

На правах рукописи



КАЗАКОВЦЕВА ЕКАТЕРИНА ВАСИЛЬЕВНА

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

Специальность 1.2.2 – Математическое моделирование, численные методы и
комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Краснодар
2024

Работа выполнена на кафедре прикладной математики ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар.

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

Официальные оппоненты: **Усов Анатолий Борисович**
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры прикладной математики и программирования федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет»

Ганченко Георгий Сергеевич
кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории электро- и гидродинамики микро- и наномасштабов Краснодарского филиала Финансового университета при Правительстве Российской Федерации

Ведущая организация: Филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» в г. Ставрополе

Защита состоится 14 октября 2024 г. в 15:00 на заседании диссертационного совета Д24.2.320.11 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, Россия, г. Краснодар, Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан _... 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
канд. физ.-мат. наук, доцент

Н.О. Чубырь

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

Наличие осевой симметрии в электромембранных системах (ЭМС) очистки воды позволяет упростить процесс математического моделирования, перейдя от рассмотрения 3D-моделей к 2D-моделям. К ЭМС с осевой симметрией относятся системы, использующие электромагнитные осевые мешалки, вращающийся мембранный диск, магнитные мешалки и т.д. Кроме того, так называемый метод вращающегося мембранного диска (ВМД) при экспериментальных исследованиях является одним из наиболее используемых за счёт свойства равнодоступности поверхности мембраны, как следует из теории Левича, где даётся также оценка толщины диффузионного слоя. Однако при использовании этого метода при больших плотностях тока (сверхпредельный режим) в экспериментах получались результаты, противоречащие теории Левича, что привело к ограничениям применения метода ВМД. Кроме того, при использовании на практике ЭМС с осевой симметрией экономически выгодно применение сверхпредельных токовых режимов, в то время как теории переноса ионов разработаны для допредельных режимов, так как используются математические модели, предполагающие условие локальной электронейтральности. Поэтому возникло **противоречие** между теорией переноса ионов соли в ЭМС с осевой симметрией и их применением как на практике, так и в экспериментальных исследованиях. Проблема объяснения данного **противоречия** требует развития теории переноса ионов в ЭМС с осевой симметрией при сверхпредельных плотностях тока, включая частную задачу введения поправки в формулу Левича. В основу диссертации положена **гипотеза**, что основным механизмом сверхпредельного переноса в ЭМС с осевой симметрией является возникновение и развитие электроконвекции, т.е. движение раствора электролита в результате воздействия внешнего электрического поля на расширенную ОПЗ вблизи ионообменной мембраны, образовавшуюся вследствие этого же поля. Таким образом, возникает **актуальная проблема** математического моделирования переноса ионов соли с учетом электроконвекции в ЭМС с осевой симметрией. В диссертации предлагается математическая модель переноса ионов соли с учетом электроконвекции в виде краевой задачи для связанной системы уравнений Навье – Стокса (НС) и Нернста – Планка – Пуассона (НПП). Так как исследование происходит в ЭМС с осевой симметрией, то построение математических моделей производится в цилиндрической системе координат. Также важная задача – разработка методов для аналитического и численного решения этих краевых задач и комплекса программ для вычислительных экспериментов и анализа переноса ионов соли в ЭМС с осевой симметрией.

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

Степень разработанности темы. Первоначальное исследование течения над безграничным вращающимся диском было проведено Т. Карманом. Метод ВМД был разработан для систем с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) Н.И. Исаевым, Р.И. Золотаревой и Э.М. Ивановым на основе классической гидродинамической теории В.Г. Левича. Изучению мембранных систем с вращающимся дисковым электродом посвящены работы Ю.В. Плескова, М.Р. Тарасевича и др. Е.Н. Коржовым предложены математическая модель для процессов электропереноса около вращающегося мембранного диска с использованием закона Гаусса, а также новая математическая модель процессов электропереноса в системе с вращающейся мембраной, когда учитывалось наличие электрического заряда, образующегося вблизи границы раздела фаз «мембрана/раствор». Изучению осесимметричных систем посвящены работы Е.Ю. Просвирякова, например, им найдено точное решение в рамках уравнений Эйлера закрученных осесимметричных стационарных течений идеальной несжимаемой жидкости. В работе Г.Б. Сизых рассмотрены нестационарные осесимметричные течения однородной вязкой несжимаемой жидкости, в которых аксиальная и азимутальная скорости зависят только от радиуса и от времени, а радиальная скорость равна нулю, и произведено расщепление на две задачи, каждая из которых содержит две неизвестные функции (давление и одна из компонент скорости). Однако в этих работах не учитывается перенос вещества за счёт конвекции, диффузии, электромиграции и т.д. Изучению свойств переноса ионов соли, в том числе методом вращающегося мембранного диска, посвящены труды: Л.А. Загородных «Электроперенос катионов в системах с вращающимся мембранным диском и водными растворами, содержащими аминокислоты», М.В. Шарафана и В.И. Заболоцкого «Механизм транспорта ионов и диссоциации воды в мембранных системах с вращающимся мембранным диском».

Дальнейшее совершенствование методов математического моделирования в ЭМС основано на расщеплении системы уравнений НПП. Метод расщепления одномерной системы уравнений НПП предложен в работах В.А. Бабешко и М.Х. Уртенюва, а в диссертации А.В. Коваленко выполнено расщепление (декомпозиция) двумерной системы уравнений НПП для общего бинарного электролита. В настоящей диссертации выполнено расщепление трёхмерной

системы уравнений НПП, но с учётом осевой симметрии, сводящейся к 2D с сохранением всех трёх компонент скорости (радиальной, азимутальной и аксиальной) с последующим выводом упрощённых моделей.

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

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

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

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

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

1) вывести систему уравнений с расщеплением, описывающую процессы переноса в мембранных системах с осевой симметрией;

2) разработать иерархическую систему математических моделей переноса в цилиндрической системе координат;

3) разработать аналитические и численные методы решения краевых задач математических моделей переноса;

4) разработать нейронную сеть для прогнозирования скачка потенциала, при котором возникает электроконвекция;

5) разработать нейронную сеть для прогнозирования толщины диффузионного слоя в зависимости от угловой скорости вращения диска и скачка потенциала;

6) ввести поправку в формулу Левича, учитывающую влияние электроконвекции;

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

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

Научная новизна

В области математического моделирования

1. Математическая модель переноса ионов соли в ячейке с вращающейся дисковой катионообменной мембраной при сверхпределных токовых режимах с учетом электроконвекции.

