E} + \frac{\partial C_2}{\partial z}) &= 0 \\ \tilde{E}(\xi, \varepsilon) &= 1\end{aligned}$$

Система уравнений (3.23)–(3.25) допускает аналитическое решение. Действительно, если сложить уравнения (3.23) и (3.24) получим:

$$\frac{d\tilde{C}_1}{d\xi} + \frac{d\tilde{C}_2}{d\xi} = \tilde{C}_1 \tilde{E} - \tilde{C}_2 \tilde{E}$$

Вынесем в правой части уравнения \tilde{E} и воспользуемся правилом дифференцирования суммы:

$$\frac{d}{d\xi}(\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2) = (\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2) \tilde{E},$$

а далее с учётом уравнения (3.22) получим:

$$\frac{d}{d\xi}(\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2) = \frac{d\tilde{E}}{d\xi} \tilde{E}$$

Проинтегрировав обе части этого уравнения, получим первый интеграл:

$$\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 = \frac{1}{2} \tilde{E}^2 - \alpha \quad (3.26)$$

Если из уравнения (3.23) вычесть (3.24), то:

$$\frac{d}{d\xi}(\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2) = (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2) \tilde{E}$$

Подставим вместо $(\tilde{C}_1 - \tilde{C}_2)$ выражение $\frac{d\tilde{E}}{d\xi}$ согласно (3.25):

$$\frac{d^2 \tilde{E}}{d\xi^2} = (\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2) \tilde{E}$$

А вместо $(\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2)$ правую часть (3.26), в результате получим **уравнение для**

напряженности электрического поля, не содержащее концентраций:

$$\frac{d^2 \tilde{E}}{d\xi^2} = \frac{1}{2} \tilde{E}^3 - \alpha \tilde{E} \quad (3.27)$$

Из уравнения (3.27), после умножения на $\frac{d\tilde{E}}{d\xi}$:

$$\frac{d\tilde{E}}{d\xi} \frac{d^2 \tilde{E}}{d\xi^2} = \frac{1}{2} \frac{d\tilde{E}}{d\xi} \tilde{E}^3 - \alpha \frac{d\tilde{E}}{d\xi} \tilde{E}$$

Проинтегрируем обе части и после элементарных преобразований имеем:

$$\left(\frac{d\tilde{E}}{d\xi} \right)^2 = \frac{1}{4} \tilde{E}^4 - \alpha \tilde{E}^2 + 2\gamma$$

Константа $\gamma = 0$, так как из условия срачивания $\tilde{E} \rightarrow 0$, таким образом:

$$\frac{d\tilde{E}}{d\xi} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\tilde{E}^4 - 4\alpha \tilde{E}^2}.$$

Так как рассматривается область около мембраны, а вблизи $z=l$ функция E возрастает, поэтому выбираем решение с положительным знаком:

$$\frac{d\tilde{E}}{d\xi} = \frac{1}{2} \sqrt{\tilde{E}^4 - 4\alpha \tilde{E}^2}$$

Для решения данного уравнения перенесём в левую часть всё, что зависит от \tilde{E} , а в правую – от ξ :

$$2 \frac{d\tilde{E}}{\sqrt{\tilde{E}^4 - 4\alpha \tilde{E}^2}} = d\xi.$$

Проинтегрируем обе части уравнения и получим:

$$\xi = 2 \int \frac{d\tilde{E}}{\sqrt{\tilde{E}^4 - 4\alpha \tilde{E}^2}}. \quad (3.28)$$

Для решения правой части вынесем \tilde{E}^2 из-под корня:

$$2 \int \frac{d\tilde{E}}{\tilde{E} \sqrt{\tilde{E}^2 - 4\alpha}}.$$

Введём замены $t = \tilde{E}^2 - 4\alpha$ и при $\alpha < 0$: $\tau = -\alpha$, получим:

$$-2 \int \frac{dt}{(2\sqrt{\tau})^2 - t^2} = -\frac{1}{2\sqrt{\tau}} \ln \left| \frac{2\sqrt{\tau} + \sqrt{\tilde{E}^2 + 4\tau}}{2\sqrt{\tau} - \sqrt{\tilde{E}^2 + 4\tau}} \right| + \beta,$$

далее с учетом (3.28):

$$\xi = -\frac{1}{2\sqrt{\tau}} \ln \left| \frac{2\sqrt{\tau} + \sqrt{\tilde{E}^2 + 4\tau}}{2\sqrt{\tau} - \sqrt{\tilde{E}^2 + 4\tau}} \right| + \beta.$$

Умножим на $2\sqrt{\tau}$ и возьмём экспоненту от обеих частей:

$$e^{2\sqrt{\tau}(\xi-\beta)} = -\frac{2\sqrt{\tau} - \sqrt{\tilde{E}^2 + 4\tau}}{2\sqrt{\tau} + \sqrt{\tilde{E}^2 + 4\tau}}.$$

После ряда преобразований и возврата к переменной α получим:

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

Вернёмся теперь к переменной z и получим итоговые формулы для нахождения концентраций и напряженности:

$$E(z, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta}e^{\frac{\sqrt{-\alpha}z-1}{\sqrt{\varepsilon}}}}{1 - \beta e^{\frac{\sqrt{-4\alpha}z-1}{\sqrt{\varepsilon}}}} (\sqrt{-\alpha}) \quad (3.29)$$

$$C_1 = \frac{1}{2} \varepsilon \frac{dE}{dz} + \frac{1}{4} \varepsilon E^2 - \frac{1}{2} \alpha \quad (3.30)$$

$$C_2 = -\frac{1}{2} \varepsilon \frac{dE}{dz} + \frac{1}{4} \varepsilon E^2 - \frac{1}{2} \alpha, \quad (3.31)$$

где $\alpha = -(C_1(\bar{z}_m, \varepsilon) + C_2(\bar{z}_m, \varepsilon)) \approx -(C_1(1, \varepsilon) + C_2(1, \varepsilon)) < 0$.

Определение констант в допредельном режиме

Для нахождения коэффициента β в допредельном режиме используем первый интеграл

$$\tilde{C}_1 + \tilde{C}_2 = \frac{1}{2} \tilde{E}^2 - \alpha.$$

Так как $\tilde{C}_1 \gg \tilde{C}_2$ и \tilde{C}_2 близка к нулю, то $\tilde{C}_1 \approx \frac{1}{2} \tilde{E}^2 - \alpha$ и соответственно:

$$\tilde{E} = \sqrt{2(\tilde{C}_1 + \alpha)},$$

тогда при $\tilde{E}(0, \varepsilon) = \sqrt{2(1+\alpha)}$, а $\tilde{E} = \frac{4\sqrt{\beta}e^{\sqrt{-\alpha}\xi}}{1-\beta e^{\sqrt{-4\alpha}\xi}}(\sqrt{-\alpha})$.

Приравняем части и получим: $\frac{4\sqrt{\beta}}{1-\beta}(\sqrt{-\alpha}) = \sqrt{2(1+\alpha)}$.

Умножим обе части уравнения на $(1-\beta)$, раскроем скобки и сгруппируем относительно β :

$$\beta\sqrt{2(1+\alpha)} + 4\sqrt{\beta}\sqrt{-\alpha} = \sqrt{2(1+\alpha)}.$$

Введём замену $\sqrt{\beta} = x$ и найдём положительный корень квадратного уравнения:

$$\beta = \frac{1-3\alpha-2\sqrt{-2\alpha(1-\alpha)}}{1+\alpha}.$$

При допредельном режиме нет расширенной ОПЗ, поэтому $E(\bar{z}_m - 0, \varepsilon)$ (решение в ОЧО) должно быть конечным и соответственно $E(\bar{z}_m + 0, \varepsilon)$ (решение в ОВК) тоже должно быть конечным. Это условие выполняется и решение в ОВК срачивается с решением в ОЧО, если взять $\bar{z}_m = 1 - k\sqrt{\varepsilon}|\ln \varepsilon|$, тогда получаем

$$E(\bar{z}_m + 0, \varepsilon) = 4\sqrt{\beta}\sqrt{-\alpha}, \text{ при } \varepsilon \rightarrow 0 \text{ если взять } k = \frac{1}{2\sqrt{-\alpha}}.$$

$$\begin{aligned} E(\bar{z}_m + 0, \varepsilon) &= \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta}e^{\frac{\sqrt{-\alpha}(1-k\sqrt{\varepsilon}|\ln \varepsilon|-1)}{\sqrt{\varepsilon}}}}{1-\beta e^{\frac{\sqrt{-4\alpha}(1-k\sqrt{\varepsilon}|\ln \varepsilon|-1)}{\sqrt{\varepsilon}}}}(\sqrt{-\alpha}) = \frac{\sqrt{-\alpha}}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta}e^{-k\sqrt{-\alpha}|\ln \varepsilon|}}{1-\beta e^{-k\sqrt{-4\alpha}|\ln \varepsilon|}} = \\ &= \frac{\sqrt{-\alpha}}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta}e^{|\ln \varepsilon|^{-k\sqrt{-\alpha}}}}{1-\beta e^{|\ln \varepsilon|^{-k\sqrt{-4\alpha}}}} = \frac{\sqrt{-\alpha}}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta}\varepsilon^{k\sqrt{-\alpha}}}{1-\beta\varepsilon^{k\sqrt{-4\alpha}}} \end{aligned}$$

Чтобы получить конечное значение положим $k\sqrt{-\alpha} = \frac{1}{2}$, отсюда:

$$k = \frac{1}{2\sqrt{-\alpha}}.$$

Тогда при $k = \frac{1}{2\sqrt{-\alpha}}$ будет $E(\bar{z}_m + 0, \varepsilon) = \frac{\sqrt{-\alpha}}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta}\varepsilon^{\frac{1}{2}}}{1-\beta\varepsilon} = \frac{4\sqrt{\beta}\sqrt{-\alpha}}{1-\beta\varepsilon}$.

При $\varepsilon \rightarrow 0$ получим:

$$E(\bar{z}_m + 0, \varepsilon) = 4\sqrt{\beta}\sqrt{-\alpha}.$$

Равенства $E(\bar{z}_m - 0, \varepsilon) = E(\bar{z}_m + 0, \varepsilon)$ можно добиться с использованием уже следующего, первого приближения.

Сравнение точек \bar{z}_m , полученных при допредельном режиме в результате численного решения базовой модели, где \bar{z}_m вычисляется как точка, в которой достигается минимум концентрации, и аналитического решения в ОВК показывает их совпадение с высокой точностью: в базовой модели $\bar{z}_m \approx 1,976$ мм, а в модели ОВК $\bar{z}_m \approx 1,999$ мм.

Концентрации срачиваются в силу выбора α и формул (3.30–3.31).

Решение в сверхпредельном случае

В сверхпредельном режиме наряду с квазиравновесным погранслоем возникает и расширенная ОПЗ [25], где концентрации ионов малы (рисунок 3.32) (имеют порядок $O(\sqrt{\varepsilon})$) и поэтому процедура срачивания в допредельном режиме не может быть использована и должна быть модифицирована. Возьмём сечение $r=0,5$ мм и построим графики концентрации катионов и анионов, а также функцию $C_1 - C_2$ (рисунок 3.32). Из этого рисунка видно, что в сверхпредельном состоянии ОВК состоит из двух частей: квазиравновесной ОПЗ и промежуточной области, которая служит для срачивания решения в квазиравновесной ОПЗ и в расширенной ОПЗ, являющейся частью ОЧО. Причём на правой границе промежуточной области срачивается напряженность электрического поля, а на левой границе – концентрация катионов. Точка \bar{z}_m , где производная концентрации равна нулю, близка к 1. При допредельном режиме \bar{z}_m и \bar{z}_k совпадают, при сверхпредельном: $\bar{z}_m < \bar{z}_k$ (рисунок 3.32).

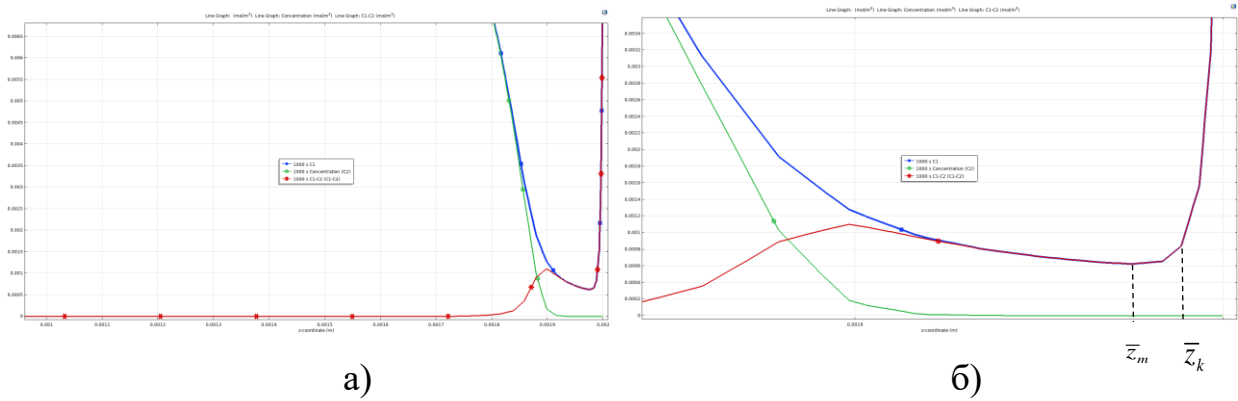


Рисунок 3.32 – Графики концентраций C_1 и C_2 , а также функция $C_1 - C_2$ в базовой модели при сечении $r=0,5$ мм и $t=1000$ с а) общий вид; б) вблизи КОМ

При асимптотическом решении краевой задачи для системы (3.19–3.21) в области $(\bar{z}_m, 1]$ в сверхпредельном режиме примем естественное для этого режима предположение об отсутствии в этой области анионов, то есть $C_2(z, \varepsilon) \equiv 0$, $z \in (\bar{z}_m, 1]$.

Тогда получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dz} &= C_1 E_z - I_z \\ \varepsilon \frac{dE_z}{dz} &= C_1, \end{aligned}$$

которая имеет аналитическое решение в общем виде:

$$E(z, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta} e^{\frac{b z^{-1}}{\sqrt{\varepsilon}}}}{1 - \beta e^{\frac{2b z^{-1}}{\sqrt{\varepsilon}}}} b \quad (3.32)$$

$$C_1(z, \varepsilon) = \frac{4b^2 \sqrt{\beta} e^{\frac{b z^{-1}}{\sqrt{\varepsilon}}} (1 + \beta e^{\frac{2b z^{-1}}{\sqrt{\varepsilon}}})}{(1 - \beta e^{\frac{2b z^{-1}}{\sqrt{\varepsilon}}})^2}, \quad (3.33)$$

где $b > 0$.

Сращивание решений и определение констант

Возьмём $\bar{z}_k = 1 - k_1 \sqrt{\varepsilon} + \dots \rightarrow 1, \varepsilon \rightarrow 0+$.

Для сращивания напряженности $E(z, \varepsilon)$ в точке \bar{z}_k используем соотношение:

$$E(\bar{z}_k + 0, \varepsilon) = E(\bar{z}_k - 0, \varepsilon)$$

где в $E(\bar{z}_k + 0, \varepsilon)$ используется решение в интервале $(\bar{z}_k, 1]$, а в $E(\bar{z}_k - 0, \varepsilon)$

используется решение в расширенной ОПЗ $E(z, \varepsilon) = \frac{\sqrt{2(I_z z - I_{np})}}{\sqrt{\varepsilon}}$, которое

продолжается в интервал (\bar{z}_m, \bar{z}_k) . Таким образом получаем:

$$\frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta}e^{-k_1 b}}{1 - \beta e^{-2k_1 b}} b = \frac{\sqrt{2(I_z - I_{np})}}{\sqrt{\varepsilon}}.$$

Отсюда

$$k_1 = -\frac{1}{b} \ln \left(\frac{-4b\sqrt{\beta} + \sqrt{8\beta(2b^2 + I_z - I_{np})}}{2\beta\sqrt{2(I_z - I_{np})}} \right).$$

Положим $\bar{z}_m = 1 - k_2 \sqrt{\varepsilon} |\ln \varepsilon| + \dots \rightarrow 1, \varepsilon \rightarrow 0+$. Из условия сращивания концентрации $C_1(z, \varepsilon)$ в точке \bar{z}_m имеем:

$$C_1(\bar{z}_m - 0, \varepsilon) = C_1(\bar{z}_m + 0, \varepsilon),$$

где в $C_1(\bar{z}_m - 0, \varepsilon)$ используется решение в расширенной ОПЗ

$C_1(z, \varepsilon) = \frac{I_z}{\sqrt{2(I_z z - I_{np})}} \sqrt{\varepsilon}$, а в $C_1(\bar{z}_m + 0, \varepsilon)$ используется решение в интервале $(\bar{z}_k, 1]$,

продолженное в интервал (\bar{z}_m, \bar{z}_k) .

Откуда получим: $k_2 = \frac{1}{2b}$, а $\beta = \left(\frac{I_z}{4b^2 \sqrt{2(I_z - I_{np})}} \right)^2$.

Для нахождения b используем условие $C_1(1, \varepsilon) = C_{1,m}$, откуда $b = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{C_{1,m}(1-\beta)^2}{\sqrt{\beta}(1+\beta)}}$

3.3.3 Обобщенный алгоритм гибридного численно-аналитического решения краевой задачи базовой модели

1) Численно решаем краевую задачу модели без ОВК, и находим, кроме всего и $C_1(1, \varepsilon)$, $C_2(1, \varepsilon)$.

2) Находим численно скачок потенциала для модели без ОВК в ОЧО.

3) Находим скачок потенциала для базовой модели, используя соотношение:

$$\begin{aligned}\Phi_0 &= \int_0^1 E(z, \varepsilon) dz = \int_0^{\bar{z}_m} E(z, \varepsilon) dz + \int_{\bar{z}_m}^{\bar{z}_k} E(z, \varepsilon) dz + \int_{\bar{z}_k}^1 E(z, \varepsilon) dz = \\ &= \int_0^{\bar{z}_m} E(z, \varepsilon) dz + \int_{\bar{z}_m}^{\bar{z}_k} E(z, \varepsilon) dz - \int_{\bar{z}_k}^1 \frac{dC_2}{C_2} = -\ln \frac{C_2(1, \varepsilon)}{C_2(\bar{z}_k, \varepsilon)} + \int_0^{\bar{z}_m} E(z, \varepsilon) dz + \int_{\bar{z}_m}^{\bar{z}_k} E(z, \varepsilon) dz\end{aligned}$$

С учетом того, что $\bar{z}_k \approx \bar{z}_m \approx 1$, получаем

$$\Phi_0 \approx -\ln \frac{C_2(1, \varepsilon)}{C_2(\bar{z}_k, \varepsilon)} + \int_0^1 E(z, \varepsilon) dz$$

$$\Phi_0 = \Phi_{ОВК} + \Phi_{ОЧО},$$

здесь первое слагаемое $\Phi_{ОВК}$ – это скачок потенциала в области возрастания катионов (около КОМ), а второе слагаемое $\Phi_{ОЧО}$ – скачок потенциала, численно рассчитанный в ОЧО.

4) Находим точку z_m и аналитическое решение в ОВК по формулам (3.29–3.31) при допредельном токовом режиме и по формулам (3.32–3.33) при сверхпредельном.

5) Объединяя сужение численного решения краевой задачи модели без ОВК на область $[0, r_0] \times [0, z_m]$ и аналитическое решение ОВК получаем численно-аналитическое решение краевой задачи базовой модели.

Выводы. Выведены основные закономерности переноса в ОВК, на основе которых, предложен новый гибридный численно-аналитический метод, позволяющий находить решение базовой задачи путём сращивания численного решения упрощённой модели без ОВК с асимптотическим решением в области возрастания катионов. Предложенный метод позволяет проводить численный анализ переноса ионов соли при реальных концентрациях раствора электролита бинарной соли при широком диапазоне изменения скачка потенциала и угловой скорости вращения мембранного диска.

Глава 4. Комплекс программ для вычислительных экспериментов и анализа процесса переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией

На основе математических моделей и численных методов, описанных в главах 1–3, разработан комплекс проблемно-ориентированных программ для вычислительных экспериментов и анализа процесса переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией состоящий из следующих программ:

1) Программа для решения задач переноса в мембранных системах с осевой симметрией гибридным численно-аналитическим методом «Hybrid_method_for_VMD» (п. 4.1) [64];

2) Программа для решения задач переноса ионов соли с учётом пространственного заряда в мембранных системах с осевой симметрией «VMD_with_space_charge» (п. 4.2) [63];

3) Программа для численного анализа переноса ионов соли в электромембранных системах в модели без ОВК (п. 4.3);

4) Нейронная сеть для определения скачка потенциала (п. 4.4), при котором возникает электроконвекция при заданной скорости вращения мембранного диска;

5) Нейронная сеть для определения толщины диффузионного слоя (п. 4.5) у ВМД с катионообменной мембраной;

6) Программа для численного анализа модели переноса симметричного бинарного электролита в модели ЗОМ ЦК (п. 4.6).

Архитектура программного комплекса представлена на рисунке 4.1.

