

На правах рукописи



Узденова Аминат Магомедовна

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХПРЕДЕЛЬНОГО
ПЕРЕНОСА ИОНОВ В МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ
В ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

1.2.2 – математическое моделирование, численные методы
и комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

**Карачаевск
2024**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Электромембранные процессы лежат в основе функционирования электродиализных аппаратов, нано- и микрофлюидных устройств, сфера применения которых непрерывно расширяется. В вольтамперной характеристике (ВАХ) мембранной системы выделяют область линейного роста тока, плато предельного тока, за которым следует область вторичного роста – сверхпредельный ток. Экономически целесообразно функционирование электромембранных систем в сверхпредельных токовых режимах.

Согласно современным представлениям, сверхпредельный перенос ионов в мембранных системах обусловлен сопряжённой конвекцией (гравитационной конвекцией и электроконвекцией) и реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды. Основным механизмом сверхпредельного переноса ионов для разбавленных растворов электролитов в узких каналах считается электроконвекция, т. е. движение раствора электролита под действием внешнего электрического поля на расширенную область пространственного заряда (ОПЗ), образующегося у границы раствор/мембрана под действием этого же электрического поля.

Электромембранные системы функционируют, как правило, в двух электрических режимах: потенциодинамическом (ПДР), когда задаётся скачок потенциала, и гальванодинамическом (ГДР), когда задаётся плотность протекающего через систему тока. Сложилось противоречие между теорией переноса ионов в электромембранных системах и практикой, включая экспериментальные исследования. В современных теоретических исследованиях электромембранных процессов используются математические модели для ПДР на основе краевых задач для системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса, которые позволяют описать перенос ионов с учётом формирования расширенной ОПЗ и развития электроконвекции. В то же время в практике эксплуатации и экспериментальных исследованиях мембранных систем активно применяется ГДР, поскольку накоплена большая база экспериментальных данных и для характеристики процесса переноса ионов используются различные конкретные критические значения плотности тока, например, предельный ток, экзальтационный ток и др., которым в теории и математических моделях ПДР нет соответствующих конкретных значений скачка потенциала.

Таким образом, разработка методов математического моделирования сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в ГДР актуальна как для теории, так и для практики их использования.

Степень разработанности темы исследования. Математическому моделированию сверхпредельного переноса ионов с учётом явления электроконвекции в мембранных системах посвящены исследования отечественных и зарубежных научных групп под руководством В.И. Заболоцкого, В.В. Никоненко, Е.А. Демехина, М.Х. Уртенова, I. Rubinstein, B. Zaltzman, J. Han, A. Mani, P. Shi, P. Magnico и др. Разработанные математические модели переноса ионов, как правило, основываются на краевых задачах для системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса для ПДР. Методы численного решения краевых задач, соответствующих данным моделям, можно объединить в два основных направления:

– использование предположения о локальной электронейтральности раствора вне ОПЗ и специального условия электроосмотического скольжения на границе электронейтральной области с ОПЗ (работы I. Rubinstein, B. Zaltzman, E.V. Dydek с соавт. и др.);

– решение системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса с учётом расширенной ОПЗ, при этом концентрация противоионов определяется на поверхности селективно проницаемой мембраны, а поток коионов равен нулю (работы Е.А. Демехина, V.S. Pham, М.Х. Уртенова, R. Kwak, A. Mani, P. Shi, P. Magnico, А.В. Коваленко с соавт. и др.).

Имеется лишь несколько публикаций, посвященных моделированию переноса в мембранных системах в ГДР, авторы которых исходят из предположения о локальной электронейтральности раствора во всей мембранной системе и не учитывают развитие электроконвекции (работы А.В. Письменского, С.А. Мареева с соавт. и др.) или рассматривают системы без вынужденного течения (работы R. Abu-Rjal, С.А. Мареева с соавт. и др.). При этом вынужденное течение раствора электролита вызывает изменение концентрации и, соответственно, степени обессоливания раствора вдоль канала, что играет важную роль в функционировании электродиализных мембранных систем.

Объектом исследования является процесс сверхпредельного переноса ионов в электромембранных системах, в том числе, в электродиализных аппаратах водоочистки и водоподготовки.

Предметом исследования служат математические модели, численные методы, алгоритмы и программные комплексы для анализа сверхпредельного переноса ионов в электромембранных системах.

Цель исследования – разработка математических моделей сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в ГДР, включая моделирование электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, развитие эффективных численных методов решения краевых задач, соответствующих этим моделям, а также создание

комплекса программ для проведения вычислительных экспериментов по расчёту теоретических характеристик переноса ионов.

Задачи исследования:

1) построение иерархической системы одномерных (1D) математических моделей переноса ионов в диффузионном слое у ионообменной мембраны и в 1D-сечении электродиализного канала обессоливания с учётом формирования расширенной ОПЗ и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды при сверхпредельных токах в ГДР;

2) построение иерархической системы двумерных (2D) математических моделей переноса ионов в слое раствора электролита у ионообменной мембраны и проточном электродиализном канале обессоливания с учётом формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды при сверхпредельных токах в ГДР;

3) построение эффективных методов и алгоритмов численного решения краевых задач разработанных математических моделей переноса ионов в мембранных системах в ГДР;

4) разработка комплекса программ для теоретического анализа характеристик переноса ионов с использованием иерархической системы математических 1D- и 2D-моделей сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в ГДР;

5) проведение вычислительных экспериментов по определению теоретических характеристик переноса ионов в мембранных системах с использованием предложенных моделей, методов, алгоритмов численного решения и комплекса программ, сравнение с известными в литературе аналитическими оценками и экспериментальными результатами, сопоставление характеристик сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах, функционирующих в ГДР и ПДР.

Научная новизна основных результатов исследования охватывает три области.

Область математического моделирования:

1. Выведено новое соотношение между градиентом потенциала электрического поля и плотностью тока, протекающего в мембранной системе, с использованием которого предложено новое граничное условие. Выведенное граничное условие является ключевым элементом метода математического моделирования ГДР с использованием уравнения Пуассона для потенциала. В дальнейшем это условие будем называть «гальванодинамическое граничное условие».

2. Разработана иерархическая система математических 1D-моделей переноса ионов в мембранных системах в ГДР на основе краевых задач для системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона,

включая указанное гальванодинамическое граничное условие. С использованием данных моделей проведены вычислительные эксперименты и впервые рассчитаны хронопотенциограммы диффузионного слоя у ионообменной мембраны с учётом формирования расширенной ОПЗ, а также динамика ОПЗ в 1D-сечении электродиализного канала обессоливания в ГДР.

3. Разработана новая 2D-модель переноса ионов в проточной мембранной системе в виде краевой задачи для системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса и гальванодинамического граничного условия в режиме, когда задаётся плотность протекающего тока. На основе данной модели проведены вычислительные эксперименты и впервые рассчитаны хронопотенциограммы и ВАХ в ГДР для проточной мембранной системы с учётом формирования расширенной ОПЗ и развития электроконвекции при сверхпредельных токах.

4. Разработаны новые математические 1D-модели переноса ионов в диффузионном слое у поверхности ионообменной мембраны и в сечении электродиализного канала обессоливания в ГДР с учётом формирования расширенной ОПЗ и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды.

5. Разработана новая иерархическая система 2D-моделей переноса ионов в слое электролита у поверхности ионообменной мембраны в ГДР с учётом формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды.

Область численных методов:

6. Предложен новый метод численного решения краевых задач моделей переноса ионов в ГДР на основе сочетания методов конечных элементов и последовательных приближений с разделением задачи на каждом временном шаге на отдельные подзадачи расчёта гидродинамической и электрохимической составляющих и последовательном их решении до выполнения некоторого условия остановки вычислений.

7. Разработан новый гибридный численно-аналитический метод решения краевых задач, соответствующих математическим моделям переноса ионов на базе уравнений Нернста – Планка – Пуассона, основанный на сращивании численного решения модели переноса ионов в электронейтральной области и расширенной ОПЗ и аналитического решения в квазиравновесной ОПЗ. Исключение из области численного расчёта квазиравновесной ОПЗ, характеризующейся большими градиентами искомых функций, позволяет находить численное решение краевой задачи при значениях начальной концентрации электролита, соответствующих реальным значениям практики использования мембранных систем.

8. Разработан новый метод численного решения краевой задачи математической модели переноса ионов в диффузионном слое и 1D-сечении канала обессоливания в ГДР, суть которого заключается в замене стационарного уравнения Пуассона для потенциала электрического поля в исходной краевой задаче, в правую часть которого потенциал не входит в явном виде, нестационарным уравнением для напряжённости, в правую часть которого напряжённость входит уже в явном виде. В безразмерном виде такое преобразование для допредельных токов соответствует преобразованию сингулярно возмущённого уравнения условно устойчивого типа в критическом случае к сингулярно возмущённому уравнению условно устойчивого типа. Данный алгоритм численного решения краевых задач 1D-моделей более требователен к шагу по времени, но менее требователен к пространственной дискретизации по сравнению с численным решением краевой задачи для системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона.

9. Разработан новый метод численного решения краевой задачи 2D-модели сверхпредельного переноса ионов в слое раствора электролита у ионообменной мембраны для ГДР на основе уравнений Нернста – Планка, напряжённости и Навье – Стокса. Сравнение данного численного метода решения с численным решением краевой задачи на основе уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса показало, что он характеризуется меньшей погрешностью при большем времени расчёта.

Область программирования:

10. Разработан комплекс проблемно ориентированных программ «Моделирование и анализ сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в ГДР», который состоит из программ и модулей численного анализа переноса ионов в 1D- и 2D-сечениях мембранной системы в ГДР. Программный комплекс позволяет проводить вычислительные эксперименты по расчёту полей концентрации ионов, электрического потенциала, течения раствора электролита, хронопотенциограмм и других характеристик переноса ионов с учётом формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды при сверхпредельных токах и представлять результаты расчётов в требуемом формате данных (табличном, графическом и др.).

Теоретическая и практическая значимость. Предложенные методы математического моделирования ГДР могут быть использованы для разработки математических моделей в других задачах, описывающих перенос ионов в мембранных, нано- и микрофлюидных устройствах в ГДР. Разработанные численные методы и алгоритмы могут быть использованы для численного решения сингулярно возмущённых краевых задач. Предложенный численно-аналитический метод решения краевых задач

моделей переноса ионов, может быть применен для решения краевых задач в гетерогенных системах, характеризующихся пограничными областями с большими градиентами рассчитываемых величин. Развитые в диссертационной работе методы математического моделирования сверхпредельного переноса ионов, численные и численно-аналитический методы решения краевых задач моделей, их программная реализация успешно апробируются в учебном процессе факультета компьютерных технологий и прикладной математики ФГБОУ ВО «КубГУ» (акт об использовании) и физико-математического факультета ФГБОУ ВО «КЧГУ» (акт об использовании).

Теоретическая интерпретация хронопотенциограмм и вольтамперных характеристик электромембранных систем, а также влияния электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на характеристики переноса ионов используется в исследованиях научно-образовательной лаборатории «Ионообменные мембраны и процессы» ФГБОУ ВО «КубГУ» (акт об использовании). Программный комплекс «Моделирование и анализ сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в ГДР» будет полезен научно-исследовательским группам, проектным организациям для повышения эффективности электродиализных систем, при разработке новых конструкций этих систем, нано- и микрофлюидных устройств и выборе параметров их функционирования, что подтверждает акт об использовании комплекса программ при выборе оптимальных параметров работы установки водоподготовки, используемой при производстве напитков в ЗАО «Карачаевский пивзавод».

Методология и методы исследования. Методологической основой данного исследования послужили работы отечественных и зарубежных учёных по математическому моделированию сверхпредельных режимов функционирования мембранных систем. Новые подходы к моделированию переноса ионов в ГДР выведены на основе фундаментальных физических принципов и классических математических моделей. Математическое моделирование сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах выполнено на основе краевых задач для системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса. Верификация предлагаемых математических моделей выполнена путём сопоставления результатов моделирования с имеющимися в современной литературе данными экспериментальных исследований систем с ионообменными мембранами, а также теоретическими оценками характеристик переноса ионов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новое соотношение между градиентом потенциала, проводимостью раствора, электромиграционным, диффузионным токами и

током смещения, которое используется в виде граничного условия для уравнения Пуассона для потенциала при моделировании ГДР функционирования мембранных систем.

2. Метод математического моделирования переноса ионов в мембранных системах на основе системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и нового гальванодинамического граничного условия с учётом формирования расширенной ОПЗ и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды при сверхпредельных токах в ГДР в одномерных задачах (1D-модели).

3. Метод математического моделирования сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах с учётом формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды для ГДР на основе уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса и гальванодинамического граничного условия в двумерных случаях (2D-модели).

4. Гибридный численно-аналитический метод решения краевых задач моделей переноса ионов, суть которого заключается в сочетании численного решения в объединённой электронейтральной части и расширенной ОПЗ и аналитического решения в квазиравновесной ОПЗ с последующим их сращиванием.

5. Алгоритм численного решения краевых задач моделей переноса ионов в диффузионном слое у поверхности ионообменной мембраны, в 1D- и 2D-сечениях электродиализного канала обессоливания с использованием нестационарного уравнения для напряжённости.

6. Программный комплекс «Моделирование и анализ сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в ГДР», позволяющий проводить вычислительные эксперименты по расчёту концентраций ионов, электрического потенциала, течения раствора, хронопотенциограмм и других характеристик переноса ионов с учётом формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды при сверхпредельных токах.

7. Фундаментальные закономерности переноса ионов в мембранных системах с учётом основных факторов сверхпредельного ГДР, а именно: формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции, реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды; теоретическое исследование хронопотенциограмм и ВАХ в ГДР для проточной мембранной системы, которые качественно соответствуют наблюдаемым экспериментально, что верифицирует предложенные в диссертации математические модели, численные методы и комплекс программ. Сравнительный анализ сверхпредельного переноса ионов в ПДР и ГДР.

Соответствие паспорту специальности 1.2.2. Защищаемые положения соответствуют направлениям исследований, указанным в

паспорте научной специальности 1.2.2 «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ», физико-математические науки.

1. Разработка новых математических методов моделирования объектов и явлений (физико-математические науки) – пункты 1–3.

3. Реализация эффективных численных методов и алгоритмов в виде комплексов проблемно ориентированных программ для проведения вычислительного эксперимента – пункты 4–6.

8. Комплексные исследования научных и технических проблем с применением современной технологии математического моделирования и вычислительного эксперимента – пункт 7.

