

УДК 544.638.2:51-74

UDC 544.638.2:51-74

01.00.00 Физико-математические науки

Physics and Mathematical sciences

**РАСЧЕТ И АНАЛИЗ ВРЕМЕННЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В
МЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ****CALCULATION AND ANALYSIS OF TIME
BEHAVIOR OF ELECTROCONVECTION IN
MEMBRANE SYSTEMS**

Коваленко Анна Владимировна
к.э.н., доцент
РИНЦ SPIN-код автора: 3693-4813
Scopus Author ID: 55328224000

Kovalenko Anna Vladimirovna
Cand.Econ.Sci., associate professor
RISC SPIN-code: 3693-4813
Scopus Author ID: 55328224000

Евдоченко Елизавета Николаевна
РИНЦ SPIN-код автора: 1487-9811

Evdochenko Elizaveta Nikolaevna
RISC SPIN-code: 1487-9811

Уртенов Махамет Али Хусеевич
д.ф.-м.н., профессор
РИНЦ SPIN-код: 7189-0748
Scopus Author ID: 6603363090
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Urtenov Makhamet Ali Khuseevich
Dr.Sci.Phys.-Math., professor
RISC SPIN-code: 7189-0748
Scopus Author ID: 6603363090
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Целью данной работы является численный анализ временных характеристик электроконвекции в мембранных системах, в качестве которых рассматривается канал обессоливания электродиализного аппарата. Теоретически исследованы вольтамперная характеристика и течение раствора на основе математической модели переноса ионов соли с учетом электроконвекции в гладком канале обессоливания, образованного идеально селективными анионообменной и катионообменной мембранами. Рассчитаны показатели Херста для разных участков вольтамперной характеристики, с целью определения является ли данный участок персистентным. Впервые проведен Фурье - анализ колебательной составляющей теоретической вольтамперной характеристики с целью выявления преобладающих в сигнале частот. Рассчитаны частоты прохождения вихревых комплексов через поперечное сечение камеры обессоливания. Найдены частоты колебаний профилей концентраций. Определено, что частоты колебаний концентрационных профилей совпадают с частотами прохождения вихревых комплексов через поперечное сечение камеры обессоливания. Дана физическая интерпретация колебаний вольтамперной характеристики, а именно, показано, что главная частота колебаний ВАХ соответствует частоте колебаний концентрационного профиля, поскольку колебания концентрационного профиля, порожденные прохождением вихревых комплексов, вызывают колебание проводимости и, соответственно, сопротивления и плотности тока. Показано, что главная частота сигнала соответствует частоте прохождения вихревых комплексов через

The aim of this work is to carry out numerical analysis of time behavior of electroconvection in membrane systems, such as a desalting channel of electrodiagnosis apparatus. The current-voltage curve and the solution flow were analyzed theoretically using mathematical models of ions transfer taking into account electroconvection in smooth desalting channel consisting of ideally selective anion- and cation-exchange membranes. The Hurst numbers for different parts of the current-voltage curve were calculated in order to determine whether the parts were persistent. The Fourier-analysis of the oscillating term of the current-voltage curve was carried out for the first time so as to determine predominant frequencies in the signal. Frequencies of passing of complexes of vortices through the cross-section of the desalting channel were calculated. Frequencies of oscillations of concentration profiles were determined. It was found that the frequencies of oscillations of the concentration profiles coincide with the frequencies of passing of complexes of vortices through the cross-section of the desalting channel. The oscillations of the current-voltage curve were physically interpreted. Namely, it was shown that the main frequency of oscillations of the current-voltage curve corresponds to the frequency of oscillations of the concentration profiles. The oscillations of the concentration profiles, produced by the passing of complexes of vortices, cause oscillations of conductivity and, consequently, cause oscillations of resistance and of the current density. It was shown that the main frequency of the signal corresponds to the frequency of passing of complexes of vortices through the cross-section of the desalting channel

поперечное сечение камеры обессоливания

Ключевые слова: ВОЛЬТАМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА, МЕМБРАННЫЕ СИСТЕМЫ, ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИЯ, ГЛАВНАЯ ЧАСТОТА, ЧИСЛА ХЕРСТА, ФУРЬЕ-АНАЛИЗ

Keywords: CURRENT-VOLTAGE CURVE, MEMBRANE SYSTEMS, ELECTROCONVECTION, MAIN FREQUENCY, HURST NUMBERS, FOURIER-ANALYSIS

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Данная работа посвящена численному анализу временных характеристик электроконвекции в мембранных системах, включая анализ расчетной вольтамперной характеристики на основе «базовой» математической модели переноса ионов соли в гладком канале обессоливания с учетом электроконвекции [1]. Особое внимание уделено выявлению преобладающих частот сигнала и сопоставлению главной частоте физического процесса, протекающего в канале обессоливания.