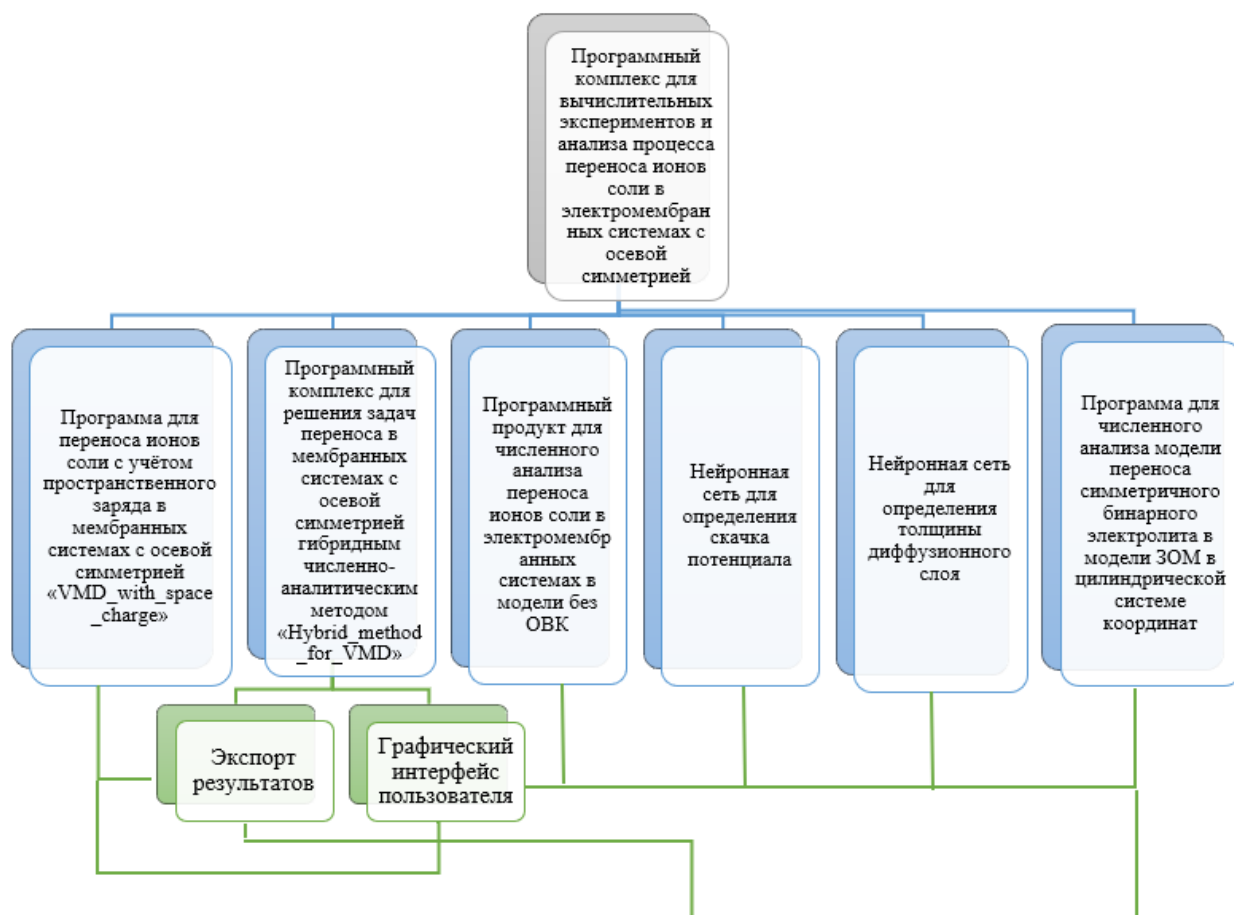


Рисунок 4.1 – Архитектура программного комплекса

Интерфейс программного комплекса для вычислительных экспериментов и анализа процесса переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией разработан на языке программирования Java, а сами программы разработаны с использованием возможностей встроенных языков программирования Matlab и Java, интегрированных в среду Matlab R2022a и среду для численного моделирования физических процессов методом конечных элементов Comsol Multiphysics 5.5, соответственно. На главном окне программного комплекса размещены переключатели, с помощью которых можно выбрать решаемую задачу (рисунок 4.2).

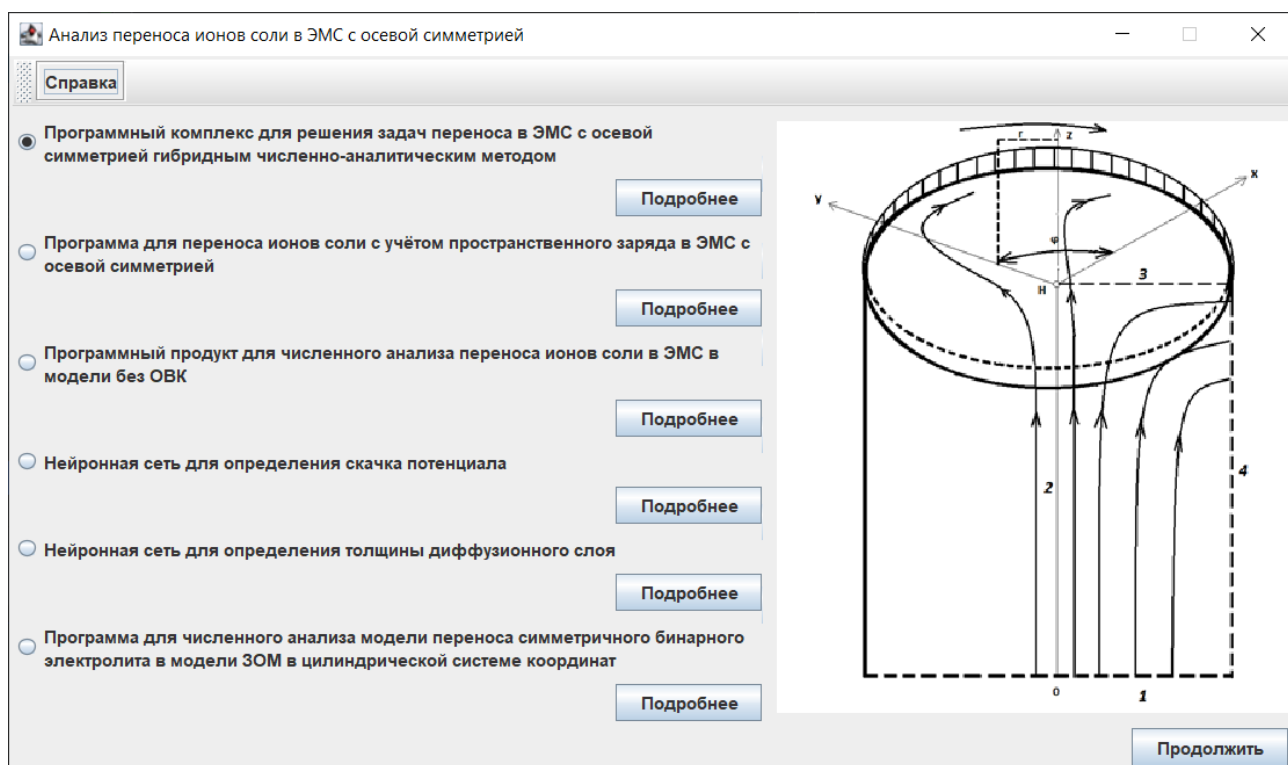


Рисунок 4.2 – Основное окно комплекса программ «Анализ переноса ионов соли в ЭМС с осевой симметрией»

В программном комплексе предусмотрена возможность вызвать справку, а также выбрать одну из шести программ для проведения вычислительных экспериментов, по каждой из которых можно посмотреть постановку задачи, нажав на кнопку «Подробнее». В главном диалоговом окне комплекса также размещен рисунок, изображающий схему электрохимической ячейки с КОМ с обозначением границ, описание же соответствующих граничных условий доступно при нажатии кнопки «Подробнее» в программах 1–3, 6.

4.1 Программа для решения задач переноса в мембранных системах с осевой симметрией гибридным численно-аналитическим методом «Hybrid_method_for_VMD»

При разработке данной программы была выполнена интеграция сред Matlab R2022a и Comsol Multiphysics 5.5. Первоначальный расчёт моделей происходит в среде Comsol Multiphysics 5.5, а затем данные импортируются в среду Matlab

R2022a, где на встроенном языке Matlab запрограммирован алгоритм расчёта аналитического решения в ОВК и дальнейшее сращивание решения в ОВК с численным решением, полученным в Comsol Multiphysics, а также визуализация графиков решений и сохранение результатов. Блок-схема комплекса показана на рисунке 4.3, его целью является решение задач переноса ионов соли в системах с вращающимся мембранным диском при реально используемых в экспериментах значениях скачка потенциала, угловой скорости и начальной концентрации. Функциональные возможности программы позволяют вводить начальные данные: концентрацию, угловую скорость вращения мембранного диска и скачок потенциала и, в зависимости от этих данных, находить концентрации катионов и анионов, а также напряженность при высокой угловой скорости вращения диска и начальной концентрации за счёт применения нового гибридного численно-аналитического метода. Данные, которые выдает программа могут быть экспортированы в виде отчёта в формате MS Word, для их дальнейшего использования.

В пункте 4.2 описана реализация программы эффективного численного решения краевой задачи для базовой модели методом конечных элементов при небольших значениях начальной концентрации и угловой скорости вращения мембранного диска.

Однако численное решение соответствующей краевой задачи представляет собой значительные вычислительные сложности при реальных концентрациях раствора и больших скачках потенциала и угловой скорости вращения мембранного диска. Поэтому была разработана программа, использующую упрощенную модель для численного решения – модель без области возрастания катионов. Кроме того, была разработана программа, реализующая асимптотическое решение в ОВК в Matlab, а также программа для гибридного численно-аналитического решения краевой задачи базовой модели.

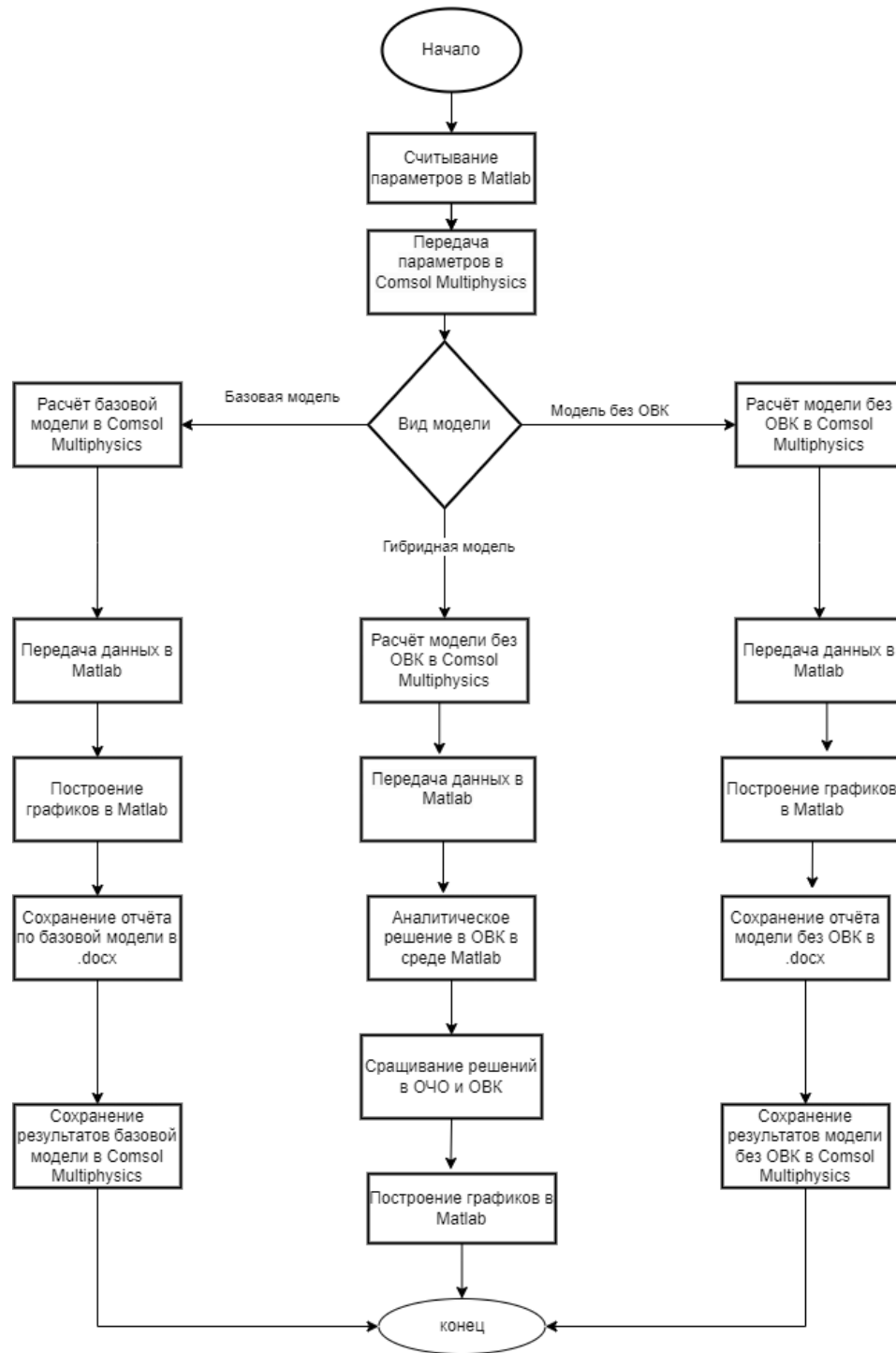


Рисунок 4.3 – Блок-схема разработанной программы

В главном окне приложения по умолчанию заданы начальные параметры (концентрация, угловая скорость, скачок потенциала, ширина и высота ячейки), которые можно изменить, далее нужно выбрать вид модели для расчёта (базовая, гибридная или без ОВК) и нажать на кнопку «Выполнить расчёт» (рисунок 4.4). После этого появится индикатор выполнения, так как расчёт может занимать

большое количество времени: от нескольких часов до нескольких недель в зависимости от заданных параметров, то для пользователя была предусмотрена возможность просматривать прогресс выполнения задачи. После завершения расчёта можно нажать кнопку «Вывести график» и отобразить один из выбранных вариантов графиков (концентрация катионов, анионов или напряженность). Кроме того, можно сформировать отчёт с результатами решения в формате MS Word, отчёт будет сохранён в текущую директорию под именем «Report VMD.docx». Также в пункте «Меню» можно нажать на кнопку «Сохранить» и выполнить сохранение соответствующей модели в формате .mph, а также посмотреть справку о программе.

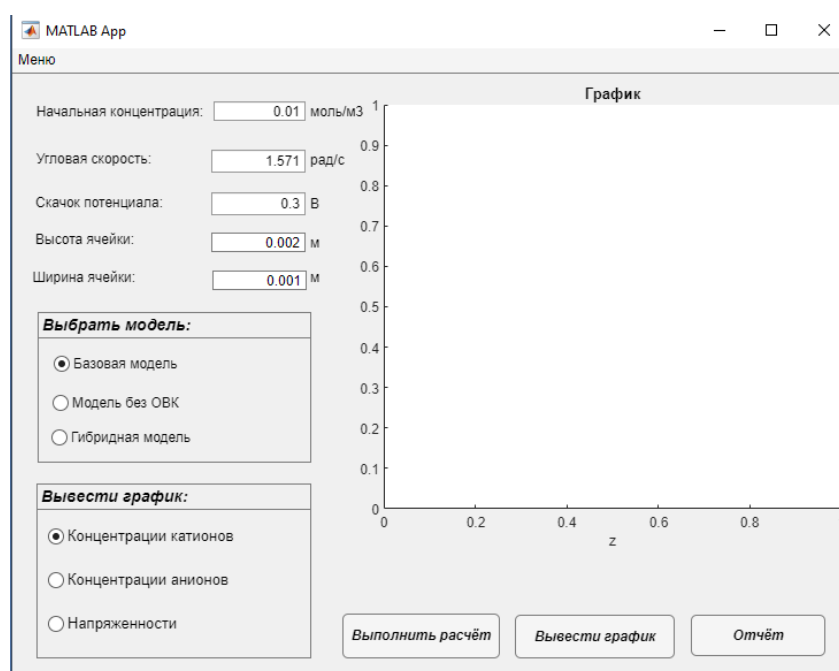


Рисунок 4.4 – Окно программного комплекса

График напряженности при объединении решений изображен ниже, где синим показано решение модели без ОВК, импортированное из Comsol, а красным – аналитическое решение в ОВК (рисунок 4.5):

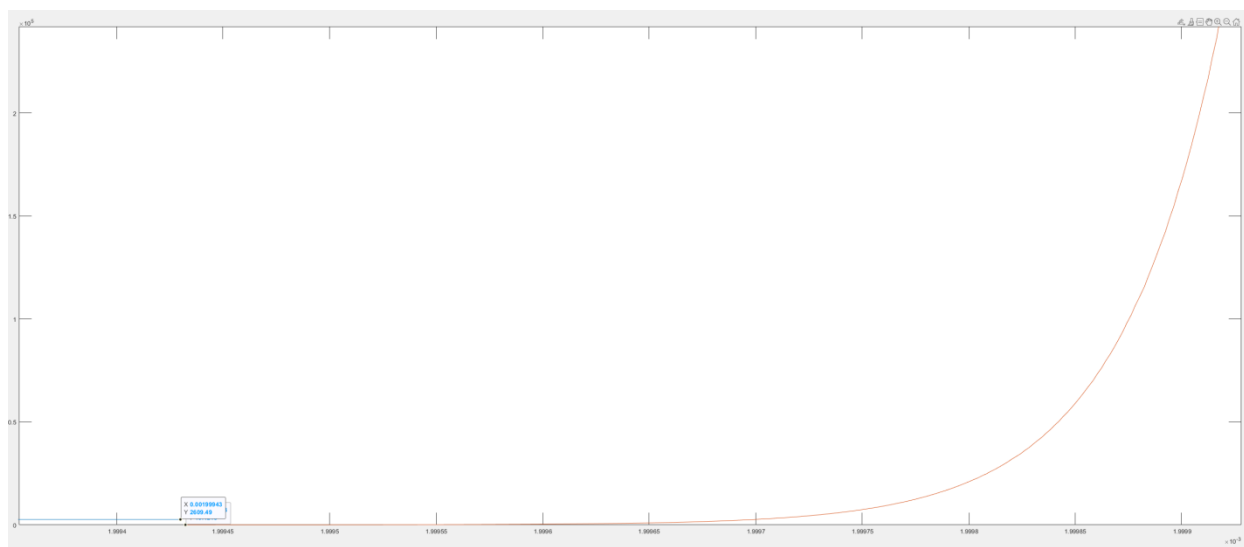


Рисунок 4.5 – Фрагмент графика напряженности при сращивании решений

4.2 Программа для переноса ионов соли с учётом пространственного заряда в мембранных системах с осевой симметрией «VMD_with_space_charge»

Графический интерфейс программы разработан в среде Comsol Multiphysics 5.5 с использованием встроенного в среду языка программирования Java. Применение Comsol Compiler позволило разработать автономное приложение, а благодаря тому, что скомпилированные приложения содержат библиотеку Comsol Runtime, лицензия для запуска приложения не нужна. Программа позволяет решать задачу о переносе ионов соли при вращении катионообменного мембранного диска внутри вертикально стоящей цилиндрической ячейки вокруг центральной оси с учетом электроконвекции. Функциональные возможности программы заключаются в возможности расчета концентрации катионов и анионов, а также потенциала и скоростей, с последующим выводом их графиков, варьируя начальные условия модели (начальную концентрацию, скачок потенциала и угловую скорость) и параметры ячейки (ширину и высоту). Данные, которые выдает программа, могут быть экспортированы в виде отчёта в файлы MS Word или HTML, для их дальнейшего использования.

Для моделирования процессов переноса используется связанная система уравнений Навье – Стокса с объемной электрической силой \vec{f} и Нернста – Планка – Пуассона, которая в цилиндрической системе координат принимает вид, представленный формулами (3.1–3.7) из п.3.1 данного исследования, для численного исследования также используются краевые условия из п. 3.1.

Разработанное приложение содержит файловое меню со стандартными командами сохранения (*Сохранить* и *Сохранить как...*) и кнопкой просмотра информации о среде разработки (*About*) (рисунок 4.6).

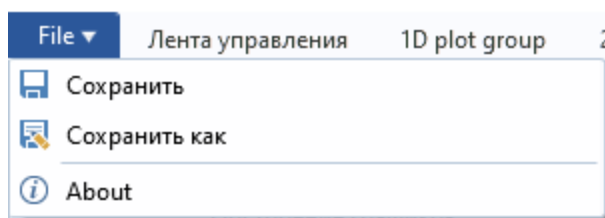


Рисунок 4.6 – Файловое меню

Основное окно программы содержит параметры, которые можно варьировать в модели: ширину и высоту ячейки в метрах, угловую скорость (рад/с), начальную концентрацию (моль/м³) и скачок потенциала (В), а также графическое окно, куда будет выведен результат моделирования.

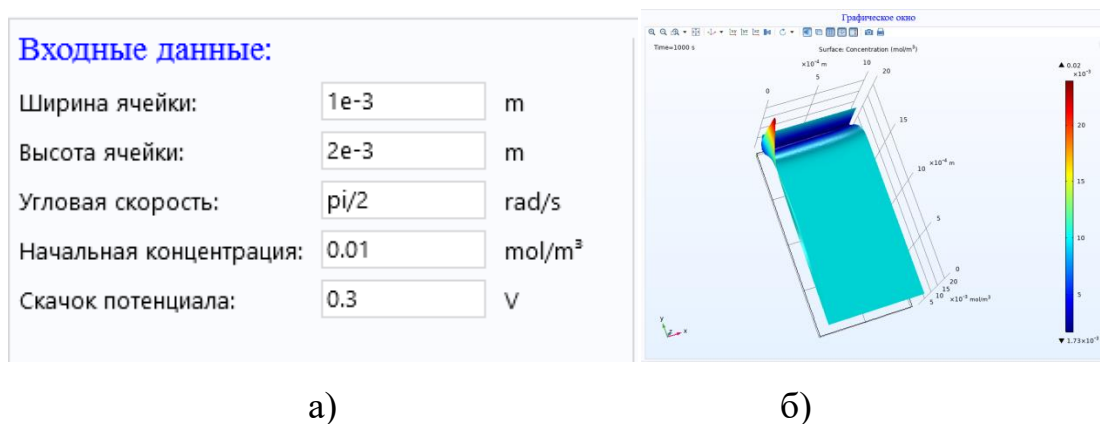
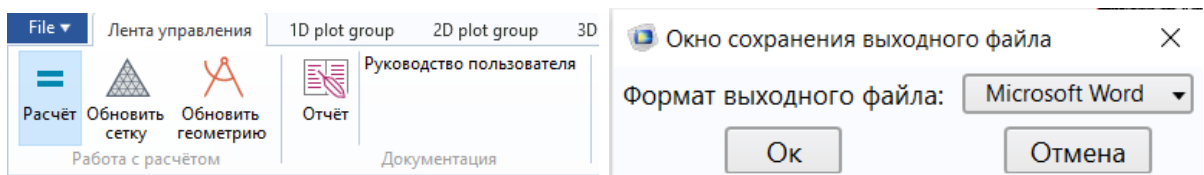


Рисунок 4.7 – Основное окно: а) ввод параметров модели; б) окно вывода результата

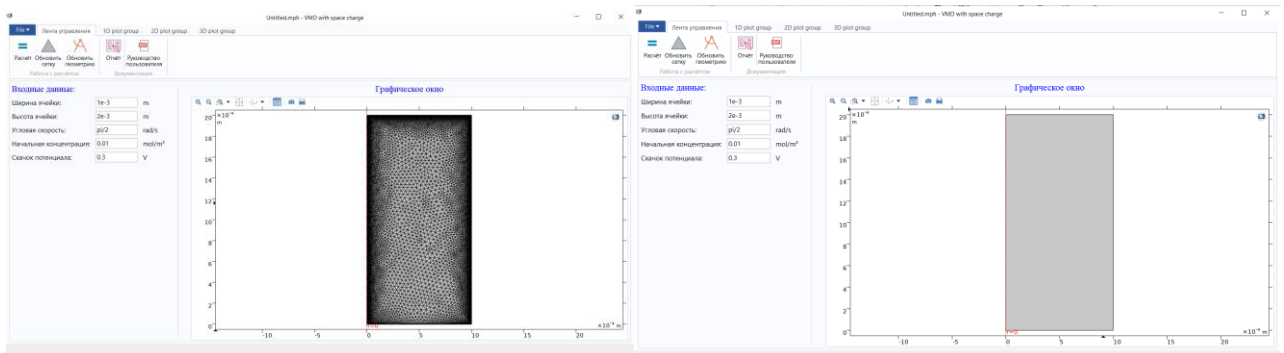
Также приложение содержит ленту (рисунок 4.8а), удобно разделяющую его на следующие разделы: Лента управления, 1D plot group, 2D plot group, 3D plot group. Лента управления включает кнопки: Расчёт (основная кнопка запускающая модель с входными данными), Обновить сетку (выводит сетку) (рисунок 4.9а), Обновить геометрию (визуализирует геометрию задачи) (рисунок 4.9б), Отчёт (при нажатии этой кнопки появится диалоговое окно с вариантами выбора формата сохранения: в виде документа MS Word или в виде HTML-файла с возможностью выбора пути сохранения файла) (рисунок 4.8б), а также Руководство пользователя.



