

## Ф И З И К А

УДК 544.638.2:001.891.573

DOI: 10.31429/vestnik-18-2-62-71

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ПЕРЕНОСА 1:1 ЭЛЕКТРОЛИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА В МЕМБРАНЫХ СИСТЕМАХ С УЧЕТОМ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ И РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ/РЕКОМБИНАЦИИ ВОДЫ**

**Уртенов М. Х., Коваленко А. В., Шарафан М. В., Гудза В. А., Чубырь Н. О.**

**MATHEMATICAL MODELING OF NONSTATIONARY 1:1 ELECTROLYTE TRANSFER AND STUDY OF THE SPACE CHARGE REGION IN MEMBRANE SYSTEMS TAKING INTO ACCOUNT ELECTRIC CONVECTION AND WATER DISSOCIATION/RECOMBINATION REACTIONS**

M. Kh. Urtenov, A. V. Kovalenko, M.V. Sharafan, V. A. Gudza, N. O. Chubyr

Kuban State University, Krasnodar, Russia  
e-mail: savanna-05@mail.ru

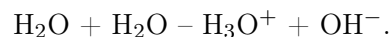
*Abstract.* The article formulates a mathematical model of non-stationary transfer of 1:1 electrolyte in potentiodynamic mode, taking into account electroconvection and non-catalytic reaction of dissociation/recombination of water molecules in membrane systems, which are considered the channel of desalting of the electro dialysis apparatus. Using this model, the main regularities of the space charge distribution are theoretically established, the influence of the input parameters is determined: initial concentration, potential sweep rate, etc. It is shown that the desalination channel consists of narrow quasi-equilibrium regions of space charge adjacent to ion-exchange membranes; an electric double layer appears in the central part, caused by the recombination reaction. Regions of electroneutrality are located between this double electric layer and the near-membrane space charge regions. This study will further be used to analyze the combined effect of the noncatalytic reaction of dissociation of water molecules and recombination and electroconvection on the current-voltage characteristic of the desalting channel.

*Keywords:* dissociation/recombination of water molecules, computer modeling, mathematical modeling, electroconvection, 2D modeling, unsteady transfer, desalination channel of the electro dialysis device, COMSOL.

### Введение

Диссоциация воды в системах с ионообменными мембранами впервые была замечена в [1–3] а также в работах [4–7]. В настоящее время принято считать, что основным механизмом сверхпредельного переноса является электроконвекция [8–13]. Появление новых носителей заряда  $H^+$  и  $OH^-$  в результате диссоциации воды может привести к уменьше-

нию или даже исчезновению пространственного заряда, который лежит в основе электроконвекции. Заметим, что говоря об ионах  $H^+$ , делается упрощение, так как в воде их нет. Протон, «потерянный» молекулой воды, присоединяется к другой молекуле, образуя ион гидроксония  $H_3O^+$ , и реакция диссоциации воды записывается так:



Уртенов Махамет Али Хусеевич, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: urtenovmax@mail.ru.

Коваленко Анна Владимировна, д-р тех. наук, доцент, заведующая кафедрой анализа данных и искусственного интеллекта Кубанского государственного университета; e-mail: savanna-05@mail.ru.

Шарафан Михаил Владимирович, канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии, проректор по научной работе и инновациям Кубанского государственного университета; e-mail: science-pro@kubsu.ru.

Гудза Виталий Александрович, аспирант кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: flash.wetal@mail.ru.

Чубырь Наталья Олеговна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной математики Кубанского государственного технологического университета; e-mail: chubyr-natalja@mail.ru.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 19-08-00252 А «Теоретическое и экспериментальное исследование вольтамперных характеристик электромембранных систем».

Ион гидроксония, в свою очередь, может объединяться с другими молекулами воды, образуя гидратированные ионы, например,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_7\text{O}_3^+$ ,  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ .

Существуют два типа диссоциации воды в электромембранных системах: каталитический и некаталитический. Каталитическая диссоциация воды возникает на ионообменных мембранах в реакциях переноса протона между заряженными группами в мембране и молекулами воды [10, 14]. В [11, 12] показано, что в растворе в расширенной области пространственного заряда происходит некаталитическая реакция диссоциации молекул воды, вызванная большими значениями напряженности электрического поля.

Таким образом, появление и развитие расширенной области пространственного заряда, некаталитическая реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды, а также электроконвекция неразрывно связаны и их необходимо изучать вместе.