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

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

В области численных методов

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

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

В области программирования

6. Программный комплекс «Моделирование переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией», позволяющий проводить вычислительные эксперименты и анализ переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией, включая системы с вращающимся мембранным диском.

7. В программный комплекс внедрены разработанные нейронные сети для прогнозирования скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, и толщины диффузионного слоя в системах с ВМД.

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

Практическую значимость имеют предложенные упрощённые математические модели: ОМР, БНПС, ЗОМ ЦК, которые можно применять для проектирования электромембранных систем очистки воды. Кроме того, комплекс программ для ЭВМ может быть использован на практике, поскольку позволяет находить концентрации и напряженность при реальных значениях скачка потенциала, угловой скорости и начальной концентрации, а также будет полезен для расчета оптимальных рабочих и технологических параметров электромембранных систем очистки воды, для прогнозирования скачка потенциала, при котором начинается электроконвекция, и толщины диффузионного слоя в системах с ВМД.

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

Основные положения, выносимые на защиту

В области моделирования (стр. 35–76)

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

2. Расщепление нестационарной системы уравнений НПП в цилиндрической системе координат, вывод уравнения для общей плотности тока.

3. Иерархическая система математических моделей переноса для систем с осевой симметрией: общей модели с расщеплением, модели без начального пограничного слоя и модели в некотором приближении обобщения закона Ома в цилиндрических координатах.

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

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

5. Гибридный численно-аналитический метод, суть которого заключается в разделении общей области на 2 подобласти, одна из которых мала, находится вблизи катионообменной мембраны и характеризуется возрастанием

концентрации катионов, поэтому обозначается ОВК (область возрастания катионов), а вторая – вся оставшаяся часть, сопоставимая по величине с исходной областью, и поэтому обозначается ОЧО (оставшаяся основная часть области). ОВК в допредельном режиме совпадает с квазиравновесной ОПЗ, а в сверхпредельном режиме включает в себя ещё небольшую промежуточную область между квазиравновесной ОПЗ и расширенной ОПЗ. В ОВК решение находится аналитически с использованием асимптотического метода, а в ОЧО – численно, затем эти решения сращиваются.

В области комплексов программ (стр. 118–154)

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

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

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

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

Внедрение результатов работы. Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе при чтении лекций по учебным

дисциплинам для аспирантов ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (приложение А), а также в практической деятельности ООО «Инновационное предприятие “Мембранная технология”» (приложение Б).

Степень достоверности и апробация результатов. Результаты диссертационной работы были сопоставлены как с теоретическими, так и с экспериментальными результатами других авторов, когда это было возможно, выявлено их соответствие, что позволяет судить о достоверности результатов исследований. При моделировании были использованы уравнения, представляющие основные законы физики, а также строгие математические методы, что также подтверждает достоверность полученных результатов.

Основные результаты диссертации представлены на двух международных конференциях: «Ion transport in organic and inorganic membranes: proceeding International conference» (Туапсе, Сочи 2014 и 2015 гг.); XI Всероссийской конференции «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах» (Анапа 2014 г.); на XIV и XV Объединенной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых факультета компьютерных технологий и прикладной математики (Краснодар 2014–2015 гг.); на Всероссийской научной конференции «Современные методы в теории обратных задач и смежные вопросы» (Теберда 2017 г.); на Международной научно-практической конференции «Research. Engineering. Extreme. 2021» (Краснодар 2021 г.).

Результаты диссертации регулярно докладывались на научных семинарах кафедры прикладной математики КубГУ.

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

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 23 печатные работы, включая 7 статей в журналах из перечня научных журналов, рекомендованных ВАК России для публикации результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук и 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, приложений, списка сокращений, списка литературы из 122 наименований, изложена на 176 страницах, включает 66 рисунков, 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы диссертации, определены объект и предмет исследования, степень разработанности темы, выделены цель и задачи исследования, перечислены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы научная новизна и практическая значимость, а также охарактеризовано содержание работы по главам.

В главе 1 рассмотрен процесс переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией, особенности систем с вращающимся мембранным диском и математические модели переноса в электромембранных системах с осевой симметрией, включая системы с вращающимся мембранным диском; приведены описание разработанной базовой модели, вывод формулы для электрической силы и вольтамперной характеристики в цилиндрической системе координат.

В параграфах 1.1–1.4 приведены основные теоретические сведения об ЭМС и процессах переноса в них, примеры систем с осевой симметрией, свойства систем с ВМД, а также математические модели гидродинамики и переноса в системах с ВДМ.

В параграфе 1.5 представлен вывод формулы для электрической силы в цилиндрической системе координат. Таким образом, система уравнений НПП и Навье – Стокса в цилиндрической системе координат с учётом осевой симметрии имеет вид:

$$\begin{aligned}\vec{j}_i &= \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_r - D_i \frac{\partial C_i}{\partial r} + C_i u \right) \vec{e}_r + C_i v \vec{e}_\varphi + \left(\frac{F}{RT} z_i D_i C_i E_z - D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i w \right) \vec{e}_z, \\ \frac{\partial C_i}{\partial t} &= -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_{i,r}) - \frac{\partial j_{i,z}}{\partial z}, \quad i = 1, 2, \\ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} &= -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial r} - \frac{F}{\varepsilon} (z_1 C_1 + z_2 C_2), \\ \vec{I} &= F (z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2), \\ \rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{v^2}{r} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial r} &= \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{u}{r^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right] + f_r, \\ \rho \frac{\partial v}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{uv}{r} + w \frac{\partial v}{\partial z} \right) &= \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{v}{r^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right] + f_\varphi, \\ \rho \frac{\partial w}{\partial t} + \rho \left(u \frac{\partial w}{\partial r} + w \frac{\partial w}{\partial z} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} &= \eta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial w}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2} \right] + f_z, \\ \frac{\partial}{\partial r} (ru) + \frac{\partial}{\partial z} (rw) &= 0,\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}f_r &= \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \varepsilon \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial r} + \frac{\varepsilon}{r} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial r} \right)^2, \\ f_\varphi &= 0,\end{aligned}$$

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

где u, v, w – радиальная, азимутальная и аксиальная компоненты скорости течения раствора;

$\vec{j}_1, \vec{j}_2, C_1, C_2$ – потоки и концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно;

z_1, z_2 – зарядовые числа катионов и анионов;

\vec{I} – плотность тока;

D_1, D_2 – коэффициенты диффузии катионов и анионов, соответственно;

Φ – потенциал электрического поля;

$\vec{E} = -\nabla\Phi$ – напряженность электрического поля;

ε – диэлектрическая проницаемость электролита;

F – постоянная Фарадея;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

t – время;

ρ – плотность;

η – динамическая вязкость;

p – давление.