а)

б)

Рисунок 4.8 – Лента приложения: а) общий вид Ленты; б) окно выбора формата сохранения отчёта



а)

б)

Рисунок 4.9 – Общий вид окна программы: а) обновление сетки; б) обновление геометрии

Раздел 1D plot group выводит графики концентраций (C_1) (рисунок 4.10) и (C_2), скорости (u , v , w), потенциала (Φ) и напряженности (E) в зависимости от z с фиксированными значениями r . Сечения по r сделаны, начиная со значения 0 и по значению 0,001 с шагом 0,0001 м.

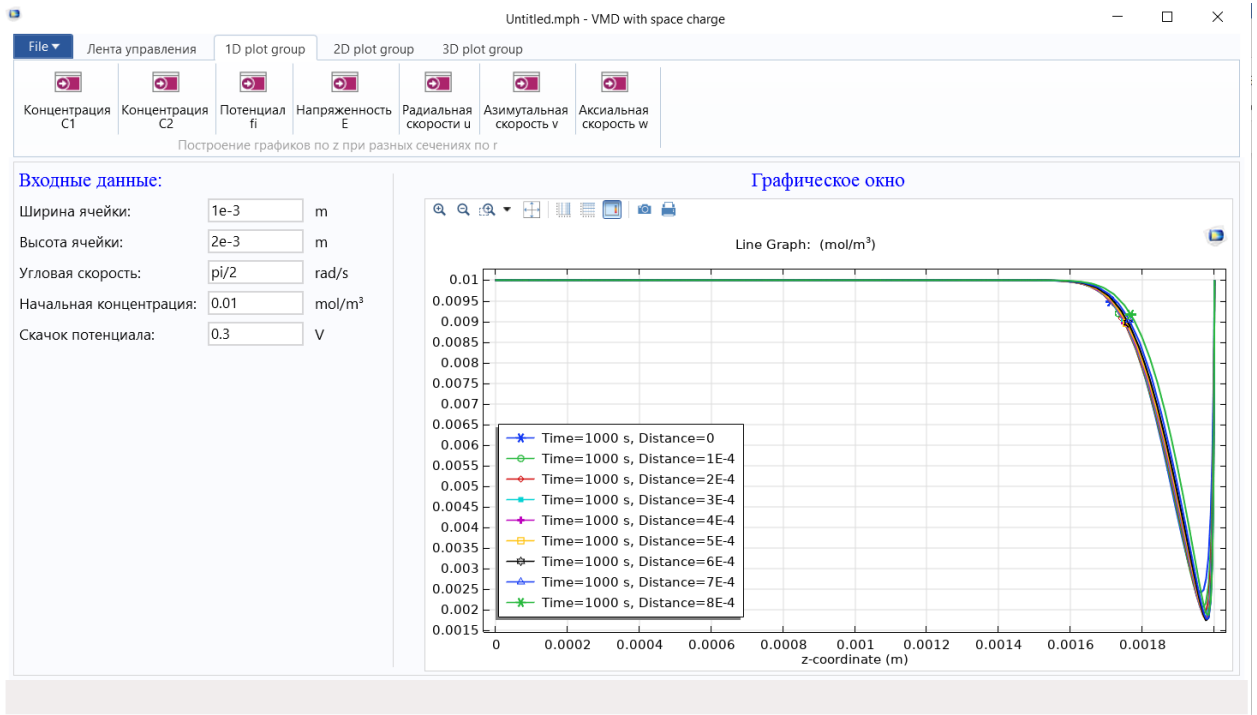


Рисунок 4.10 – График концентрации катионов в зависимости от z при разных сечениях r

Раздел 2D plot group выводит графики концентраций (C_1 и C_2), скорости (u , v , w), потенциала (Φ) и линии тока раствора (рисунок 4.11).

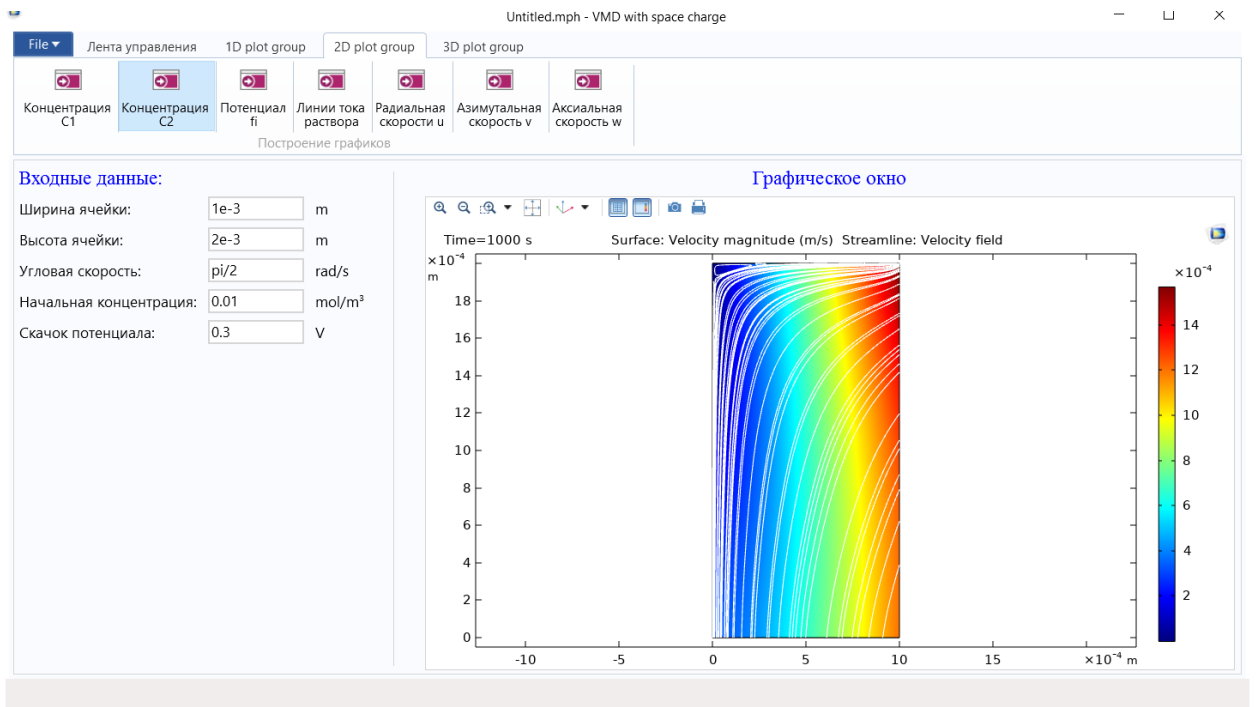


Рисунок 4.11 – График линий тока раствора

Раздел 3D plot group включает визуализацию следующих 3D графиков: концентрации C_1 и C_2 , скорости и потенциала (рисунок 4.12).

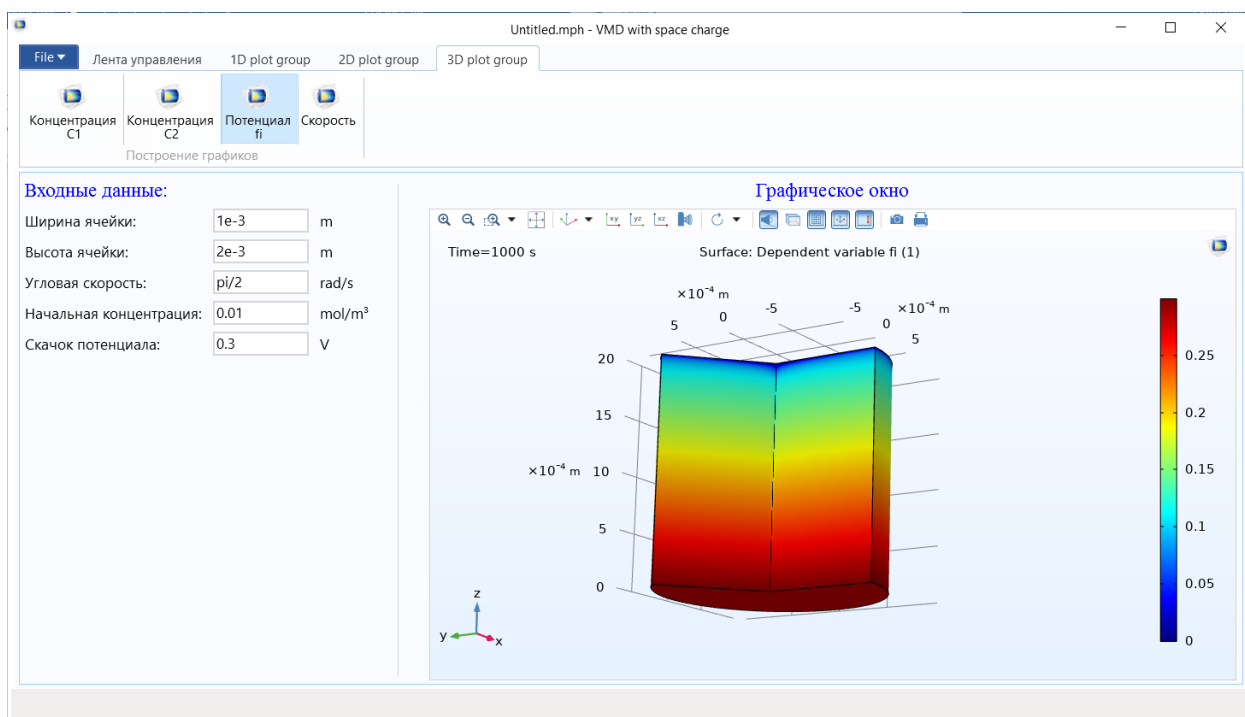


Рисунок 4.12 – 3D график потенциала

Все выводимые в графическое окно графики можно увеличивать, поворачивать, распечатывать и т.д., используя расположенную сверху графического окна панель.

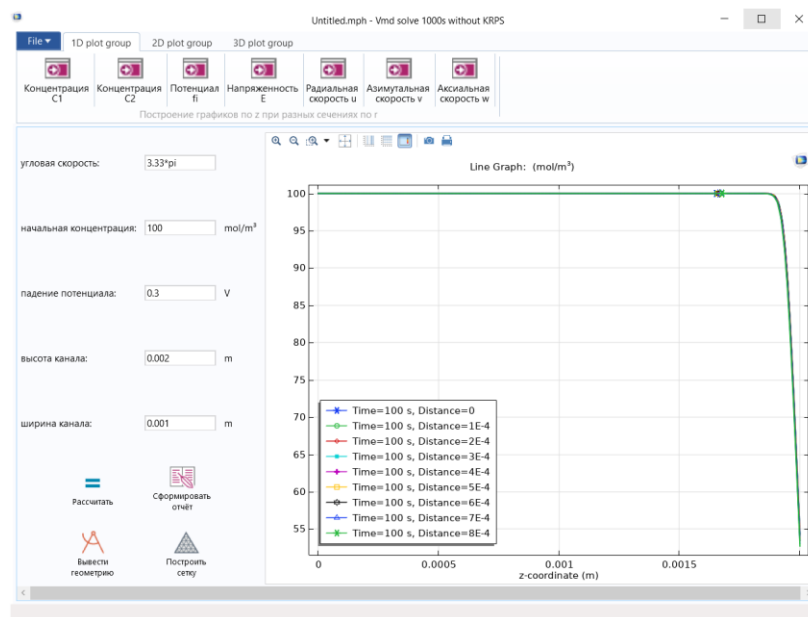
4.3 Программа для численного анализа переноса ионов соли в электромембранных системах в модели без ОВК

В этом пункте приводится описание разработанной в среде Comsol Multiphysics 5.5, с использованием встроенного в среду языка программирования Java, программы для численного анализа переноса ионов соли в модели без ОВК, а также теоретическое исследование переноса на основе разработанного программного продукта. Краевая задача, решаемая данным программным продуктом, подробно описана в п. 1.6.

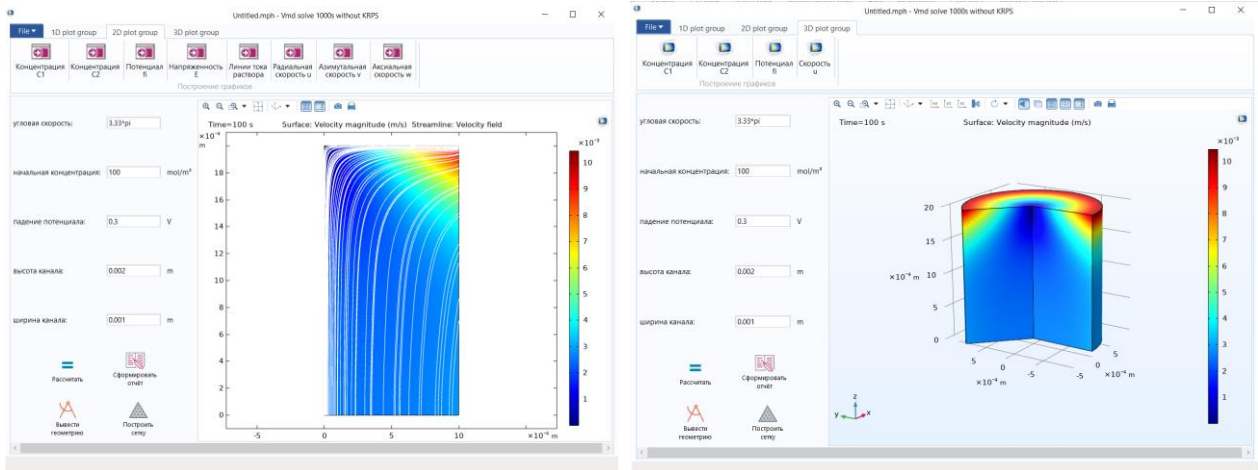
Функциональные возможности программы заключаются в возможности расчета концентрации катионов и анионов, а также потенциала и скоростей, с последующим выводом их графиков, варьируя начальные условия модели (начальную концентрацию, скачок потенциала и угловую скорость) и параметры ячейки (ширину и высоту). Данные, которые выдает программа, могут быть экспортированы в виде отчёта в файлы MS Word или HTML, для их дальнейшего использования.

Также приложение содержит ленту, разделяющую его на разделы: File (с возможностью сохранения модели в формате mph), 1D plot group (рисунок 4.13а), 2D plot group (рисунок 4.13б) и 3D plot group (рисунок 4.13в). Главное окно приложения (рисунок 4.13а) включает кнопки: «Расчитать» (основная кнопка запускающая модель с входными данными), «Построить сетку» (выводит сетку), «Вывести геометрию» (визуализирует геометрию задачи) и «Сформировать отчёт» (при нажатии этой кнопки появится диалоговое окно с вариантами выбора формата сохранения: в виде документа MS Word или в виде HTML-файла и выбор пути сохранения файла).

Описание графиков, выводимых в разделах 1D plot group, 2D plot group и 3D plot group аналогично графикам, приведённым в предыдущем пункте.



a)



б)

в)

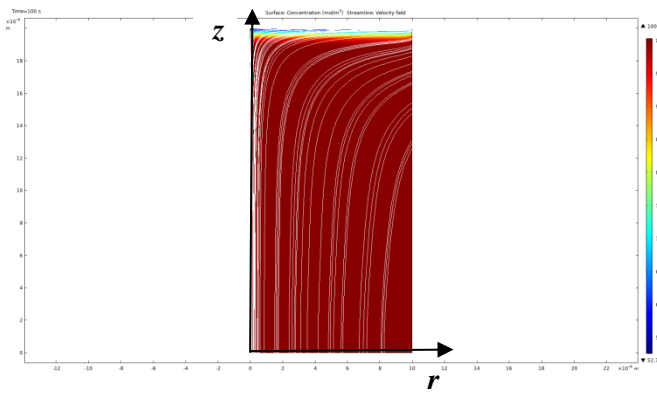
Рисунок 4.13 –Пример построения в программе графика из: а) 1D plot group (концентрации); б) 2D plot group (линий тока раствора); в) 3D plot group (скорости)

Для выяснения возможностей комплекса программ и его адекватности, и, главное, создания обучающего и контролирующего множеств для нейронных сетей, были проведены ряд вычислительных экспериментов:

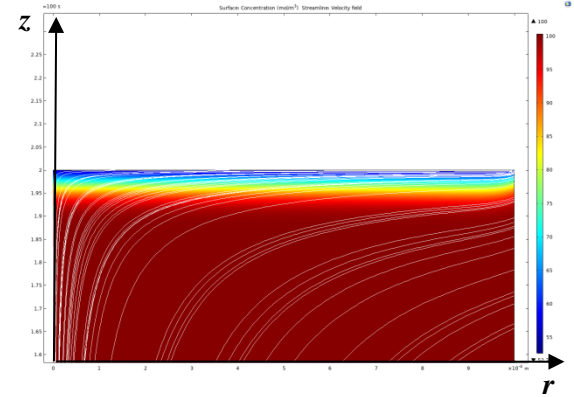
1) Вычислительные эксперименты по определению зависимости переноса от скачка потенциала

Для численного исследования зависимости переноса ионов соли в системах с осевой симметрией от скачка потенциала с помощью разработанной программы были использованы следующие начальные условия: $C_0 = 100$ моль/м³ (0.1 М), $\omega = 3,33\pi$ рад/с (примерно 100 об/мин). Скачок потенциала при этом изменялся от 0,3В до 2В. Данные параметры соответствуют реальным значениям, используемым при проведении экспериментов.

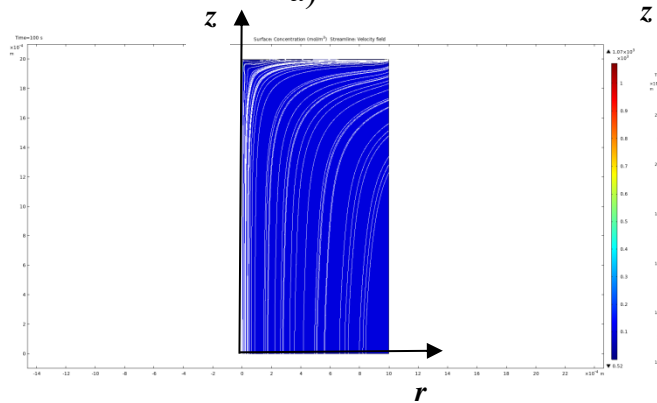
По линиям тока раствора, изображенным на рисунке 4.14 видно, что при скачке потенциала 0,3В электроконвекция отсутствует (рисунки 4.14а, б) и судя по распределению концентрации режим переноса допредельный, а при скачке 1В (рисунки 4.14в, г) начинается процесс образования электроконвективных вихрей и судя по распределению концентраций режим переноса сверхпредельный. При увеличении скачка потенциала наблюдается рост количества и размеров электроконвективных вихрей (рисунки 4.14д, е, ж, з).