Исследования строения области пространственного заряда при сверхпредельных плотностях тока началось с работ [8, 12], где было численно показано, что область пространственного заряда (ОПЗ) состоит из квазиравновесной ОПЗ, примыкающей к ионообменной мембране и расширенной ОПЗ, расположенной между квазиравновесной ОПЗ и областью электронейтральности. В работах [15, 16] были найдены эмпирические формулы, описывающие ОПЗ. Эти формулы впоследствии были использованы в работах [8, 12] для моделирования электроконвекции. Было показано, что электроконвекция является основным механизмом сверхпредельного переноса. В связи с важностью формул, описывающих ОПЗ, возникла необходимость в математическом исследовании краевых задач для системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона и нахождении строгих аналитических и асимптотических формул, описывающих строение ОПЗ. Математическая теория краевых задач для системы одномерных уравнений Нернста–Планка и Пуассона была создана при непосредственном участии и под руководством академика РАН, профессора, доктора физико-математических наук Бабешко Владимира Андреевича. Эта теория основана на двух идеях: факторизации и декомпозиции. Идея факторизации исходит из того, что в растворе устойчиво могут существовать только ионы с зарядовыми числами не больше трех. Если математически объединить ионы с одинаковыми зарядами в

псевдоионы, а именно ввести в рассмотрение концентрацию этих псевдоионов как суммарную составляющих ионов, а также специальным образом определить потоки псевдоионов, то получается, что существует не более шести математически различных типов псевдоионов и, соответственно, не более шести математически различных типов растворов. Эта идея становится особенно плодотворной в сочетании с идеей декомпозиции, суть которой заключается в получении путем строгих математических преобразований отдельного уравнения для напряженности электрического поля, независимого от концентрации, из исходной системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона, в каждое из уравнений которой входят концентрации, напряженности электрического поля и потоки. Впервые такое уравнение было получено для 1:1 электролита в работе [17]. В работах [18–22] были получены декомпозиционные уравнения для всех шести различных типов растворов. Это позволило построить полную теорию стационарного переноса бинарного электролита в слое Нернста в работах [23, 24], тернарного электролита — в [25, 26]. В дальнейшем метод декомпозиции был обобщен для задач нестационарного переноса в одномерном случае [20, 21]. В работе [22] была сформулирована идея декомпозиции многомерной нестационарной системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона, которая получила дальнейшее развитие в работах [9–11].

Результаты работ [18–29] В.А. Бабешко в математическом исследовании краевых задач мембранной электрохимии были высоко оценены Американским химическим обществом (American Chemical Society), предложившим Владимиру Андреевичу Бабешко стать членом этого общества.

Математические работы Бабешко В.А. в исследовании краевых задач для системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона показывают еще одну грань в деятельности настоящего ученого-энциклопедиста, подобного великим ученым эпохи Возрождения, имеющего выдающиеся результаты в области механики деформируемого твердого тела, прикладной математики, интегральных и дифференцированных уравнений, геофизики, акустики, сейсмологии, экологии.

В данной работе, являющейся продолжением указанных выше работ, сформулирована двумерная математическая модель. На основе ее численного анализа исследовано возникновение и развитие пространственного заряда,

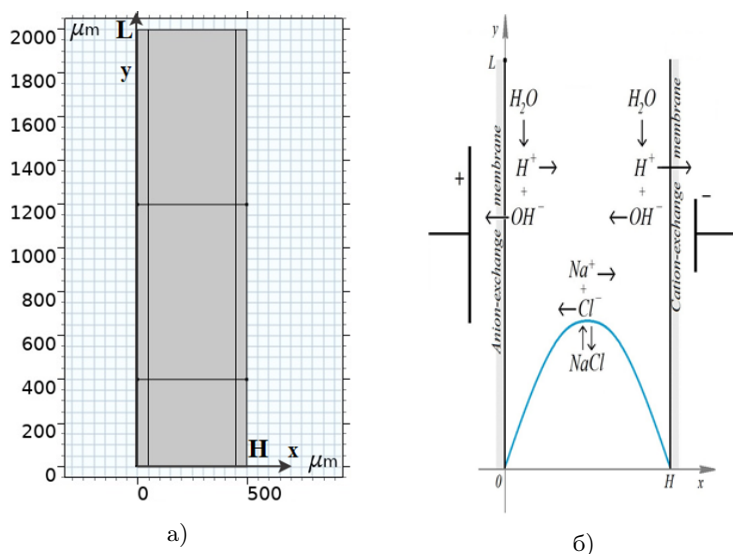


Рис. 1. Схема канала обессоливания и моделируемых явлений

реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды и электроконвекции и их совместное влияние на перенос ионов соли.