Пусть h и l – ширина и длина камеры обессоливания, соответственно, $x=0$ – соответствует условной межфазной границе анионообменная мембрана/раствор, $x=h$ – соответствует условной межфазной границе катионообменная мембрана/раствор, $y=0$ – входу, а $y=l$ – выходу из камеры обессоливания.

§1 Анализ расчетной вольтамперной характеристики и течения раствора с использованием показателей Херста

Проанализируем вольтамперную характеристику (ВАХ) (рисунок 1а) при следующих данных: $h=10^{-3}$ м, $l=2h$, раствор NaCl с начальной концентрацией $C_0=0.01$ моль/м³, в потенциодинамическом режиме с нулевым начальным скачком потенциала и темпом увеличения скачка потенциала 0.01 В/с, средняя скорость $V_0=8 \cdot 10^{-4}$ м/с.

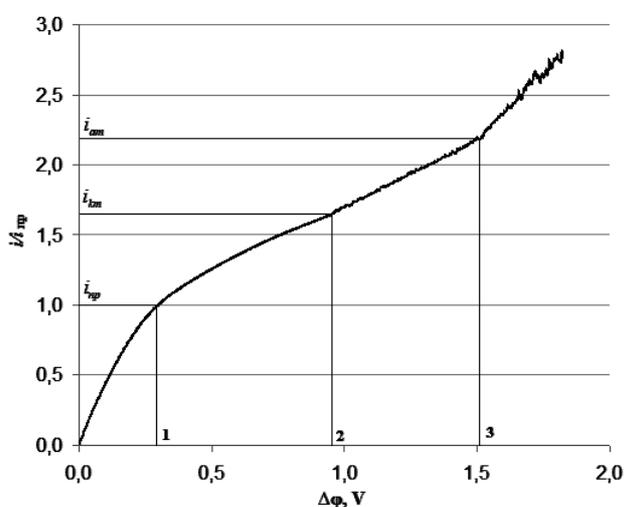
Вольтамперная кривая разбита на четыре участка (см. рис.1.а), исходя из физического смысла, а именно:

Первый участок, $i \in [0, i_{np})$. На этом участке происходит изменение плотности тока от нуля до предельной плотности диффузионного тока.

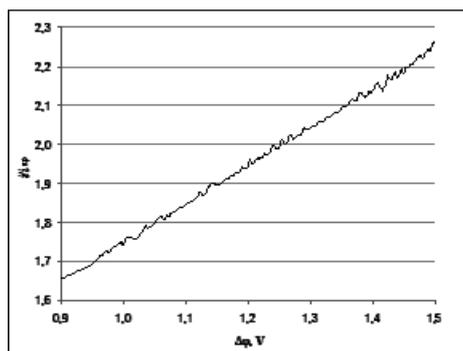
Второй участок, $i \in [i_{np}, i_{km})$. Происходит изменение от предельной плотности диффузионного тока до значения плотности тока, когда впервые появляются электроконвективные вихри у катионообменной мембраны.

Третий участок (рис. 1.б), $i \in [i_{km}, i_{am})$, соответствует диапазону плотности тока, когда имеются электроконвективные вихри у катионообменной мембраны, но их нет у анионообменной мембраны.

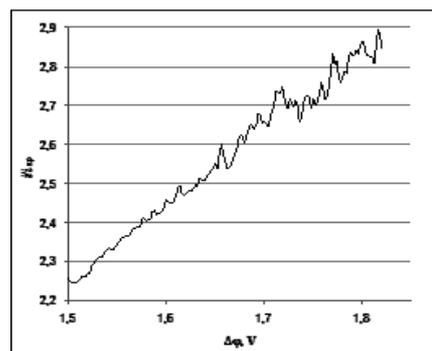
Четвертый участок (рис.1.в), $i \in [i_{am}, 2.7i_{np}]$, соответствует диапазону плотности тока, когда имеются электроконвективные вихри и у катионообменной мембраны, и у анионообменной мембраны, но они еще между собой не взаимодействуют. Критические значения плотности тока для данного набора данных равны: $i_{np} \approx 0.0237 \text{ A} / \text{m}^2$, $i_{km} \approx 1.64i_{np}$, $i_{am} \approx 2.21i_{np}$.