В параграфе 1.6 сформулирована базовая модель переноса.

В параграфе 1.7 описано преобразование вольтамперной характеристики (ВАХ) в цилиндрической системе координат, которая принимает вид:

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

где

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

Глава 2 диссертации посвящена расщеплению системы НПП и НС в цилиндрической системе координат с последующим выводом иерархической системы математических моделей.

Параграф 2.1 посвящен обезразмериванию уравнений НПП и НС в цилиндрических координатах и оценке безразмерных параметров.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где Pe – число Пекле; Re – число Рейнольдса; ε – малый параметр; K_{el} – отношение электрической силы к силе инерции.

В параграфе 2.2 проведено расщепление обезразмеренной системы уравнений Нернста – Планка – Пуассона и Навье – Стокса. Обозначим

$C_1 + C_2 = S_0$ и, введя функции $\tilde{S} = S_0 - z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)$ и $\vec{\Phi} = \varepsilon Pe \frac{\partial(r\vec{E})}{\partial t} + r\vec{l}$, получим

систему уравнений с расщеплением:

$$\begin{aligned}
Pe \frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} &= d_2 z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} \vec{E}) \right) - d_3 \varepsilon \left(\left(\frac{E_r}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_r}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial E_z}{\partial z} \right)^2 + 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_r}{\partial r} + \right. \\
&+ 2 \frac{E_r}{r} \frac{\partial E_z}{\partial z} + 2 \frac{\partial E_r}{\partial r} \frac{\partial E_z}{\partial z} \left. \right) + \varepsilon d_2 b z_1^2 z_2^2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) \vec{E}) \right) + \\
&+ d_3 \varepsilon \left(\left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial (E_r + E_z)}{\partial z} \right)^2 \right) - d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} \right) + \\
&+ d_2 \varepsilon \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} (\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z})) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} (\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z}) \right) - Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} w) \right) - \\
&- Pe b \varepsilon z_1 z_2 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r (E_r^2 + E_z^2) u) + \frac{\partial}{\partial z} ((E_r^2 + E_z^2) w) - \varepsilon Pe b z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial t} (E_r^2 + E_z^2) \right), \\
\varepsilon Pe \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} &= d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{E} - \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \cdot \vec{E} - \\
&- d_2 z_1 z_2 \left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right) + \\
&+ \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} \vec{E}) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) - \varepsilon d_3 \frac{E_r}{r^2} - \varepsilon Pe \left((u \vec{e}_r + v \vec{e}_\varphi + w \vec{e}_z) \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi}, \\
\xi(\vec{\Phi}) &= r d_3 z_1 z_2 \left(\left(\frac{\partial}{\partial r} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_r + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) \vec{e}_z \right), \vec{E} \right)_1 - \\
&- r \varepsilon d_4 \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_r) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, \vec{E} \right)_1 + \\
&+ r \varepsilon Pe \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) \xi(u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) - r \varepsilon Pe \cdot \left(\left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_r) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_r - \frac{E_r}{r^2} \right) \vec{e}_r + \right. \right. \\
&+ \left. \left. \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) \vec{e}_z, (u \cdot \vec{e}_r + w \cdot \vec{e}_z) \right)_1 + d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) E_z - \right. \\
&- \left. \varepsilon d_4 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) E_z - d_2 z_1 z_2 \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) + \right. \\
&+ \left. \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} E_z) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_z \right) - \varepsilon Pe w \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r E_r) + \frac{\partial E_z}{\partial z} \right) - \varepsilon Pe \frac{\partial E_z}{\partial t} \right),
\end{aligned}$$

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

$(\vec{c}, \vec{d})_1 = c_1 d_2 - c_2 d_1$ – кососимметричное скалярное произведение.

В параграфе 2.3 представлен вывод иерархической системы математических моделей переноса в цилиндрической системе координат. Упрощение уравнений зависит от соотношения параметров Re , Pe и ε . Известно, что в центре потока выполнено условие локальной

электронейтральности, следовательно в ОЭН не только сами неизвестные функции, но и их производные являются ограниченными при $\varepsilon \rightarrow 0+$, а именно: $\tilde{S} = O(1)$, $\vec{E} = O(1)$, $\vec{\Phi} = O(1)$ и т.д.; в ОПЗ напряженность и ее производные имеют порядок $O(1/\sqrt{\varepsilon})$, а остальные неизвестные функции и их производные ограничены.

Кроме того, в этом параграфе приведён алгоритм вывода, состоящий из следующих этапов:

1) каждое из уравнений оценивается отдельно в ОЭН и ОПЗ, и в них остаются слагаемые, значимые хотя бы в одной из областей;

2) согласно теории сингулярных возмущений для удовлетворения краевых условий оставляем старшие производные, содержащие малый параметр.

Проведено упрощение системы уравнений с расщеплением для проточного канала ЭДА. Для обобщённой концентрации, напряжённости и $\vec{\Phi}$ получены уравнения:

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

$$- d_1 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial \tilde{S}}{\partial r}) + \frac{\partial^2 \tilde{S}}{\partial z^2} \right) - Pe \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tilde{S} u) + \frac{\partial}{\partial z} (\tilde{S} w) \right),$$

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

$$+ \varepsilon d_3 \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial}{\partial r} \vec{E}) + \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{r} \vec{\Phi},$$

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

$$+ d_3 z_1 z_2 (\tilde{S} + z_1 z_2 \varepsilon b (E_r^2 + E_z^2)) E_z.$$

В параграфах 2.4–2.6 из этой системы получены общая модель с расщеплением (ОМР), модель без начального пограничного слоя (БНПС) и модель в некотором приближении обобщения закона Ома в цилиндрических координатах (ЗОМ ЦК). В простейшем случае симметричного 1:1 бинарного электролита с равными коэффициентами диффузии катиона и аниона получим модель ЗОМ ЦК:

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

$$\left(\tilde{S} + \frac{\varepsilon}{2} (E_r^2 + E_z^2) \right) (E_r \vec{e}_r + E_z \vec{e}_z) - \frac{1}{r} \vec{\Phi} = 0,$$

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

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

Глава 3 посвящена численным методам решения краевых задач математических моделей и описанию разработанного гибридного численно-

аналитического метода для эффективного решения задач переноса в системах с ВМД.