В статье впервые теоретически показано, что реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды не только не приводит к уничтожению двойного электрического слоя у ионообменных мембран, но и создает новый двойной электрический слой в середине канала обессоливания как при допределельных токах, так и при сверхпределельных токах.

Установлены основные закономерности строения области пространственного заряда, а именно показано, что сечение канала обессоливания состоит из узких квазиравновесных областей пространственного заряда, примыкающих к ионообменным мембранам, в центральной части возникает двойной электрический слой. Показано также, что между этим двойным электрическим слоем и примембранными областями пространственного заряда расположены области электронейтральности.

## 1. Математическая модель

### 1.1. Схема канала обессоливания

Рассмотрим канал обессоливания электролизного аппарата (рис. 1), ось  $Ox$  направим поперек канала, причем положим, что при  $x = 0$  расположена анионообменная мембрана, а при  $x = H$  — катионообменная мембрана. Ось  $Oy$  направим вдоль канала, считая, что  $y = 0$  соответствует входу в канал, а  $y = L$  — выходу из канала. На вход в канал подается с некоторой средней скоростью  $V_0$

раствор 1:1 соли, например,  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$  (рис. 1б). К системе прикладывается некоторый скачок потенциала. В работах [30, 31] показано, что в области пространственного заряда вблизи ионообменных мембран происходит некаталитическая реакция диссоциации молекул воды (рис. 1б). При этом ионы  $\text{OH}^-$ , образовавшиеся вблизи анионообменной мембраны, переносятся через эту мембрану и в дальнейших процессах переноса не участвуют, а ионы  $\text{H}^+$  под действием электрического поля движутся вглубь раствора. Аналогичный процесс происходит возле катионообменной мембраны, ионы  $\text{H}^+$  уходят из раствора, переносясь через катионообменную мембрану, а ионы  $\text{OH}^-$  движутся вглубь раствора навстречу ионам  $\text{H}^+$  и в некоторой области рекомбинируют с ними.

### 1.2. Система уравнений

Нестационарный перенос бинарного электролита с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды и электроконвекции в канале обессоливания ЭДА описывается связанной системой 2D уравнений Нернста–Планка и Пуассона и Навье–Стокса, с учетом электрической силы

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{j}_i + R_i, \quad i = 1, \dots, 4; \quad (1.1)$$

$$\mathbf{j}_i = -z_i \frac{F}{RT_0} D_i C_i \nabla \varphi - D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{V}, \quad (1.2)$$

$$i = 1, \dots, 4;$$

$$\Delta\varphi = -\frac{F}{\varepsilon_r}(z_1C_1 + z_2C_2 + z_3C_3 + z_4C_4); \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} R_1 = R_2 = 0, \\ R_3 = R_4 = k_d C_{H_2O} - k_r C_3 C_4 = \\ = k_r(k_w - C_3 C_4), \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$z_1 = 1, \quad z_2 = -1, \quad z_3 = 1, \quad z_4 = -1;$$

$$\mathbf{I}_c = F \sum_{i=1}^4 z_i \mathbf{j}_i; \quad (1.5)$$

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} = (\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_0}\nabla P + \nu\Delta\mathbf{V} + \frac{1}{\rho_0}\mathbf{f}, \quad (1.6)$$

$$\operatorname{div}(\mathbf{V}) = 0, \quad (1.7)$$

где  $\Delta$  — оператор Лапласа;  $\nabla$  — градиент;  $\mathbf{V}$  — скорость течения раствора;  $\rho_0$  — характерная плотность раствора;  $P$  — давление;  $\mathbf{j}_1, \mathbf{j}_2, \mathbf{j}_3, \mathbf{j}_4, C_1, C_2, C_3, C_4$  — соответственно, потоки и концентрации катионов, анионов, водорода и гидроксидов в растворе;  $z_1, z_2, z_3, z_4$  — зарядовые числа катионов и анионов;  $\mathbf{I}$  — плотность тока;  $D_1, D_2, D_3, D_4$  — соответственно, коэффициенты диффузии катионов и анионов, водорода и гидроксидов;  $\varphi$  — потенциал электрического поля;  $\varepsilon_r$  — диэлектрическая проницаемость электролита;  $F$  — постоянная Фарадея;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $t$  — время;  $\nu$  — коэффициент кинематической вязкости;  $\mathbf{f}$  — плотность электрической силы

$$\mathbf{f} = \rho\mathbf{E} = -\varepsilon_r\Delta\varphi\mathbf{E} = \varepsilon_r\Delta\varphi\nabla\varphi = \varepsilon_r\mathbf{E} \operatorname{div} \mathbf{E},$$

где  $\rho = F(z_1C_1 + z_2C_2 + z_3C_3 + z_4C_4)$  — плотность распределения пространственного заряда;  $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$  — напряженность электрического поля.