Личный вклад автора. Все основные результаты диссертационной работы получены лично автором. Постановка задач, математическое моделирование, разработка численных методов и алгоритмов, интерпретация результатов моделирования проводились лично автором. Программы спроектированы и реализованы лично автором. Часть научных публикаций подготовлена в соавторстве.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием уравнений, представляющих основные законы физики, строгих математических методов, проверена сопоставлением с экспериментальными и теоретическими исследованиями других авторов. Полученные результаты согласуются с известными теоретическими и экспериментальными представлениями.

По материалам диссертации опубликованы 29 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ (из них 18 в изданиях, индексируемых системами Web of Science и Scopus), 3 свидетельства о регистрации программы для ЭВМ, 48 тезисов докладов на конференциях, 1 учебное пособие с грифом Научно-методического совета по математике Министерства образования и науки РФ. Основные результаты были представлены на международных конференциях «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (2013–2023 гг.), «Моделирование мембранных процессов» (2020 г.), «Осенние математические чтения в Адыгее» (2019 г.), «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов «Иониты» (2014, 2017 гг.), «MELPRO: International Conference on Membrane and Electromembrane Processes» (2014, 2016 гг.), Euromembrane (2015 г.), «Bifurcations and instabilities in fluid dynamics» (2015 г.); на всероссийских конференциях «Актуальные аспекты математического образования и науки» (2018), «Мембраны» (2019, 2022 гг.), «Прикладная математика и информатика в современном мире» (2022 г.).

Работа над диссертацией поддерживалась грантами Российского научного фонда №23-29-00534 «Новый подход к моделированию

гальванодинамического режима массопереноса в электромембранных системах» 2023–2024 гг. (руководитель проекта), №14-19-00401 «Сопряжённый перенос ионов и воды в растворе у поверхности ионообменной мембраны. Влияние свойств поверхности мембраны и токового режима» 2014–2016 гг. (исполнитель); Российского фонда фундаментальных исследований № 18-38-00572 «Теоретическое и экспериментальное сопоставительное исследование потенциодинамического и гальванодинамического режимов массопереноса в мембранных системах» 2018–2020 гг. (руководитель); №12-08-31535 «Влияние природы электролита на развитие электроконвекции в процессе электродиализного обессоливания» 2012-2013 гг. (исполнитель); №13-08-96525 «Создание новых математических методов для моделирования сверхпредельного переноса в 2D проточной электродиализной ячейке с учётом электроконвекции и тонкого строения области пространственного заряда на микро- и нанометрическом уровне. Влияние вынужденного течения, параметров канала и диссоциации воды» 2013–2014 гг. (исполнитель); №13-08-96507 «Изучение механизмов массопереноса через ионообменные мембраны при электродиализе разбавленных растворов с использованием вольтамперометрии и хронопотенциометрии» 2013-2014 гг. (исполнитель); №14-08-31472 «Теоретическое и экспериментальное исследования процесса электродиализного обессоливания в условиях совместного действия гравитационной, вынужденной и электроконвекции» 2014–2015 гг. (исполнитель); № 18-58-16004 «Влияние параметров пульсирующего электрического поля на скорость массопереноса в мембранных системах» 2018 г. (исполнитель).

Структура работы. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (201 наименование), приложений; работа изложена на 244 страницах, содержит 69 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснованы актуальность темы исследования и новизна результатов, дано описание современного состояния проблемы, а также сформулированы цель и задачи работы.

Глава 1 «Математические модели сверхпредельного переноса ионов в электромембранных системах» посвящена описанию объекта исследования, обзору математических моделей и численных методов, используемых для исследования явления сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах.

Глава 2 «Одномерные математические модели переноса ионов в электромембранных системах при сверхпредельных токах в гальванодинамическом режиме» посвящена разработке математических

методов 1D-моделирования переноса ионов в мембранных системах с учетом формирования расширенной ОПЗ и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в ГДР.

В параграфе 2.1 «Одномерная математическая модель нестационарного переноса ионов в обедненном диффузионном слое у ионообменной мембраны в гальванодинамическом режиме» приведена постановка задачи и 1D-модель переноса ионов в диффузионном слое у ионообменной мембраны в ГДР на основе системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона (НПП).

Предположим, что в электродиализном канале обессоливания, образованном между анионообменной и катионообменной мембранами, течение разбавленного раствора бинарного электролита является ламинарным. Рассмотрим процесс переноса ионов в обеднённом диффузионном слое, формирующемся вблизи катионообменной мембраны. Ионоселективные свойства мембраны, к которой примыкает диффузионный слой, задаются граничными условиями. Будем полагать, что толщина диффузионного слоя δ мала по сравнению с межмембранным расстоянием и приблизительно постоянна в тангенциальном направлении. Тогда можно рассматривать процесс переноса ионов в направлении, нормальном к поверхности мембраны, без учёта конвективного переноса. Плотность, температура и диэлектрическая проницаемость раствора считаются постоянными; химические реакции не учитываются. Пусть x – координата, нормальная к поверхности мембраны, изменяющаяся от 0 (внешняя граница диффузионного слоя) до δ (межфазная граница раствор/катионообменная мембрана) (рисунок 2.1). В системе течёт ток плотностью i .

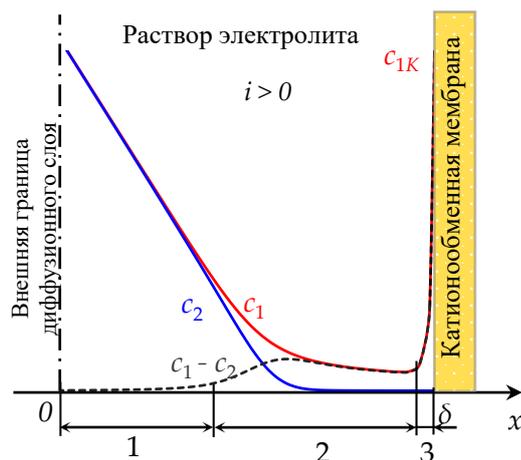


Рисунок 2.1 – Схема распределения концентраций катионов c_1 , анионов c_2 , и их разности $c_1 - c_2$ в обеднённом диффузионном слое у катионообменной мембраны. Области диффузионного слоя обозначены цифрами: электронейтральная область (1), расширенная (2) и квазиравновесная ОПЗ (3). c_{1K} – концентрация катионов на границе раствор/катионообменная мембрана

Нестационарный перенос ионов бинарного электролита в растворе описывается уравнениями Нернста – Планка (2.1), материального баланса (2.2) и Пуассона (2.3) (НПП):

$$j_n = -\frac{F}{RT} z_n D_n c_n \frac{\partial \varphi}{\partial x} - D_n \frac{\partial c_n}{\partial x}, \quad n = 1, 2, \quad (2.1)$$

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial x}, \quad n = 1, 2, \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -F(z_1 c_1 + z_2 c_2), \quad (2.3)$$

где j_n – плотность потока n -го иона; F – постоянная Фарадея; R – газовая постоянная; T – температура; z_n, D_n, c_n – зарядовое число, коэффициент диффузии и концентрация n -го иона, соответственно; φ – электрический потенциал; ε_0 – электрическая постоянная; ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость раствора электролита. В системе уравнений (2.1) – (2.3) величины $j_1, j_2, c_1, c_2, \varphi$ являются неизвестными функциями x и t .

Плотность полного тока описывается следующим соотношением:

$$i_{tot} = i_F + i_c, \quad (2.4)$$

где первое слагаемое $i_F = F(z_1 j_1 + z_2 j_2)$ – плотность тока Фарадея (или тока проводимости), а второе $i_c = -\varepsilon_0 \varepsilon_r \partial^2 \varphi / \partial x \partial t$ – плотность тока смещения (или тока заряжения), который связан с образованием и изменением во времени пространственного заряда.

Для перевода системы уравнений (2.1) – (2.3) в безразмерную форму пространственная координата x нормирована на толщину диффузионного слоя δ ; время t – на характерное время диффузии раствора электролита δ^2/D ; концентрация n -го иона c_n – на концентрацию электролита в объёме раствора c_0 ; электрический потенциал φ – на значение RT/F ; плотность тока i – на значение Dc_0F/δ ; плотность потока ионов j_n – на значение Dc_0/δ ; коэффициенты диффузии ионов D_n – на коэффициент диффузии электролита в водном растворе $D = D_1 D_2 (z_1 - z_2) / (D_1 z_1 - D_2 z_2)$. Тогда система уравнений НПП в безразмерной форме записывается в виде (безразмерные величины отмечены верхним индексом u)

$$j_n^{(u)} = -z_n D_n^{(u)} c_n^{(u)} \frac{\partial \varphi^{(u)}}{\partial x^{(u)}} - D_n^{(u)} \frac{\partial c_n^{(u)}}{\partial x^{(u)}}, \quad n = 1, 2, \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial c_n^{(u)}}{\partial t^{(u)}} = -\frac{\partial j_n^{(u)}}{\partial x^{(u)}}, \quad n = 1, 2, \quad (2.6)$$

$$\varepsilon^{(u)} \frac{\partial^2 \varphi^{(u)}}{\partial x^{(u)2}} = -(z_1 c_1^{(u)} + z_2 c_2^{(u)}). \quad (2.7)$$

Система уравнений (2.5) – (2.7) содержит малый безразмерный параметр $\varepsilon^{(u)} = \varepsilon_r \varepsilon_0 RT / (c_0 \delta^2 F^2)$ при производной в уравнении Пуассона. Этот параметр можно представить как $\varepsilon^{(u)} = 2(L_D / \delta)^2$, где $L_D = \sqrt{RT \varepsilon_0 \varepsilon_r / (2c_0 z_1^2 F^2)}$ – длина Дебая.

Для решения системы уравнений (2.5) – (2.7) требуется задание краевых условий, которые определяются областью исследования (диффузионный слой, канал обессоливания и др.) и режимом электрического поля (ПДР или ГДР).

Приведём вывод граничного условия для ГДР. Подстановка соотношений для плотности потоков ионов (2.5) в формулу для плотности полного тока (2.4) даёт следующее соотношение:

$$i_{tot}^{(u)} = \underbrace{- \sum_{n=1}^2 z_n^2 D_n^{(u)} c_n^{(u)} \frac{\partial \varphi^{(u)}}{\partial x^{(u)}}}_{\text{Ток электромиграции}} \quad - \underbrace{\sum_{n=1}^2 z_n D_n^{(u)} \frac{\partial c_n^{(u)}}{\partial x^{(u)}}}_{\text{Диффузионный ток}} \quad - \underbrace{\varepsilon^{(u)} \frac{\partial^2 \varphi^{(u)}}{\partial x^{(u)} \partial t^{(u)}}}_{\text{Ток смещения}}, \quad (2.8)$$

т. е. в рассматриваемом случае плотность полного тока складывается из плотности тока электромиграции, диффузионного тока и тока смещения. Из формулы (2.8) можно получить производную потенциала:

$$\frac{\partial \varphi^{(u)}}{\partial x^{(u)}} = - \frac{i_{tot}^{(u)} + \varepsilon^{(u)} \frac{\partial^2 \varphi^{(u)}}{\partial x^{(u)} \partial t^{(u)}} + \sum_{n=1}^2 z_n D_n^{(u)} \frac{\partial c_n^{(u)}}{\partial x^{(u)}}}{\sum_{n=1}^2 z_n^2 D_n^{(u)} c_n^{(u)}}. \quad (2.9)$$

Ток смещения на границе раствор/мембрана связан с формированием квазиравновесной части пространственного заряда, при этом общеизвестно, что время её формирования мало. Численные расчёты также показали, что величина тока смещения быстро уменьшается с течением времени: за время порядка 10^{-3} с ток смещения при $x = 1$ становится менее 0,1% от величины задаваемой плотности тока i . Поэтому на границе раствор/мембрана током смещения можно пренебречь, плотность полного тока приблизительно равна плотности тока проводимости и задаваемого тока $i_{tot}^{(u)} \approx i_F^{(u)} \approx i^{(u)}$, благодаря чему можно записать следующее гальванодинамическое граничное условие:

$$\frac{\partial \varphi^{(u)}}{\partial x^{(u)}}(1, t^{(u)}) = - \left(\frac{i^{(u)} + \sum_{n=1}^2 z_n D_n^{(u)} \frac{\partial c_n^{(u)}}{\partial x^{(u)}}}{\sum_{n=1}^2 z_n^2 D_n^{(u)} c_n^{(u)}} \right) (1, t^{(u)}). \quad (2.10)$$

Уравнение (2.10) показывает, что на границе раствор/мембрана градиент потенциала обусловлен включением внешнего тока и градиентами концентраций ионов. На внешней границе диффузионного

слоя плотность тока смещения равна нулю, поэтому граничное условие, аналогичное условию (2.10), может быть применено и на границе $x^{(u)} = 0$.

Система уравнений НПП включает потенциал только в форме пространственной производной. Следовательно, значение имеет разность потенциалов, а не конкретные значения потенциала. Поэтому на одной из границ рассматриваемой области для потенциала может быть задана произвольная константа. На границе диффузионного слоя при $x = 0$ задаётся фиксированный потенциал:

$$\varphi^{(u)}(0, t^{(u)}) = 0. \quad (2.11)$$

Концентрации ионов обоих сортов на границе $x = 0$ фиксированны и равны концентрации электролита в растворе (предполагается, что вне диффузионного слоя раствор идеально перемешивается):

$$c_n^{(u)}(0, t^{(u)}) = 1, \quad n = 1, 2. \quad (2.12)$$

На межфазной границе раствор/мембрана $x = 1$ концентрация противоионов монотонно меняется от минимального значения в растворе до значения, равного концентрации фиксированных заряженных групп в мембране (их концентрация выше исходной концентрации электролита). Поэтому установим концентрацию противоионов при $x^{(u)} = 1$ равной постоянной $c_{1K}^{(u)} \geq 1$, данное граничное условие предложено в работе (I. Rubinstein, L. Shtilman, 1979):

$$c_1^{(u)}(1, t^{(u)}) = c_{1K}^{(u)}. \quad (2.13)$$

Граничное условие для концентрации коионов сформулировано на основе уравнения непрерывности потока ионов на границе раствор/мембрана:

$$\left(-\frac{\partial c_2^{(u)}}{\partial x^{(u)}} - z_2^{(u)} c_2^{(u)} \frac{\partial \varphi^{(u)}}{\partial x^{(u)}} \right) (1, t^{(u)}) = \frac{T_{2K}}{z_2 D_2^{(u)}} i^{(u)}(t^{(u)}), \quad (2.14)$$

где левая часть определяет плотность потока ионов в растворе, а правая часть – в мембране (T_{2K} – эффективное число переноса анионов в катионообменной мембране).