а)



б)



в)

Рисунок 1. а) – Расчетная вольтамперная кривая и критические значения скачка потенциала: 1 соответствует i_{np} , 2 – i_{km} , 3 – i_{am} ; **б)** – Участок ВАХ, на котором имеются вихри у катионообменной мембраны, но у анионообменной мембраны их еще нет; **в)** – Участок ВАХ, на котором вихри имеются у катионообменной и анионообменной мембран, но они не взаимодействуют.

Для каждого из четырех участков вольтамперной характеристики, были рассчитаны числа Херста H , с 95% доверительным интервалом. Для расчета чисел Херста используется дискретный временной ряд значений скачка потенциала, полученный из решения краевой задачи [1]:

Участок 1: $H = 1.05 \pm 0.16$; Участок 2: $H = 0.97 \pm 0.12$;

Участок 3: $H = 0.67 \pm 0.04$; Участок 4: $H = 0.66 \pm 0.04$.

Анализируя значения показателей Херста, можно сделать следующие выводы:

1) На участке 1, с учетом ошибки, показатель Херста равен 1. Это означает, что анализируемый ряд является персистентным, характеризуется эффектом долговременной памяти. Наблюдается устойчивый тренд. Следовательно, на данном участке, течение раствора является Пуазейлевским и устойчивым. Нерегулярные колебания отсутствуют.

2) На участке 2, $H \approx 0,97$. Временной ряд является персистентным, характеризуется эффектом долговременной памяти.

Наблюдается устойчивый тренд. На этом участке, течение раствора является приблизительно Пуазейлевским и устойчиво.

3) На участке 3, $N \approx 0,68$. Ряд является персистентным. Для него имеется устойчивый тренд. Вольтамперная характеристика является изрезанной, что свидетельствует о наличии нерегулярных (непериодических) колебаний. Эти колебания вызваны, **изменением размеров, бифуркацией и движением вихрей** у катионообменной мембраны **вниз по потоку**.

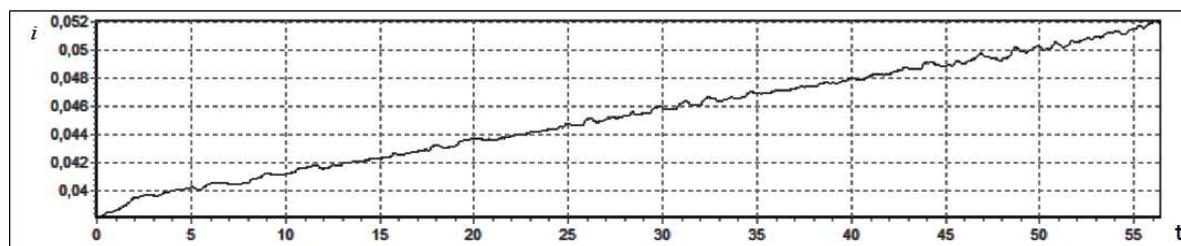
4) На участке 4, $N \approx 0,66$. Ряд является персистентным. Для него имеется устойчивый тренд. Отметим, что число Херста на данном участке меньше, чем на предыдущих участках. Поэтому, вольтамперная кривая является еще более изрезанная. Помимо электроконвективных вихрей возле катионообменной мембраны, возникают и развиваются электроконвективные вихри и возле анионообменной мембраны.

§2 Фурье-анализ третьего и четвертого участков вольтамперной характеристики

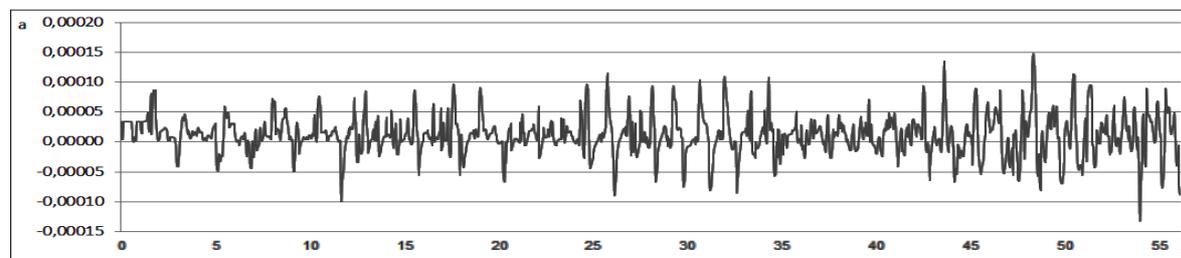
Проанализируем колебания вольтамперной кривой на участках 3 (Вах1_3) и 4 (Вах1_4) с использованием Фурье-анализа [2].