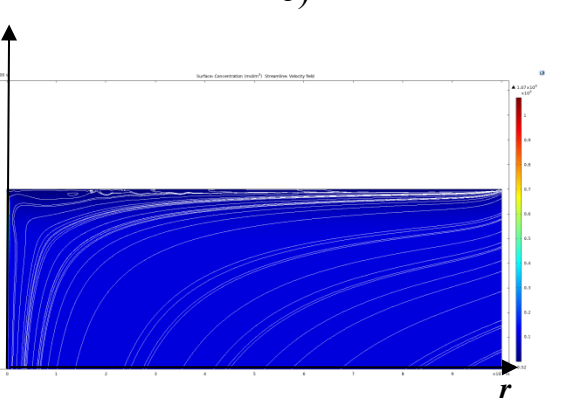
a)



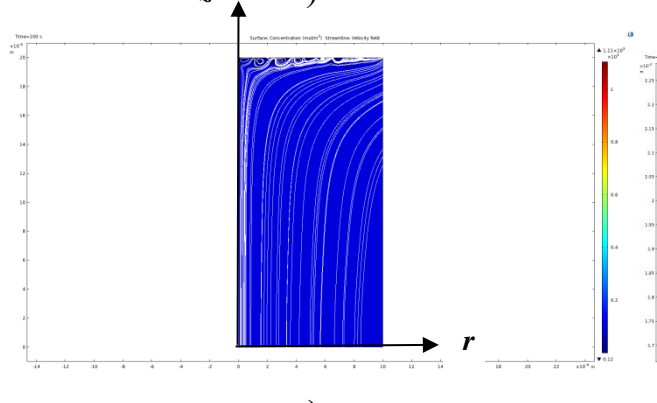
б)



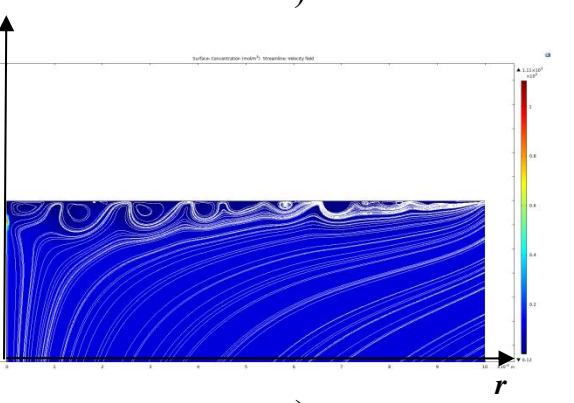
B)



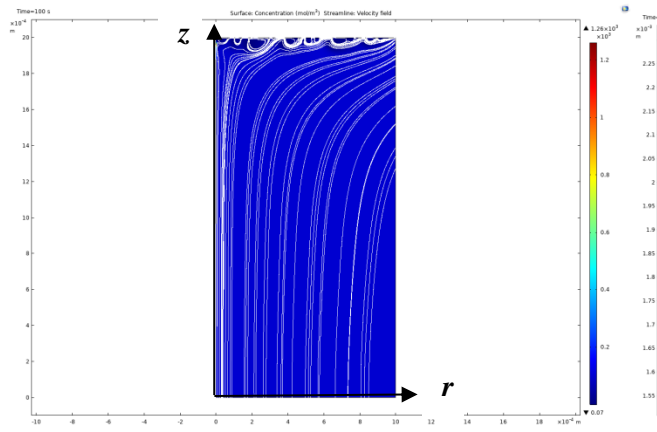
Г)



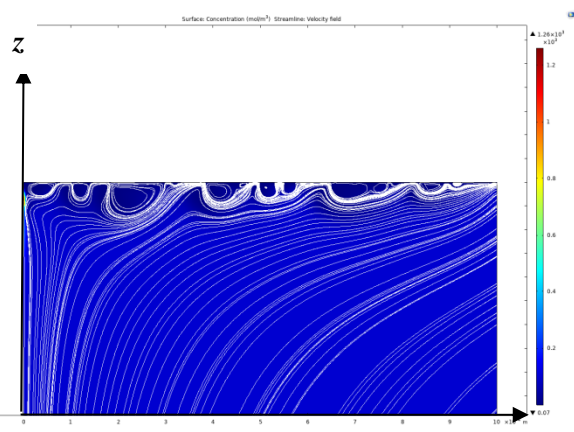
Д)



e)



Ж)



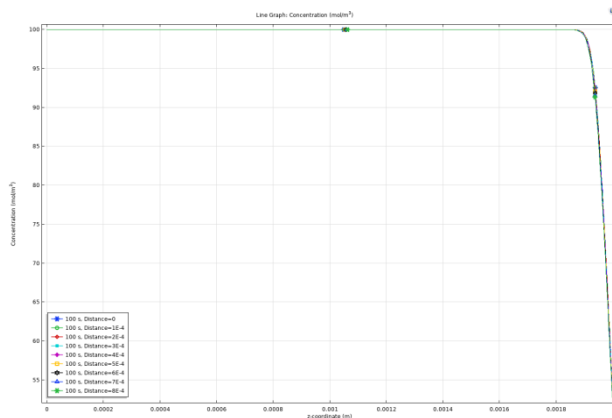
з)

Рисунок 4.14 – Линии тока раствора при $t=100$ с а) скачок потенциала 0,3В б) скачок потенциала 0,3В, вид вблизи мембраны в) скачок потенциала 1В г) скачок потенциала 1В, вид вблизи мембраны д) скачок потенциала 1,5В е) скачок потенциала 1,5В, вид вблизи мембраны ж) скачок потенциала 2В з) скачок потенциала 2В, вид вблизи мембраны

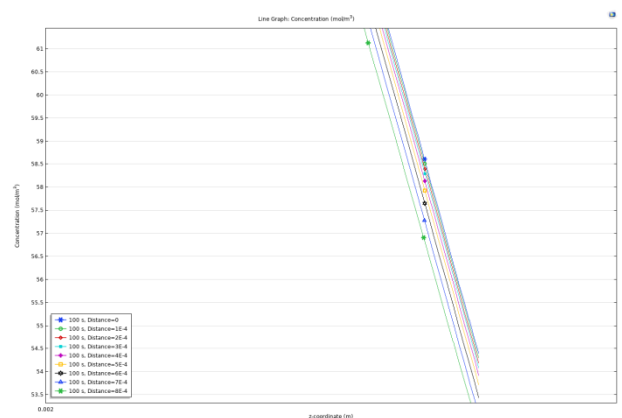
Для исследования поведения концентрации катионов рассмотрим сечения по r , начиная со значения 0,0001 и по значение 0,0009 с шагом 0,0001 м и построим профили концентрации при различных сечениях без учёта ОВК, где концентрация катионов экспоненциально возрастает и решение в этой области находится аналитически с помощью гибридного численно-аналитического метода. По горизонтальной оси отложим координаты высоты ячейки (z), правая граница при этом соответствует катионообменной мембране ($z=0,002$ м), по вертикальной оси отложим концентрацию катионов C_I .

При изучении профилей концентрации катионов при скачке потенциала 0,3В (рисунки 4.15а, б) видно, что концентрация катионов около КОМ монотонно убывает, что соответствует допредельному режиму. При скачке потенциала 1В (рисунки 4.15в, г) около КОМ наблюдается ломанная кривая, а при скачке 2В (рисунки 4.15д, е) образуются точки локального минимума, что характерно для сверхпредельного режима.

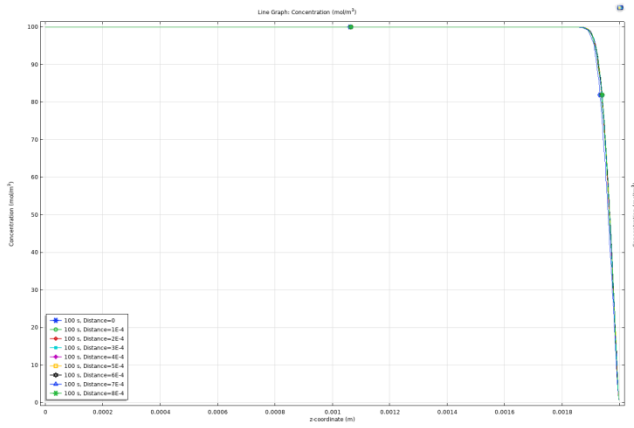
Таким образом, профиль концентрации катионов колеблется сообразно прохождению электроконвективных вихрей через это сечение.



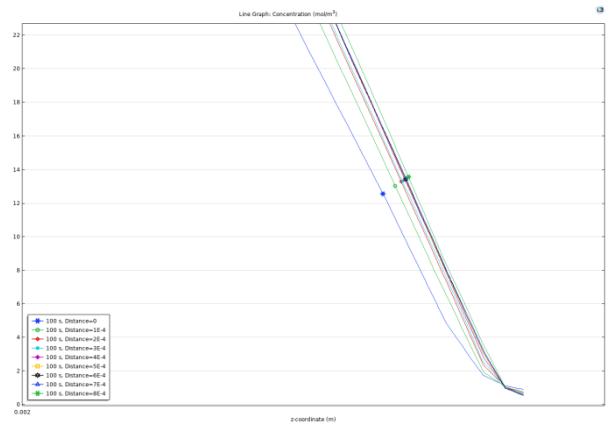
а)



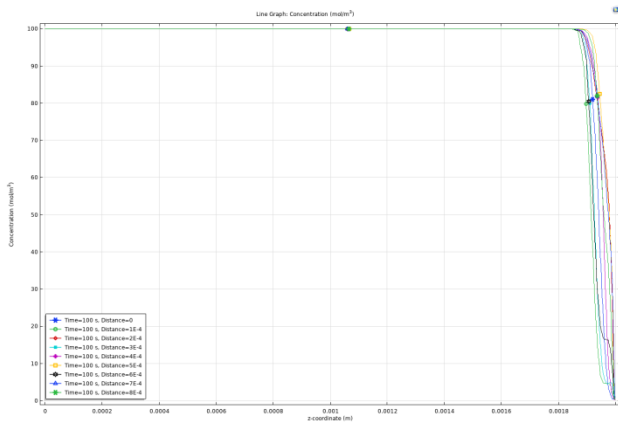
б)



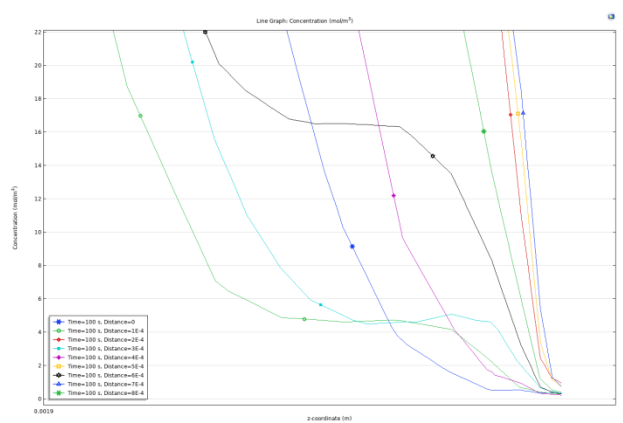
в)



г)



д)



е)

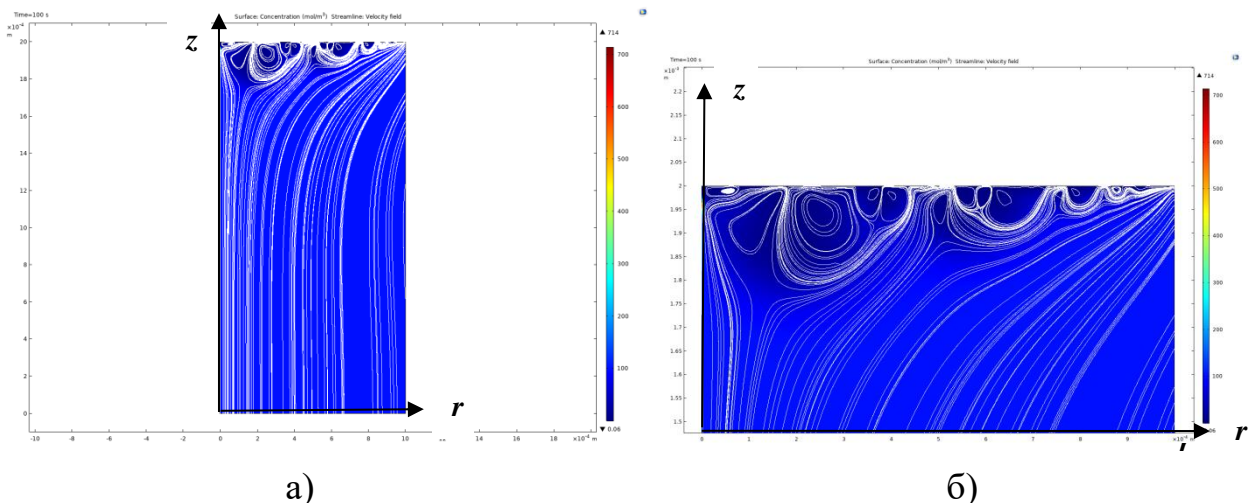
Рисунок 4.15 – Профили концентрации катионов при различных сечениях по r при $t=100$ с а) скачок потенциала 0,3В б) скачок потенциала 0,3В, вид вблизи мембраны в) скачок потенциала 1В г) скачок потенциала 1В, вид вблизи мембраны д) скачок потенциала 2В е) скачок потенциала 2В, вид вблизи мембраны

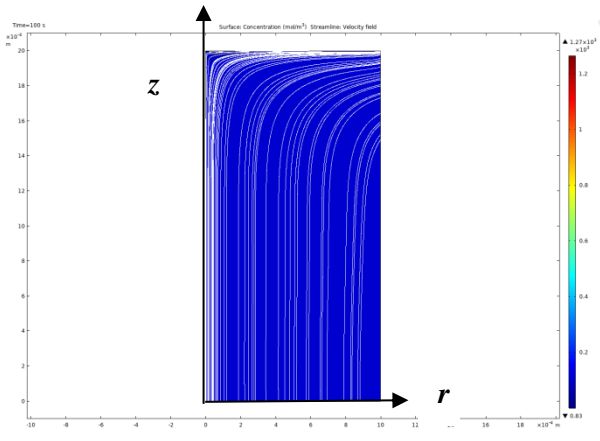
Таким образом, при заданной начальной концентрации и скорости вращения существует критическое значение скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, т.е. при скачках потенциала ниже критического электроконвекция практически не наблюдается, а при больших электроконвекция имеет более выраженный характер и чем больше скачок потенциала, тем большие размеры электроконвективных вихрей. При этом с увеличением времени электроконвективные вихри образовавшиеся вблизи оси симметрии постепенно скатываются к краю вращающегося мембранного диска под действием азимутальной скорости.

2) Вычислительные эксперименты для по определению зависимости переноса ионов соли от угловой скорости

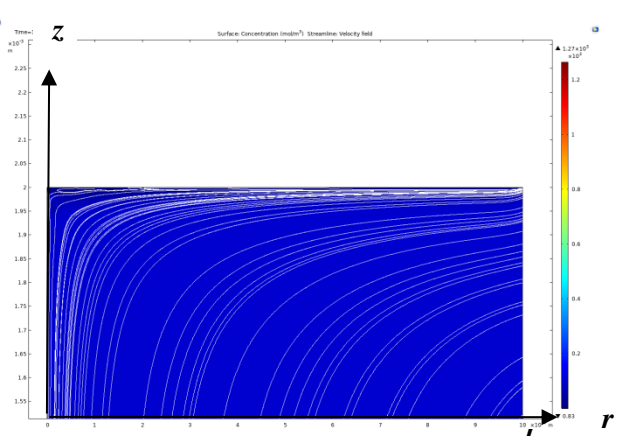
Для численного исследования зависимости переноса ионов соли в системах с осевой симметрией от угловой скорости были использованы следующие начальные условия: $C_0 = 100$ моль/м³, $d_\phi = 1,5$ В. Угловая скорость вращения мембранного диска при этом изменялась от $\omega = \frac{\pi}{30}$ до $\omega = 20\pi$ рад/с.

На рисунке 4.16 изображены линии тока раствора при различной угловой скорости, по которым можно сделать вывод, что при уменьшении угловой скорости количество и размеры электроконвективных вихрей увеличиваются. Так, например, при угловой скорости $\frac{\pi}{30}$ рад/с наблюдается множество электроконвективных вихрей (рисунки 4.16а, б), при увеличении угловой скорости до 10π видим формирование едва заметного вихря (рисунки 4.16в, г), аналогичная ситуация возникает при скорости 12π (рисунки 4.16д, е) и 15π (рисунки 4.16ж, з), а вот при угловой скорости 20π рад/с электроконвекция полностью отсутствует (рисунки 4.16и, к).

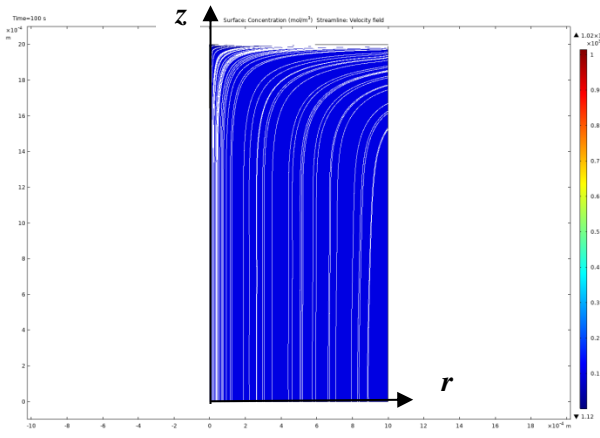




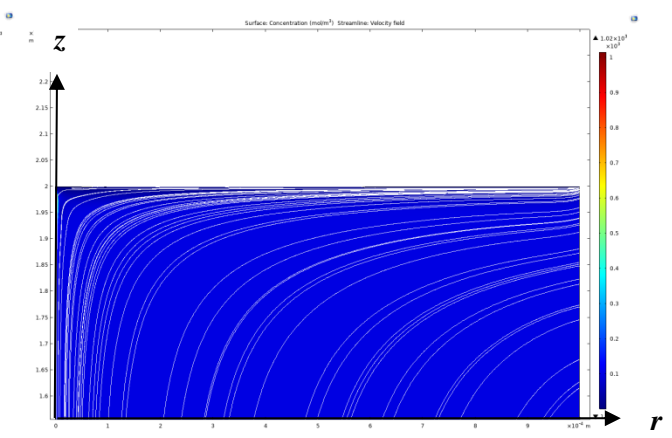
В)



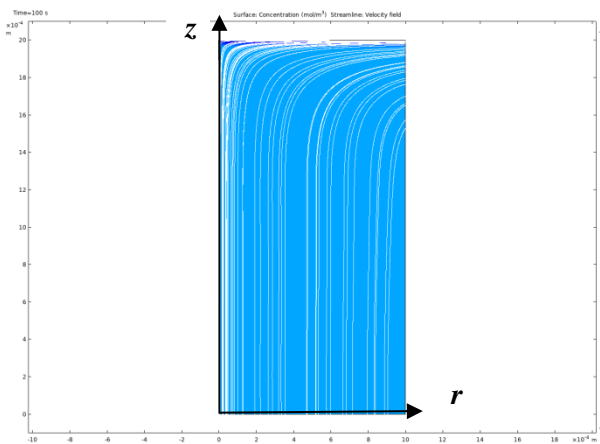
Г)



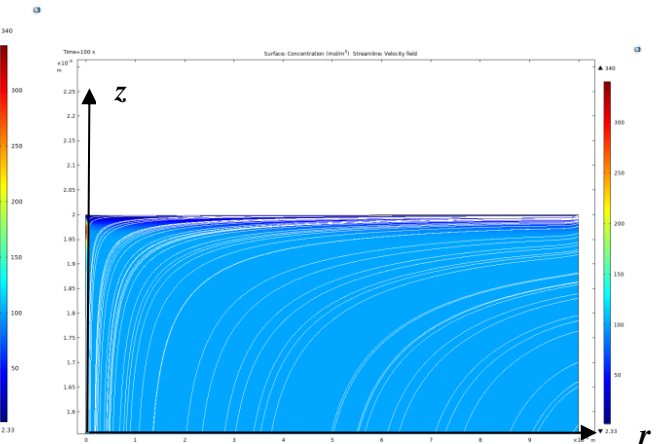
Д)



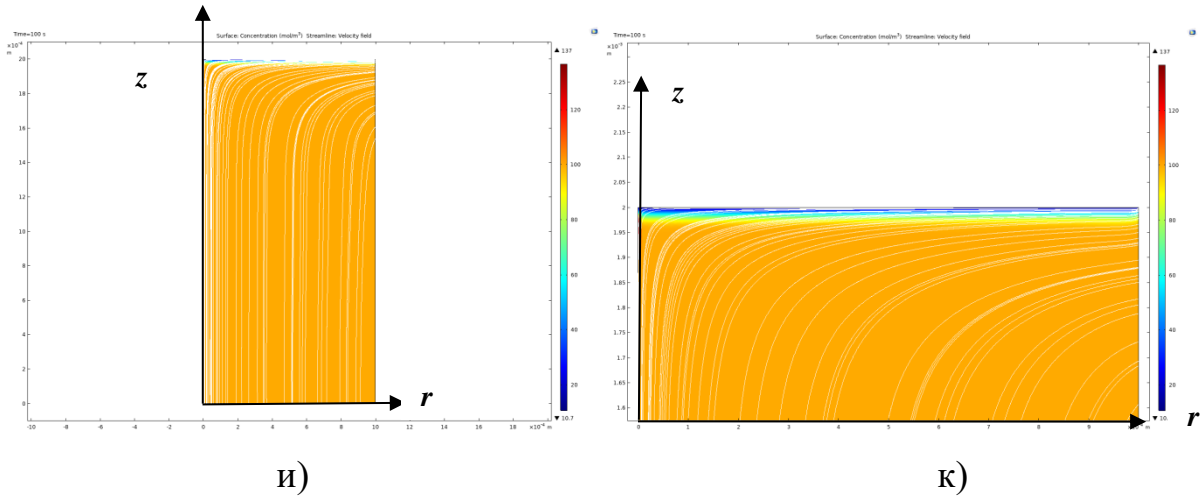
е)



Ж)

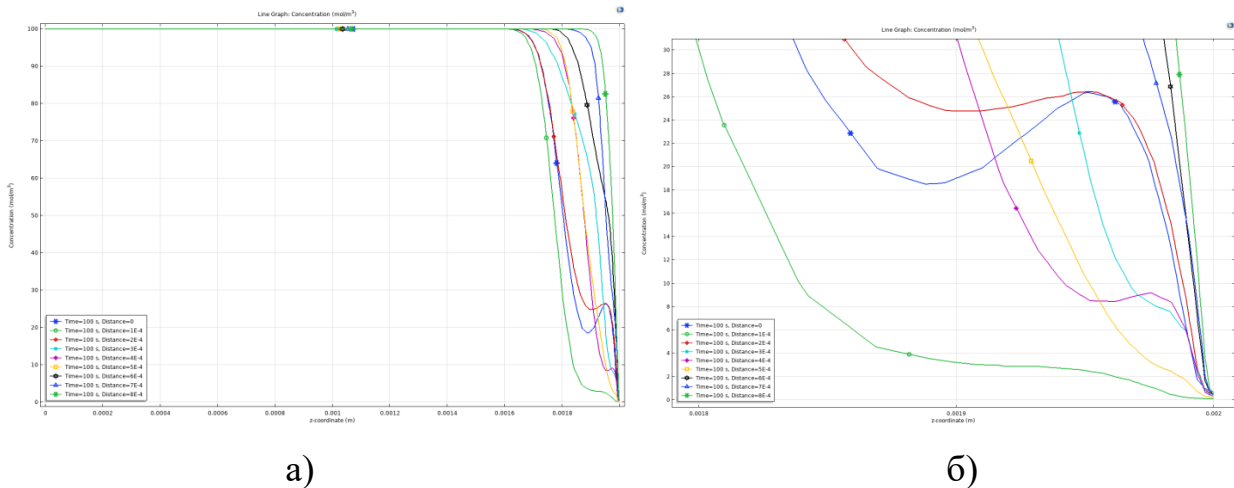


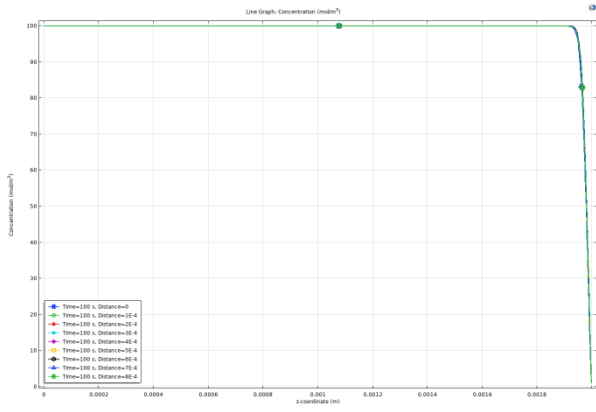
з)



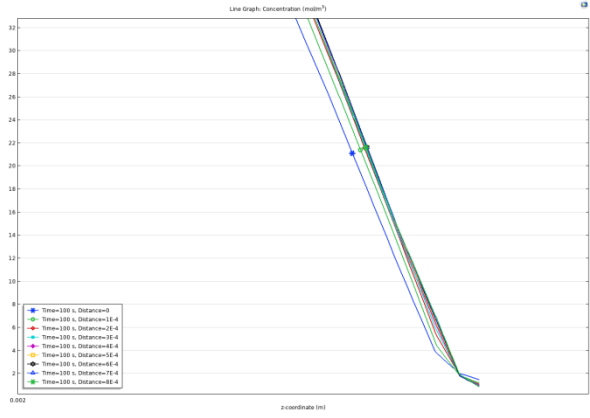
- Рисунок 4.16 – Линии тока раствора при $t=100$ с а) угловая скорость $\frac{\pi}{30}$ рад/с
 б) угловая скорость $\frac{\pi}{30}$ рад/с, вид вблизи мембраны в) угловая скорость 10π рад/с
 г) угловая скорость 10π рад/с, вид вблизи мембраны д) угловая скорость 12π рад/с
 е) угловая скорость 12π рад/с, вид вблизи мембраны ж) угловая скорость 15π рад/с
 з) угловая скорость 15π рад/с, вид вблизи мембраны и) угловая скорость 20π рад/с
 к) угловая скорость 20π рад/с, вид вблизи мембраны

Анализ профилей концентрации катионов без ОВК (рисунок 4.17) также свидетельствует о том, что при небольшой начальной скорости, например, $\frac{\pi}{30}$ рад/с (рисунки 4.17а, б) возникает электроконвекция, так как концентрации около КОМ имеют локальный минимум. По мере увеличения угловой скорости электроконвекция уменьшается (рисунки 4.17в–з) вплоть до полного её исчезновения, что подтверждается монотонным убыванием концентрации катионов около КОМ при 20π рад/с (рисунки 4.17и,к).