В параграфе 3.1 представлен алгоритм численного решения краевой задачи базовой модели с ВМД, который заключается в сочетании метода конечных элементов и метода последовательных приближений, а именно в расщеплении задачи после дискретизации на текущем слое по времени на электрохимическую и гидродинамическую и последовательном их решении до выполнения некоторого условия остановки.

В параграфе 3.2 приведено обоснование возможности аналитического решения в квазиравновесной ОПЗ. Из проведенного в этом параграфе анализа можно сделать вывод, что квазиравновесная ОПЗ является также квазистационарной и, более того, слабо зависит от радиальной координаты. Следовательно, можно предположить, что распределения концентрации, а также напряженность электрического поля, потенциал и т.д. в квазиравновесной ОПЗ зависят только от z .

В параграфе 3.3 дано описание нового гибридного численно-аналитического метода. В этом методе область решения разбивается на 2 подобласти: вблизи КОМ – область возрастания катионов (ОВК) и оставшуюся основную часть области (ОЧО). В ОВК решение находится аналитически с использованием асимптотического метода, а в ОЧО – численно (рисунок 1), затем эти решения сращиваются.

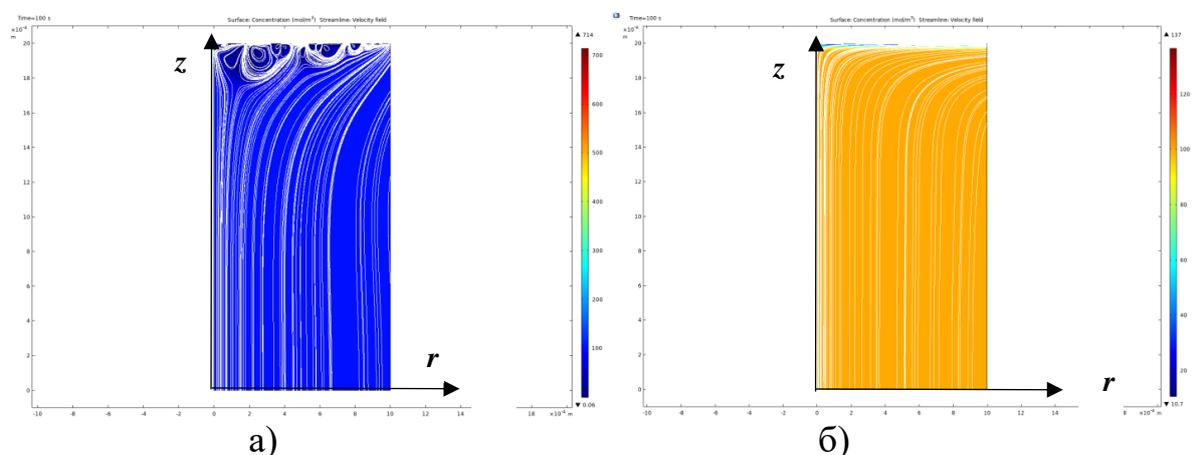


Рисунок 1 – Линии тока раствора при $t = 100$ с в модели без ОВК (ОЧО):

а) угловая скорость $\frac{\pi}{30}$ рад/с; б) угловая скорость 20π рад/с

Алгоритм гибридного численно-аналитического решения краевой задачи базовой модели

1. Численно решаем краевую задачу модели без ОВК и находим $C_1(l, \varepsilon)$, $C_2(l, \varepsilon)$.
2. Находим численно скачок потенциала для модели без ОВК в ОЧО. Находим скачок потенциала для базовой модели, используя соотношение:

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

С учетом того, что $\bar{z}_k \approx \bar{z}_m \approx 1$, получаем

$$\begin{aligned}\Phi_0 &\approx -\ln \frac{C_2(1, \varepsilon)}{C_2(\bar{z}_k, \varepsilon)} + \int_0^1 E(z, \varepsilon) dz, \\ \Phi_0 &= \Phi_{ОВК} + \Phi_{ОЧО},\end{aligned}$$

где первое слагаемое $\Phi_{ОВК}$ – скачок потенциала в области возрастания катионов (около КОМ); а второе слагаемое $\Phi_{ОЧО}$ – скачок потенциала, численно рассчитанный в ОЧО.

3. Находим аналитическое решение в ОВК:

а) при допредельном токовом режиме по формулам:

$$E(z, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta} e^{\frac{\sqrt{-\alpha} z - 1}{\sqrt{\varepsilon}}}}{1 - \beta e^{\frac{\sqrt{-4\alpha} z - 1}{\sqrt{\varepsilon}}}} (\sqrt{-\alpha}); \quad C_1 = \frac{1}{2} \varepsilon \frac{dE}{dz} + \frac{1}{4} \varepsilon E^2 - \frac{1}{2} \alpha; \quad C_2 = -\frac{1}{2} \varepsilon \frac{dE}{dz} + \frac{1}{4} \varepsilon E^2 - \frac{1}{2} \alpha,$$

где $\alpha = -(C_1(\bar{z}_m, \varepsilon) + C_2(\bar{z}_m, \varepsilon)) \approx -(C_1(1, \varepsilon) + C_2(1, \varepsilon)) < 0$, а $\beta = \frac{1 - 3\alpha - 2\sqrt{-2\alpha(1 - \alpha)}}{1 + \alpha}$.

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

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

б) при сверхпредельном режиме по формулам: $E(z, \varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{4\sqrt{\beta} e^{\frac{b z - 1}{\sqrt{\varepsilon}}}}{1 - \beta e^{\frac{2b z - 1}{\sqrt{\varepsilon}}}} b;$

$$C_1(z, \varepsilon) = \frac{4b^2 \sqrt{\beta} e^{\frac{b z - 1}{\sqrt{\varepsilon}}} (1 + \beta e^{\frac{2b z - 1}{\sqrt{\varepsilon}}})}{(1 - \beta e^{\frac{2b z - 1}{\sqrt{\varepsilon}}})^2}, \quad \text{где } b = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{C_{1,m}(1 - \beta)^2}{\sqrt{\beta}(1 + \beta)}}, \quad \beta = \left(\frac{I_z}{4b^2 \sqrt{2(I_z - I_{np})}} \right)^2.$$

Возьмём $\bar{z}_k = 1 - k_1 \sqrt{\varepsilon}$, где $k_1 = -\frac{1}{b} \ln \left(\frac{-4b\sqrt{\beta} + \sqrt{8\beta(2b^2 + I_z - I_{np})}}{2\beta \sqrt{2(I_z - I_{np})}} \right)$. Положим

$$\bar{z}_m = 1 - k_2 \sqrt{\varepsilon} |\ln \varepsilon|, \quad \text{где } k_2 = \frac{1}{2b}.$$

4. Используя шаги 1 и 3, получаем решение базовой задачи.