2.1 Фурье-анализ третьего участка вольтамперной характеристики

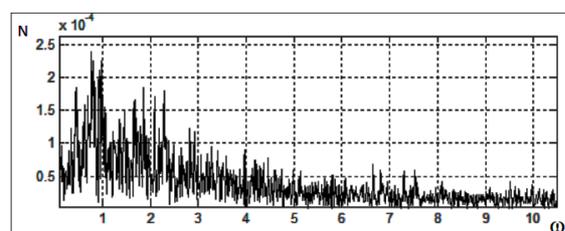
Рассмотрим участок Вах1_3, состоящий из $n = 1185$ элементов, при частоте дискретизации (количество отсчетов, приходящихся на единицу времени) равной 21 (рис.2 а)).



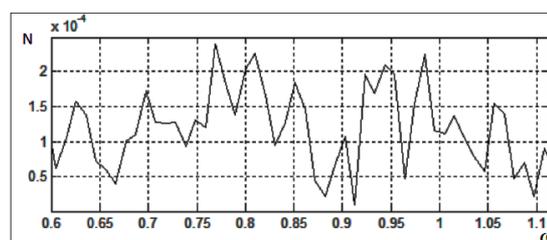
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2. а) – Участок $Vax1_3$ при частоте дискретизации 21; б) – График участка $Vax1_3$ с удаленным трендом; в) – Спектр мощности сигнала $Vax1_3$; г) – Главная частота $Vax1_3$. Обозначения: i – плотность тока; a – амплитуда колебаний; t – время; N – величина мощности; ω – частота колебаний.

Уравнение линии тренда имеет вид: $y = 0,00001x + 0,03896$ (рис. 3.а). Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,997$, то есть $R^2 \approx 1$ (рис. 3.а). Следовательно, в данном случае, линия тренда достаточно точно аппроксимирует физический процесс на участке $Vax1_3$, дисперсия равна $\sigma^2 \approx 1,35 \cdot 10^{-5}$.