Начальные условия зависят от целей конкретного исследования (например, моделирование развития расширенной ОПЗ, расчёт хронопотенциограммы, расчет ВАХ, исследование пульсирующих токов). При моделировании возникновения и развития расширенной ОПЗ в качестве начальных условий выбран стационарный перенос ионов в отсутствие электрического тока. Основной способ определения этого состояния – предварительное решение краевой задачи (2.5) – (2.7), (2.10) – (2.14) при плотности тока $i(0) = 0$ до установления стационарного решения, которое используется как начальное условие для основной задачи. Для решения этой вспомогательной задачи в начальный момент времени $t = 0$ предполагается, что во всех точках диффузионного слоя (за

исключением границы $x^{(u)} = 1$) выполняется условие электронейтральности, концентрации катионов и анионов равны исходной концентрации электролита, потенциал равен нулю:

$$c_1^{(u)}(x^{(u)}, 0) = 1, \quad c_2^{(u)}(x^{(u)}, 0) = 1, \quad \varphi^{(u)}(x^{(u)}, 0) = 0 \quad \text{при } 0 \leq x^{(u)} < 1. \quad (2.15)$$

На основе анализа решения краевой задачи модели (2.5) – (2.7), (2.10) – (2.14) определены основные закономерности переноса ионов соли в диффузионном слое под действием постоянного тока. Показано, что при протекании постоянного тока концентрации ионов у поверхности мембраны со временем уменьшаются (рисунок 2.2, а, б). В некоторый момент времени концентрации ионов приближаются к нулю в области у мембраны (кривые 2 на рисунке 2.2, б), начинает формироваться расширенная ОПЗ и появляется локальный максимум на графике плотности пространственного заряда $\rho^{(u)} = z_1 c_1^{(u)} + z_2 c_2^{(u)}$ (рисунок 2.2, в). Со временем максимум перемещается от внешней границы квазиравновесной ОПЗ в объём раствора.

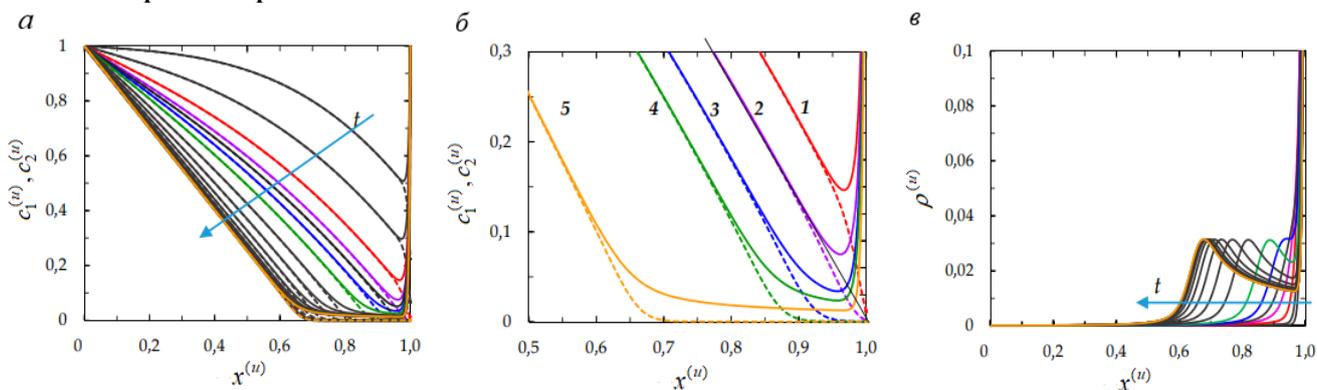


Рисунок 2.2 – Результаты расчёта для раствора NaCl, $\varepsilon^{(u)} = 3 \cdot 10^{-5}$, $i/i_{lim} = 1,5$ (i_{lim} – плотность предельного тока): а – концентрации катионов (сплошные линии) и анионов (пунктирные линии) в диффузионном слое у катионообменной мембраны; б – увеличенный фрагмент рисунка а; в – плотность пространственного заряда. Результаты при $t^{(u)} = 0,1, 0,2, \dots 1,5$ на рисунках (а), (в); при $t^{(u)} = 0,3$ (1), 0,368 (2), 0,442 (3), 0,5 (4), 1,5 (5) на рисунке (б)

В параграфе 2.2 «Математическая модель нестационарного переноса ионов в одномерном сечении электролизного канала обессоливания в гальванодинамическом режиме» предложена новая математическая модель переноса ионов соли в 1D-сечении канала обессоливания в ГДР на основе краевой задачи для уравнений НПП.

Математическая модель переноса ионов в 1D-сечении канала обессоливания от анионо- до катионообменной мембраны позволяет учесть влияние процессов образования расширенных ОПЗ у обеих мембран, а также их взаимодействие. Данная модель отличается от модели для диффузионного слоя тем, что область решения краевой задачи модели представляет собой отрезок длиной, равной межмембранному расстоянию

H , и у границы раствор/анионообменная мембрана ($x = 0$) задаются граничные условия, подобные условиям для границы раствор/катионообменная мембрана:

$$\left(-\frac{\partial c_1^{(u)}}{\partial x^{(u)}} - z_1 c_1^{(u)} \frac{\partial \varphi^{(u)}}{\partial x^{(u)}} \right) (0, t^{(u)}) = \frac{T_{1A}}{z_1 D_1^{(u)}} i^{(u)}(t^{(u)}), \quad (2.16)$$

$$c_2^{(u)}(0, t^{(u)}) = c_{2A}^{(u)}, \quad (2.17)$$

где T_{1A} – эффективное число переноса катионов в анионообменной мембране, $c_{2A} = const$.

Таким образом, математическая модель переноса ионов в 1D-сечении канала обессоливания в ГДР включает уравнения (2.5) – (2.7) и условия (2.10), (2.11), (2.13) – (2.17).

Расчёты для раствора NaCl показывают, что при протекании тока в канале обессоливания с покоящимся раствором электролита концентрации ионов уменьшаются с течением времени (рисунке 2.3); в области у катионообменной мембраны обессоливание происходит быстрее, чем у анионообменной. На графике плотности заряда $\rho^{(u)}$ появляются локальные экстремумы: минимум у поверхности анионообменной мембраны и максимум у поверхности катионообменной (рисунок 2.4, а). В ОПЗ ток проводимости уменьшается, а ток смещения – увеличивается (рисунок 2.4, б, в).

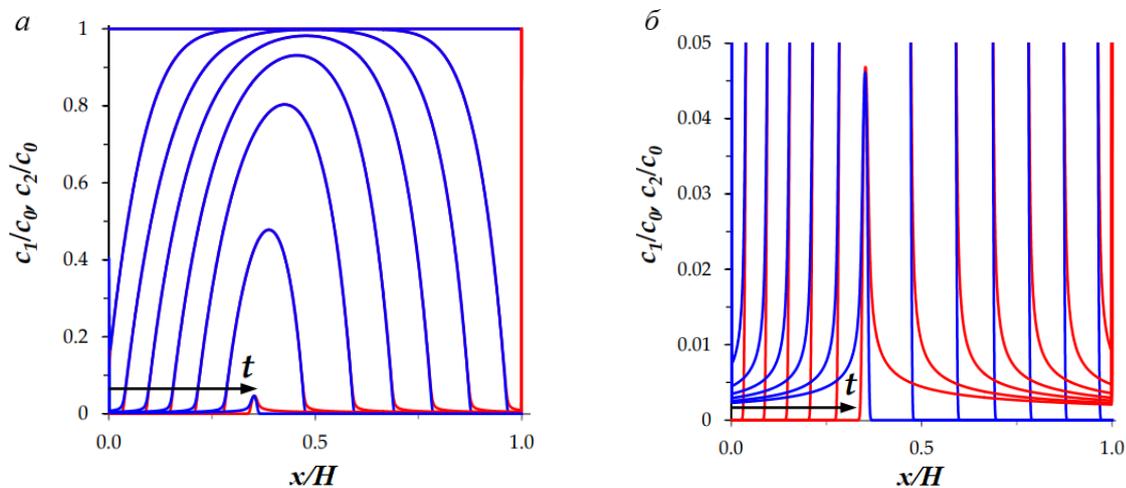


Рисунок 2.3 – Концентрации катионов (красные линии) и анионов (синие линии) в сечении канала обессоливания (а); увеличенный фрагмент рисунка а (б). Результаты расчётов при $t = 0; 4; \dots; 24; 25,65$ с, $i = 2i_{lim}$, $T_{2K} = T_{1A} = 0$, раствор NaCl $c_0 = 10^{-3} \cdot 10^{-3}$ моль/м³, $H = 10^{-3}$ м

С течением времени ОПЗ расширяются, их локальные экстремумы смещаются в глубь раствора (зеленые линии на рисунке 2.4, а). В момент $t = 25,65$ с, когда электронейтральный слой между ОПЗ противоположных знаков исчезает, происходит пробой (разрядка) пространственного заряда: плотность пространственного заряда быстро уменьшается и за 0,1 с исчезает во всем канале.

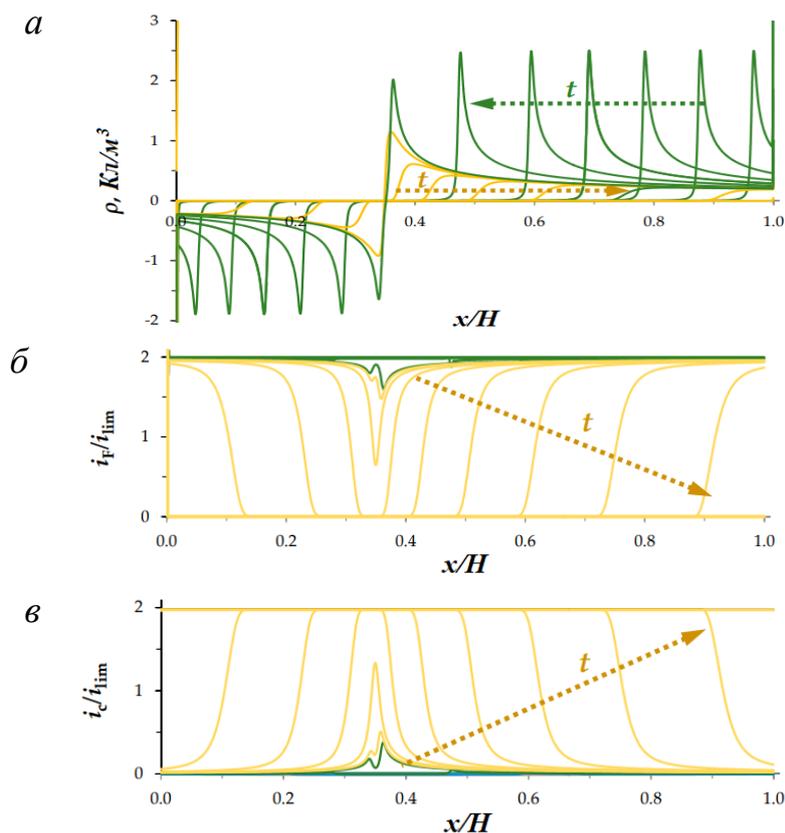


Рисунок 2.4 – Плотность пространственного заряда (а), плотности тока проводимости i_F (б) и смещения i_c (в) при $t = 0; 4; \dots; 24; 25,65$ с (зеленые линии) и в процессе пробоя $t = 25,66; 25,67; \dots; 25,75$ с (желтые линии) при $i = 2i_{lim}$

На основе анализа уравнений Нернста – Планка (2.1) получена формула для времени наступления пробоя пространственного заряда:

$$\tau_{scb} \approx \frac{z_1 F c_0 H}{i_{av} (1 - T_{1A} - T_{2K})}. \quad (2.18)$$

Время пробоя, рассчитанное по формуле (2.18), хорошо согласуется с рассчитанными по модели моментами, когда расширенные ОПЗ исчезают полностью (отличие менее 1%) (рисунок 2.5).

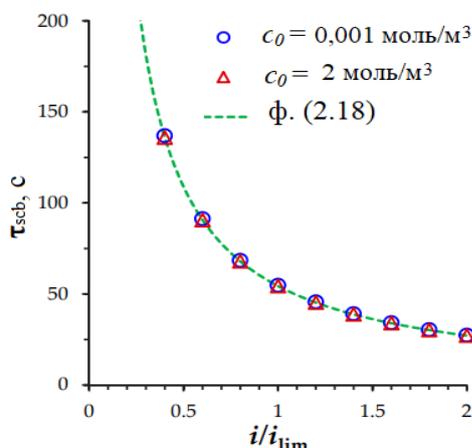


Рисунок 2.5 – Время пробоя пространственного заряда τ_{scb} , рассчитанное на основе модели (маркеры) и по формуле (2.18) (пунктирная линия). Результаты расчётов для $c_0 = 10^{-3}$ моль/м³ и $c_0 = 2$ моль/м³

В параграфе 2.3 «Одномерные математические модели нестационарного переноса ионов с учётом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в гальванодинамическом режиме» предлагаются новые математические 1D-модели нестационарного переноса ионов в диффузионном слое у мембраны и в 1D-сечении канала обессоливания с учётом формирования расширенной ОПЗ и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в ГДР.

В сверхпредельных токовых режимах в мембранных системах наряду с появлением ОПЗ происходит смещение pH раствора, которое объясняется расщеплением молекул воды. Нестационарный перенос ионов в растворе бинарного электролита в диффузионном слое у ионообменной мембраны с учётом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в ГДР описывается следующей системой уравнений:

$$j_n = -z_n \frac{F}{RT} D_n c_n \frac{\partial \varphi}{\partial x} - D_n \frac{\partial c_n}{\partial x}, \quad n = 1, \dots, 4, \quad (2.19)$$

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial j_n}{\partial x} + R_n, \quad n = 1, \dots, 4, \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{F}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_{n=1}^4 z_n c_n. \quad (2.21)$$

Здесь уравнения (2.19) – (2.21) – это система уравнений НПП для раствора с четырьмя видами ионов: ионами натрия Na^+ ($n = 1$), хлора Cl^- ($n = 2$), водорода H^+ ($n = 3$) и гидроксила OH^- ($n = 4$). R_n – скорость формирования n -го иона. Ионы Na^+ и Cl^- не участвуют в химической реакции, поэтому $R_1 = R_2 = 0$. Скорость диссоциации молекул воды равна $k_d c_{H_2O}$, скорость рекомбинации равна $k_r c_3 c_4$, где $k_d = 2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $k_r = 1,1 \cdot 10^8 \text{ м}^3/(\text{с} \cdot \text{моль})$. Результирующая скорость формирования ионов H^+ и OH^- равна разности скоростей диссоциации и рекомбинации: $R_3 = R_4 = k_d c_{H_2O} - k_r c_3 c_4 = k_r (K_w - c_3 c_4)$, где $K_w = (k_d/k_r) c_{H_2O} = 10^{-8} \text{ моль}^2/\text{м}^6$ – константа равновесия (ионное произведение воды).