### 1.3. Краевые условия

В потенциостатическом режиме поверхности ионообменных мембран считаются однородными и эквипотенциальными, падение потенциала задано.

Поверхности ионообменной мембраны считаются идеально селективными, т.е. непроницаемыми для коионов, граничная концентрация противоионов соответствует фиксированному заряду внутри мембраны. Для скорости на поверхности мембран ставится условие прилипания. Таким образом граничные условия имеют вид [9]

— при  $x = 0$ , на анионообменной мембране (АОМ):

$$-\mathbf{n} \left( -\frac{F}{RT} C_1 D_1 \nabla\varphi - D_1 \nabla C_1 \right) \Big|_{x=0} = 0, \quad (1.8)$$

$$C_2(t, 0, y) = C_{2a}, \quad (1.9)$$

$$-\mathbf{n} \left( -\frac{F}{RT} C_3 D_3 \nabla\varphi - D_3 \nabla C_3 \right) \Big|_{x=0} = 0, \quad (1.10)$$

$$-\mathbf{n} \nabla C_4(t, 0) = 0, \quad (1.11)$$

$$-\mathbf{n}v(t, 0, y) = 0, \quad (1.12)$$

$$\varphi(t, 0, y) = \Delta_r \varphi, \quad (1.13)$$

— при  $x = H$ , на катионообменной мембране (КОМ):

$$C_1(t, H, y) = C_{1k}, \quad (1.14)$$

$$-\mathbf{n} \left( \frac{F}{RT} C_2 D_2 \nabla\varphi - D_2 \nabla C_2 \right) \Big|_{x=H} = 0, \quad (1.15)$$

$$-\mathbf{n} \nabla C_3(t, H, y) = 0, \quad (1.16)$$

$$-\mathbf{n} \left( \frac{F}{RT} C_4 D_4 \nabla\varphi - D_4 \nabla C_4 \right) \Big|_{x=H} = 0, \quad (1.17)$$

$$-\mathbf{n}v(t, H, y) = 0, \quad (1.18)$$

$$\varphi(t, H, y) = 0. \quad (1.19)$$

На входе в область концентрации ионов и распределение потенциала считаются заданными, чтобы на входе выполнялось условие электронейтральности, т.е.

$$\begin{aligned} C_i(x, 0, t) = C_{i,0}, \quad i = 1, \dots, 4, \\ z_1 C_1(x, 0, t) + z_2 C_2(x, 0, t) + \\ + z_3 C_3(x, 0, t) + z_4 C_4(x, 0, t) = 0. \end{aligned} \quad (1.20)$$

Распределение потенциала на входе будем считать линейной функцией

$$\varphi(x, y, t) = d_\varphi x/H. \quad (1.21)$$

При постоянном распределении концентраций из выполнения закона Ома следует формула (1.21). Таким образом, формула (1.21) согласуется и с законом Ома, и с постоянными концентрациями на входе в канал.

Скорость течения раствора  $\mathbf{V}$  на входе будем считать распределенной по параболе Пуазейля (1.22), где  $V_0$  — средняя скорость течения раствора.

$$V_x = 0, V_y = 6V_0 \frac{x}{H} \left( 1 - \frac{x}{H} \right). \quad (1.22)$$

На выходе из области  $y = L, x \in [0, H], t \geq 0$  для концентрации используется условие на

поток ионов, означающее, что ионы соли выносятся из канала обессоливания (КО) только за счет течения раствора

$$\begin{aligned} -\mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_i(x, L, t) &= \\ &= -V_y(x, L, t) C_i(x, L, t), \quad (1.23) \\ & \quad i = 1, \dots, 4. \end{aligned}$$

Для скачка потенциала ставится условие

$$-\mathbf{n} \nabla \varphi = 0. \quad (1.24)$$

Начальные условия имеет вид

$$C_i(0, x, y) = C_{i0}, \quad i = 1, \dots, 4; \quad (1.25)$$

$$\varphi(0, x, y) = 0; \quad (1.26)$$

$$v(0, x, y) = \left(0, \frac{1}{6} \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H}\right)\right). \quad (1.27)$$

## 2. Структура области пространственного заряда

Для численного решения краевой задачи использовался метод конечных элементов, реализованный в среде Comsol Multiphysics 5.5.

Было проведено большое количество расчетов при разных значениях входных параметров: граничных концентраций противоионов, скачка потенциала, начальных условий.