Глава 4 посвящена описанию разработанного комплекса программ для вычислительных экспериментов и анализа процесса переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией, состоящего из шести программ, связь между которыми отражена на рисунке 2. Графический интерфейс программного комплекса разработан на языке программирования

Java, также в процессе разработки были использованы возможности языка программирования Matlab и среды Comsol Multiphysics.

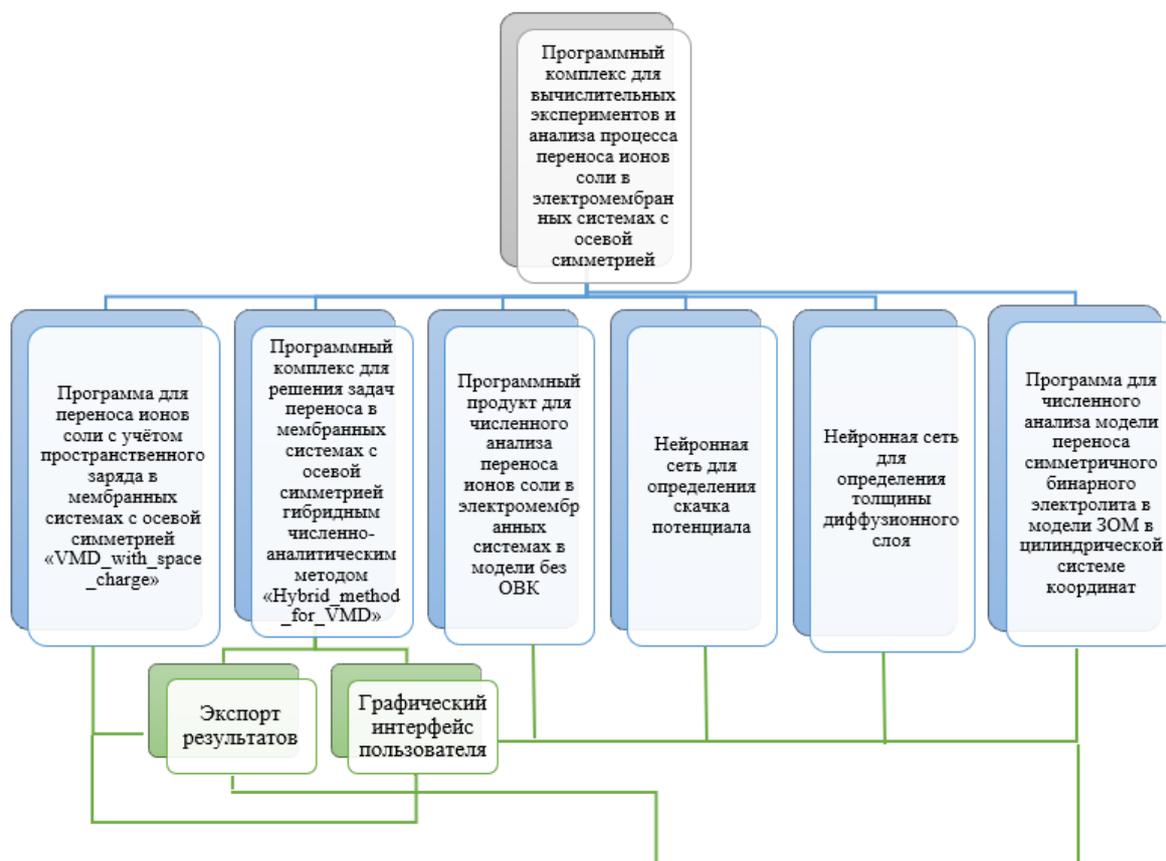


Рисунок 2 – Архитектура программного комплекса

В параграфе 4.1 описана программа «Hybrid_method_for_VMD», часть подпрограмм которой разработана на высокоуровневом языке программирования Matlab, а часть – с использованием языка Java, встроенного языка среды Comsol Multiphysics, её блок-схема показана на рисунке 3. Программа предназначена для проведения вычислительных экспериментов и анализа переноса ионов соли в системах с вращающимся мембранным диском как при допредельных, так и при сверхпредельных токовых режимах. Функциональные возможности программы заключаются во вводе начальной концентрации, угловой скорости вращения мембранного диска и скачка потенциала, они позволяют находить концентрации катионов и анионов, напряженность при высокой угловой скорости вращения диска и начальной концентрации за счёт применения нового гибридного численно-аналитического метода. Данные, которые выдает программа, могут быть экспортированы в виде отчёта, для их дальнейшего использования.