На внешней границе диффузионного слоя раствора при $x = 0$ концентрации ионов соли обоих типов фиксированны и равны концентрации электролита c_0 ; для ионов H^+ и OH^- задано условие нулевого градиента концентраций (перенос ионов осуществляется за счет электромиграции)

$$c_1(0, t) = c_0, c_2(0, t) = c_0, \frac{\partial c_3(0, t)}{\partial x} = 0, \frac{\partial c_4(0, t)}{\partial x} = 0. \quad (2.22)$$

На межфазной границе $x = \delta$ концентрация ионов Na^+ задаётся постоянной; условие для концентрации ионов Cl^- получено на основе уравнения непрерывности потока ионов; ионы H^+ , формирующиеся при диссоциации воды, беспрепятственно переносятся из зоны реакции через

катионообменную мембрану, что предложено в работе (А.В. Коваленко и соавт., 2023); для плотности потока ионов OH^- задаётся нулевое значение (когда рассматривается только некаталитическая диссоциация, а плотность потока инъекции ионов гидроксила с поверхности мембраны $j_{4K} = 0$):

$$\begin{aligned} c_1(\delta, t) = c_{1K}, \quad & \left(-D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} - \frac{F}{RT} z_2 D_2 c_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) (\delta, t) = \frac{T_{2K}}{F z_2} i(t), \\ \frac{\partial c_3}{\partial x}(\delta, t) = 0, \quad & \left(-\frac{F}{RT} z_4 c_4 D_4 \frac{\partial \varphi}{\partial x} - D_4 \frac{\partial c_4}{\partial x} \right) (\delta, t) = j_{4K} = 0. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Гальванодинамическое граничное условие выведено аналогично условию (2.10) для раствора с четырьмя видами ионов:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x}(0, t) = -\frac{RT}{F^2} \left(\frac{i(t) + \sum_{n=1}^4 F z_n D_n \frac{\partial c_n(0, t)}{\partial x}}{\sum_{n=1}^4 z_n^2 D_n c_n(0, t)} \right), \quad \varphi(\delta, t) = 0. \quad (2.24)$$

В качестве начальных условий используется установившееся решение краевой задачи (2.19) – (2.24) при нулевой плотности тока и следующих условиях: концентрации ионов соли равны концентрации электролита c_0 во всей рассматриваемой области, за исключением границ; концентрации ионов H^+ и OH^- равны 10^{-4} моль/м³ (нейтральный раствор):

$$c_1(x, 0) = c_2(x, 0) = c_0, \quad c_3(x, 0) = c_4(x, 0) = \sqrt{K_w}, \quad \varphi(x, 0) = 0 \quad \text{при } 0 < x < \delta. \quad (2.25)$$

На основе анализа численного решения краевой задачи (2.19) – (2.25) определены основные закономерности переноса ионов в диффузионном слое у катионообменной мембраны под действием постоянного тока с учётом формирования расширенной ОПЗ и влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Показано, что реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды в режиме постоянного сверхпредельного тока замедляет процесс обессоливания раствора электролита, уменьшает толщину и величину плотности заряда расширенной ОПЗ (рисунок 2.6).

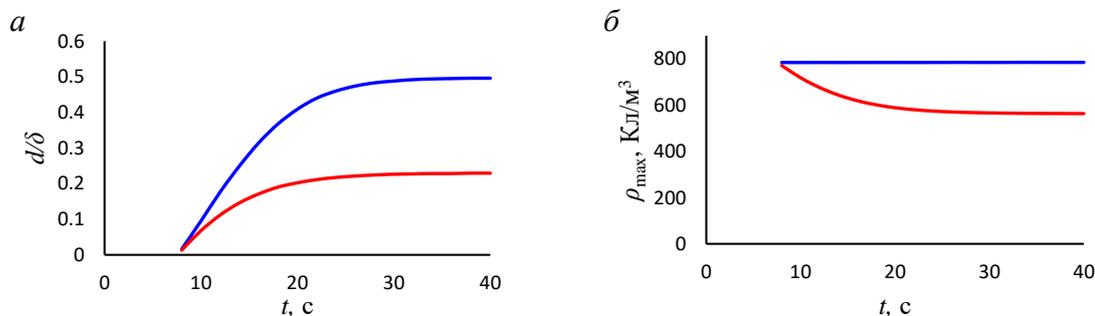


Рисунок 2.6 – Зависимость от времени толщины ОПЗ (а) и величины плотности пространственного заряда в локальном максимуме расширенной ОПЗ (б). Результаты расчётов с учётом (красные линии) и без учёта (синие линии) реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды для раствора NaCl с $c_0 = 10$ моль/м³ при $i = 2i_{\text{lim}}$

Глава 3 «Двумерные математические модели сверхпредельного переноса ионов в электромембранных системах в гальванодинамическом режиме» состоит из четырех параграфов.

В параграфе 3.1 «Двумерная математическая модель переноса ионов в проточной мембранной системе с учётом возникновения и развития электроконвекции в гальванодинамическом режиме» предлагается новая математическая модель переноса ионов в 2D-сечении проточной мембранной системы с учётом возникновения и развития электроконвекции в ГДР. Рассматриваются процессы переноса ионов соли в половине проточного электродиализного канала обессоливания у катионообменной мембраны. Мембрана предполагается гомогенной с гладкой поверхностью и равномерным распределением концентрации фиксированных зарядов. Ионоселективные свойства мембраны, к которой примыкает слой раствора электролита, задаются граничными условиями. Плотность, температура и диэлектрическая проницаемость раствора считаются постоянными; химические реакции не учитываются.

Пусть x и y – нормальная и продольная координаты соответственно; $x = 0$ относится к середине канала, $x = H$ – граница раствор/катионообменная мембрана; $y = 0$ соответствует входу, а $y = L$ – выходу из канала. Нестационарный перенос ионов бинарного электролита в растворе в отсутствие химических реакций с учётом образования ОПЗ и развития электроконвекции описывается системой уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса (НПП–НС):

$$\vec{j}_n = -\frac{F}{RT} z_n D_n c_n \nabla \varphi - D_n \nabla c_n + c_n \vec{V}, \quad n = 1, 2, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_n, \quad n = 1, 2, \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta \varphi = -F(z_1 c_1 + z_2 c_2), \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} - \frac{1}{\rho_0} F(z_1 c_1 + z_2 c_2) \nabla \varphi, \quad (3.4)$$

$$\text{div} \vec{V} = 0, \quad (3.5)$$

где \vec{V} – скорость течения раствора; P – давление; ρ_0 – плотность раствора; ν – кинематическая вязкость. В системе уравнений (3.1) – (3.5) величины \vec{V} , P , \vec{j}_1 , \vec{j}_2 , c_1 , c_2 , φ являются неизвестными функциями x , y и t .

Плотность полного тока описывается следующей формулой (2D-аналогом соотношения (2.4)):

$$\vec{i}_{tot} = \vec{i}_F + \vec{i}_c. \quad (3.6)$$

Граничные условия: на входе в канал ($x \in [0, H]$, $y = 0$) для скорости задаётся парабола Пуазейля (с учётом того, что рассматривается половина канала); концентрации ионов равномерно распределены; условие для

потенциала выведено в данной работе из уравнений (3.1) и (3.6) с учётом нулевой плотности тангенциального тока $i_y(x, 0, t) = 0$ (тангенциальная составляющая тока смещения пренебрежимо мала):

$$V_x(x, 0, t) = 0, V_y(x, 0, t) = 1,5V_0(1 - (x/H)^2), \quad (3.7)$$

$$c_n(x, 0, t) = c_0, \quad n = 1, 2, \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y}(x, 0, t) = -\frac{RT}{Fc_0} \frac{1}{z_1^2 D_1 + z_2^2 D_2} \left(z_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial y} + z_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial y} \right), \quad (3.9)$$

где V_0 – средняя скорость вынужденного течения.

На выходе из канала ($x \in [0, H]$, $y = L$) для скорости принято условие отсутствия нормального вязкого напряжения; сумма диффузионных и миграционных тангенциальных составляющих потоков ионов равна нулю; для потенциала задано «мягкое» граничное условие:

$$\frac{\partial V_y}{\partial y}(x, L, t) = 0, \frac{\partial V_x}{\partial y}(x, L, t) = 0, \quad (3.10)$$

$$\left(-D_n \frac{\partial c_n}{\partial y} - \frac{F}{RT} z_n c_n D_n \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right)(x, L, t) = 0, \quad n = 1, 2, \quad (3.11)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y}(x, L, t) = 0. \quad (3.12)$$

На границе $x = 0$, $y \in [0, L]$ принято постоянное распределение концентраций ионов, скорости течения и потенциала, соответствующие середине канала обессоливания:

$$V_x(0, y, t) = 0, V_y(0, y, t) = 1,5V_0, \quad (3.13)$$

$$c_n(0, y, t) = c_0, \quad n = 1, 2, \quad (3.14)$$

$$\varphi(0, y, t) = 0. \quad (3.15)$$

На границе $x = H$, $y \in [0, L]$ (граница раствор/мембрана) задаётся условие прилипания (3.16); концентрация противоионов устанавливается постоянной (3.17); непрерывный поток коионов (3.18); гальванодинамическое граничное условие (3.19):

$$V_x(H, y, t) = 0, V_y(H, y, t) = 0, \quad (3.16)$$

$$c_1(H, y, t) = c_{1K}, \quad (3.17)$$

$$\left(-D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} - \frac{F}{RT} z_2 D_2 c_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)(H, y, t) = \frac{T_{2K}}{Fz_2} i_x(H, y, t), \quad (3.18)$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x}(H, y, t) = -\frac{RT}{F^2} \left(\frac{\left(i_x + Fz_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} + Fz_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \right)}{z_1^2 D_1 c_1 + z_2^2 D_2 c_2} \right)(H, y, t). \quad (3.19)$$

Граничное условие (3.19) было получено из уравнений (3.1) и (3.6) аналогично гальванодинамическому условию (2.10) для 1D-случая.

Разработанная модель позволяет описать формирование расширенной ОПЗ и развитие электроконвекции при сверхпредельных токах в ГДР. Впервые получены теоретические хронопотенциограммы и ВАХ мембранных систем в ГДР с учётом вынужденного течения и электроконвекции, поведение которых качественно совпадает с экспериментальными данными.

На рисунке 3.1 показаны хронопотенциограммы, полученные экспериментально (Belova E.I. et al., 2006) и теоретически с использованием предложенной модели для ГДР. На рисунке 3.1 изображен приведенный скачок потенциала ($d_{\varphi}'(t) = d_{\varphi}(t) - d_{\varphi}(0)$), позволяющий исключить влияние омического сопротивления. Теоретическая и экспериментальная хронопотенциограммы характеризуются схожим поведением, на кривых выделяются характерные участки: монотонный рост скачка потенциала, обусловленный электродиффузионным обессоливанием раствора (скорость роста скачка потенциала быстро увеличивается после истощения концентрации ионов у границы раствор/мембрана); переходный участок, связанный с развитием электроконвекции; квазистационарное состояние, когда скачок потенциала колеблется относительно некоторого постоянного значения. В указанных условиях переходное время расчёта $\tau_m = 3,4$ с. Экспериментальное переходное время τ_{exp} , найденное по точке перегиба хронопотенциограммы, составляет 3,8 с. Хорошее совпадение экспериментальных и расчётных кривых наблюдается при $t < \tau_s = 3$ с (τ_s – переходное время согласно аналитической оценке Санда), разница экспериментальных и расчётных значений скачка потенциала составляет менее 10%. Переходный этап развития электроконвекции отличается более существенно. На расчётной хронопотенциограмме в момент развития электроконвективного течения наблюдается резкое уменьшение скачка потенциала. На экспериментальной хронопотенциограмме скорость роста скачка потенциала уменьшается плавно. Указанное отличие, по-видимому, связано с геометрической и электрической неоднородностью поверхности реальной мембраны, которая влияет на развитие электроконвекции. При моделировании предполагается, что поверхность мембраны идеально однородна.

Сравнение характеристик массопереноса в гальваностатическом и потенциостатическом режимах, рассчитанных при одинаковых параметрах системы, показало, что в квазистационарном состоянии средние значения скачка потенциала и плотности тока хорошо согласуются (отличие составляет менее 0,6% в расчётах для $i/i_{lim} = 0,9; 1; 1,2; 1,5; 2$, $c_0 = 0,1$ моль/м³, $H = 0,25$ мм, $V_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ м/с). До установления квазистационарного состояния скачок потенциала и плотность тока выше в потенциостатическом режиме, чем в гальваностатическом, поэтому

уменьшение концентрации ионов, образование расширенной ОПЗ и развитие электроконвекции происходят раньше в потенциостатическом режиме.