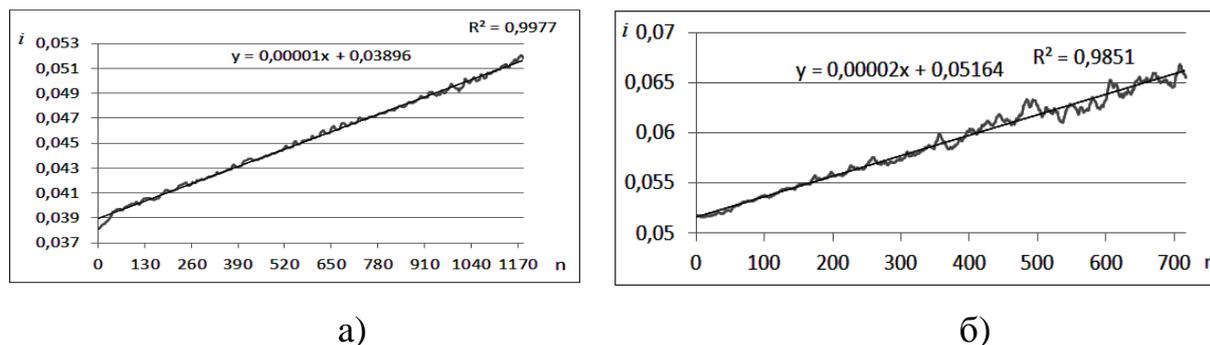
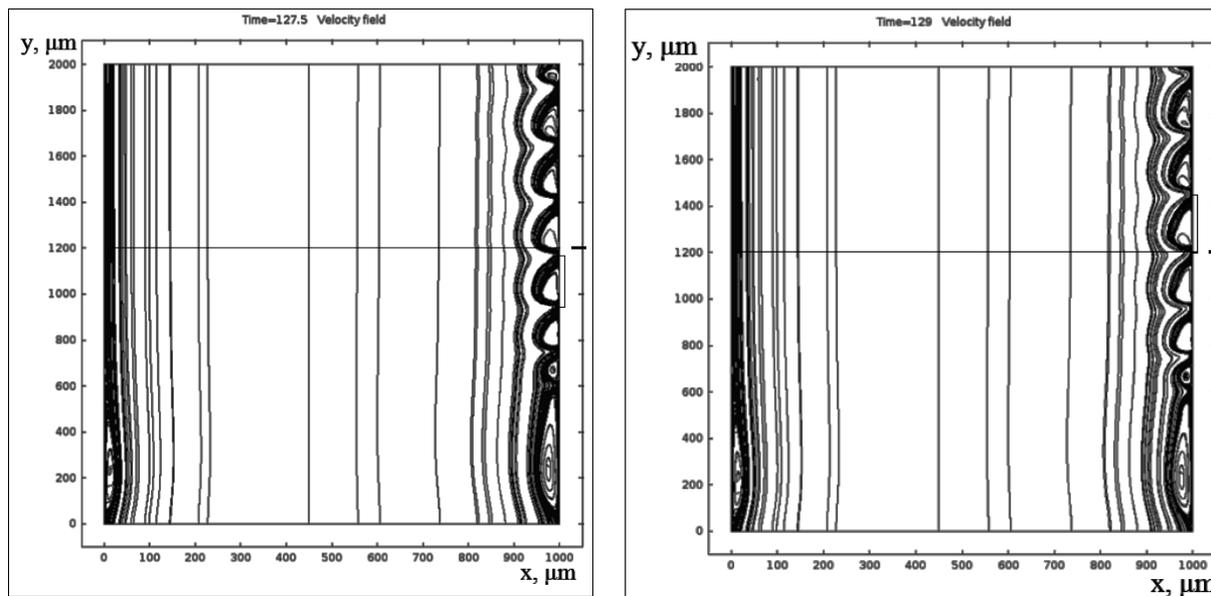


Рисунок 3. График ВАХ и линии тренда для: а) – Участка 3; б) – Участка 4

Из рисунка 2.в) видно, что основная энергия сигнала сосредоточена в окрестности частоты, равной 1 Гц. Отсюда следует, что частоты, сосредоточенные в окрестности частоты равной 1 Гц, являются преобладающими на участке 3 рассматриваемого сигнала. Для нахождения главной частоты, рассмотрим окрестность частоты, равной 1 Гц, отдельно. Для этого, отфильтруем все не интересующие нас частоты. Из рисунка 2.г) видно, что главная частота примерно равна 0,77 Гц.

Покажем, что главная частота соответствует частоте прохождения вихревого комплекса через поперечное сечение камеры обессоливания.

Из рисунков 4.а) и 4.б) видно, что время прохождения вихревого комплекса через фиксированное сечение канала, равно величине $t_1 = 1.3$ с, следовательно, частота прохождения вихревого комплекса через поперечное сечение камеры обессоливания равна $\frac{1}{t_1} \approx 0,77$ Гц.



а)

б)

Рисунок 4 – Линии тока раствора: а) – Положение исследуемого вихревого комплекса до прохождения через поперечное сечение; б) – Положение вихревого комплекса после прохождения через поперечное сечение

Прохождение вихревого комплекса через поперечное сечение камеры обессоливания, вызывает изменения концентрации в камере обессоливания.

Как следует из рисунков 5.а) – 5.в), период колебания концентрационного профиля на третьем участке Вах равен величине 1,2 с. Таким образом, частота колебания концентрационного профиля равна 0,83 Гц, и с точностью до 0,1 совпадает с частотой прохождения вихревого комплекса.