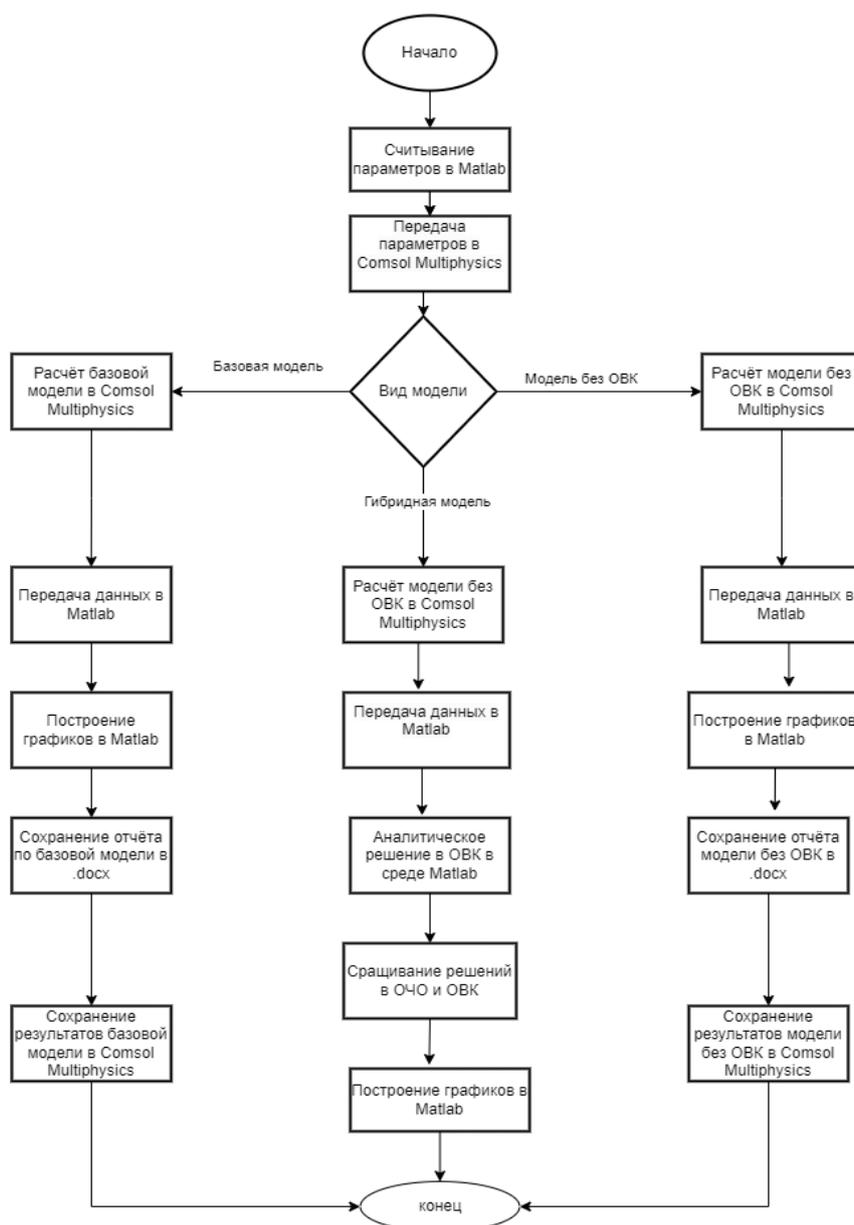


Рисунок 3 – Блок-схема разработанной программы

В параграфе 4.2 приведено описание программы «VMD_with_space_charge» для вычислительных экспериментов и анализа переноса ионов соли в системах с ВМД с учётом пространственного заряда, программа разработана с использованием языка Java, встроенного языка среды Comsol Multiphysics (рисунок 4). Функциональные возможности программы заключаются в расчете концентрации катионов и анионов, а также потенциала и скоростей с последующим выводом их графиков, варьируя начальные условия модели (начальную концентрацию, скачок потенциала и угловую скорость) и параметры ячейки (ширину и высоту). Данные, которые выдает программа, могут быть экспортированы в виде отчёта в файлы MS Word или HTML для их дальнейшего использования.

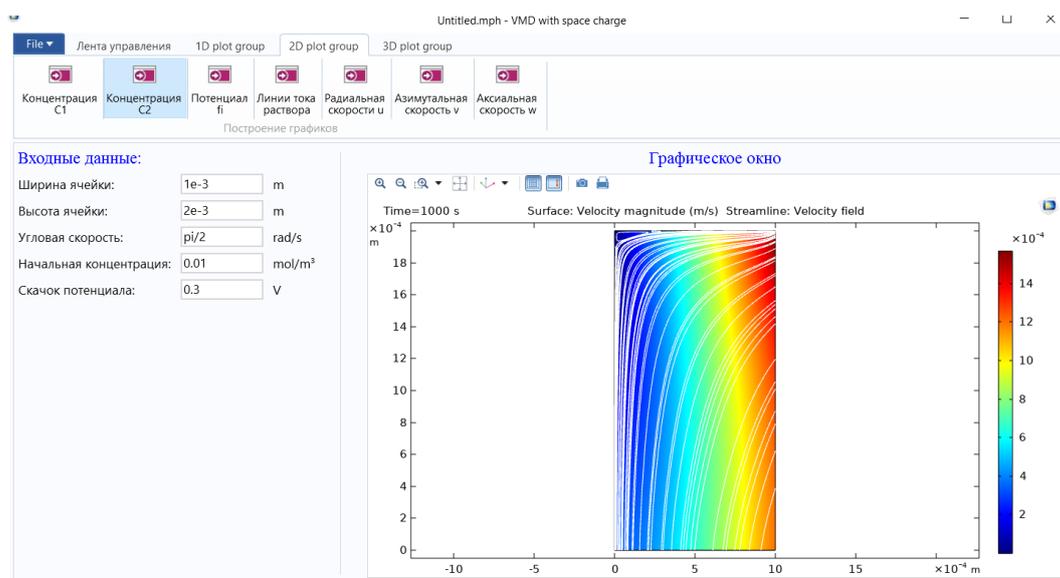


Рисунок 4 – Окно разработанной программы базовой модели

В параграфе 4.3 предложено описание программы, разработанной с использованием встроенного в Comsol Multiphysics языка программирования Java. Программа используется для численного анализа переноса ионов соли в электромембранных системах в модели без ОВК (рисунок 5), с помощью которой впервые установлены основные закономерности переноса ионов соли в мембранных системах с осевой симметрией, а именно связь возникновения и развития электроконвекции в зависимости от соотношения скачка потенциала и угловой скорости вращения. Показано, что электроконвекция вызывает сверхпредельный перенос и что критическое значение скачка потенциала, при котором возникает электроконвекция, зависит от угловой скорости вращения, причём с увеличением скорости углового вращения значение критического скачка потенциала увеличивается.

В параграфе 4.4 представлена программа, написанная на высокоуровневом языке программирования Matlab с использованием пакета GUIDE. В программу импортирована разработанная с помощью пакета Deep Learning Toolbox нейронная сеть, позволяющая прогнозировать скачок потенциала, при котором начинается электроконвекция, в модели без ОВК в зависимости от угловой скорости вращения мембранного диска и начальной концентрации. Для обучения нейронной сети использовались 49 пар значений начальной концентрации/угловой скорости вращения, полученных с помощью программы из параграфа 4.3. По обучающей выборке проведено обучение нейронной сети прямого распространения с двумя нейронами в скрытом слое, по тестовой выборке оценена ошибка, в качестве функции потерь была выбрана MSE (среднеквадратическая ошибка), которая составила порядка 10^{-4} , а в качестве метрики выведен коэффициент детерминации R^2 , который в общем составил около 0,96, что говорит о хорошем качестве обучения модели и адекватности её результатов.