Далее приводятся результаты, если не оговорено иное для следующих параметров:  $\Delta_r \varphi = 1,5$  В,  $C_{1k} = C_{2a} = 0,1$  моль/м<sup>3</sup>,  $C_{3k} = C_{4a} = 0,01$  моль/м<sup>3</sup>,  $C_1(0, x) = C_2(0, x) = 0,1$  моль/м<sup>3</sup>,  $C_{10}(x) = C_{20}(x) = 0$  моль/м<sup>3</sup>,  $\varphi_0(x) = 0$ .

Для численного анализа введем в рассмотрение следующую функцию  $1/F\rho = z_1 C_1 + z_1 C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4$  как плотность распределения заряда, нормированную на число Фарадея. В точках, где эта функция равна нулю, соблюдается локальная электронейтральность.

Чтобы достаточно полно изучить строение области пространственного заряда, рассмотрим как общий вид графика этой функции рис. 2в, 2г, так и сечение при  $y = 0,4$  мм (рис. 2а) и  $y = 1,2$  мм (рис. 2б) в камере обессоливания в разные моменты времени.

Рассмотрим сначала графики сечения функции  $C_1 - C_2 + C_3 - C_4$  при  $y = 0,4$  мм в разные моменты времени. Как видно из рис. 2, область пространственного заряда состоит из

нескольких подобластей: погранслоев у ионообменных мембран, которые аналогичны межфазным погранслоям у ионообменных мембран при отсутствии реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды [8, 12], связанных с различием чисел переноса ионов соли в разных фазах, — в растворе и вблизи ионообменных мембран.

Принципиально новым является появление двойного электрического слоя во внутренней части сечения канала обессоливания областей (рис. 2а, 2в), примерно при  $x = 0,26$  мм. Величина пространственного заряда заметна уже при  $t = 50$  с и становится больше с течением времени, достигая значительных величин до конца расчета при  $t = 143$  с (рис. 2г), хотя и намного порядков меньше, чем в погранслоях у мембран. Тем не менее при  $t = 143$  с четко видно положительные и отрицательные части двойного электрического слоя. Этот слой расположен практически в средней части, в начале канала обессоливания, а ниже по течению происходит бифуркация внутреннего двойного электрического слоя и этот слой разделяется на два. Заметим, что все эти слои нестационарны, т.е. их расположение и величина меняется во времени, причем эти изменения увеличиваются вниз по течению.

Сечение графика функции  $C_1 - C_2 + C_3 - C_4$  при  $y = 1,2$  мм (рис. 2б, 2г) показывает значительно более сложное строение области пространственного заряда. Причем расположение двойного электрического слоя меняется во времени, как показывает сравнение графиков функции  $t = 90$  с и  $t = 143$  с (рис. 2б). Кроме того, вблизи ионообменных мембран появляются области расширенного пространственного заряда, аналогичные областям расширенного пространственного заряда (рис. 2б, 2г при  $t = 143$  с), определенным в работах [8–13]. Из анализа рис. 2 видно существование областей электронейтральности между областями пространственного заряда, где условия локальной электронейтральности выполняется с высокой точностью. Значение нормированного пространственного заряда в этом сечении имеет порядок  $10^{-6}$ , т.е. на порядок меньше, чем в сечении  $y = 0,4$  мм. Связано это с тем, что вниз по течению раствор все больше обессоливается, т.е. концентрация всех ионов уменьшается. Вследствие этого уменьшается и нормированная величина пространственного заряда. Обратим внимание, что со временем отрицательная часть двойного электрического слоя уже не будет