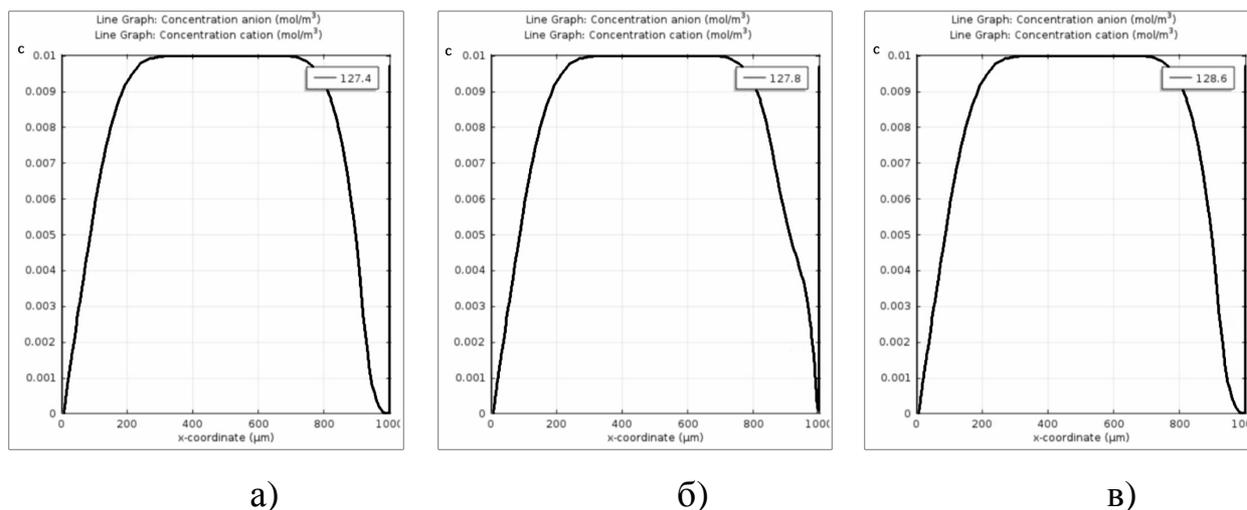
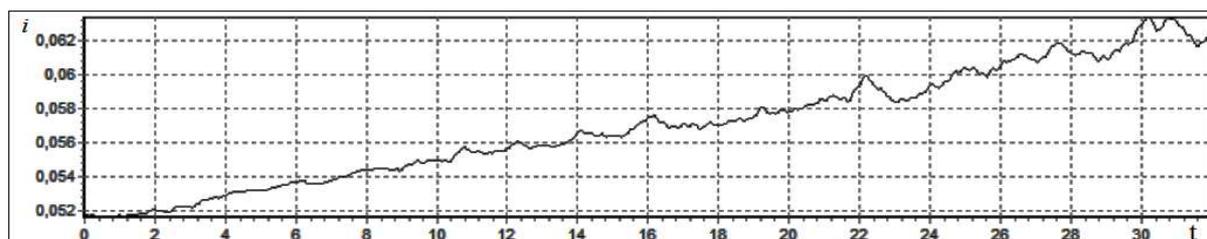


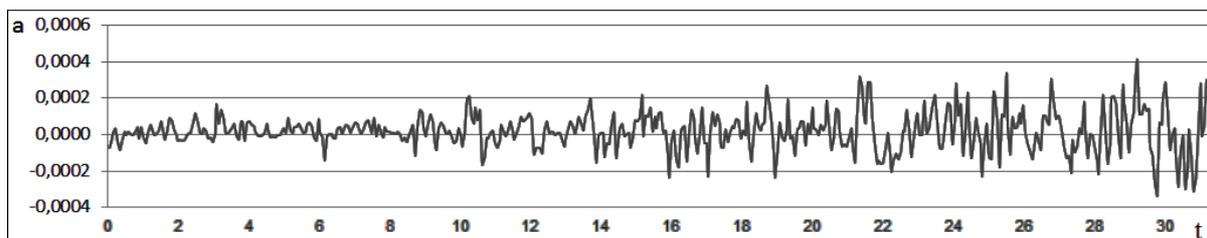
Рисунок 5. а) – Начальное положение концентрационного профиля в рассматриваемом периоде колебания (127,4с); б) – Максимальное отклонение графика в рассматриваемом периоде колебания (127,8 с); в) – Конечное положение профиля в рассматриваемом периоде колебания (128,6 с).

2.2 Фурье-анализ четвертого участка вольтамперной характеристики

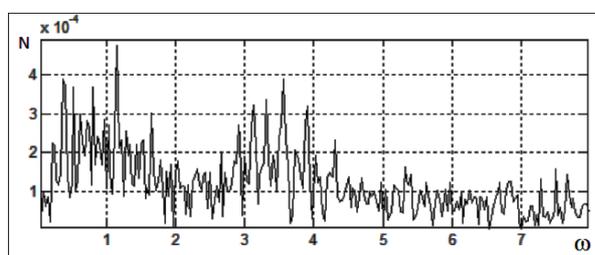
В качестве Вах1_4, будем рассматривать ряд, состоящий из $n = 512$ элементов. Проведем Фурье-анализ Вах1_4, при частоте дискретизации (количество отсчетов, приходящихся на единицу времени) равной 16.