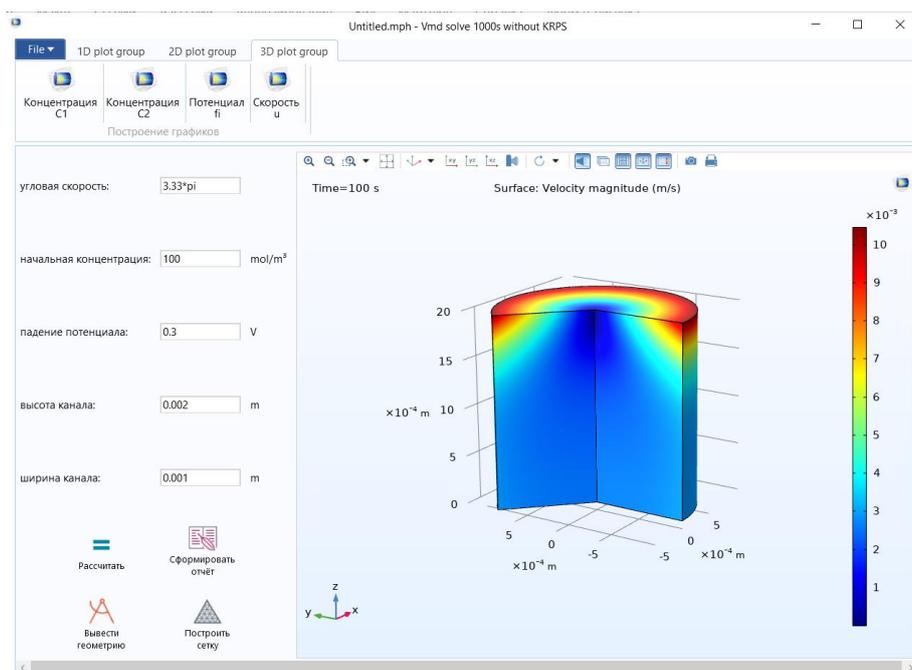


Рисунок 5 – Окно разработанной программы модели без ОВК

В параграфе 4.5 проведено исследование справедливости формулы Левича для определения толщины диффузионного слоя $\delta_{dif} = \frac{k}{\sqrt{\omega}}$ в случае электроконвекции. Согласно теории Левича, k является постоянной, и толщина диффузионного слоя зависит только от угловой скорости вращения ω дискового электрода. В результате проведённого исследования показано, что k не является постоянной, и введена поправка $f(\omega)$ в формулу Левича, учитывающая влияние электроконвекции в виде: $\delta_{dif} = \frac{kf(\omega)}{\sqrt{\omega}}$. Далее выполнена аппроксимация $f(\omega)$ в виде: а) линейной функции $f(\omega) \approx 1,55 - 0,0679\omega$ с коэффициентом детерминации 82,56%; б) кубической функции $f(\omega) = 1,976 - 0,0022\omega^3 + 0,047\omega^2 - 0,3536\omega$ с коэффициентом детерминации 99,19%. Также показано, что толщина диффузионного слоя зависит от угловой скорости вращения диска и скачка потенциала, поэтому была разработана программа на высокоуровневом языке Matlab, использующая разработанную в пакете Deep Learning Toolbox нейронную сеть для прогнозирования толщины диффузионного слоя в зависимости от угловой скорости вращения мембранного диска и скачка потенциала. Для обучения нейронной сети использовалась 81 пара значений: угловая скорость вращения/скачок потенциала. По обучающей выборке проведено обучение нейронной сети прямого распространения с двумя нейронами в скрытом слое, по тестовой выборке была оценена ошибка, в качестве функции потерь выбрана MSE (среднеквадратическая ошибка), которая составила порядка 10^{-6} , а в качестве метрики выведен коэффициент детерминации R^2 , который в общем составил около 0,998, что говорит об отличном качестве обучения модели.

В параграфе 4.6 описана разработанная программа для численного решения модели ЗОМ ЦК с осевой симметрией, выведенная в пункте 2.6.1, определены начальные и граничные условия для численного решения этой модели и приведены результаты моделирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В области математического моделирования получены следующие основные результаты:

а) построена базовая математическая модель переноса ионов соли в ячейке с вращающейся дисковой катионообменной мембраной при сверхпределных токовых режимах с учетом электроконвекции в виде краевой задачи для связанной системы уравнений НС и НПП в цилиндрической системе координат;

б) выведено новое уравнение для общей плотности тока, моделирующее совместно с системой уравнений с расщеплением электроконвекцию в ЭМС с осевой симметрией;

в) разработана новая иерархическая система математических моделей электроконвекции в цилиндрической системе координат: общая модель с расщеплением, модель без начального пограничного слоя, модель электроконвекции в некотором приближении обобщения закона Ома в цилиндрических координатах.

2. В области численных методов получены следующие основные результаты:

а) разработан новый численный метод решения краевой задачи базовой математической модели переноса ионов соли в ЭМС с осевой симметрией, основанный на сочетании метода последовательных приближений и метода конечных элементов;

б) разработан новый гибридный численно-аналитический метод, заключающийся в разбиении исходной области на две подобласти: ОВК, примыкающую к катионообменной мембране, и ОЧО. В ОВК решение находится аналитически, а в ОЧО решение находится численно с использованием модели без ОВК с одновременным сращиванием этих решений. Сращивание в допределном и сверхпределном случае осуществляется по разным формулам, так как в допределном режиме есть только ОЧО и квазиравновесная ОПЗ. При этом в сверхпределном случае кроме квазиравновесной ОПЗ образуется также расширенная ОПЗ, поэтому сращивание этой области с квазиравновесной осуществляется с помощью формул для напряженности, а расширенная область с ОЧО сращивается по концентрации.

3. Разработан и реализован программный комплекс «Моделирование переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией», позволяющий проводить вычислительные эксперименты и анализ переноса ионов соли в электромембранных системах с осевой симметрией, включая системы с вращающимся мембранным диском. Программный комплекс позволяет решать задачи переноса ионов соли в системах с осевой симметрией: с учётом пространственного заряда; в модели без ОВК; гибридным численно-

аналитическим методом, позволяющим проводить расчёт при реальных скачках потенциала, угловой скорости и начальной концентрации раствора; в модели переноса симметричного бинарного электролита ЗОМ ЦК. Кроме того, благодаря разработанным и внедрённым в программный комплекс нейронным сетям, зная угловую скорость вращения диска (об./мин) и начальную концентрацию раствора (моль/м³), можно прогнозировать скачок потенциала, при котором начинается электроконвекция, а также толщину диффузионного слоя в системах с ВМД по известным значениям скачка потенциала ($\Delta\phi$) и угловой скорости вращения диска (рад./с).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК

1. Казаковцева, Е.В. Гибридный численно-аналитический метод решения задач переноса ионов соли в мембранных системах с осевой симметрией / Е.В. Казаковцева, А.В. Коваленко, А.В. Письменский, М.Х. Уртенев // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия «Физико-математические науки». – 2024. – Т. 28, № 1. – Режим доступа: doi: 10.14498/vsgtu2043.