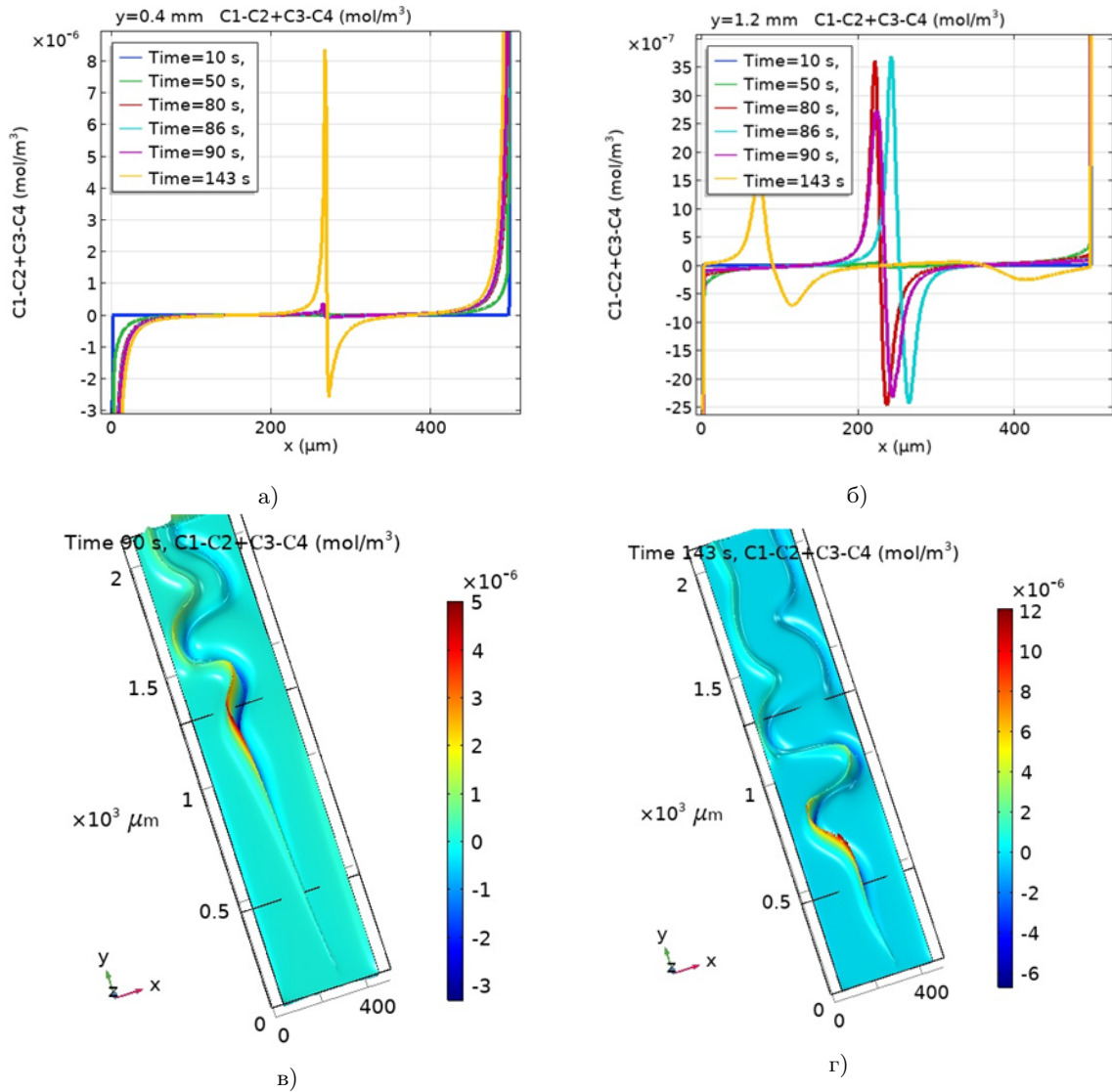


Рис. 2. Графики функции  $C_1 - C_2 + C_3 - C_4$  в различные моменты времени: в), г) общий вид в моменты времени  $t = 90$  с,  $t = 143$  с, исключая погранслои у АЕМ и СЕМ, а) и б) сечение графиков при  $y = 0,4$  мм и  $y = 1,2$  мм в разные моменты времени

односвязной областью. Как видно из рис. 2б, она разделяется на две подобласти. Одна из них, как и раньше, образует двойной электрический слой, другая также образует двойной электрический слой с положительной примембранной областью пространственного заряда около катионообменной мембраны. Связано это с тем, что электромиграционный поток больше, чем диффузионный и конвективный потоки, поэтому диффузия и конвекция не успевают «размыть» локальные максимумы и минимумы пространственного заряда.

Области пространственного заряда расположены возле каждой из мембран, что известно [16]. Новым здесь является появление

двойного электрического слоя в средней части канала обессоливания. Интересно отметить, что в этом двойном слое отрицательно заряженная часть расположена справа, ближе к катионообменной мембране, где расположена положительная область примембранного пространственного заряда. Аналогично положительно заряженная часть расположена слева, ближе к анионообменной мембране, где расположена отрицательная область примембранного пространственного заряда. Объясняется это тем, что в примембранных областях, где напряженность электрического поля имеет большие значения, происходит некаталитическая реакция диссоциации и из этих