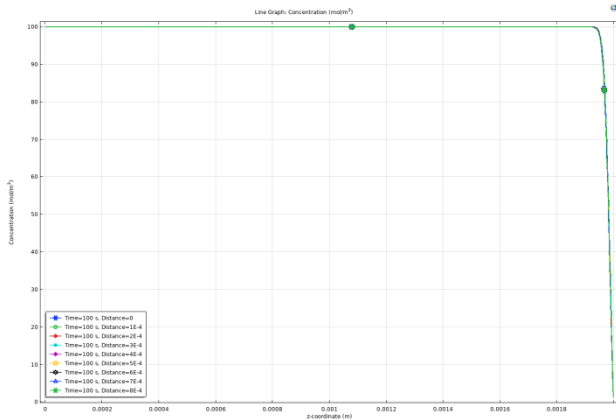




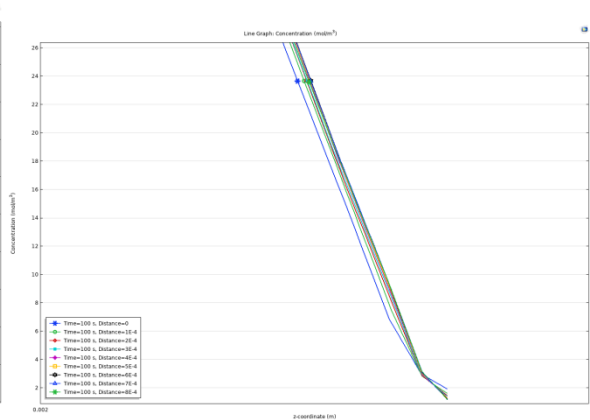
В)



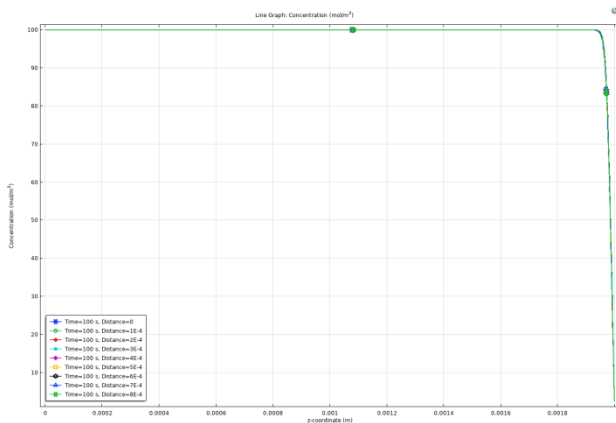
Г)



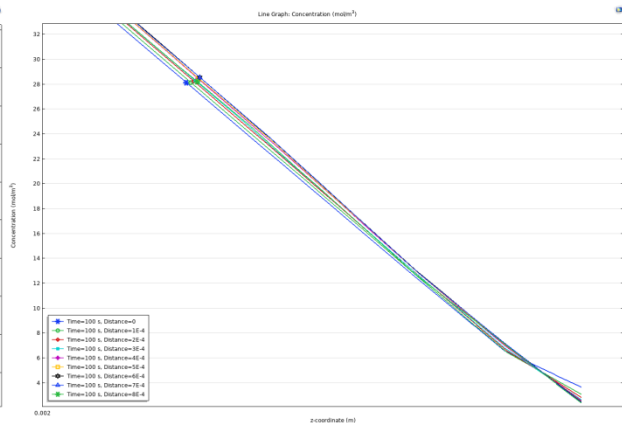
Д)



е)



Ж)



з)

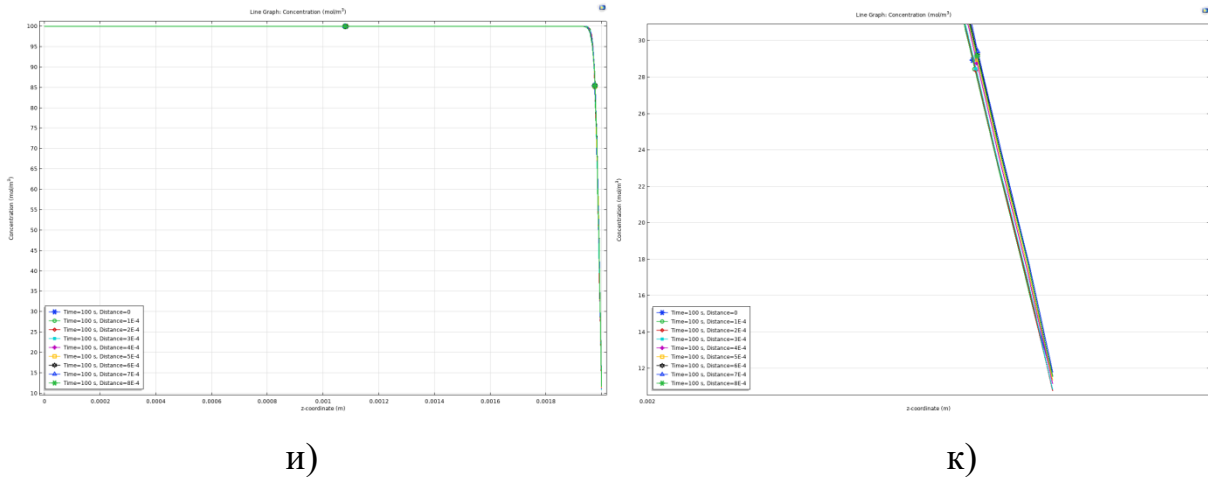


Рисунок 4.17 – Профили концентрации катионов при различных сечениях по r при $t=100$ с а) угловая скорость $\frac{\pi}{30}$ рад/с б) угловая скорость $\frac{\pi}{30}$ рад/с, вид вблизи мембраны в) угловая скорость 10π рад/с г) угловая скорость 10π рад/с, вид вблизи мембраны д) угловая скорость 12π рад/с е) угловая скорость 12π рад/с, вид вблизи мембраны ж) угловая скорость 15π рад/с з) угловая скорость 15π рад/с, вид вблизи мембраны и) угловая скорость 20π рад/с к) угловая скорость 20π рад/с, вид вблизи мембраны

Таким образом, можно сделать вывод о том, что сверхпредельный режим наблюдается при небольшой угловой скорости вращения диска, а с её увеличением электроконвективные вихри становятся меньше. При этом начиная с некоторого значения угловой скорости вращения диска, в данном исследовании около 20π рад/с, наблюдается допредельный режим.

Выводы. При заданной начальной концентрации и скорости вращения существует критическое значение скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, а с течением времени электроконвективные вихри, образовавшиеся вблизи оси симметрии, постепенно скатываются к краю вращающегося мембранного диска под действием азимутальной скорости.

Критическое значение скачка потенциала, при котором возникает электроконвекция, зависит от начальной концентрации и угловой скорости вращения, причём с увеличением скорости углового вращения значение критического скачка потенциала увеличивается.

4.4 Нейронная сеть для определения скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция в системе с ВМД

Программа предназначена для прогнозирования скачка потенциала в модели без ОВК, при котором начинается электроконвекция. Краевая задача для модели без ОВК подробно описана в п. 3.1.

Так как расчёт моделей занимает от нескольких часов до нескольких недель в зависимости от типа и параметров модели, а кроме того, проводить такие расчёты затратно с точки зрения вычислительных ресурсов, поэтому целесообразно выполнить расчёт нескольких моделей и использовать эти данные для разработки нейронной сети. Как известно, нейронные сети способны улавливать даже сложные закономерности в данных, однако требуют для обучения большое количество качественных данных, называемых обучающими, кроме того для оценки качества работы нейронной сети должны использоваться тестовые данные, а для остановки обучения и настройки гиперпараметров может потребоваться также валидационная выборка. Таким образом, выполнив расчёт некоторого количества моделей, построим необходимые выборки и создадим нейронную сеть, которая будет выполнять прогноз для новых данных всего за несколько секунд, используя при этом минимальное количество вычислительных ресурсов.

Для создания обучающей, тестовой и валидационной выборок, выполним численное решение разработанной математической модели при разных параметрах начальной концентрации и угловой скорости вращения с помощью программы, описанной в п. 4.3 и по результатам построим таблицу 4.1.

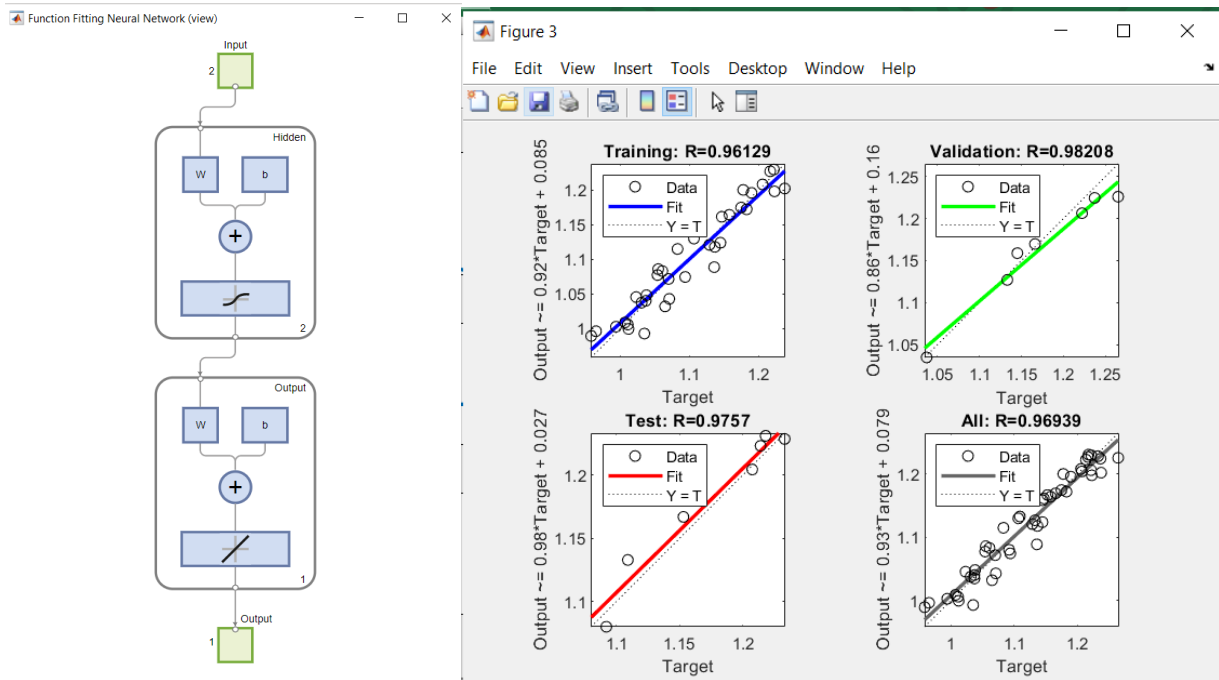
Задача заключается в том, чтобы по заданным ω_0 и C_0 построить нейронную сеть для нахождения значения скачка потенциала Φ_e , при котором начинается электроконвекция, то есть найти функцию двух переменных: $\Phi_e = f(\omega_0, C_0)$.

Далее данные из таблицы 4.1 были разбиты на обучающую (70%), валидационную (15%) и тестовую (15%) выборки. В качестве архитектуры выбрана сеть прямого распространения с двумя нейронами на входе, соответствующими входным переменным: начальная концентрация и угловая скорость, двумя

нейронами в скрытом слое и одним нейроном на выходе, соответствующим прогнозируемому скачку потенциала (рисунок 4.18а). Количество нейронов в скрытом слое варьировалось в процессе проведения экспериментов от 1 до 10, при этом оптимальный результат был получен при двух нейронах, а при большем количестве начинался эффект переобучения, который определялся по расхождению кривых обучения на обучающем и тестовом множествах (на обучающем множестве кривая ошибки уменьшалась, а на тестовом начиная с некоторой эпохи росла). В скрытом слое использовалась функция активации \tanh (гиперболический тангенс), а в выходном – purelin (линейная). По обучающей выборке проведено обучение нейронной сети согласно алгоритму Левенберга – Марквардта, а по тестовой выборке оценена ошибка, в качестве функции потерь была выбрана MSE (среднеквадратическая ошибка), которая составила порядка 10^{-4} (рисунок 4.18г), а по валидационной выборке произошла остановка обучения по параметру Validation Checks (рисунок 4.18в). Для оценки качества обучения используются метрики, в данном случае – коэффициент детерминации R^2 , который в общем составил около 0,96 (рисунок 4.18б), что говорит о хорошем качестве обучения модели и адекватности её результатов, так как чем ближе данный коэффициент к единице, тем более идеальной является модель.

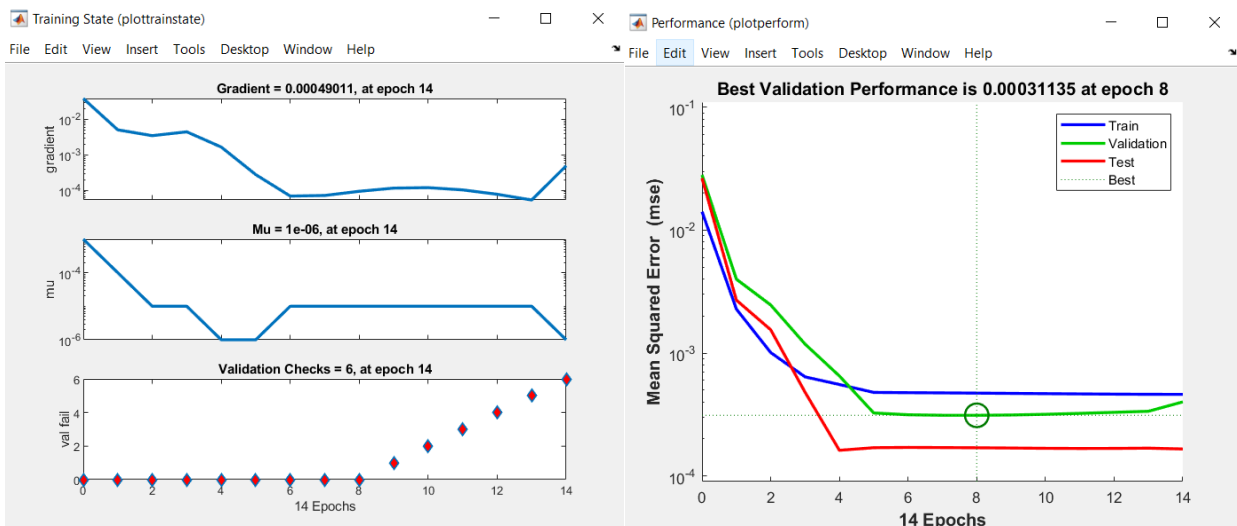
Таблица 4.1 – Скачок потенциала, при котором возникает электроконвекция в зависимости от C_0 и ω_0

$\omega_0 \backslash C_0$	70	80	90	100	110	120	130
70	0,9581	1,035	0,965	1,012	0,9939	1,011	1,007
80	1,065	1,037	1,031	1,037	1,071	1,023	1,038
90	1,07	1,094	1,054	1,092	1,061	1,055	1,136
100	1,083	1,137	1,129	1,145	1,133	1,1067	1,109
110	1,145	1,147	1,158	1,153	1,166	1,183	1,175
120	1,19	1,2232	1,178	1,238	1,2074	1,222	1,206
130	1,214	1,237	1,265	1,217	1,2331	1,2224	1,218



а)

б)



в)

г)

Рисунок 4.18 – Параметры нейронной сети: а) архитектура сети; б) метрики качества обучения; в) параметры останковки обучения; г) функция потерь

Нейронная сеть была разработана с помощью пакета Deep Learning Toolbox среды Matlab R2022a, а графический интерфейс, в который нейронная сеть была импортирована, создавался с помощью пакета GUIDE и языка программирования Matlab.

Функциональными возможностями программы является возможность прогнозирования скачка потенциала при задании пользователем параметров начальной концентрации в моль/м³ и угловой скорости в об/мин (рисунок 4.19).

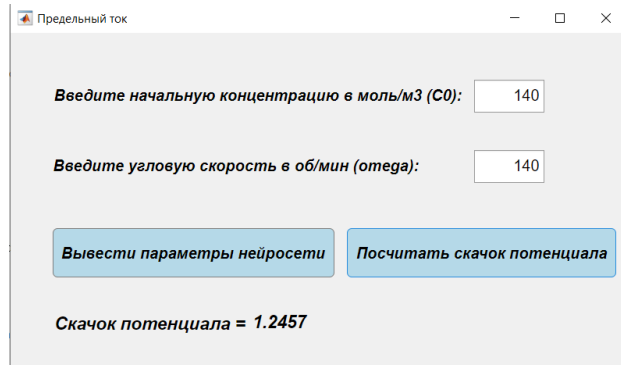


Рисунок 4.19 – Интерфейс программы

С помощью разработанной программы таблица 4.1 была дополнена до таблицы 4.2, то есть был рассчитан скачок потенциала при фиксировании начальной концентрации в 140 моль/м³ и изменении угловой скорости вращения диска от 70 до 140 об/мин, а также при угловой скорости 140 об/мин и варьировании начальной концентрации от 70 до 130 моль/м³.

Таблица 4.2 – Дополненная с помощью нейросети таблица

$\omega_0 \backslash C_0$	70	80	90	100	110	120	130	140
70	0,9581	1,035	0,965	1,012	0,9939	1,011	1,007	1,0117
80	1,065	1,037	1,031	1,037	1,071	1,023	1,038	1,0507
90	1,07	1,094	1,054	1,092	1,061	1,055	1,136	1,0916
100	1,083	1,137	1,129	1,145	1,133	1,1067	1,109	1,1358
110	1,145	1,147	1,158	1,153	1,166	1,183	1,175	1,1774
120	1,19	1,2232	1,178	1,238	1,2074	1,222	1,206	1,21
130	1,214	1,237	1,265	1,217	1,2331	1,2224	1,218	1,2322
140	1,2402	1,2411	1,2419	1,2427	1,2435	1,2443	1,245	1,2457

По таблице 4.2 видно, что нейронная сеть предсказывает реалистичные значения и уловила зависимость от угловой скорости: чем выше скорость, тем выше скачок потенциала, что подтверждает выводы, сделанные в п.4.3 данного исследования.

4.5 Нейронная сеть для определения толщины диффузионного слоя

Программа предназначена для прогнозирования толщины диффузионного слоя в зависимости от угловой скорости вращения диска и скачка потенциала в модели с вращающимся мембранным диском. Краевая задача для базовой модели подробно описана в п. 3.1, её численное решение проводилось с помощью программы, описанной в п. 4.2 при разных параметрах угловой скорости вращения диска и скачка потенциала, результаты расчёта базовой модели приведены в таблице 4.3.

Согласно теории В.Г. Левича в системах с вращающимся диском толщина диффузионного слоя δ_{dif} зависит только от угловой скорости вращения ω дискового электрода по формуле:

$$\delta_{dif} = \frac{k}{\sqrt{\omega}}$$

где k – постоянная, которая зависит от характеристик раствора [47].

Внешняя граница диффузионного слоя определялась точкой, в которой концентрация изменялась на 5% от своего начального значения. Расстояние от этой точки до ВМД – есть толщина диффузионного слоя δ_{dif} [23] (рисунок 4.20).