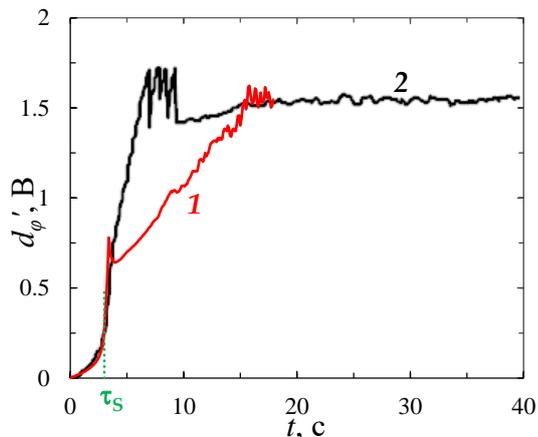


Рисунок 3.1 – Хронопотенциограммы: 1 – рассчитанная для $c_0=0,01$ моль/м³; 2 – экспериментальная для мембраны МА-40-13 в растворе 5 моль/м³ NaCl при плотности тока $i/i_{lim} = 3.6$. Переходное время Санда ($\tau_s = 3$ с) показано вертикальной пунктирной линией. Экспериментальные данные из работы (Belova E.I. et al., 2006)

В параграфе 3.2 «Математическое моделирование вольтамперных характеристик проточных мембранных систем, функционирующих в потенцио- и гальванодинамическом режимах» проведено моделирование ВАХ проточных электродиализных мембранных систем, рассчитанных в ПДР и ГДР, а также сравнение параметров электроконвективного вихревого слоя для этих режимов. Исследование основано на численном моделировании с использованием модели сверхпредельного переноса с учётом развития электроконвекции. ВАХ были рассчитаны:

1) для ПДР, когда скачок потенциала d_ϕ задаётся возрастающим от 0 до определенного значения (прямой ход), а затем уменьшающимся от этого значения до 0 (обратный ход):

$$d_\phi = \begin{cases} \alpha t, & t \leq t_1, \\ 2\alpha t_1 - \alpha t, & t > t_1, \end{cases} \quad (3.20)$$

где $\alpha > 0$ – скорость развёртки скачка потенциала; t_1 – момент смены прямого хода обратным;

2) для ГДР, когда плотность тока i_{av} задаётся возрастающей от 0 до определенного значения (прямой ход), а затем уменьшающейся от этого значения до 0 (обратный ход):

$$i_{av} = \begin{cases} \beta t, & t \leq t_2, \\ 2\beta t_2 - \beta t, & t > t_2, \end{cases} \quad (3.21)$$

где $\beta > 0$ – скорость развёртки плотности тока; t_2 – момент смены прямого хода обратным.

На ВАХ, рассчитанных для ПДР и ГДР, можно выделить четыре основных режима: допредельный, предельный, сверхпредельный и сверхпредельный с хаотическими колебаниями (рисунок 3.2). Электроконвективные вихри в области у мембраны сносятся вынужденным течением, что приводит к колебаниям плотности тока в ПДР и колебаниям скачка потенциала в ГДР. Линии тренда сверхпредельных участков ВАХ для ПДР и ГДР приблизительно совпадают, так как значения параметров электроконвективного вихревого слоя при одинаковых значениях скачка потенциала (плотности тока) в этих режимах достаточно близки. При фиксированном скачке потенциала длина электроконвективного вихревого слоя в обратном ходе (как в ПДР, так и в ГДР) больше, чем в прямом. Это приводит к образованию петли гистерезиса в переходной области между предельной и сверхпредельной областями ВАХ. Также имеется различие в критическом скачке потенциала перехода к режиму хаотических колебаний при прямом и обратном ходе.

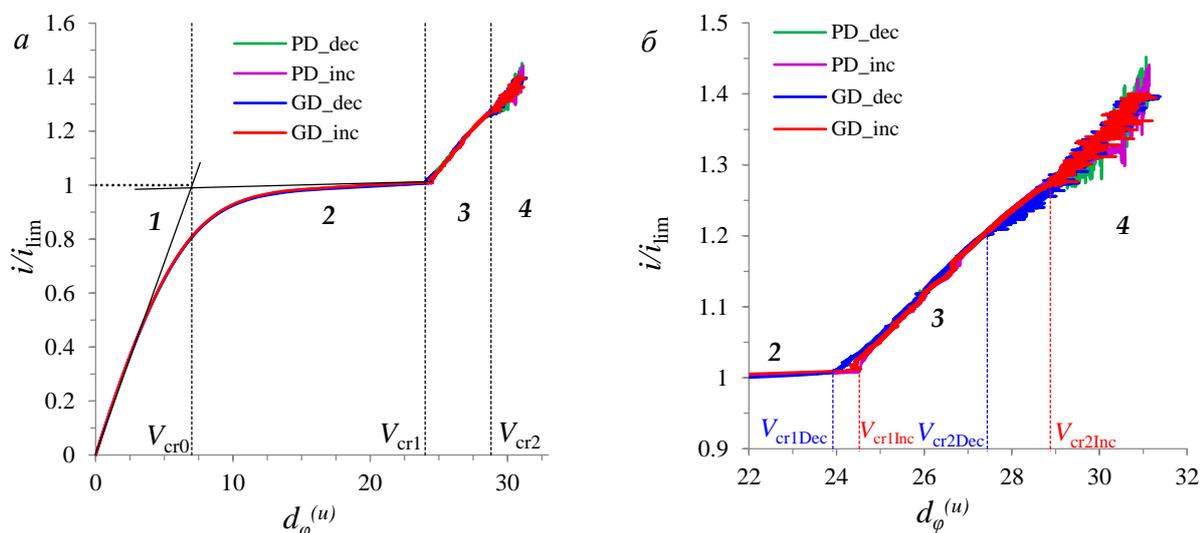


Рисунок 3.2 – ВАХ (а): рассчитанные для ПДР (прямой ход – фиолетовая линия, обратный ход – зеленая линия) и ГДР (прямой ход – красная линия, обратный ход – синяя линия); пунктирная линия – плотность предельного тока i_{lim} , рассчитанную по формуле Левека. Штриховые линии V_{cr0} , V_{cr1} , V_{cr2} отражают изменения характерных участков ВАХ: 1 – допредельный ток; 2 – плато предельного тока; 3 – сверхпредельный; 4 – сверхпредельный с хаотическими колебаниями. б – увеличенный фрагмент рисунка а. Результаты расчёта для $c_0 = 0,1$ моль/м³, $H = 0,25$ мм, $V_0 = 3,8 \cdot 10^{-3}$ м/с, $\alpha = 1,6 \cdot 10^{-4}$ В, $\beta = 1,9 \cdot 10^{-5}$ А/м². Величины приведены в безразмерной форме

В параграфе 3.3 «Двумерное математическое моделирование переноса ионов в электродиализном канале обессоливания с учётом развития электроконвекции в гальванодинамическом режиме» предлагается новая математическая 2D-модель сверхпредельного переноса ионов в канале обессоливания с учётом развития электроконвекции в ГДР.

Модель позволяет описать развитие электроконвекции у поверхности анионо- и катионообменной мембран с учётом истощения раствора электролита сверхпредельным током. Выведена аналитическая оценка пороговой плотности тока перехода в квазистационарное состояние:

$$\bar{i}_{tr} = \frac{z_1 F c_0 V_0 H}{L(1 - T_{2K} - T_{1A})}. \quad (3.22)$$

Здесь H – межмембранное расстояние, обозначение остальных величин не изменилось. Хронопотенциограммы, рассчитанные для допороговых значений плотности тока ($i < \bar{i}_{tr}$), характеризуются переходом в квазистационарное состояние с течением времени. Толщина электроконвективного перемешиваемого слоя в данных условиях также является квазистационарной величиной. Хронопотенциограммы для сверхпороговых значений плотности тока отражают неограниченный рост скачка потенциала при постепенном истощении концентрации ионов (рисунок 3.3, кривая $1,9i_{lim}$). В сверхпороговых токовых режимах электроконвекция с течением времени охватывает весь канал (рисунок 3.4, $1,9i_{lim}$).

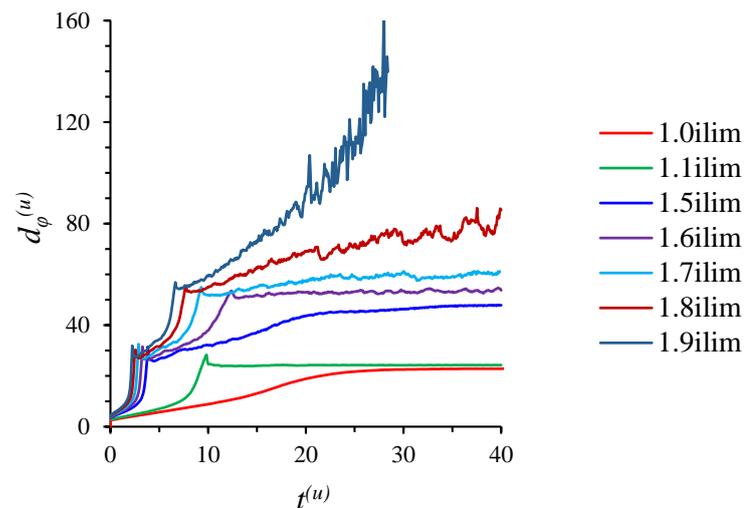


Рисунок 3.3 – Хронопотенциограммы, рассчитанные для плотности тока $i/i_{lim} = 1; 1,1; 1,5; 1,6; 1,7; 1,8; 1,9$. Пороговая плотность тока $\bar{i}_{tr} \approx 1,76i_{lim}$. Все величины приведены в безразмерной форме (безразмерная единица скачка потенциала 0,026 В, времени 2,5 с), $c_0 = 0,01$ моль/м³, $H = 0,5$ мм, $V_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ м/с

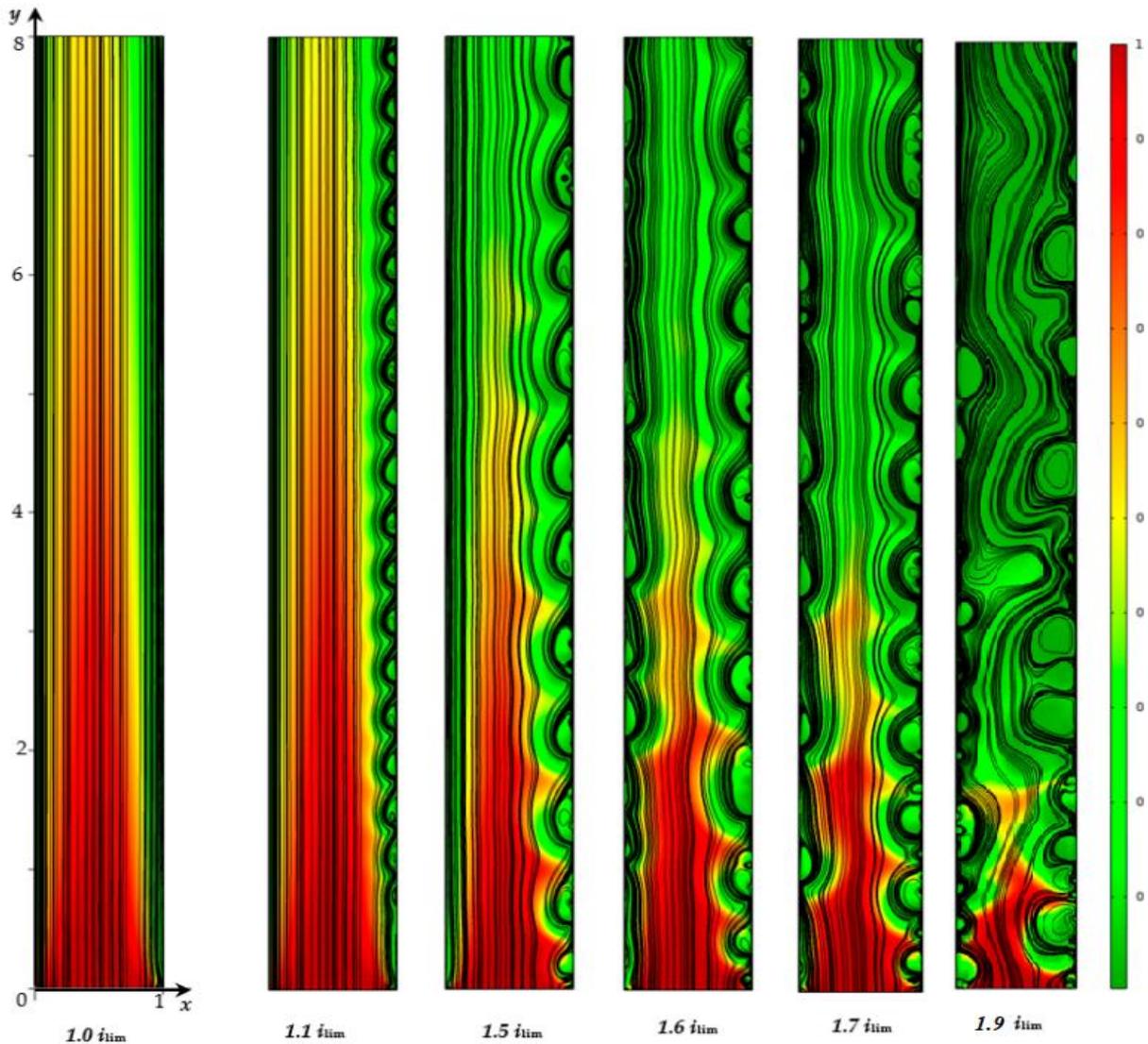


Рисунок 3.4 – Концентрация катионов (показана цветом) и течение раствора электролита (черные линии) в канале обессоливания, рассчитанные для плотности тока $i/i_{lim} = 1; 1,1; 1,5; 1,6; 1,7; 1,9$

В параграфе 3.4 «Двумерное моделирование переноса ионов с учётом развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в гальванодинамическом режиме» предлагается новая математическая 2D-модель сверхпредельного массопереноса с учётом электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в ГДР на основе краевой задачи для системы уравнений НПП–НС.

Рассматриваются процессы массопереноса в половине канала обессоливания катионообменной мембраны. Система уравнений НПП–НС записана с учётом того, что в переносе участвуют четыре вида ионов Na^+ , Cl^- , H^+ и OH^- аналогично 1D-модели:

$$\vec{j}_n = -\frac{F}{RT} z_n D_n c_n \nabla \phi - D_n \nabla c_n + c_n \vec{V}, \quad n=1, \dots, 4, \quad (3.23)$$

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\text{div} \vec{j}_n + R_n, \quad n = 1, \dots, 4, \quad (3.24)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \Delta \varphi = -F \sum_{n=1}^4 z_n c_n, \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} - \frac{1}{\rho_0} F \left(\sum_{n=1}^4 z_n c_n \right) \nabla \varphi, \quad \text{div} \vec{V} = 0. \quad (3.26)$$

Описанные выше краевые условия модели переноса ионов соли в 2D-сечении мембранной системы дополняются условиями для ионов H^+ и OH^- .

На основе анализа численного решения краевой задачи модели определены основные закономерности массопереноса в ГДР с учётом влияния электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. На рисунке 3.5 приведены хронопотенциограммы, полученные теоретически с использованием модели для ГДР с учётом и без учёта реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Показано, что образование дополнительных носителей заряда в результате диссоциации молекул воды снижает скачок потенциала в слое электролита, что уменьшает интенсивность электроконвекции; развитие электроконвекции, в свою очередь, замедляет процесс диссоциации молекул воды.