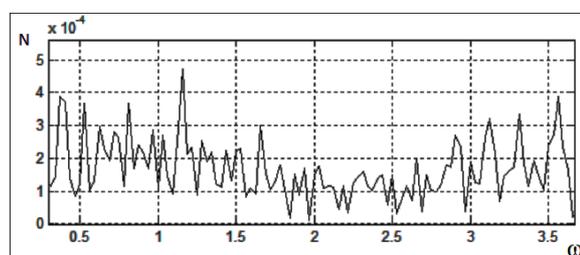
а)



б)



в)



г)

Рисунок 6. а) – Участок Вах1_4 при частоте дискретизации 16; б) – График участка Вах1_4 с удаленным трендом; в) – Спектр мощности сигнала Вах 1_4; г) – Главная частота ВАХ 1_4.

Уравнение линии тренда имеет вид: $y = 0,00002x + 0,05164$ (рис. 3б). Величина достоверности аппроксимации $R^2 = 0,985$, $R^2 \approx 1$ (рис. 3б). Следовательно, в данном случае, линия тренда достаточно точно аппроксимирует физический процесс на участке Вах1_4, дисперсия равна $\sigma^2 \approx 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Из рисунка б.в) видно, что основная энергия сигнала сосредоточена в окрестности частоты, равной 1 Гц. Отсюда следует, что частоты, сосредоточенные в окрестности частоты равной 1 Гц, являются преобладающими на участке 4 рассматриваемого сигнала. После фильтрации, получаем, что главная частота $\approx 1,15$ Гц.

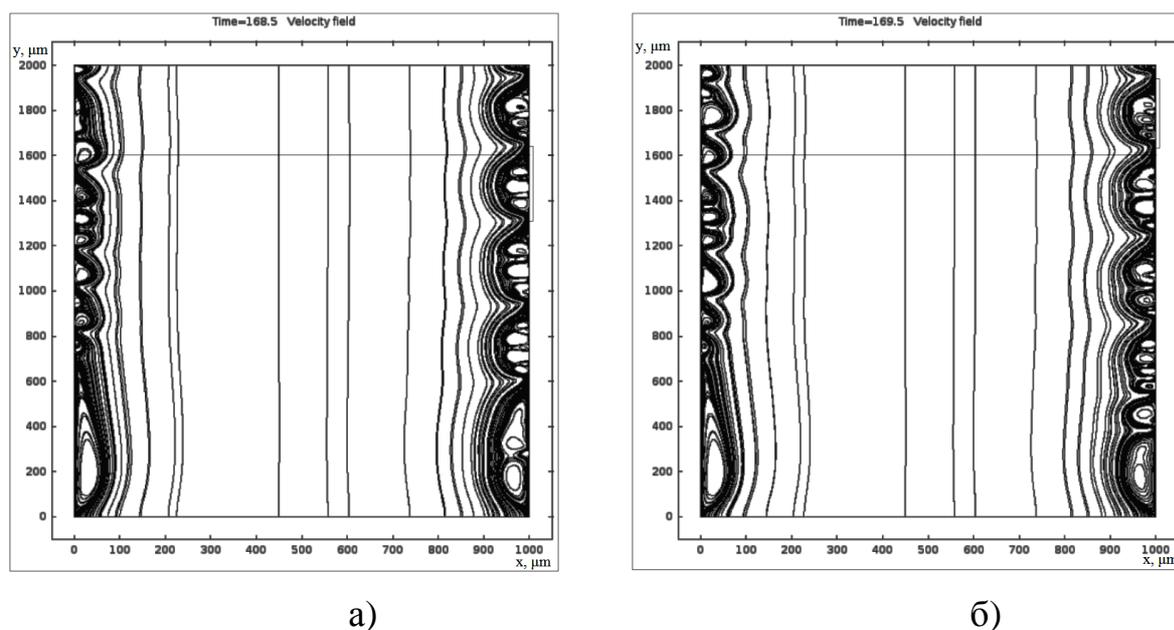


Рисунок 7 – Линии тока раствора: а) – Положение исследуемого вихревого комплекса до прохождения через поперечное сечение; б) – Положение исследуемого вихревого комплекса после прохождения через поперечное сечение.