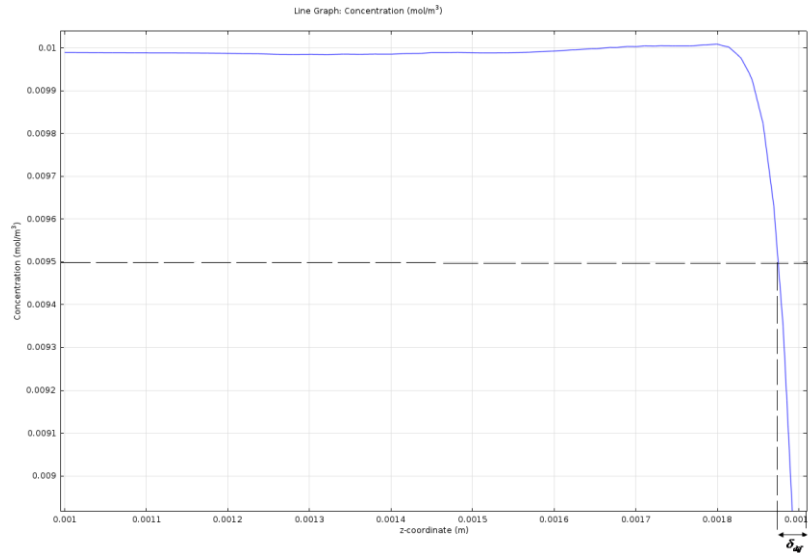


Рисунок 4.20 – Определение толщины диффузионного слоя

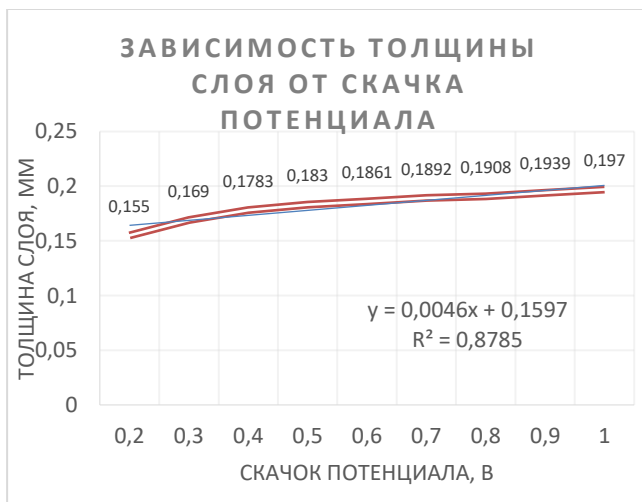
В таблице 4.3 представлены значения, полученные в результате расчёта толщины диффузионного слоя при численном исследовании модели при различных значениях скорости ω (от π до 9π с шагом π) и скачка потенциала (от 0,2В до 1В). По этой таблице видно, что с увеличением скачка потенциала толщина диффузионного слоя возрастает, а с увеличением угловой скорости вращения диска – убывает.

Таблица 4.3 – Толщина диффузионного слоя δ_{dif} (мм) при варьировании угловой скорости ω (рад/с) и скачка потенциала d_ϕ (В)

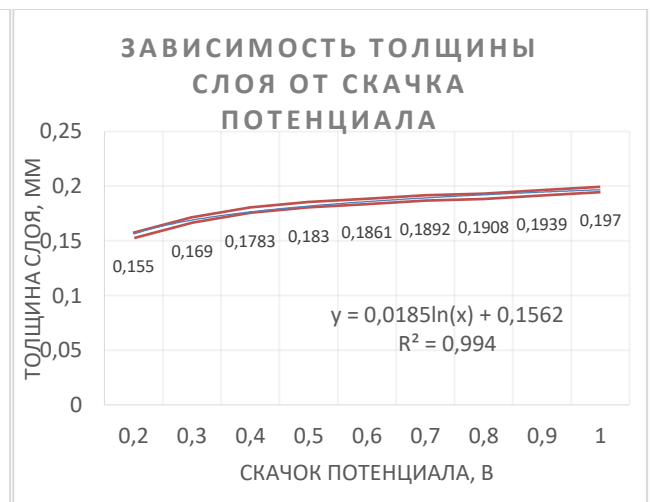
ω / d_ϕ	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
π	0,155	0,169	0,178	0,183	0,186	0,189	0,19	0,194	0,197
2π	0,089	0,099	0,105	0,11	0,113	0,117	0,12	0,123	0,125
3π	0,065	0,074	0,079	0,081	0,085	0,089	0,09	0,093	0,094
4π	0,052	0,059	0,064	0,067	0,07	0,073	0,075	0,077	0,078
5π	0,044	0,05	0,055	0,057	0,06	0,062	0,064	0,065	0,067
6π	0,038	0,044	0,048	0,051	0,054	0,055	0,056	0,058	0,059

7π	0,034	0,04	0,044	0,046	0,048	0,05	0,052	0,053	0,054
8π	0,03	0,036	0,04	0,042	0,045	0,046	0,047	0,048	0,05
9π	0,027	0,033	0,036	0,039	0,041	0,043	0,044	0,045	0,046

Из таблицы 4.3, видно, что толщина диффузионного слоя зависит от скачка потенциала почти линейно (рисунки 4.21а, б). Выполним аппроксимацию толщины диффузионного слоя при фиксированной угловой скорости $\omega = \pi$ в зависимости от скачка потенциала: линейной функцией (рисунок 4.21а) и логарифмической функцией (рисунок 4.21б), коэффициенты детерминации этих моделей равны 0,8785 и 0,994 соответственно. На рисунках 4.21 и 4.22 коричневым цветом изображены исходные данные, а синим цветом – результаты аппроксимации. На рисунке 4.21в приведён результат аппроксимации толщины диффузионного слоя при фиксированном скачке потенциала $d_{\phi} = 0,3$ в зависимости от угловой скорости вращения диска кубической функцией, а на рисунке 4.21г – степенной, коэффициент детерминации при этом составил 0,986 и 0,9997 соответственно.



а)



б)

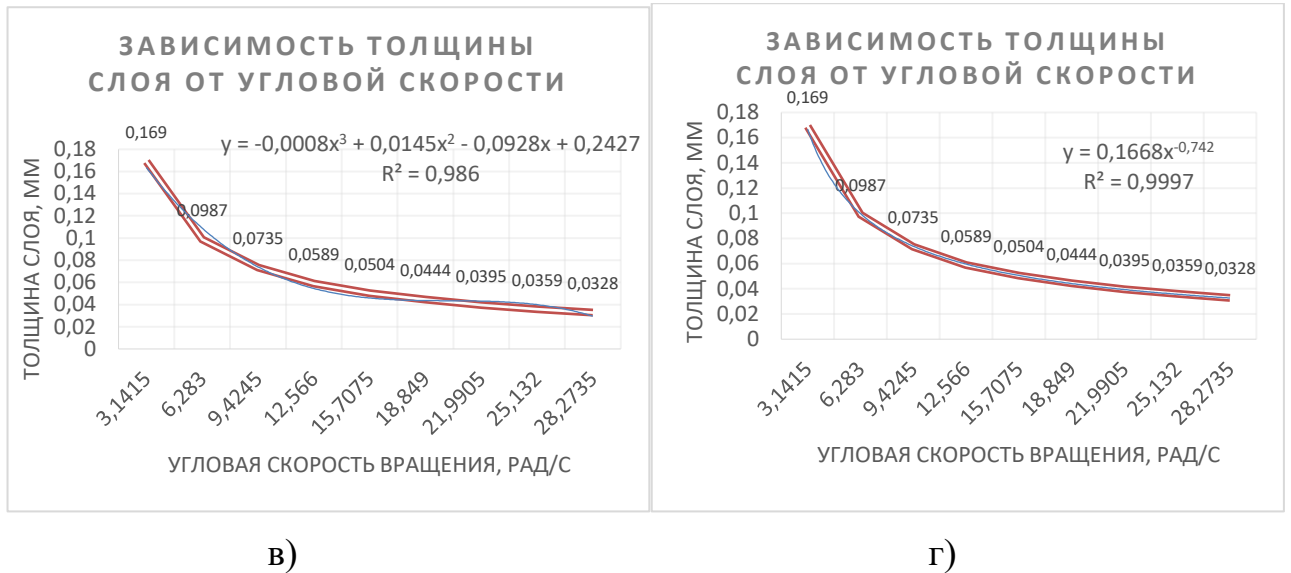


Рисунок 4.21 – Аппроксимация толщины диффузионного слоя в зависимости от: а) скачка потенциала линейной функцией; б) скачка потенциала логарифмической функцией; в) угловой скорости вращения кубической функцией; г) угловой скорости вращения степенной функцией

Согласно Левичу в формуле $\delta_{dif} = \frac{k}{\sqrt{\omega}}$, $k = 1,61 \cdot D_0^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \approx 0,177 \cdot 10^{-3}$ – константа, при коэффициенте диффузии $D_0 = 1,33 \cdot 10^{-9}$ м/с² и кинематической вязкости $\nu = 1,006 \cdot 10^{-6}$ м/с². Однако, как видно из таблицы 4.3, толщина диффузионного слоя при фиксированной угловой скорости и изменении скачка потенциала изменяется, а значит значение k , нельзя считать постоянным, получаем противоречие с теорией Левича, объясняемое появлением и развитием электроконвекции. Обозначим значение k через k_{el} и введем поправку $f(\omega)$ в формулу Левича, учитывающую влияние электроконвекции: $\delta_{dif} = \frac{kf(\omega)}{\sqrt{\omega}}$. Для определения $f(\omega)$ необходимо посчитать величину $\frac{k_{el}}{k}$ (таблица 4.4), где k_{el} посчитано при скачке потенциала 0,3 В.

Таблица 4.4 – Величина поправки в зависимости от угловой скорости

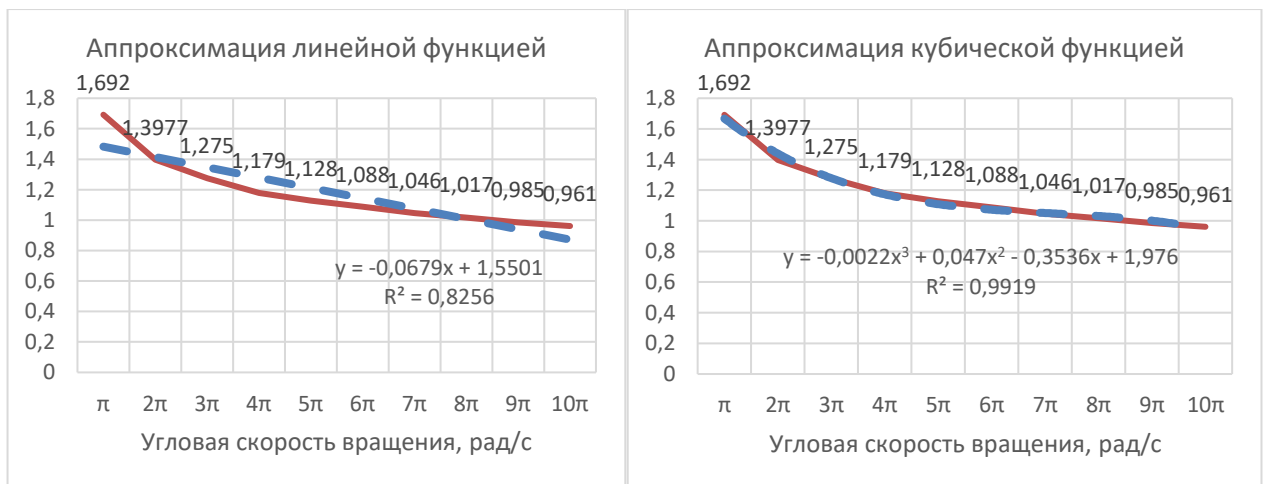
ω , рад/с	π	2π	3π	4π	5π	6π	7π	8π	9π
k_{el}	$0,2995 \cdot 10^{-3}$	$0,2474 \cdot 10^{-3}$	$0,2257 \cdot 10^{-3}$	$0,2087 \cdot 10^{-3}$	$0,1997 \cdot 10^{-3}$	$0,1927 \cdot 10^{-3}$	$0,1851 \cdot 10^{-3}$	$0,18 \cdot 10^{-3}$	$0,1744 \cdot 10^{-3}$
k_{el}/k	1,692	1,3977	1,275	1,179	1,128	1,088	1,046	1,017	0,985

Далее была проведена аппроксимация представленной в таблице 4.4 зависимости. На рисунке 4.22а приведён результат аппроксимации линейной функцией величины поправки к формуле Левича. Коэффициент детерминации при аппроксимации функцией $f(\omega) \approx 1,55 - 0,0679\omega$ составляет 82,56%. Таким образом, толщина диффузионного слоя рассчитывается как:

$$\delta_{dif} = \frac{k(1,55 - 0,0679\omega)}{\sqrt{\omega}} = \frac{1,55k}{\sqrt{\omega}} - 0,0679k\sqrt{\omega}.$$

На рисунке 4.22б представлен результат аппроксимации кубической функцией $f(\omega) = 1,976 - 0,0022\omega^3 + 0,047\omega^2 - 0,3536\omega$, коэффициент детерминации в таком случае составляет 99,19%, а толщина диффузионного слоя вычисляется по

формуле:
$$\delta_{dif} = \frac{0,01k(197,6 - 0,22\omega^3 + 4,7\omega^2 - 35,36\omega)}{\sqrt{\omega}}.$$



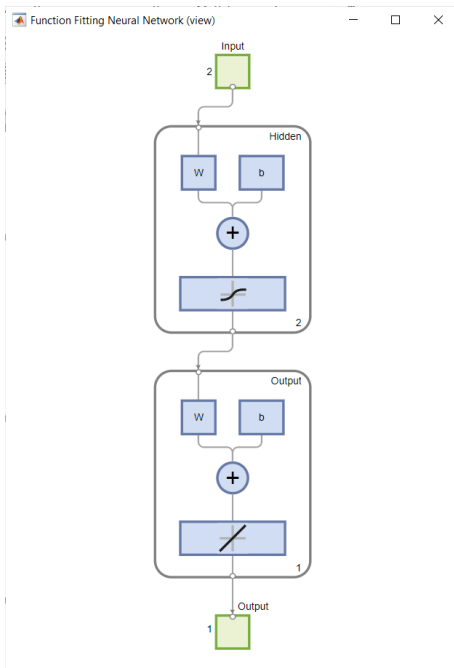
а)

б)

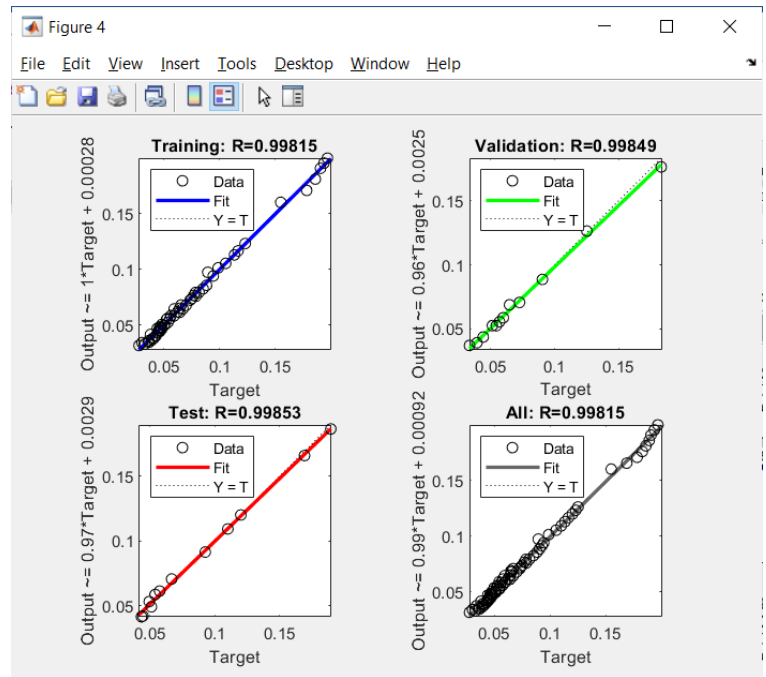
Рисунок 4.22 – Аппроксимация а) линейной функцией; б) кубической функцией

Таким образом, введена поправка в формулу Левича, учитывающая влияние электроконвекции, посредством аппроксимации функциональной зависимости с помощью полиномов первой и третьей степеней, однако данная поправка не учитывает в явном виде зависимость от скачка потенциала. Попытка использовать множественную регрессию (по переменным угловая скорость и скачок потенциала) для прогнозирования толщины диффузионного слоя привела к недостаточно хорошим результатам (коэффициент детерминации составил менее 0,75). Поэтому было принято решение разработать, на основе данных из таблицы 4.3, нейронную сеть, прогнозирующую толщину диффузионного слоя при заданных скачке потенциала и угловой скорости вращения диска. Создание нейронной сети, способной прогнозировать толщину диффузионного слоя, позволит существенно сэкономить время и вычислительные ресурсы относительно расчёта моделей и последующего вычисления толщины диффузионного слоя согласно алгоритму, приведённому в начале данного пункта. Разработка нейронной сети была произведена в пакете Deep Learning Toolbox среды Matlab. Для обучения были использованы 70% данных, а для валидации и тестирования – по 15%. Архитектура нейронной сети изображена на рисунке 4.23а, количество нейронов на входе и выходе определяется из постановки задачи, так как прогнозирование должно осуществляться на основании двух переменных (угловая скорость и скачок потенциала), то на входе два нейрона. Количество нейронов на выходе равно одному, так как прогнозируется одно значение – толщина диффузионного слоя. Число нейронов в скрытом слое варьировалось в процессе проведения экспериментов от одного до пяти, при этом оптимальный результат с точки зрения функции потерь и метрики был получен при двух нейронах в скрытом слое, такая конфигурация сети в итоге и была использована для разработки программного продукта. После скрытого слоя использовалась передаточная функция (функция активации) в виде гиперболического тангенса, а на выходе – линейная функция. Обучение проводилось по алгоритму Левенберга – Марквардта и было завершено по достижению параметра остановки $\text{Validation Checks} = 6$ (рисунок 4.23в) и составило 39 эпох, в качестве функции потерь была выбрана MSE

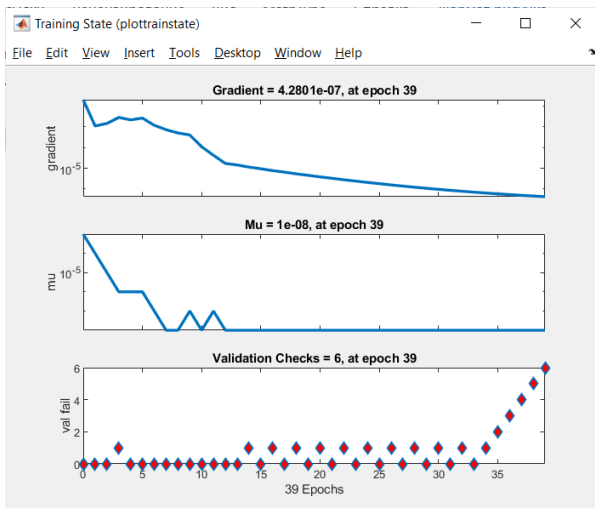
(среднеквадратическая ошибка), которая составила порядка 10^{-6} (рисунок 4.23г). В качестве метрики для оценки итогового результата был выбран коэффициент детерминации, который в общем составил примерно 0,998 (рисунок 4.23б), что соответствует крайне высокому качеству обученной модели.



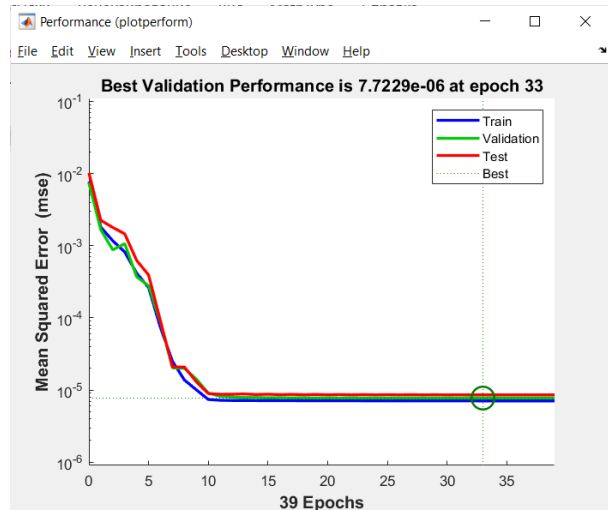
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.23 – Параметры нейронной сети: а) архитектура сети; б) метрики качества обучения; в) параметры останковки обучения; г) функция потерь

Разработанная нейронная сеть была импортирована в программу, написанную на языке Matlab с использованием пакета GUIDE, в результате

интерфейс разработанного программного продукта имеет вид, изображённый на рисунок 4.24. При нажатии на кнопку «Вывести параметры нейросети» будет выведена информация по архитектуре и результатам обучения сети (рисунок 4.23).

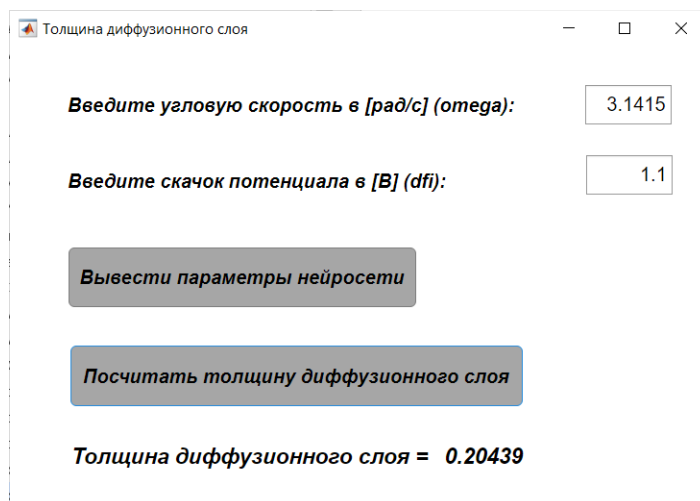


Рисунок 4.24 – Интерфейс программы

С использованием данного программного продукта была рассчитана толщина диффузионного слоя для скачка потенциала 1,1В и угловой скорости от π до 10π (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Дополненная с помощью нейросети таблица

ω		1,1	Прогнозируемое значение
π	δ	0,1976	0,20439
2π	δ	0,1272	0,12912
3π	δ	0,0956	0,0964
4π	δ	0,0796	0,0816
5π	δ	0,0676	0,0733
6π	δ	0,0606	0,0672
7π	δ	0,0549	0,0617

8π	δ	0,0506	0,0564
9π	δ	0,0468	0,0512
10π	δ	0,0444	0,0463

Судя по результатам работы нейронной сети, можно сделать вывод о правдоподобности её работы, так как разработанная сеть уловила основные закономерности определения толщины диффузионного слоя: с ростом скачка потенциала увеличивается толщина диффузионного слоя и наоборот с ростом угловой скорости – толщина слоя уменьшается.