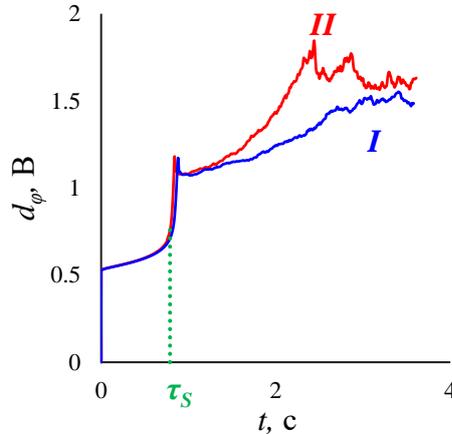


Рисунок 3.5 – Хронопотенциограммы, рассчитанные для $c_0 = 1$ моль/м³, $i = 2i_{\text{lim}}$ с учётом (I) и без учёта (II) реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Пунктирной линией показано переходное время Санда τ_s

Глава 4 «Численные методы решения краевых задач математических моделей сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме» состоит из четырех параграфов.

В параграфе 4.1 «Гибридный численно-аналитический метод решения краевых задач математических моделей переноса ионов» предлагается гибридный численно-аналитический метод решения краевой задачи математической модели переноса ионов в обеднённом диффузионном слое у ионообменной мембраны на основе системы

уравнений НПП. Система уравнений НПП в безразмерном виде содержит малый параметр при пространственной производной потенциала в уравнении Пуассона, т. е. является сингулярно возмущённой, что предопределяет появление у границы раствор/мембрана узкого пограничного слоя, характеризующегося большими градиентами концентраций ионов и потенциала. Поэтому решение краевой задачи модели, описанной в параграфе 2.1, представляет собой сложную, так называемую жёсткую вычислительную задачу и предполагает численное решение одновременно в макроскопической (для типичных мембранных систем толщина диффузионного слоя составляет несколько сотен микрометров) и микроскопической (толщина квазиравновесной части ОПЗ может быть порядка десятков нанометров) областях. Вычислительная сложность задачи может быть уменьшена, если разделить рассматриваемую область $0 \leq x^{(u)} \leq 1$ на две зоны: первую зону ($0 \leq x^{(u)} \leq 1 - \delta_3^{(u)}$), включающую электронейтральную область и расширенную ОПЗ; и вторую зону ($1 - \delta_3^{(u)} \leq x^{(u)} \leq 1$), которая является квазиравновесной частью ОПЗ толщиной $\delta_3^{(u)}$ (рисунок 2.1).

При протекании постоянного тока время установления стационарного концентрационного профиля в квазиравновесной ОПЗ имеет тот же порядок, что и величина L_D^2/D (Rubinstein I. et al., 2009). Это время составляет приблизительно 10^{-5} с, если длина Дебая L_D оценивается как 100 нм, а коэффициент диффузии $D - 10^{-9}$ м²/с. Таким образом, состояние квазиравновесной части ОПЗ можно рассматривать как квазистационарное, за исключением случаев, когда плотность тока изменяется с периодом, сравнимым со временем 10^{-5} с или менее. Поэтому приближенное решение уравнений НПП во второй зоне ($1 - \delta_3^{(u)} \leq x^{(u)} \leq 1$) можно описать, например, аналитическими формулами (4.1) – (4.3), полученными для стационарного состояния (Никоненко В.В. и соавт., 1989):

$$c_1^{(u)} = \frac{\varepsilon^{(u)}}{2} \left[\frac{1}{E_m^{(u)}} + \frac{1}{2} (1 - x^{(u)}) \right]^{-2}, \quad (4.1)$$

$$c_2^{(u)} \ll c_1^{(u)}, \quad (4.2)$$

$$\varphi^{(u)} = \varphi^{(u)}(1 - \delta_3^{(u)}) + \ln \left(\frac{c_{1s}^{(u)}}{2\varepsilon^{(u)}} \left(\frac{2}{E_m^{(u)}} + 1 - x^{(u)} \right)^2 \right), \quad (4.3)$$

где $E_m^{(u)} = \sqrt{2c_{1m}^{(u)}/\varepsilon^{(u)}}$ – безразмерная напряжённость электрического поля при $x^{(u)}=1$, $c_{1s}^{(u)} = c_1^{(u)}(1 - \delta_3^{(u)})$; $c_{1m}^{(u)} = c_1^{(u)}(1)$.

Величины $c_1^{(u)}$, $c_2^{(u)}$, $\varphi^{(u)}$ в первой зоне предлагается рассчитывать численно из решения системы уравнений НПП с использованием граничных условий (2.10) – (2.14), но условие (2.13) заменяется условием

$$\frac{\partial c_1^{(u)}}{\partial x^{(u)}}(1 - \delta_3^{(u)}, t^{(u)}) = 0. \quad (4.4)$$

Координата правой границы первой зоны $(1 - \delta_3^{(u)})$ определяется с использованием формулы для толщины квазиравновесной ОПЗ (Никоненко В.В. и соавт., 1989)

$$\delta_3^{(u)} = \sqrt{\frac{2\varepsilon^{(u)}}{c_{1s}^{(u)}}} - \sqrt{\frac{2\varepsilon^{(u)}}{c_{1m}^{(u)}}}. \quad (4.5)$$

В реальных системах $c_{1m}^{(u)}$ имеет тот же порядок величины, что и фиксированная концентрация ионов в мембране (10^3 моль/м³), которая обычно на один порядок превышает объёмную концентрацию. Между тем $c_{1s}^{(u)}$ порядка $\sqrt{\varepsilon^{(u)}}$. Таким образом, вторым членом в формуле (4.5) можно пренебречь, когда $\varepsilon^{(u)} \leq 10^{-4}$. Величины $c_{1s}^{(u)}$ и $E_m^{(u)}$ необходимо определять из условия сращивания решений в первой и второй зонах.

*Алгоритм решения краевой задачи гибридным
численно-аналитическим методом*

1. Решение вспомогательной задачи для определения начальных условий. Рассчитывается численное решение системы уравнений НПП (2.5) – (2.7) с краевыми условиями (4.4), (2.10) – (2.12), (2.14), (2.15) для $i = 0$ в области $0 \leq x^{(u)} \leq 1$ до установления стационарного состояния, которое используется для задания значений величин $c_1^{(u)}, c_2^{(u)}, \varphi^{(u)}$ в начальный момент времени $t = 0$ основной задачи. Задаётся толщина квазиравновесной ОПЗ: $\delta_3^{(u)} = 0$.

2. Толщина области численного расчёта задаётся равной $1 - \delta_3^{(u)}$.

3. В первой зоне $0 \leq x^{(u)} \leq 1 - \delta_3^{(u)}$ по значениям, рассчитанным на предыдущем временном слое, численно рассчитываются значения полей $c_1^{(u)}, c_2^{(u)}, \varphi^{(u)}$ на новом слое из уравнений НПП (2.5) – (2.7) с использованием граничных условий (4.4), (2.10) – (2.12), (2.14) для задаваемой плотности тока; величина $c_{1s}^{(u)}$ определяется из численного решения как значение $c_1^{(u)}$ в точке $x^{(u)} = 1 - \delta_3^{(u)}$, т. е. $c_{1s}^{(u)} = c_1^{(u)}(1 - \delta_3^{(u)})$. Во второй зоне $1 - \delta_3^{(u)} \leq x^{(u)} \leq 1$ поля $c_1^{(u)}, c_2^{(u)}, \varphi^{(u)}$ рассчитываются с использованием аналитических формул (4.1) – (4.3).

4. Скачок потенциала в первой зоне ($0 \leq x^{(u)} \leq 1 - \delta_3^{(u)}$) находится из численного решения по формуле

$$d_{\varphi I}^{(u)}(t^{(u)}) = \varphi^{(u)}(1 - \delta_3, t^{(u)}) - \varphi^{(u)}(0, t^{(u)}) = \varphi^{(u)}(1 - \delta_3, t^{(u)}). \quad (4.6)$$

Скачок потенциала во второй зоне ($1 - \delta_3^{(u)} \leq x^{(u)} \leq 1$) определяется по формуле

$$d_{\varphi II}^{(u)}(t^{(u)}) = -\ln \frac{c_{1m}^{(u)}}{c_{1s}^{(u)}} = -\ln \frac{c_{1m}^{(u)}}{c_1(1-\delta_3^{(u)}, t^{(u)})}. \quad (4.7)$$

Полный скачок потенциала в системе ($0 \leq x^{(u)} \leq 1$) представляет собой сумму скачков потенциала в первой и второй зонах: $d_{\varphi}^{(u)}(t^{(u)}) = d_{\varphi I}^{(u)}(t^{(u)}) + d_{\varphi II}^{(u)}(t^{(u)})$.

5. Рассчитывается толщина квазиравновесной ОПЗ $\delta_3^{(u)}$ по формуле (4.5).

6. Если время достигло конечного значения, осуществляется запись рассчитанных полей во внешний файл, иначе выполняются пункты 2–5.

Результаты расчётов гальванодинамической модели переноса ионов в диффузионном слое на основе численного решения и предлагаемого численно-аналитического метода находятся в достаточно хорошем количественном согласии (значения концентраций и потенциала различаются менее чем на 1% всюду, кроме области, где они характеризуются большими градиентами; в этих областях разница увеличивается до 20%), рисунок 4.1. Основная причина отклонения связана с тем, что функции $c_1^{(u)}(x^{(u)})$ и $\varphi^{(u)}(x^{(u)})$ в соответствии с уравнениями (4.1) и (4.3) не зависят от времени и стадии концентрационной поляризации в пределах квазиравновесной ОПЗ. Однако эта зависимость хотя и слабая, но существует и учитывается в основной модели. Использование численно-аналитического метода позволяет сократить количество элементов сетки и общее время расчёта решения модели.

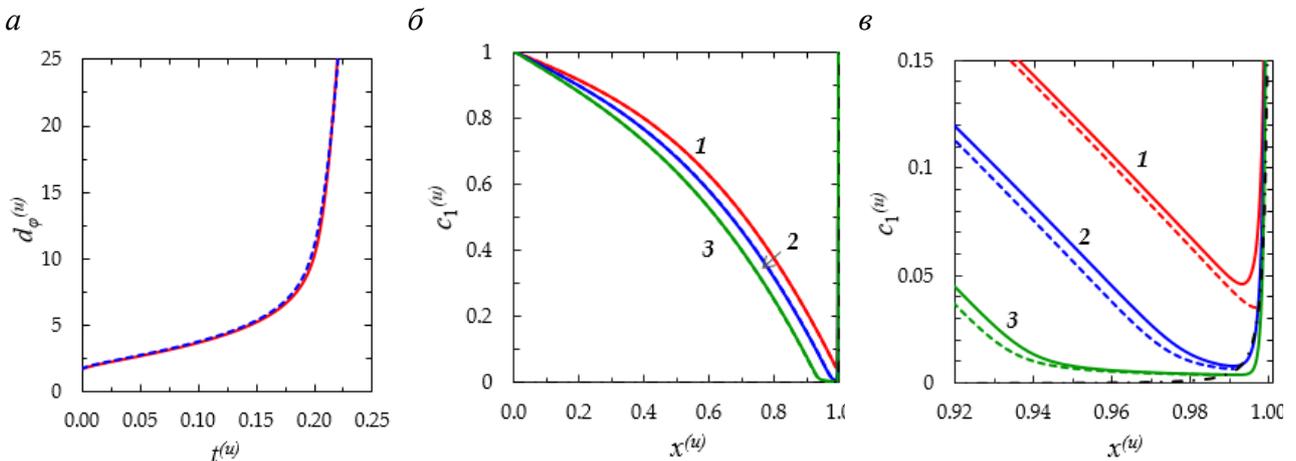


Рисунок 4.1 – *а* – Хронопотенциограммы; *б* – концентрационные профили катионов в диффузионном слое у катионообменной мембраны при $i/i_{lim} = 2$, $\varepsilon^{(u)} = 3 \cdot 10^{-7}$; *в* – увеличение фрагмента рисунка *б*. Результаты численного решения модели в $0 \leq x^{(u)} \leq 1$ показаны сплошными линиями; решение численно-аналитическим методом показано штриховыми линиями в области $0 \leq x^{(u)} \leq 1 - \delta_3^{(u)}$, штрихпунктирной линией в $1 - \delta_3^{(u)} \leq x^{(u)} \leq 1$

*Модификация гибридного численно-аналитического метода
решения краевой задачи математической модели переноса ионов
в диффузионном слое на основе уравнений НПП*

Время вычислений с помощью численно-аналитического метода увеличивается за счет расчётов, связанных с необходимостью учитывать изменение толщины первой зоны $(1 - \delta_3^{(u)})$ со временем. Метод решения можно упростить, если пренебречь толщиной равновесной части ОПЗ по сравнению с толщиной диффузионного слоя, т. е. принять $\delta_3^{(u)} = 0$. Тогда условие (4.4) на правой границе первой зоны перемещается в точку $x^{(u)} = 1$. Такое упрощение не означает, что мы пренебрегаем скачком потенциала $d_{\phi II}^{(u)}$ в второй зоне, он рассчитывается по формуле (4.7), где значение $c_{1s}^{(u)}$ находится из численного решения как значение $c_1^{(u)}$ в точке $x^{(u)} = 1$. Показано, что время вычислений в данном случае на $\approx 37,5\%$ меньше по сравнению со временем аналогичных расчётов с помощью численно-аналитического метода.