Из рисунков 7.а) и 7.б), время прохождения вихревого комплекса через поперечное сечение канала примерно равно 1 с, т.е. частота равна 1 Гц. Частота колебания профиля концентраций, также равна 1 Гц.

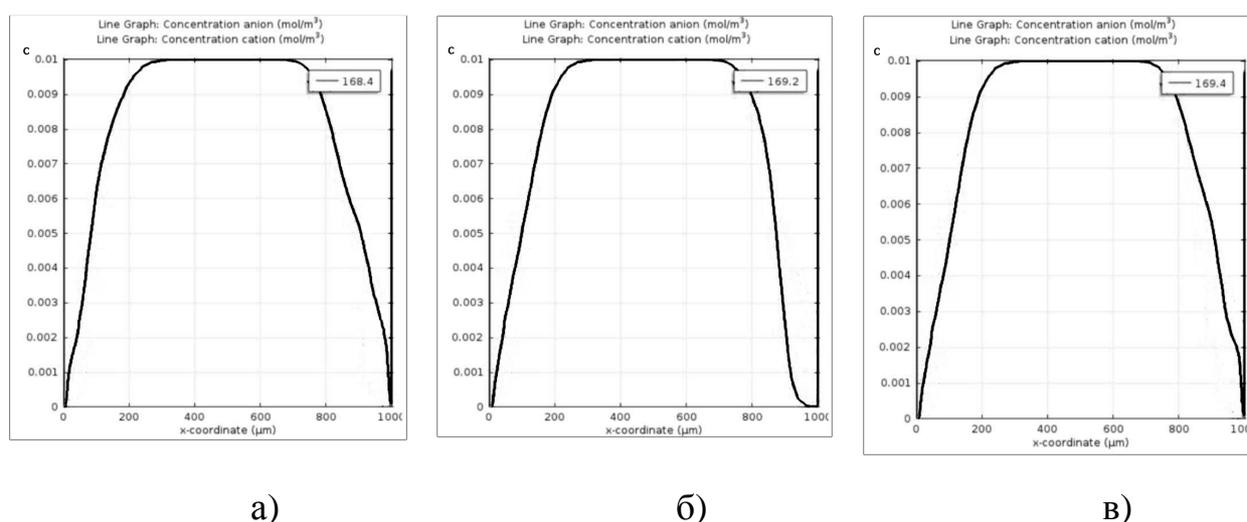


Рисунок 8. а) – Начальное положение профиля в рассматриваемом периоде колебания (168,4с); б) – Максимальное отклонение графика (169,2с); в) – Конечное положение профиля (169,4с).

Как следует из рисунков 8.а) – 8.в), период колебания концентрационного профиля на четвертом участке Вах равен величине 1 с. Частота колебания концентрационного профиля равна 1 Гц, и совпадает с частотой прохождения вихревого комплекса.

Таким образом, главная частота колебания вольтамперной характеристики на каждом участке ее изменения соответствует частоте прохождения вихревых комплексов через поперечное сечение камеры обессоливания. Кроме того, частота колебания концентрационного профиля также совпадает с частотой прохождения вихревых комплексов через поперечное сечение камеры обессоливания. Следовательно, колебания вольтамперной характеристики вызваны изменением проводимости и сопротивления, вследствие изменения концентрации, при прохождении вихревого комплекса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически исследованы вольтамперная характеристика и течение раствора на основе «базовой» математической модели электроконвекции. Рассчитаны показатели Херста для разных участков вольтамперной характеристики. Впервые проведен Фурье-анализ колебательной составляющей теоретической вольтамперной характеристики и выявлены преобладающие в сигнале частоты. Показано, что **главная частота колебания ВАХ соответствует частоте прохождения вихревого комплекса через поперечное сечение** камеры обессоливания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., Sistas P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer in electro dialysis membrane systems enhanced by electroconvection // Journal Membrane Science. 2013. V. 447. P. 190.
2. MATLAB и быстрое преобразование Фурье <http://habrahabr.ru/post/112068/>

References

1. Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., Sistas P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer in electro dialysis membrane systems enhanced by electroconvection // Journal Membrane Science. 2013. V. 447. P. 190.
2. MATLAB and fast Fourier transform <http://habrahabr.ru/post/112068/>