4.6 Программа для численного анализа модели переноса симметричного бинарного электролита в модели ЗОМ ЦК

Описание математической модели ЗОМ ЦК дано в п. 2.6.1, а геометрия задачи представлена на рисунке 1.9 в п.1.6. Для того, чтобы найти численное решение задачи были выбраны следующие краевые условия:

1) Для функции η :

$$\eta(t, r, L) = -\frac{1}{2}i_{av} \cdot r^2 - \text{условие на мембране (граница 3);}$$

$$\eta(t, r, 0) = -\frac{1}{2}i_{av} \cdot r^2 - \text{это условие на входе в канал (граница 1);}$$

$$\eta(t, 1, z) = -\frac{1}{2}i_{av} \cdot r^2 - \text{условие на выходе потока (граница 4), минус средний ток}$$

умножить на длину мембраны;

$$\eta|_{t=0} = -i_{av} \cdot r^2 - \text{начальное условие.}$$

2) Для обобщённой концентрации \tilde{S} :

$$\tilde{S}|_{z=L} = k(1 - i_{av}) - \text{условие на мембране (граница 3). На мембране } \tilde{S} \text{ равна}$$

разности предельного тока и среднего тока, умноженной на коэффициент k (в качестве k возьмём 1);

$\tilde{S}|_{z=0} = 2$ – условие на входе потока (граница 1): парабола, согласованная со значениями \tilde{S} на мембранах;

$$\left. \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r} \right|_{r=1} = 0 \text{ – условие на выходе потока: мягкое граничное условие (граница 4);}$$

$\tilde{S}|_{t=0}(r, z) = az + b$ при $z=0$: $b=2$, а при $z=L$: $aL + 2 = k(1 - i_{av})$, отсюда $a = \frac{k(1 - i_{av}) - 2}{L}$ – начальное условие.

3) Для скорости \vec{V} :

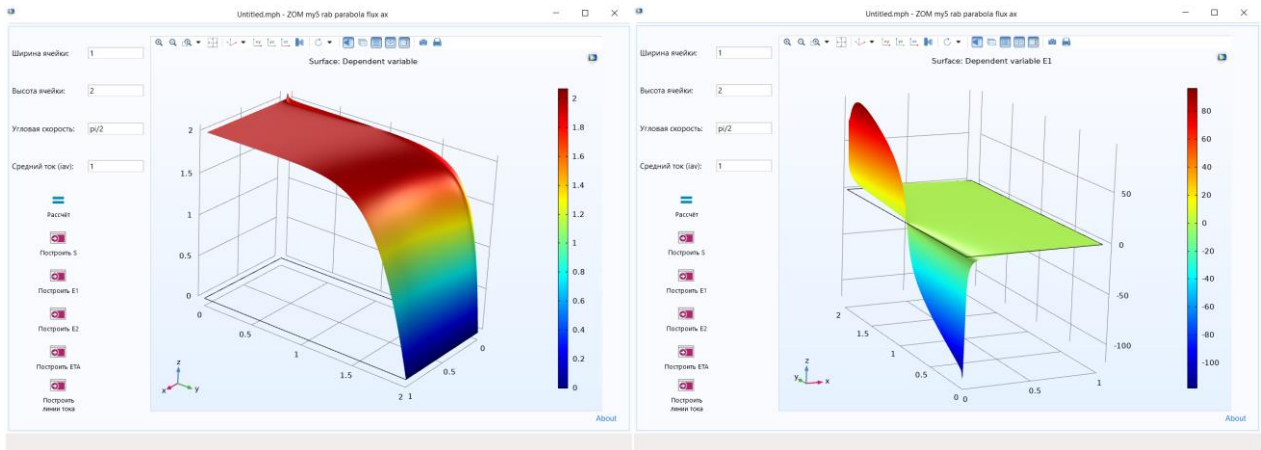
$$\vec{V}|_{z=L} = \begin{pmatrix} 0 \\ \omega r \\ 0 \end{pmatrix} \text{ – условие на мембране (граница 3);}$$

$$\vec{V}|_{z=0} = 0 \text{ – условие на входе (граница 1);}$$

На выходе (граница 4) ставится условие отсутствия нормального напряжения;

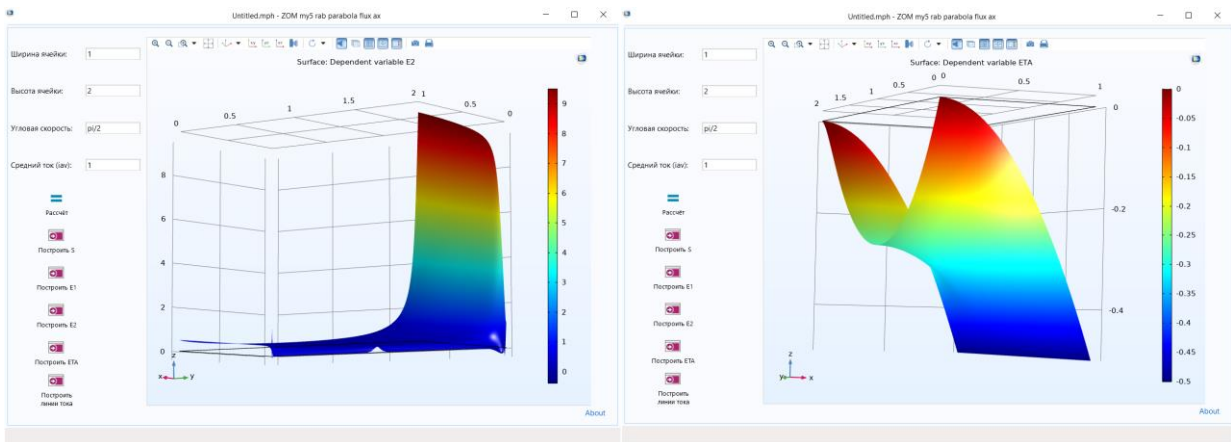
$$\vec{V}|_{t=0} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ – начальное условие.}$$

Численное решение краевой задачи выполнялось методом конечных элементов в Comsol Multiphysics 5.5, где с использованием встроенного в среду языка программирования Java был построен интерфейс, а с помощью Comsol Compiler удалось сделать его автономным. Разработанная программа позволяет выполнять численное исследование модели переноса симметричного бинарного электролита в модели ЗОМ ЦК. Функциональные возможности программы заключаются в задании пользователем параметров: ширины и высоты ячейки, среднего тока и угловой скорости вращения диска (рисунок 4.20) и построении, по результатам выполненных при этих параметрах расчётов, графиков обобщённой концентрации (рисунок 4.20а), напряжённости E_1 (рисунок 4.20б) и E_2 (рисунок 4.20в), а также функции тока (рисунок 4.20г) и линий тока раствора (рисунок 4.20д).



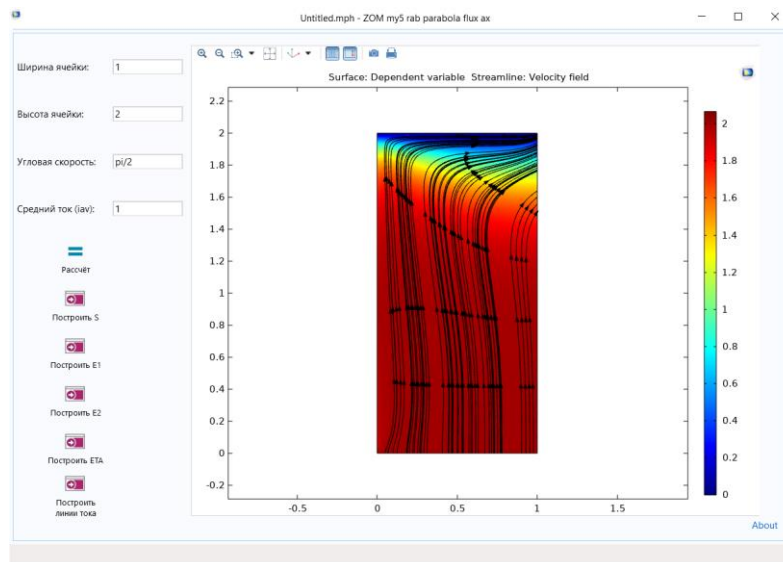
а)

б)



в)

г)



д)

Рисунок 4.25 – Построение в разработанной программе графиков а) обобщённой концентрации; б) напряжённости E_1 ; в) напряжённости E_2 ; г) функции тока; д) линий тока раствора

Выводы: в данной главе приведено описание разработанного комплекса программ для вычислительных экспериментов и анализа процесса переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией, состоящий из шести программ, разработанный на языках программирования Java и Matlab с использованием библиотек среды Matlab и Comsol Multiphysics. Кроме того, описаны две нейронные сети, входящие в комплекс программ, используя которые, определена поправка в формуле толщины диффузионного слоя Левича, позволяющая учесть влияние электроконвекции. Результаты исследований, проведенных с использованием разработанного программного комплекса, приведены в работах [23–25; 29; 32; 35; 36]. Получены свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ (приложение В).

Заключение

1. В области математического моделирования получены следующие основные результаты:

а) Построена базовая математическая модель переноса ионов соли в ячейке с вращающейся дисковой катионообменной мембраной при сверхпредельных токовых режимах, с учетом электроконвекции в виде краевой задачи для связанной системы уравнений НС и НПП в цилиндрической системе координат.

б) Выведено новое уравнение для общей плотности тока, моделирующее совместно с системой уравнений с расщеплением электроконвекцию в ЭМС с осевой симметрией.

в) Разработана новая иерархическая система математических моделей электроконвекции в цилиндрической системе координат: общая модель с расщеплением, модель без начального пограничного слоя, модель электроконвекции в некотором приближении обобщения закона Ома в цилиндрических координатах.

2. В области численных методов получены следующие основные результаты:

а) Разработан новый численный метод решения краевой задачи базовой математической модели переноса ионов соли в ЭМС с осевой симметрией, основанный на сочетании метода последовательных приближений и метода конечных элементов.

б) Разработан новый гибридный численно-аналитический метод, заключающийся в разбиении исходной области на две подобласти: ОВК, примыкающую к катионообменной мембране и ОЧО. В ОВК решение находится аналитически, а в ОЧО решение находится численно с использованием модели без ОВК с одновременным сращиванием этих решений. Сращивание в допредельном и сверхпредельном случае осуществляется по разным формулам, так как в допредельном режиме есть только ОЧО и квазиравновесная ОПЗ. При этом в сверхпредельном случае кроме квазиравновесной ОПЗ образуется также расширенная ОПЗ, поэтому сращивание этой области с квазиравновесной

осуществляется с помощью формул для напряженности, а расширенная область с ОЧО сращивается по концентрации.

3. Разработан и реализован программный комплекс «Моделирование переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией», позволяющий проводить вычислительные эксперименты и анализ переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией, включая системы с вращающимся мембранным диском. Программный комплекс позволяет решать задачи переноса ионов соли в системах с осевой симметрией: с учётом пространственного заряда; в модели без ОВК; гибридным численно-аналитическим методом, позволяющим проводить расчёт при реальных скачках потенциала, угловой скорости и начальной концентрации раствора; в модели переноса симметричного бинарного электролита ЗОМ ЦК. Кроме того, благодаря разработанным и внедрённым в программный комплекс нейронным сетям, зная угловую скорость вращения диска (об/мин) и начальную концентрацию раствора (моль/м³), можно прогнозировать скачок потенциала, при котором начинается электроконвекция, а также прогнозировать толщину диффузионного слоя в системах с ВМД по известным значениям скачка потенциала (В) и угловой скорости вращения диска (рад/с).

Список сокращений

ЭМС	электромембранная система
ВМД	вращающийся мембранный диск
1D	одномерный
2D	двумерный
3D	трехмерный
ВАХ	вольтамперная характеристика
КОМ	катионообменная мембрана
НПП	система уравнений Нернста – Планка – Пуассона
НС	система уравнений Навье – Стокса
ОПЗ	область пространственного заряда
ОВК	область возрастания катионов
ОЧО	оставшаяся основная часть области
ЗОМ ЦК	в некотором приближении обобщения закона Ома в цилиндрических координатах
ОМР	общая модель с расщеплением
БНПС	без начального пограничного слоя
ВДМ	вращающаяся дисковая мембрана

Список литературы

1. Бабешко, В.А. Теория стационарного переноса тернарного электролита в одномерном случае / В.А. Бабешко, В.И. Заболоцкий, Н.М. Корженко [и др.] // Доклады Академии наук. – 1997. – Т. 355. – № 4. – С. 488–497.
2. Бобрешова, О.В. Установка с вращающейся мембраной для изучения диффузионной проницаемости мембран / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов // Журн. физ. химии. – 1987. – Т. 61. – №1. – С. 277.
3. Бурмашева, Н.В. Точное решение уравнений Навье – Стокса, описывающее пространственно неоднородные течения вращающейся жидкости / Н.В. Бурмашева, Е.Ю. Просвирыков // Тр. ИММ УрО РАН. – 26:2. – 2020. – С. 79–87.
4. Васильева, А.Б. Асимптотические методы в теории сингулярных возмущений / А.Б. Васильева, В.Ф. Бутузов. – М.: Высш. Шк., 1990. – 207 с.
5. Васильева, А.Б. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений / А.Б. Васильева, В.Ф. Бутузов. – М.: Наука, 1973. – 272 с.
6. Гнусин, Н.П. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Предельный ток и диффузионный слой / Н.П. Гнусин, В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко [и др.] // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – № 3. – С. 298–302. – EDN ТКAYIX.
7. Гудза, В.А. Математическое моделирование пробоя пространственного заряда в электромембранных системах: дис. ... канд. техн. наук: 1.2.2 / Виталий Александрович Гудза. – Краснодар, 2022. – 179 с.
8. Графов, Б.М. Прохождение постоянного тока через раствор бинарного электролита / Б.М. Графов, А.А. Черненко // Журнал физической химии. – 1963. Т.37. – С. 664
9. Графов, Б.М. Теория прохождения постоянного тока через раствор бинарного электролита / Б.М. Графов, А.А. Черненко // Доклады Академии Наук СССР. – 1962. Т.146. №1. – С.135–138.
10. Григорчук, О.В. Математическое и экспериментальное моделирование электродиализа с ионообменными мембранами / О.В. Григорчук, В.И. Васильева,

В.А. Шапошник [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 1999. – Т. 1. – № 4. – С. 341–347. – EDN UGQOSP.

11. Давыдов, Д.В. Исследование вольтамперных характеристик сульфокатионитовых мембран МК-40 с различным содержанием полиэтилена в растворе NaCl [Текст] / Д.В. Давыдов, А.Ю. Бут, А.Р. Ачох [и др.] // Мембраны-2022. XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 283–285.

12. Ерофеев, И.В. Математическое моделирование турбулентного спирального течения в кольцевом конфузоре / И.В. Ерофеев, А.В. Иванов, Е.Н. Коржов [и др.] // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2011. – Т. 8. – № 3. – С. 30–39. – EDN ONROIN.

13. Жарких, Н.И. Модель динамической мембраны с равнодоступной поверхностью / Н.И. Жарких, С.С. Духин // Химия и технология воды (Киев). – 1987 г. – Т. 9. – № 2. – С. 107–110.

14. Заболоцкий, В.И. Исследование влияния природы ионогенных групп мембран на процесс диссоциации воды и перенос ионов электролита методом вращающегося мембранного диска / В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Н.В. Шельдешов // Электрохимия. – 2008. – Т.44. – №10. – С. 1213–1220.

15. Заболоцкий, В.И. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 в разбавленных растворах хлорида натрия методом вращающегося мембранного диска / В.И. Заболоцкий, М.В. Шарафан, Н.В. Шельдешов [и др.] // Электрохимия. – 2008. – Т.44. – №2. – С. 155–160.

16. Заболоцкий, В.И. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска / В.И. Заболоцкий, Н.В. Шельдешов, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2006. – Т.42. – №11. – С. 1–7.

17. Заболоцкий, В.И. Механизм массопереноса и химическая стабильность сильноосновных анионообменных мембран при сверхпредельных токовых

режимах / В.И. Заболоцкий, Р.Х. Чермит, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2014. – Т.50. – №1. – С. 45–52.

18. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – М.: Наука, 1996. – 392 с.

19. Заболоцкий, В.И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Заболоцкий, С.А. Лоза, М.В. Шарафан // Электрохимия. – 2005. – Т.41. – №10. – С. 1185–1192.

20. Завгородних, Л.А. Влияние гетерогенной реакции протонирования на транспорт аминокислоты в системах с катионитовыми мембранами и солянокислыми растворами глицина / Л.А. Загородних, О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов [и др.] // Электрохимия. – 2006. – Т.42. – С. 68–71.

21. Ильина, С.И. Электромембранные процессы: учебное пособие / С.И. Ильина. – Москва: РХТУ им. Менделеева, 2013. – 57 с.

22. Исаев, Н.И. Изучение поляризации на вращающейся ионообменной мембране / Н.И. Исаев, Р.И. Золотарева, Э.М. Иванов // Журн. физ. химии. – 1967. – Т. 41. – С. 849–852.

23. Казаковцева, Е.В. Обобщение формулы Левича с учетом электроконвекции / Е.В. Казаковцева, Е.А. Колотий, А.В. Коваленко [и др.] // Современные методы в теории обратных задач и смежные вопросы : тезисы докладов Всероссийской научной конференции, Теберда, 20–23 сентября 2017 года. – Теберда: Карачаево-Черкесский государственный университет им. У.Д. Алиева, 2017. – С. 104–106. – EDN ITXHSL.

24. Казаковцева, Е.В. Перенос ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском с учетом электроконвекции. Часть 3. Зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала / Е.В. Казаковцева, Н.О. Чубырь, А.В. Коваленко [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2016. – №03(117). – С. 269–280. – IDA [article ID]: 1171603015. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2016/03/pdf/15.pdf>, 0,75 у.п.л.

25. Казаковцева, Е.В. Теоретическое исследование квазиравновесной области пространственного заряда в мембранных системах с осевой симметрией / Е.В. Казаковцева // Перспективы Науки. – 2023. – №6(165). – С. 58–68.

26. Коваленко, А.В. Анализ краевой задачи модели переноса бинарного электролита в приближении закона Ома / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, А.М. Узденова и др. // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2012. – № 77. – С. 137–150.

27. Коваленко, А.В. Влияние диссоциации воды на развитие электроконвекции в мембранных системах / А.В. Коваленко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. – № 3. – С. 288–293.

28. Коваленко, А.В. Вывод и обоснования формул для приближенного решения уравнения для плотности тока при выполнении условия электронейтральности / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев // Обзорение прикладной и промышленной математики. – 2010. – № 5(2).

29. Коваленко, А.В. Исследование переноса ионов соли в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском / А.В. Коваленко, В.И. Заболоцкий, М.Х. Уртенев [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ. – 2013. – №10(094). – С. 336–347. – IDA [article ID]: 0941310025. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/10/pdf/25.pdf>, 0,75 у.п.л.

30. Коваленко, А.В. Краевые задачи для системы электродиффузионных уравнений. Часть 1. Одномерные задачи / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев // LAMBERT. Saarbrücken, 2011. – 281 с.

31. Коваленко, А.В. Критериальные числа образования нестабильных электроконвективных вихрей в канале обессоливания электродиализного аппарата / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, А.М. Узденова [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы: научный журнал. – Т. 14. – №2. – 2014. – С. 260–269.

32. Коваленко, А.В. Математическое моделирование и численное исследование гидродинамики в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском / А.В. Коваленко, В.И. Заболоцкий, М.Х. Уртенев [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ. – 2013. – №10(094). – С. 325–335. – IDA [article ID]: 0941310024. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/10/pdf/24.pdf>, 0,688 у.п.л.

33. Коваленко, А.В. Математическое моделирование процессов переноса в электромембранных системах: дис. ... д-ра техн. наук: 05.13.18 / Анна Владимировна Коваленко. – Краснодар, 2019. – 507 с.

34. Коваленко, А.В. Моделирование и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в электромембранной ячейке / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, А.В. Письменский [и др.] // Электрохимия Т.48 №7. – 2012. – С.830–842.

35. Коваленко, А.В. Перенос ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском с учетом электроконвекции. Зависимость толщины диффузионного слоя от угловой скорости / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, Е.В. Казаковцева [и др.] // Фундаментальные исследования. – М: Академия естествознания. – 2015.– №12 (часть 3). – С. 463–467.

36. Коваленко, А.В. Перенос ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском с учетом электроконвекции. Часть 1. Математическая модель / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, Е.В. Казаковцева // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ. – 2014. – №09(103). – С. 1181–1195. – IDA [article ID]: 1031409080. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/09/pdf/80.pdf>, 0,938 у.п.л.

37. Коваленко, А.В. Развитие теории подобия процессов переноса в канале обессоливания электродиализного аппарата / А.В. Коваленко, В.И. Васильева,

В.В. Никоненко [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. – № 4. – С. 439–448. – EDN TDOZTT.

38. Коваленко, А.В. Физический смысл некоторых критериев подобия процесса переноса в канале обессоливания электродиализного аппарата с учетом электроконвекции / А.В. Коваленко, В.В. Никоненко, М.А.Х. Уртенев [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2015. – № 105. – С. 846–865. – EDN ТІКJWV.

39. Коваленко, А.В. Численный анализ 2D модели ЗОМ переноса симметричного бинарного электролита / А.В. Коваленко // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 11–1. – С. 59–65; URL: <http://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=39284> (дата обращения: 22.12.2015).

40. Коваленко, А.В. Электроосмос в микро - и наноканалах. Часть 1. Вывод иерархической системы математических моделей с использованием метода декомпозиции / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, А.А. Геругова // Научный журнал КубГАУ. – 2015. – № 114. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/elektroosmos-v-mikro-i-nanokanalakh-chast-1-vyvod-ierarhicheskoy-sistemy-matematicheskikh-modeley-s-ispolzovaniem-metoda-dekompozitsii> (дата обращения: 04.06.2024).

41. Коваленко, А.В. 2D-моделирование переноса бинарного электролита в электромембранных системах / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, А.Э Ярощук [и др.] // Известия Кубанского государственного университета. Естественные науки. Издательско-полиграфический центр Кубанского государственного университета. – Краснодар. – 2013. – 52–57с.