На рисунке 4.2 показаны хронопотенциограммы, полученные экспериментально (Gil V.V. et al., 2016) и рассчитанные с использованием гибридного численно-аналитического метода и его упрощенной модификации для раствора NaCl с концентрацией 20 моль/м³ при $i/i_{lim} = 1,7$, $\varepsilon^{(u)} \approx 1,6 \cdot 10^{-10}$. В этих условиях переходное время τ_m для указанных расчётов одинаково (с точностью до 4 значащих цифр) и равно 11,53 с. Переходное время, найденное с помощью аналитической оценки Санда (4.8), составляет 11,4 с:

$$\tau_s = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{c_0 F z_1}{T_{1c} - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2}. \quad (4.8)$$

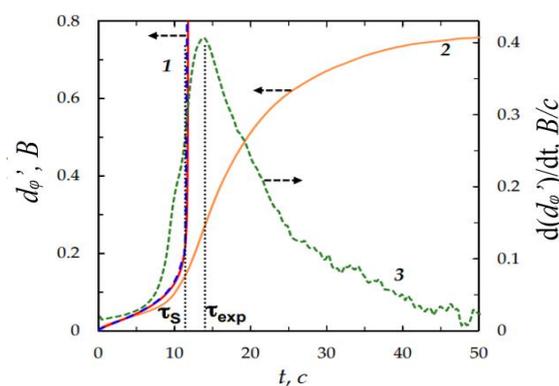


Рисунок 4.2 – Хронопотенциограммы: 1 – рассчитанные гибридным численно-аналитическим методом (сплошная красная линия) и его упрощенной модификацией (синяя штриховая линия); 2 – экспериментальная хронопотенциограмма для мембраны МК-40_{MOD} в растворе NaCl 20 моль/м³ ($\varepsilon^{(u)} \approx 1,6 \cdot 10^{-10}$) при $i/i_{lim} = 1,7$. Экспериментальное переходное время $\tau_{exp} = 14$ с и время Санда $\tau_s = 11,4$ с показаны вертикальными пунктирными линиями; 3 – экспериментальные значения производной скачка потенциала по времени $d(d_{\phi})/dt$. Экспериментальные данные из работы (Gil V.V. et al., 2016)

Хорошее совпадение экспериментальных и расчётных кривых наблюдается при $t < \tau_s$ (разница экспериментальных и расчётных значений падения потенциала менее 10%). Когда t приближается к τ_s , теоретическая кривая поднимается круто вверх, тогда как экспериментальная кривая замедляется и образует точку перегиба при $\tau_{\text{exp}} \approx 14$ с, затем выравнивается и достигает стационарного состояния. Описание переноса ионов при временах, превышающих предельное значение, требует использования 2D-моделей, поскольку нужно учитывать течение раствора электролита.

В параграфе 4.2 «Метод численного решения краевых задач одномерных математических моделей переноса ионов на основе системы уравнений Нернста – Планка и уравнения для напряженности электрического поля» предлагается новый метод численного решения краевых задач математических 1D-моделей переноса ионов в ГДР, суть которого заключается в замене стационарного уравнения Пуассона для потенциала нестационарным уравнением для напряжённости электрического поля.

Численное решение краевой задачи математической модели переноса ионов в диффузионном слое в ГДР требует построения вычислительной сетки с достаточно большим количеством элементов в ОПЗ и решения соответствующего множества конечных уравнений, что является сложной вычислительной задачей. Показано, что замена уравнения Пуассона для потенциала на уравнение для напряжённости позволяет достичь требуемой точности численного решения краевой задачи модели при меньшем количестве элементов вычислительной сетки.

В 1D-случае плотность полного тока i_{tot} в диффузионном слое не зависит от пространственной координаты x и равна задаваемому значению плотности тока i . Поэтому из соотношения для плотности полного тока (2.4) можно вывести уравнение относительно напряжённости E , эквивалентное уравнению Пуассона:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} = i - F(z_1 j_1 + z_2 j_2). \quad (4.9)$$

Алгоритм решения краевой задачи модели переноса ионов соли в обеднённом диффузионном слое на основе уравнений Нернста – Планка и уравнения для напряжённости

1. Решение вспомогательной задачи для определения начальных условий. Для плотности тока равной $i = 0$ рассчитывается численное решение краевой задачи для системы уравнений Нернста – Планка и уравнения для напряжённости (НПЕ):

$$\frac{\partial c_n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{F}{RT} z_n D_n c_n E - D_n \frac{\partial c_n}{\partial x} \right), \quad n = 1, 2, \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} = i - \frac{F^2}{RT} (z_1^2 D_1 c_1 + z_2^2 D_2 c_2) E + F \left(z_1 D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} + z_2 D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} \right). \quad (4.11)$$

Краевые условия для концентрации ионов аналогичны условиям краевой задачи модели (2.12) – (2.14). Уравнение для напряжённости (4.11) требует задания только начальных условий. Примем, что в начальный момент напряжённость равна нулю:

$$E(x, 0) = 0. \quad (4.12)$$

Численное решение рассчитывается до установления стационарного состояния, которое используется для задания значений величин c_1, c_2, φ начальный момент времени $t = 0$ основной задачи.

2. Решение основной задачи. Для плотности тока рассчитывается численное решение краевой задачи для системы уравнений НПЕ. Потенциал электрического поля рассчитывается из уравнения $\partial \varphi / \partial x = -E$ вместе с условием $\varphi(t, 0) = \varphi_0$.

Вычислительная сложность расчёта полей с большими градиентами приводит к большей погрешности расчёта плотности тока в квазиравновесной части ОПЗ и в окрестности локального максимума расширенной ОПЗ. Поэтому погрешность рассчитывалась в основной части диффузионного слоя (за исключением тонкого слоя толщиной $100L_D$ у границы раствор/мембрана):

$$r_I(t) = \max_{x \in [0, \delta - 100L_D]} \frac{|i_{tot}(x, t) - i|}{i}, \quad r_I = \max_{t \in [0, 100s]} r_I(t) \quad (4.13)$$

и в слое толщиной $100L_D$ у границы раствор/мембрана:

$$r_{II}(t) = \max_{x \in (\delta - 100L_D, \delta]} \frac{|i_{tot}(x, t) - i|}{i}, \quad r_{II} = \max_{t \in [0, 100s]} r_{II}(t). \quad (4.14)$$

Время численного решения краевой задачи модели переноса ионов соли в обеднённом диффузионном слое на основе уравнений НПП в среднем в 2,4 раза меньше, чем на основе уравнений НПЕ (рисунок 4.3). Погрешность r_I расчётов на основе подхода НПП больше, чем на основе подхода НПЕ для всех рассмотренных значений количества элементов сетки (рисунок 4.3, б, в).

Предложенный алгоритм численного решения краевой задачи математической модели переноса ионов с использованием уравнения для напряжённости позволил выполнить численное моделирование переноса ионов в 1D-сечении электродиализного канала обессоливания и трёхслойной системы, содержащей ионообменную мембрану и два смежных диффузионных слоя, в ГДР для параметров системы, характерных для экспериментальных исследований.

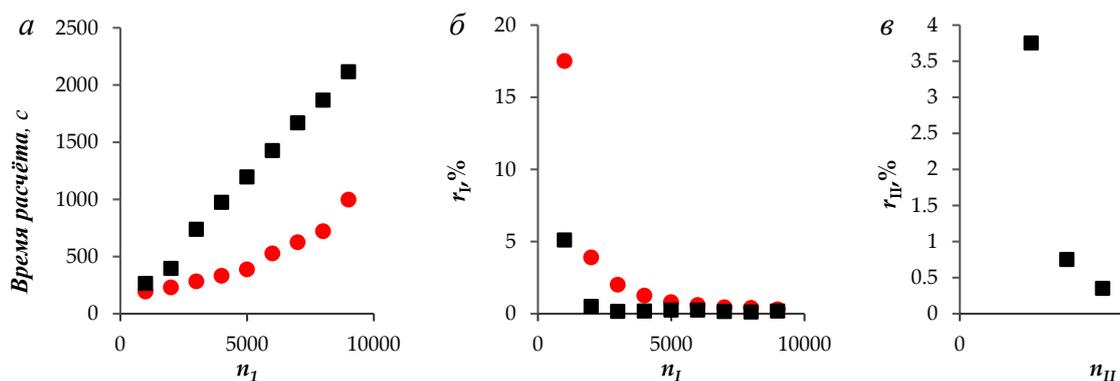


Рисунок 4.3 – Время расчёта модели переноса ионов при $i = 2i_{lim}$, $c_0 = 10$ моль/м³ от 0 до 100 с (а); погрешность расчёта в основной части диффузионного слоя r_I (б) и во второй области r_{II} (в). Показаны результаты расчёта на основе уравнений НПП (круглые маркеры) и НПЕ (квадратные маркеры); n_I , n_{II} – количество элементов в областях I и II соответственно

В п. 4.3 «Метод численного решения краевой задачи двумерной математической модели переноса ионов в проточной мембранной системе с учётом возникновения и развития электроконвекции в гальванодинамическом режиме» предлагается метод численного решению краевой задачи математической 2D-модели переноса ионов в проточной мембранной системе в ГДР. Численное решение определяется на основе методов конечных элементов и последовательных приближений с разделением задачи на каждом временном шагу на отдельные подзадачи расчёта гидродинамических и электрохимических характеристик и последовательном их решении до выполнения некоторого критерия сходимости.

Плотность тока, используемая в гальванодинамическом граничном условии, уточняется с помощью метода функции тока. Дифференцирование уравнения Пуассона (3.3) по времени и подстановка в него временных производных концентраций ионов из уравнения материального баланса (3.2), даёт соотношение $div \vec{i}_F + div \vec{i}_c = 0$, т. е. $div \vec{i}_{tot} = 0$, поэтому плотность полного тока \vec{i}_{tot} является соленоидальным векторным полем и в 2D-случае введена функция тока η для полного электрического тока \vec{i}_{tot} :

$$i_{tot\ x} = \frac{\partial \eta}{\partial y}, \quad i_{tot\ y} = -\frac{\partial \eta}{\partial x}. \quad (4.15)$$

Путём преобразования уравнений (3.1), (3.6) выведено следующее вспомогательное уравнение для функции η и соответствующие граничные условия:

$$\Delta \eta = \frac{F^2}{RT} (\nabla \cdot (z_1^2 D_1 c_1 + z_2^2 D_2 c_2), \nabla \varphi)_1 - (\nabla \rho, \vec{V})_1 - \rho (\nabla, \vec{V})_1, \quad (4.16)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial x}(0, y, t) = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial x}(H, y, t) = 0, \quad \eta(x, 0, t) = 0, \quad \eta(x, L, t) = i(t)L. \quad (4.17)$$

где $(\vec{a}, \vec{b})_1 = a_x b_y - a_y b_x$ – кососимметричное скалярное произведение.

Алгоритм численного решения краевой задачи математической 2D-модели массопереноса в проточной мембранной системе с учётом возникновения и развития электроконвекции в ГДР:

1. В начальный момент времени $t = 0$ поля $\vec{V}, P, c_1, c_2, \varphi$ инициализируются стационарным решением уравнений НПП – НС (3.2) – (3.5) с краевыми условиями (3.7) – (3.19) для $i = 0$.

2. По значениям, рассчитанным на предыдущем временном слое, значения полей $\vec{V}, P, c_1, c_2, \varphi$ численно рассчитываются на новом слое на основе итерационного процесса до достижения некоторого условия остановки. Расчёт полей состоит из двух приведенных далее подзадач:

2.1. Расчёт c_1, c_2, φ : расчёт η на основе решения уравнения (4.16) с граничными условиями (4.17); уточнение плотности полного тока с использованием соотношений (4.14); плотности тока проводимости на границе $x = H$ присваивается значение плотности полного тока $i_{Fx}(H, y, t) = i_{tot x}(H, y, t)$; Поля c_1, c_2, φ рассчитываются из уравнений НПП (3.2) и (3.3) с граничными условиями (3.8), (3.9), (3.11), (3.12), (3.14), (3.15), (3.17), (3.18), (3.19).

2.2. Расчёт \vec{V}, P : объёмная сила электрического поля $\vec{f} = -F(z_1 c_1 + z_2 c_2) \nabla \varphi$ рассчитывается на основе новых значений c_1, c_2, φ ; поля \vec{V}, P рассчитываются из уравнений (3.4), (3.5) с граничными условиями (3.7), (3.10), (3.13), (3.16).

3. Если время достигло конечного значения, осуществляется запись рассчитанных полей во внешний файл, иначе выполняется пункт 2.

Показано, что данный алгоритм численного решения характеризуется меньшим временем расчёта по сравнению с алгоритмом, предполагающим одновременный расчёт всех полей $\vec{V}, P, c_1, c_2, \varphi$.

В параграфе 4.4 «Метод численного решения краевой задачи двумерной математической модели переноса ионов с учётом развития электроконвекции в гальванодинамическом режиме на основе системы уравнений Нернста – Планка, напряженности и Навье – Стокса» предлагается новый метод численного решения краевой задачи математической 2D-модели сверхпредельного переноса ионов в ГДР, суть которого заключается в замене уравнения Пуассона для потенциала нестационарным уравнением для напряжённости

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \vec{i}_{tot} - \frac{F^2}{RT} (z_1^2 D_1 c_1 + z_2^2 D_2 c_2) \vec{E} + F z_1 D_1 \nabla c_1 + F z_2 D_2 \nabla c_2 - F (z_1 c_1 + z_2 c_2) \vec{V}, \quad (4.18)$$

причем вектор \vec{E} входит в правую часть уравнения (4.18). Таким образом, для численного решения используется краевая задача для уравнений Нернста – Планка, напряжённости и Навье – Стокса (НПЕ–НС). Погрешность расчёта метода с использованием данного метода меньше, чем на основе уравнений НПП–НС. При этом, численное решение на основе НПЕ–НС более требовательно к точности дискретизации по времени по сравнению с системой НПП–НС.

Глава 5 «Комплекс программ для моделирования и анализа сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме» посвящена разработанному комплексу проблемно ориентированных программ «Моделирование и анализ сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме», позволяющих проводить вычислительные эксперименты и анализ свехпредельного переноса ионов в мембранных системах в ГДР с использованием моделей и методов, описанных в главах 2–4. Он включает следующие программы: «1D-моделирование сверхпредельного переноса ионов в ГДР»; «2D-моделирование электроконвекции в слое электролита у поверхности ионообменной мембраны при протекании постоянного тока»; «2D-моделирование сверхпредельного переноса ионов с учётом электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в ГДР» (рисунок 5.1). Графический интерфейс программ комплекса имеет единую структуру и предоставляет набор инструментов управления процессом моделирования, включая выбор учитываемых механизмов сверхпредельного переноса ионов; ввод параметров системы и вывод характерных величин; визуализацию области моделирования и задание параметров расчётной сетки; запуск процесса численного решения; визуализацию и экспорт результатов расчетов. Программный комплекс создан на основе языка программирования Java и использует возможности среды для численного моделирования физических процессов методом конечных элементов Comsol Multiphysics.

Программа «1D-моделирование сверхпредельного переноса ионов в ГДР» позволяет выполнять вычислительные эксперименты по расчёту характеристик нестационарного переноса ионов бинарного электролита в диффузионном слое у ионообменной мембраны или в 1D-сечении канала обессоливания при протекании постоянного тока с учетом или без учета реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды по выбору пользователя. Данная программа реализует метод численного решения краевой задачи модели на основе системы уравнений НПЕ.