2. Казаковцева, Е.В. Теоретическое исследование квазиравновесной области пространственного заряда в мембранных системах с осевой симметрией / Е. В. Казаковцева // Перспективы науки. – 2023. – № 6(165). – С. 58–68. – EDN DRJSOK.

3. Коваленко, А.В. Перенос ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском с учетом электроконвекции. Зависимость толщины диффузионного слоя от угловой скорости / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, Е.В. Казаковцева, Р.А. Бостанов, З.М. Лайпанова // Фундаментальные исследования. – 2015. – №12, ч. 3. – С. 463–467.

4. Коваленко, А.В. 3D моделирование переноса бинарного электролита в гальваностатическом режиме в условиях электронейтральности / А.В. Коваленко, Е.В. Казаковцева, М.Х. Уртенев // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – 2015. – №06(110). – С. 350–361. – IDA [article ID]: 1101506023. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2015/06/pdf/23.pdf>.

5. Коваленко, А.В. Перенос ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском с учетом электроконвекции. Часть 1. Математическая модель / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, Е.В. Казаковцева // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – 2014. – №09(103). – С. 1181–1195. – IDA [article ID]: 1031409080. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2014/09/pdf/80.pdf>.

6. Коваленко, А.В. Исследование переноса ионов соли в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском / А.В. Коваленко, В.И. Заболоцкий, М.Х. Уртенев, Е.В. Казаковцева,

М.В. Шарафан // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – 2013. – №10(094). – С. 336–347. – IDA [article ID]: 0941310025. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/10/pdf/25.pdf>.

7. Коваленко, А.В. Математическое моделирование и численное исследование гидродинамики в экспериментальной электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском / А.В. Коваленко, В.И. Заболоцкий, М.Х. Уртенев, Е.В. Казаковцева, М.И. Шарафан // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – 2013. – №10(094). – С. 325–335. – IDA [article ID]: 0941310024. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2013/10/pdf/24.pdf>.

Свидетельства о государственной регистрации программ

8. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023667418 Российская Федерация. Программа для переноса ионов соли с учётом пространственного заряда в мембранных системах с осевой симметрией: № 2023666169: заявл. 31.07.2023: опубл. 15.08.2023 / Е.В. Казаковцева; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет». – EDN FMSKDM.

9. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023666547 Российская Федерация. Программный комплекс для решения задач переноса в мембранных системах с осевой симметрией гибридным численно-аналитическим методом: № 2023665808: заявл. 31.07.2023: опубл. 02.08.2023 / Е.В. Казаковцева, М.А.Х. Уртенев, А.В. Коваленко; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет». – EDN USSYZX.

Публикации, включённые в РИНЦ

10. Казаковцева, Е.В. 3D математическая модель переноса ионов 1: 1 соли / Е.В. Казаковцева, А.В. Коваленко, Е.Н. Евдоченко // Research. Engineering. Extreme. 2021: материалы Международной научно-практической конференции, Краснодар, 03 июня 2021 года. ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет»; Институт «Нефти, газа и энергетики», кафедра «Оборудование нефтяных и газовых промыслов». – Краснодар: Общество с ограниченной ответственностью «Издательский Дом – Юг». – 2021. – С. 70–78.

11. Казаковцева, Е.В. Обобщение формулы Левича с учетом электроконвекции / Е.В. Казаковцева, Е.А. Колотий, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев // Современные методы в теории обратных задач и смежные вопросы: тезисы докладов Всероссийской научной конференции, Теберда, 20–23 сентября 2017 года. – Теберда: Карачаево-Черкесский государственный университет им. У.Д. Алиева. – 2017. – С. 104–106. – EDN ITXHSL.

12. Казаковцева, Е.В. Обобщение 2D преобразования системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона и иерархической системы моделей на случай 3D / Е.В. Казаковцева // Экологический вестник научных центров Черноморского

экономического сотрудничества (ЧЭС): научно-образовательный и прикладной журнал. – г. Краснодар, Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет». – 2016. – № 3. – С. 29–35. – ISSN: 1729-5459.

13. Казаковцева, Е.В. Перенос ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском с учетом электроконвекции. Часть 3. Зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала / Е.В. Казаковцева, Н.О. Чубырь, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, А.М. Мамчуев // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета (Научный журнал КубГАУ) [Электронный ресурс]. – 2016. – №03(117). – С. 269–280. – IDA [article ID]: 1171603015. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2016/03/pdf/15.pdf>.

Личный вклад автора в работах, опубликованных в соавторстве

В статье [1] автором выполнены численное исследование базовой модели и модели без ОВК и сравнение результатов работы этих моделей, а также аналитическое решение краевой задачи в ОВК и алгоритм гибридного численно-аналитического решения. В статье [3] автором сделаны численный анализ краевой задачи для системы уравнений НПП и НС и вычисление толщины диффузионного слоя при разной угловой скорости вращения диска. В статье [4] – вывод нового уравнения для плотности тока и соответствующих краевых условий. В работе [5] автору принадлежит вывод электрической силы в цилиндрической системе координат и проведение численных исследований краевой задачи. В статье [6] автором выполнено численное исследование переноса ионов соли простого электролита при вращении трубки внутри цилиндрической ячейки при разных начальных значениях и свойствах раствора. В работе [7] – численный анализ гидродинамики реальной экспериментальной ячейки и ее зависимости от соотношения размеров и конструкции. В работе [9] автором разработан гибридный численно-аналитический метод, а также программный комплекс, проведены вычислительные эксперименты и анализ их результатов. В статье [10] автору принадлежит вывод трехмерной математической модели переноса ионов соли 1:1 в канале обессоливания с учетом электроконвекции и метод численного решения задачи. В работе [11] – выполнение аппроксимации поправки в формулу Левича. В статье [13] автору принадлежит численное исследование процесса переноса ионов соли с учётом электроконвекции, определение толщины диффузионного слоя и её зависимости от падения потенциала.

КАЗАКОВЦЕВА ЕКАТЕРИНА ВАСИЛЬЕВНА

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать ____ . ____ . ____ . Печать трафаретная
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ № ____ .

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