областей вглубь раствора инжектируются ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , которые и отвечают за появление двойного электрического слоя в середине канала. При этом ионы  $H^+$  образуются в отрицательной примембранной области при анионообменной мембране, вследствие чего величина отрицательного пространственного заряда в этой области уменьшается, а  $OH^-$  образуются в положительной примембранной области у катионообменной мембраны (величина положительного пространственного заряда в этой области уменьшается), а затем эти ионы движутся навстречу друг другу и рекомбинируют. Область, где рекомбинация превышает диссоциацию, достаточно узкая и не все ионы  $H^+$  и  $OH^-$  успевают рекомбинировать. Электромиграционный поток преобладает над рекомбинацией, в связи с этим начинается накопление ионов  $H^+$  и  $OH^-$  и образование двойного электрического слоя. Величина нормированного пространственного заряда в этом двойном электрическом имеет порядок  $10^{-5}$  моль/м<sup>3</sup>. В то же время в примембранных областях эта величина имеет порядок  $10^{-1}$  моль/м<sup>3</sup>. Таким образом, величина пространственного заряда во внутреннем двойном электрическом слое на четыре порядка меньше, чем в примембранных областях. Тем не менее, игнорировать этот двойной электрический слой нельзя, поскольку он совместно с уменьшением величин примембранных пространственных зарядов оказывает решающее влияние на электроконвекцию.

### Заключение

В статье теоретически, с использованием математической модели, впервые проанализировано строение области пространственного заряда в канале обессоливания с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды и электроконвекции. Установлены основные закономерности строения области пространственного заряда, а именно показано, что сечение канала обессоливания состоит из узких квазиравновесных областей пространственного заряда, примыкающих к ионообменным мембранам, в центральной части возникает двойной электрический слой. Показано также, что между этим двойным электрическим слоем и примембранными областями пространственного заряда расположены области электронейтральности. Проведенное исследование в дальнейшем будет использоваться для анализа совместного влияния некаталитической реакции диссоциации молекул воды и рекомбинации и электроконвекции на

вольтамперную характеристику канала обессоливания.

### Литература

1. *Frilette V.J.* Preparation and characterization of bipolar ion exchange membranes // *J. Phys. Chem.* 1956. Vol. 60. P. 435–439. DOI: 10.1021/j150538a013
2. *Kressman T.R.E., Tye F.L.* The effect of current density on the transport of ions through ion-selective membranes // *Discuss. Faraday Soc.* 1956. Vol. 21. P. 185–192. DOI: 10.1039/DF9562100185
3. *Block M., Kitchener J.A.* The phenomenon of polarization in an industrial ion-exchange membranes // *J. Electrochem. Soc.* 1966. Vol. 113. P. 947. DOI: 10.1149/1.2424162
4. *Гребень В.П., Пивоваров Н.Я., Коварский Н.Я., Нефедова Г.З.* Влияние природы ионита на физико-химические свойства биполярных ионообменных мембран // *Журнал физической химии.* 1978. Т. 52. № 10. С. 2304–2307.
5. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р., Уртеннов М.Х.* Влияние гетеролитической диссоциации воды на массоперенос ионов соли в электромембранной системе при нарушении электронейтральности в области диффузионного слоя // *Электрохимия.* 2002. Т. 38. № 8. P. 911–920.
6. *Urtenov M.K., Kirillova E.V., Seidova N.M., Nikonenko V.V.* Decoupling of the Nernst-Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents // *J. Phys. Chem.* 2007. Vol. 111. P. 14208–14222. DOI: 10.1021/jp073103d
7. *Simons R.* Effect of the electric field on proton transfer between ionized groups and water in ion exchange membranes. *Electrochim. Acta.* 1984. Vol. 29. P. 151–158. DOI: 10.1016/0013-4686(84)87040-1
8. *Rubinstein I., Maletzki F.* Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface // *Trans. Faraday Soc.* 1991. Vol. 87. P. 2079–2087. DOI: 10.1039/FT9918702079
9. *Nikonenko V., Kovalenko A., Urtenov M., Pismenskaya N., Han J., Sizat P., Pourcelly G.* Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives // *Desalination.* 2014. Vol. 342. P. 85–106. DOI: 10.1016/j.desal.2014.01.008
10. *Уртеннов М.Х., Письменский А.В., Никоненко В.В., Коваленко А.В.* Математическое моделирование переноса ионов и диссоциации воды у границы ионообменная мембрана/раствор в интенсивных токовых режимах // *Мембраны и мембранные технологии.* 2018. Т. 8. № 1. С. 24–33. DOI: 10.1134/S2218117218010054
11. *Коваленко А.В., Уртеннов М.Х., Чубырь Н.О., Узденнова А.М., Гудза В.А.* Влияние темпе-