Рисунок 5.1 – Архитектура комплекса программ для моделирования сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в ГДР

Программа «2D-моделирование электроконвекции в слое электролита у поверхности ионообменной мембраны при протекании постоянного тока» предназначена для вычислительных экспериментов по оценке влияния электроконвекции на характеристики переноса ионов в слое электролита у ионообменной мембраны в ГДР с учетом вынужденного течения раствора электролита.

Программа «2D-моделирование сверхпредельного переноса ионов с учётом электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в ГДР» позволяет проводить вычислительные эксперименты для анализа сверхпредельного переноса ионов, вызванного электроконвекцией и реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды (по выбору пользователя), в слое электролита у поверхности ионообменной мембраны с вынужденным течением. На основе введенных пользователем параметров мембранной системы рассчитываются течение раствора электролита, распределение концентраций ионов, потенциала, хронопотенциограмма и другие характеристики переноса ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Главным результатом диссертационной работы является развитие нового направления математического моделирования сверхпредельного переноса ионов в мембранных системах в гальванодинамическом режиме, в рамках которого сформулированы основные результаты и предложения.

1. Разработана система математических 1D-моделей переноса ионов в мембранных системах в ГДР на основе уравнений Нернста – Планка – Пуассона и нового гальванодинамического граничного условия. Данные модели позволили впервые провести вычислительные эксперименты по расчёту хронопотенциограмм, концентраций ионов,

потенциала диффузионного слоя у ионообменной мембраны и в 1D-сечении электродиализного канала обессоливания с учётом формирования расширенных ОПЗ и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды при сверхпределных постоянных токах.

2. Разработана система математических 2D-моделей переноса ионов в мембранных системах в ГДР на основе уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса и нового гальванодинамического граничного условия. Предложенные модели позволили впервые выполнить вычислительные эксперименты по расчёту хронопотенциограмм слоя раствора электролита у ионообменной мембраны и канала обессоливания с учётом формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды при сверхпределных токах. На основе результатов математического моделирования дана теоретическая интерпретация хронопотенциограмм и ВАХ мембранных систем, а также влияния электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на характеристики переноса ионов.

3. Предложены новые методы и алгоритмы численно-аналитического решения краевых задач моделей сверхпределного переноса ионов на основе системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона, особенностью которых является сочетание численного решения в электронейтральной области и расширенной ОПЗ и аналитического решения в квазиравновесной ОПЗ. Показано, что время расчета краевых задач математических моделей сверхпределного переноса ионов на основе численно-аналитического метода меньше, чем на основе численного решения.

4. Предложены новые методы и алгоритмы численного решения краевых задач моделей сверхпределного переноса ионов, суть которых заключается в замене стационарного уравнения Пуассона для потенциала электрического поля нестационарным уравнением для напряжённости. Данный метод позволяет достичь требуемой точности численного решения краевой задачи модели при меньшем количестве элементов вычислительной сетки по сравнению с методами на основе решения уравнения Пуассона для потенциала.

5. Разработан комплекс проблемно ориентированных программ для моделирования и анализа сверхпределного переноса ионов в 1D- и 2D-сечениях мембранных систем в ГДР. Программы позволяют выполнять вычислительные экспериментов по расчёту полей концентрации ионов, электрического потенциала, течения раствора электролита, хронопотенциограмм и других характеристик переноса ионов с учётом формирования расширенной ОПЗ, развития электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в ГДР.

Дальнейшее развитие математического моделирования сверхпределного переноса ионов в мембранных системах в ГДР будет связано с развитием методов для 3D-области рассмотрения, а также учёта неоднородности структуры мембран.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в изданиях, индексируемых в базах Web of Science и Scopus

1. **Uzdenova A.M.** Modeling of Ion Transport in a Three-Layer System with an Ion-Exchange Membrane Based on the Nernst–Planck and Displacement Current Equations // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2024. – Vol. 6. – P. 1–8. (1 п. л.)
2. **Uzdenova A.** Time-Dependent Two-Dimensional Model of Overlimiting Mass Transfer in Electromembrane Systems Based on the Nernst–Planck, Displacement Current and Navier–Stokes Equations // *Computation*. – 2023. – Vol. 11 (10), 205. (2 п. л.)
3. **Uzdenova A.** Ion Transport in Electromembrane Systems under the Passage of Direct Current: 1D Modelling Approaches // *Membranes*. – 2023. – Vol. 13 (4), 421. (1,5 п. л.)
4. **Uzdenova A.M.** 2D Mathematical Modelling of Overlimiting Transfer Enhanced by Electroconvection in Flow-Through Electrodialysis Membrane Cells in Galvanodynamic Mode // *Membranes*. – 2019. – Vol. – 9 (3), 39. (1,9 п. л.)
5. **Uzdenova A., Kovalenko A., Prosviryakov E., Urtenov M.** Mathematical Modeling of the Influence of the Karman Vortex Street on Mass Transfer in Electromembrane Systems // *Membranes*. – 2023. – Vol. 13 (4), 394. (1,2/0,6 п. л.)
6. **Uzdenova A., Kovalenko A., Urtenov M.** Theoretical Analysis of Electroconvection in the Electrodialysis Desalination Channel under the Action of Direct Current // *Membranes*. – 2022. – V. 12, 1125. (1,4/1 п. л.)
7. Коваленко А.В., **Узденова А.М.**, Овсянникова А.В., Уртенов М.Х., Бостанов Р.А. Математическое моделирование влияния спейсеров на массоперенос в электромембранных системах // *Вестник Самарского государственного технического университета. Сер.: Физ.-мат. науки*. – 2022. – Т. 26, № 3. – С. 520–543. (Kovalenko A.V., **Uzdenova A.M.**, Ovsyannikova A.V., Urtenov M.Kh., Bostanov R.A. // *Vestnik Samarskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta, Seriya Fiziko-Matematicheskie Nauki*. – 2022. – Vol. 26 (3). – P. 520–543). (1,2/0,3 п. л.)
8. Kovalenko A., Chubyr N., **Uzdenova A.**, Urtenov M. Theoretical Investigation of the Phenomenon of Space Charge Breakdown in Electromembrane Systems // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12, 1047. (1,4/0,3 п. л.)
9. **Uzdenova A.M., Urtenov M.K.** Mathematical Modeling of the Phenomenon of Space-Charge Breakdown in the Galvanostatic Mode in the Section of the Electromembrane Desalination Channel // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11 (11), 873. (1,2/1 п. л.)
10. Kovalenko A., Evdochenko E., Stockmeier F., Köller N., **Uzdenova A.M.**,

- Urtenov M. Influence of spacers on mass transport in electromembrane desalination systems // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – Vol. 2131, 022011. (1/0,2 п. л.)
11. **Uzdenova A.M.**, Urtenov M.K. Potentiodynamic and Galvanodynamic Regimes of Mass Transfer in Flow-Through Electrodialysis Membrane Systems: Numerical Simulation of Electroconvection and Current-Voltage Curve // *Membranes*. – 2020. – V. 10 (3), 49. (1,9/1,5 п. л.)
 12. Kovalenko A.V., **Uzdenova A.M.**, Sukhinov A.I., Chubyr N.O., Urtenov M.K. Simulation of galvanic dynamic mode in membrane hydrocleaning systems taking into account space charge // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2188, 050021. (1/0,2 п. л.)
 13. **Uzdenova A.M.**, Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Nikonenko V.V. 1D Mathematical Modelling of Non-Stationary Ion Transfer in the Diffusion Layer Adjacent to an Ion-Exchange Membrane in Galvanostatic Mode // *Membranes*. – 2018. – Vol. 8 (3), 84. (2,2/1,7 п. л.)
 14. **Узденова А.М.**, Коваленко А.В., Уртенов М.Х., Никоненко В.В. Теоретический анализ влияния концентрации ионов в объёме раствора и у поверхности мембраны на массоперенос при сверхпредельных токах // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. №11. – С. 1421–1433. (**Uzdenova A.M.**, Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh., Nikonenko V.V. // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53. – P. 1254–1265). (1,3/0,9 п. л.)
 15. Никоненко В.В., Мареев С.А., Письменская Н.Д., **Узденова А.М.**, Коваленко А.В., Уртенов М.Х., Пурсели Ж. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор) // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. №10. – С. 1266–1289. (Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskaya N.D., **Uzdenova A.M.**, Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh., Pourcelly G. // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53. – P. 1122–1144). (3/0,4 п. л.)
 16. Nikonenko V.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., **Uzdenova A.M.**, Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Pismenskaya N.P., Mareev S.A., Pourcelly G. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2016. – Vol. 235. – P. 233–246. (2,7/0,5 п. л.)
 17. **Uzdenova A.M.**, Kovalenko A.V., Urtenov M. K., Nikonenko V.V. Effect of electroconvection during pulsed electric field electrodialysis. Numerical experiments // *Electrochemistry Communications*. – 2015. – Vol. 51. – P. 1–5. (1/0,4 п. л.)
 18. Urtenov M.K., **Uzdenova A.M.**, Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., Sistat P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells // *Journal of Membrane Science*. – 2013. – Vol. 447. – P. 190–202. (2,3/0,4 п. л.)

Статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК

19. **Узденова А.М.** Численное моделирование влияния диссоциации воды на хронопотенциограмму проточной электродиализной ячейки // Перспективы науки. – 2024. – №3 (174). – С. 94–99. (1 п. л.)
20. **Узденова А.М.** Математическое моделирование нестационарного переноса ионов в электромембранных системах с учётом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в гальванодинамическом режиме // Перспективы науки. – 2023. – №11 (170). – С. 104–112. (1 п. л.)
21. **Узденова А.М.,** Моделирование электроконвекции в мембранных системах: анализ граничных условий у поверхности // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 12-5. – С. 1010–1017. (1 п. л.)
22. **Узденова А.М.,** Уртенев М.Х. Математическая 1D-модель явления пробоя пространственного заряда в электромембранной системе в гальванодинамическом режиме // Перспективы науки. – 2022. – №2 (149). – С. 23–29. (0,8/0,6 п. л.)
23. **Узденова А.М.,** Уртенев М.Х. Стационарная модель переноса ионов соли в двумерном электродиализном канале обессоливания в гальваностатическом режиме // Вестник Донского государственного технического университета. – 2018. – Т. 18, № 4. – С. 426–437. (1,2/0,8 п. л.)
24. **Узденова А.М.,** Уртенев М.Х. Косвенный метод математического моделирования гальванодинамического режима массопереноса в диффузионном слое у ионообменной мембраны // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 9. – С. 105–111. (1,1/0,9 п. л.)
25. Коваленко А.В., **Узденова А.М.,** Бостанов Р.А., Лайпанова З.М., Уртенев М.Х. Анализ краевых условий в моделях электроконвекции в мембранных системах // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 11 (3). – С. 444–451. (1/0,4 п. л.)
26. Коваленко А.В., Васильева В.И., Никоненко В.В., **Узденова А.М.,** Уртенев М.Х., Sistat P., Белашова Е.Д. Развитие теории подобия процессов переноса в канале обессоливания электродиализного аппарата // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16, № 4. – С. 439–448. (1,6/0,3 п. л.)
27. Коваленко А.В., **Узденова А.М.,** Уртенев М.Х., Никоненко В.В. Критериальные числа образования нестабильных электроконвективных вихрей в канале обессоливания электродиализного аппарата // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 2. – С. 260–269. (1,2/0,3 п. л.)
28. Коваленко А.В., **Узденова А.М.,** Уртенев М.Х., Никоненко В.В. Критериальные числа возникновения электроконвекции в камере обессоливания электродиализатора // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15, № 4. – С. 404–412. (1/0,3 п. л.)
29. Коваленко А.В., **Узденова А.М.,** Уртенев М.Х. 2D моделирование переноса ионов соли для бинарного электролита в гальванодинамическом режиме // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2013. – №3. – С. 67–76. (1,2/0,5 п. л.)

Свидетельства о регистрации программы для ЭВМ

30. Коваленко А.В., Узденова А.М., Уртенев М.А.Х., Грищенко В.И. 2D моделирование электроконвекции в слое электролита у поверхности ионообменной мембраны при протекании постоянного тока. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ №2022681303 РФ, 11.11.2022.
31. Коваленко А.В., Уртенев М.А.Х., Курзина А.А., Узденова А.М. Одномерная модель для численного исследования процессов массопереноса с учётом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды и джоулевым нагревом раствора в мембранных системах. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ №2018662245 РФ, 03.10.2018.
32. Коваленко А.В., Узденова А.М., Уртенев М.А.Х., Чубырь Н.О., Хромых А.А. Программный комплекс для моделирования процессов переноса в мембранных системах в двумерном случае. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ № 2012613903 РФ, 11.03.2012.

Учебное пособие с грифом НМС Министерства образования и науки РФ, включающее результаты работы:

Математическое моделирование физико-химических процессов в среде Comsol Multiphysics 5.2 / А.В. Коваленко, А.М. Узденова, М.А.Х. Уртенев, В.В. Никоненко. – СПб. : Лань, 2017. – 228 с.

Личный вклад автора в работах, опубликованных в соавторстве

В работах [5, 7, 10, 15–18, 25–28] автору принадлежат 2D-модель, алгоритм численного решения, программная реализация и расчеты характеристик сверхпредельного массопереноса с учетом электроконвекции, в работе [14] – гибридный метод численно-аналитического решения краевых задач моделей переноса ионов на основе уравнений НПП–НС в 2D-случае, закономерности влияния концентрации электролита на перенос ионов в сверхпредельном состоянии. В статьях [13, 23, 24] автору принадлежат гальванодинамическое граничное условие уравнения Пуассона для потенциала; гальванодинамическая 1D-модель переноса ионов в диффузионном слое на основе уравнений НПП; метод численно-аналитического решения краевых задач моделей переноса ионов. В [12, 22, 28] – математическая модель переноса ионов в мембранной системе в ГДР, её программная реализация и расчёты. В работах [6, 8, 9, 11] – математическая модель, алгоритм численного решения, программная реализация и серия расчетов характеристик переноса ионов в сечении канала обессоливания в ГДР, аналитическая оценка времени пробоя пространственного заряда. Автором разработаны и реализованы алгоритмы численного решения краевых задач моделей в программах [30–32].

Узденова Аминат Магомедовна

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЕРХПРЕДЕЛЬНОГО
ПЕРЕНОСА ИОНОВ В МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ
В ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
доктора физико-математических наук

Подписано в печать ____ . ____ . ____ . Печать трафаретная.
Формат 60x84 1/16. Усл. печ. л. 2. Тираж 350 экз. Заказ № ____ .

Отпечатано в ООО «Издательство Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Кубанский государственный университет»»
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149