42. Коваленко, А.В. 3D моделирование переноса бинарного электролита в гальваностатическом режиме в условиях электронейтральности / А.В. Коваленко, Е.В. Казаковцева, М.Х. Уртенев // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – Краснодар: КубГАУ, 2015. – №06(110). – С. 350–361. – IDA [article ID]: 1101506023. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2015/06/pdf/23.pdf>, 0,75 у.п.л.

43. Коржов, Е.Н. Математическая модель процесса электродиффузии около ионообменной мембраны / Е.Н. Коржов, А.С. Чопчян // Образование, наука, производство и управление: Сборник трудов международной научно-практической конференции: В 4-х т. – Старый Оскол: ООО «ТНТ», 2006. – Т.4. – С. 306–311.

44. Коржов, Е.Н. Модель процесса электродиализа с учетом объемного электрического заряда / Е.Н. Коржов, А.С. Чопчян // Молодые ученые – науке и производству: Сборник трудов региональной научно-практической конференции: В 4-х т. – Старый Оскол: СТИ МИСиС, 2007. – Т.2. – С. 224–235.

45. Коржов, Е.Н. Электродинамическая модель для вращающегося мембранного диска в предельных условиях концентрационной поляризации / Е.Н. Коржов // Прикладные задачи механики сплошной среды: Сб. статей. – Воронеж: Изд-во Воронежского государственного университета. – 1999. – С. 135–146.

46. Лаврентьев, А.В. Математическое моделирование переноса в электромембранных системах с учетом конвективных течений: Монография / А.В. Лаврентьев, А.В. Письменский, М.Х. Уртенев // Кубан. гос. технол. ун-т.-Краснодар: ГОУ ВПО «КубГТУ», 2006. – 147с.

47. Левич, В.Г. Физико-химическая гидродинамика: издание второе, дополненное и переработанное / В.Г. Левич. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – 700 с.

48. Листовничий, А.В. Прохождение токов больше предельного через систему электрод-раствор электролита / А.В. Листовничий // Электрохимия. – 1989. – Т.25. – №12. – С. 1651–1654.

49. Лойцянский, Л. Г. Механика жидкости и газа, 4 изд. / Л.Г. Лойцянский. – М.: Наука, 1973. – 848 с.

50. Никоненко, В.В. Анализ электродиффузионных уравнений в декомпозиционной форме / В.В. Никоненко, М.Х. Уртенев // Электрохимия. – 1996. – Т. 32. – №2. – С. 215–223.

51. Никоненко, В.В. Электроперенос ионов через диффузионный слой с нарушенной электронейтральностью / В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий, Н.П. Гнусин // Электрохимия. – 1989. – Т.25. – №3. – С.301–306.

52. Носова, Е.Н. Влияние замедленных химических реакций на процессы разделения электролитов в электромембранных системах [Текст] / Е.Н. Носова, Н.А. Романюк, С.С. Мельников [и др.] // Мембраны-2022. XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2022. – С. 388–390.

53. Ньюмен, Дж. Электрохимические системы / Дж. Ньюмен. – Мир, 1977. – 463с.

54. Пат. № RU 142170 МПК G01N27/40. Устройство с вращающимся мембранным диском для изучения электротранспортных характеристик ионообменных мембран / Шарафан М.В. 20.06.2014.

55. Пат. №78577 Российская Федерация, МПК G01N 27/40, 27/333. Устройство для одновременного измерения вольтамперных характеристик и чисел переноса ионов в электромембранных системах / Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. от 02.06.2008, опубл. 27.11.2008, Бюл. № 33.

56. Пат. US010350561B1. Magnetic stirring system for wine aeration and method of using same / Dushine B., Dushine A., filed 10.01.2019, date of patent 16.07.2019.

57. Пат. RU2423174C2. Электромагнитная осевая мешалка / Дорадо Г.М., Монтеро К.К., Эрреро А.Х.М., дата подачи заявки 07.02.2007, опубликовано 10.07.2011, бюл. №19.

58. Письменная, Н.Д. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах / Н.Д. Письменная, В.В. Никоненко, Е.И. Белова [и др.] // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. – № 3. – С. 325–345. – EDN IACENH.

59. Письменский, А.В. Математическое моделирование электромембранных процессов очистки воды с учетом гравитационной конвекции: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 03.00.16 / Александр Владимирович Письменский. – Краснодар, 2006. – 148 с.

60. Плесков, Ю.В. Вращающийся дисковый электрод / Ю.В. Плесков, В.Ю. Филиновский. – М.: Наука, 1972 г. – 344 с.

61. Просвиряков, Е.Ю. Восстановление радиально-осевой скорости в закрученных осесимметричных течениях вязкой несжимаемой жидкости при лагранжевом рассмотрении эволюции завихренности / Е.Ю. Просвиряков // Вестн. Удмуртск. ун-та. Матем. Мех. Компьют. науки. – 31:3. – 2021. – С. 505–516.

62. Рубинштейн, И. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной / И. Рубинштейн, Б. Зальцман, И. Прец [и др.] // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 8. – С. 956–967.

63. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023667418 Российская Федерация. Программа для переноса ионов соли с учётом пространственного заряда в мембранных системах с осевой симметрией: № 2023666169: заявл. 31.07.2023: опубл. 15.08.2023 / Е.В. Казаковцева; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет». – EDN FMSKDM.

64. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023666547 Российская Федерация. Программный комплекс для решения задач переноса в мембранных системах с осевой симметрией гибридным численно-аналитическим методом: № 2023665808: заявл. 31.07.2023: опубл. 02.08.2023 / Е.В. Казаковцева, М.А.Х. Уртенев, А.В. Коваленко; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет». – EDN USSYZX.

65. Сеидова, Н.М. Математические модели электромембранных процессов очистки воды с учетом реакции диссоциации – рекомбинации воды и пространственного заряда: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 03.00.16 / Наталья Михайловна Сеидова. – Краснодар, 2004. – 165 с.

66. Сивухин, Д.В. Общий курс физики: учебник / Д.В. Сивухин. – Москва: Физматлит, 2004. – 656 с.

67. Сизых, Г. Б. Расщепление уравнений Навье – Стокса для одного класса осесимметричных течений / Г.Б. Сизых // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки – 24:1. – 2020. – С. 163–173.

68. Соболик, В. Задача Левича: эксцентрический сегментный электрод на вращающемся диске / В. Соболик, О. Вейн // Электрохимия. – 2008. – Т. 44. – №4. – С. 459–469. – EDN IJMTJR.

69. Тарасевич, М.Р. Вращающийся дисковый электрод с кольцом / М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущева, В.Ю. Филиновский. – М.: Наука, 1987. – 248 с.

70. Узденова, А.М. Математическая 1D-модель явления пробоя пространственного заряда в электромембранной системе в гальванодинамическом режиме / А.М. Узденова, М.Х. Уртенев // Перспективы науки. – 2022. – № 2(149). – С. 23–29. – EDN DJPLDN.

71. Узденова, А.М. Математические модели электроконвекции в электромембранных системах / А.М. Узденова, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев. – Карачаевск: Изд-во КЧГУ, 2011. – 156 с.

72. Узденова, А.М. Математическое моделирование электроконвекции в мембранных системах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.13.18 / Аминат Магомедовна Узденова. – Краснодар, 2012. – 144 с.

73. Узденова, А.М. Причины возникновения электроконвекции в электромембранных системах / А.М. Узденова, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев [и др.] // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2011. – № 73. – С. 1–14. – EDN OJYEUD.

74. Узденова, А.М. Теоретический анализ влияния концентрации ионов в объеме раствора и у поверхности мембраны на массоперенос при сверхпределных токах / А.М. Узденова, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев [и др.] // Электрохимия. – 2017. – Т. 53. – № 11. – С. 1421–1433.

75. Уртенев, К.М. Моделирование тепломассопереноса в электродиализных аппаратах водоподготовки для парогенераторов ТЭС и АЭС: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.04 / Кирилл Махаметович Уртенев. – Краснодар, 2011. – 210 с.

76. Уртенев, М.Х. Анализ решения краевой задачи для уравнений Нернста – Планка – Пуассона. Случай 1:1 электролита / М.Х. Уртенев, В.В. Никоненко // Электрохимия. – 1993. – Т.29. – №2. – С.239–245.

77. Уртенев, М.Х. Асимптотический и численный анализ уравнений Нернста – Планка – Пуассона / М.Х. Уртенев // Деп. №6968-В86. – М.: ВИНТИ, 1986. – 18с.

78. Уртенев, М.Х. Краевые задачи для систем уравнений Нернста – Планка – Пуассона (факторизация, декомпозиция, модели, численный анализ) / М.Х. Уртенев. – Краснодар: КубГУ, 1998. – 125 с.

79. Уртенев, М.Х. Максимальные потоки ионов соли в некоторых математических моделях массопереноса в электромембранных системах / М.Х. Уртенев, А.В. Лаврентьев, В.В. Никоненко [и др.] // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – Краснодар: КубГУ. – 2006. №3. – С.84–93.

80. Уртенев, М.Х. Математические модели электромембранных систем очистки воды (монография) / М.Х. Уртенев, Р.Р. Сеидов. – Краснодар: КубГУ, 2000. – 140 с.

81. Уртенев, М.Х. Математическое моделирование влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита / М.Х. Уртенев, А.В. Коваленко, Н.М. Сеидова [и др.] // Современные методы в теории обратных задач и смежные вопросы: Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. – Теберда: КЧГУ им. У.Д. Алиева, 2017. – С. 110–112.

82. Уртенев, М.Х. Математическое моделирование переноса ионов соли и диссоциации воды у границы ионообменная мембрана/раствор в интенсивных токовых режимах / М.Х. Уртенев, А.В. Письменский, В.В. Никоненко [и др.] // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. –Т. 8. – № 1. – С. 24–33.

83. Уртенев, М.Х. Моделирование гравитационной конвекции в электромембранных системах очистки воды / М.Х. Уртенев, А.В. Письменский // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – Краснодар: КубГУ. – 2004. – №3. – С.64–69.

84. Фихтенгольц, Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. (В 3-х томах) / Г.М. Фихтенгольц. – М.: Физматлит, 2003. – Т.3 – 728с.

85. Фурцева, М.А. О применимости теории концентрационной поляризации Левича к вращающемуся мембранному диску в условиях перепада гидростатического давления / М.А. Фурцева, О.В. Бобрешова, И.В. Аристов [и др.] // Физико-химические основы и практическое применение ионообменных процессов: Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции, Воронеж, 24–26 сентября 1996 года. – Воронеж: Воронежский государственный университет, 1996. – С. 34–35. – EDN YNLZXD.

86. Харкац, Ю.И. О механизме возникновения запредельных токов на границе ионообменная мембрана/электролит / Ю.И. Харкац // Электрохимия. –1985. – Т. 21. – № 7. – С. 974–977.

87. Чубырь, Н.О. Двумерные математические модели переноса бинарного электролита в мембранных системах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.13.18 / Наталья Олеговна Чубырь. – Краснодар, 2012. – 167 с.

88. Чубырь, Н.О. Двумерные математические модели переноса бинарного электролита в мембранных системах. (численный и асимптотический анализ) / Н.О. Чубырь, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев. – Краснодар: Изд-во КубГТУ, 2012. – 132 с.

89. Чубырь, Н.О. Математическая модель стационарного переноса ионов соли в сечении канала при равновесии / Н.О. Чубырь, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев [и др.] // Моделирование, оптимизация и информационные технологии. – 2022. – Т.10. – №3(38). – С. 21–22.

90. Чубырь, Н.О. Численные и асимптотические методы анализа переноса 1:1 электролита в мембранных системах: учебное пособие / Н.О. Чубырь, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев – Краснодар: КубГУ, 2018. – 106 с.

91. Шапошник, В.А. Явление переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. – Москва: МФТИ, 2001. – 200 с.

92. Шарафан, М.В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно-модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на

установке с вращающимся мембранным диском / М.В. Шарафан, В.И. Заболоцкий, В.В. Бугаков // *Электрохимия*. – 2009. – Т.45. – №10. – С. 1–8.

93. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя, пер. с нем. / Г. Шлихтинг. – М.: Наука, 1974. – 711 с.

94. Ярославцев, А. Б. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение / А. Б. Ярославцев, В. В. Никоненко // *Российские нанотехнологии*. – 2009. – Т. 4. – № 3-4. – С. 33–53. – EDN KASSIZ.

95. Achoh, A. Electrochemical characteristics of the MF-4SK membrane doped with the hyperbranched phosphorylated dendrimer Boltorn H20 / A. Achoh, S. Melnikov, D. Bondarev // *Ion transport in organic and inorganic membranes-2023: Conference Proceedings, Sochi, 22–27 May 2023*. – P. 15–17.

96. Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications*. 2nd Ed. / R.W. Baker. – Chichester: Wiley, 2004. – 538 p. – <https://doi.org/10.1002/0470020393>.

97. Banasiak, L.J. Desalination using electro dialysis as a function of voltage and salt concentration / L.J. Banasiak, T.W. Kruttschnitt, A.I. Schafer // *Desalination*, 2007. – V.205. – P. 38–46.

98. Bondarev, D. Homogeneous anion-exchange membrane with heterocyclic functional groups / D. Bondarev, S. Eterevsikova, V. Zabolotsky [et al.] // *Ion transport in organic and inorganic membranes-2023: Conference Proceedings, Sochi, 22–27 May 2023*. – P. 31–32.

99. Chubyr, N.O. Prediction and analysis of current – voltage characteristic of transfer of binary salt ions in diffusion layer / N. O. Chubyr, V.A. Gudza, M.K. Urtenov [et al.] // *Int. J. Mech. Prod. Eng. Res. Dev.* – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 4757–4764.

100. Fang, Y. Insight into the Important Solid/Liquid Double Layer from First-Principles Calculations[J] / Y. Fang, Zh. Liu // *Journal of Electrochemistry*. – 2020. – Vol. 26(1): 32–40. – <http://electrochem.xmu.edu.cn/EN/Y2020/V26/I1/32>. – doi: 10.13208/j.electrochem.181243.

101. Hernández-Pérez, L. Interplay between Forced Convection and Electroconvection during the Overlimiting Ion Transport through Anion-Exchange Membranes: A Fourier Transform Analysis of Membrane Voltage Drops / Lorena

Hernández-Pérez, Manuel César Martí-Calatayud, Maria Montañés [et al.] // Membranes. – Vol. 13(3): 363. – <https://doi.org/10.3390/membranes13030363>. – 2023.

102. Karatay, E. Coupling between Buoyancy Forces and Electroconvective Instability near Ion-Selective Surfaces / E. Karatay, M. B. Andersen, M. Wessling [et al.] // Physical Review Letters. – Vol. – 116. – Iss. 19. – 13 May 2016. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.194501>.

103. Karpenko T. Investigation of Transport Processes through Ion-Exchange Membranes Used in the Production of Amines from Their Salts Using Bipolar Electrodialysis / T. Karpenko, N. Kovalev, V. Shramenko [et al.] // Membranes. – 2022. – 12(11):1126. <https://doi.org/10.3390/membranes12111126/>

104. Kovalenko, A.V. Mathematical modeling of electrodialysis of a dilute solution with accounting for water dissociation-recombination reactions / A.V. Kovalenko, V.V. Nikonenko, N.O. Chubyr [et al.] // Desalination. – 2023. – Vol. 550. – 116398. – <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116398>.

105. Kovalenko, A. Mathematical modeling of transfer of salt ions in the electrochemical cell with rotating membrane disk in view of electroconvection / A. Kovalenko, E. Kazakovtseva, M. Urtenov // Ion transport in organic and inorganic membranes: proceeding international conference, 2014. – P. 235–236.

106. Mahmud, K. Heat transport in inclined flow towards a rotating disk under MHD / K. Mahmud, F.Z. Duraihem, R. Mehmood [et al.] // Sci Rep. – №13(1): 5949. – 2023. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-32828-6>.

107. Melnikov, S. Experimental and theoretical study of ion transport through bilayer ion-exchange membranes / S. Melnikov // Ion transport in organic and inorganic membranes-2023: Conference Proceedings, Sochi, 22–27 May 2023. – P. 185–187.

108. Mishchuk, N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena / N.A. Mishchuk // Adv. Colloid Interface Sci. Elsevier B.V. – 2010. – Vol. 160. – № 1–2. – P. 16–39.

109. Nebavskaya K.A. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents / K.A. Nebavskaya, V.V. Sarapulova, K.G. Sabbatovskiy [et al.] // Journal of Membrane

Science. – Volume 523. – 2017. – P. 36–44. – ISSN 0376-7388.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.09.038>.

110. Nikonenko, V. Mathematical Modeling of the Effect of Water Splitting on Ion Transfer in the Depleted Diffusion Layer Near an Ion-Exchange Membrane / V. Nikonenko, M. Urtenov, S. Mareev et al. // *Membranes (Basel)*. – 2020. – Vol. 10. – № 2. – P. 22.

111. Pismenskiy, A. Modelling of gravitational convection in electromembrane systems / A. Pismenskiy, M. Urtenov, V. Nikonenko [et al.] // *Book of Abstracts of International Congress «Euromembrane'2004»*, Hamburg, Germany, 28 Sep.–1 Oct. 2004. TUHH-Technologie GmbH, Hamburg, Germany, 2004. – P.489.

112. Prosviryakov, E. Yu. Non-helical exact solutions to the Euler equations for swirling axisymmetric fluid flows / E. Yu. Prosviryakov // *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*. – 23:4. – 2019. – С. 764–770.

113. Rivero, E.P. Modelling the transport of ions and electrochemical regeneration of the resin in a hybrid ion exchange/electrodialysis process for As(V) removal / E.P. Rivero, A. Ortega, M.R. Cruz-Díaz [et al.] // *J Appl Electrochem* 48. – 2018. – P. 597–610. – <https://doi.org/10.1007/s10800-018-1191-5>.

114. Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation exchange membranes / I. Rubinstein, L. Shtilman // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1979. – 75. – P. 231–246.

115. Strygin, V.V. Asymptotical solution of boundary value problem for electromembrane systems / V.V. Strygin, E.N. Korzhov // *Methods and Application of Analysis: Abstr. Intern. Symposium. Hong Kong*. – 1994. – P. 138.

116. Uzdenova, A. Potentiodynamic and Galvanodynamic Regimes of Mass Transfer in Flow-Through Electrodialysis Membrane Systems: Numerical Simulation of Electroconvection and Current-Voltage Curve / A. Uzdenova, M. Urtenov // *Membranes (Basel)*. – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 49.

117. Uzdenova, A.M. Theoretical analysis of the effect of ion concentration in solution bulk and at membrane surface on the mass transfer at overlimiting currents / A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – T. 53. – № 11. – P. 1254–1265.

118. Urtenov, M. Mathematical modelling of gravitational convection in electro dialysis processes / M. Urtenov, A. Pismenskiy, V. Nikonenko [et al.] // *Desalination*. – 2006. – Vol.192. – P. 374–379
119. Von Kármán, T. Uber laminare und turbulente reibung / T. Von Kármán // *Z. Angew. Math. Mech.* – Vol. 1. – 1921. – P. 233–252.
120. Vorotyntsev, M.A. Bromate electroreduction from acidic solution at rotating disc electrode. Theory of steady-state convective-diffusion transport / M.A. Vorotyntsev, A.E. Antipov // *Electrochimica Acta*, 246 (2017). – P. 1217–1229.
121. Vorotyntsev, M.A. Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC” mechanism. Theory for stationary 1D regime / M.A. Vorotyntsev, D.V. Konev, Y.V. Tolmachev // *Electrochimica Acta*. – 173. – 2015. – P. 779–795.
122. Yin, C. Flow and heat transfer of nanofluids over a rotating disk with uniform stretching rate in the radial direction. / Chenguang Yin, Liancun Zheng, Chaoli Zhang [et al.] // *Propulsion and Power Research*. – Volume 6. – Issue 1. – 2017. – P. 25–30. – ISSN 2212-540X. <https://doi.org/10.1016/j.jprr.2017.01.004>. (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212540X17300044>).

**Приложение А. Акт об использовании результатов диссертационной работы
в учебном процессе факультета компьютерных технологий и прикладной
математики ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»**

УТВЕРЖДАЮ:

проректор по учебной работе и
качеству образования – первый
проректор ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный университет»
Т.А. Хагуров

«29» мая 2014 г.

М.П.

АКТ

**об использовании результатов диссертационной работы
Казаковцевой Екатерины Васильевны «Математическое моделирование
переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой
симметрией», представленной на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.2.2 – Математическое
моделирование, численные методы и комплексы программ**

Настоящим актом подтверждается, что основные результаты диссертационной работы, выполненной Казаковцевой Екатериной Васильевной, направленной на решение научно-практической задачи математического моделирования переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией, внедрены в учебный процесс кафедры прикладной математики при изучении специальной дисциплины «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ», читаемой аспирантам по направлению подготовки 1.2.2 «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ».

Декан факультета компьютерных
технологий и прикладной
математики



А.Д. Колотий

И.о. заведующего кафедрой
прикладной математики



А.В. Письменский

**Приложение Б. Справка об использовании результатов диссертационной
работы в исследованиях ООО «Инновационное предприятие «Мембранная
технология»»**

ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология»

Справка

**об использовании результатов диссертационной работы
Казаковцевой Екатерины Васильевны «Математическое моделирование
переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой
симметрией», представленной на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук по специальности 1.2.2 – Математическое
моделирование, численные методы и комплексы программ**

Настоящей - справкой подтверждается, что основные результаты диссертационной работы, выполненной Казаковцевой Екатериной Васильевной, а именно методы математического моделирования и численного исследования переноса ионов соли в ячейке с вращающейся дисковой катионообменной мембраной при сверхпределных токовых режимах использовались ООО «Инновационное предприятие «Мембранная технология» для изучения транспортных свойств ионообменных мембран методом вращающегося мембранного диска.

Директор ООО «Инновационное
предприятие «Мембранная технология»,
д.х.н., профессор
Тел. 8 (861)-21-99-573
email: vizab@chem.kubsu.ru



В.И. Заболоцкий
В.И. Заболоцкий

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2023666547

Программный комплекс для решения задач переноса в мембранных системах с осевой симметрией гибридным численно-аналитическим методом

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ»)* (RU)

Авторы: *Казаковцева Екатерина Васильевна (RU), Уртенев Махамет Али Хусеевич (RU), Коваленко Анна Владимировна (RU)*

Заявка № 2023665808

Дата поступления 31 июля 2023 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 02 августа 2023 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов

Ю.С. Зубов