- ратурных эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды и джоулевым нагревом раствора на стационарный перенос ионов соли в диффузионном слое. Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2018. Т. 15. №4. С. 67–84. DOI: 10.31429/vestnik-15-4-67-84
12. Rubinstein I., Warshawsky A., Schechtman L., Kedem O. Elimination of acid-base generation (“water-splitting”) in electrodialysis // Desalination. 1984. Vol. 51. Iss. 1. P. 55–60. DOI: 10.1016/0011-9164(84)85052-3
  13. Васильева В.И., Акберова Э.М., Заболоцкий В.И. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами после температурной модификации // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 4. С. 452–465. DOI: 10.7868/S0424857017040132
  14. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane // J. Colloid Interface Sci. 2001. Vol. 238. P. 188–195. DOI: 10.1006/jcis.2001.7510
  15. Листовничий А.В. Прохождение токов больше предельного через систему электрод-раствор электролита // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 12. С. 1651–1654.
  16. Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П. Электроперенос ионов через диффузионный слой с нарушенной электронной нейтральностью // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 3. С. 301–306.
  17. Графов Б.М., Черненко А.А. Прохождение постоянного тока через раствор бинарного электролита // Журнал физической химии. 1963. № 3. Т. 37. С. 664–665.
  18. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Кириллова Е.В., Уртенев М.Х. Декомпозиция системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона // ДАН. 1995. Т. 344. № 3. С. 485–486.
  19. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Уртенев М.А.Х., Сеидов Р.Р., Сеидова Н.М. Декомпозиционные уравнения для стационарного переноса электролита в одномерном случае // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 8. С. 855–862.
  20. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р., Уртенев М.Х. Декомпозиционные уравнения для стационарного переноса электролита в одномерном случае // Электрохимия. 1997. № 8. С. 855–863.
  21. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Уртенев М.А.Х., Сеидов Р.Р., Сеидова Н.М. Декомпозиционные уравнения для стационарного переноса электролита в одномерном случае // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 8. С. 855–862.
  22. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р., Уртенев М.Х. Декомпозиция неоднородной нестационарной системы уравнений Нернста–Планка и Пуассона // ДАН. 1998. Т. 361. № 1. С. 45–46.
  23. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Уртенев М.А.Х., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р. Теория стационарного переноса бинарного электролита в одномерном случае // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 8. С. 793–800.
  24. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Уртенев М.А.Х., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р. Теория стационарного переноса бинарного электролита в слое Нернста // ДАН. 1998. Т. 361. № 2. С. 208–211.
  25. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р., Уртенев М.Х. Теория стационарного переноса тернарного электролита в одномерном случае // ДАН. 1997. Т. 355. № 4. С. 488–497.
  26. Babeshko V.A., Zabolotskii V.I., Korzhenko N.M., Seidov R.R., Urtenov M.Kh. Stationary transport theory of ternary electrolyte in the Nernst layer // Doklady Physical Chemistry. 1998. Т. 361. № 1–3. С. 215–218.
  27. Zabolotsky V.I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Laktionov E.V., Urtenov M.K., Strathmann H., Wessling M., Koops G.H. Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis // Separation and Purification Technology. 1998. Vol. 14. No. 1–3. P. 255–267. DOI: 10.1016/S1383-5866(98)00080-X
  28. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Сеидов Е.В., Уртенев М.Х. Взаимодействие гидродинамических и электрохимических полей в мембранных проециях // Проблемы физико-математического моделирования // Межвузовский тематический сборник. Краснодар: КубГТУ, 1998.
  29. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И., Уртенев М.Х. Математические проблемы мембранной электрохимии // Наука Кубани. 2000. Вып. 5 (часть 1). Специальный выпуск. Материалы международной конференции. С. 3–6.
  30. Urtenov M., Gudza V., Chubyr N., Shkorkina I. Theoretical analysis of the stationary transport of 1:1 salt ions in a cross-section of a desalination channel, taking into account the non-catalytic dissociation/recombination reaction of water molecules // Membranes. 2020. Vol. 10(11) P. 342. DOI: 10.3390/membranes10110342
  31. Чубырь Н.О., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Сухинов А.И., Гудза В.А. Моделирование и численный анализ влияния реакции диссоциации (рекомбинации) молекул воды на перенос ионов соли в диффузионном слое // Вестник Донского государственного технического университета. 2019. Т. 19. № 3. С. 268–280. DOI: 10.23947/1992-5980-2019-19-3-268-280

## References

1. Frilette, V.J. Preparation and Characterization of Bipolar Ion Exchange Membranes. *J. Phys. Chem.*, 1956, vol. 60, pp. 435–439. DOI: 10.1021/j150538a013



2. Kressman, T.R.E., Tye, F.L. The effect of current density on the transport of ions through ion-selective membranes. *Discuss. Faraday Soc.*, 1956, vol. 21, pp. 185–192.
3. Block, M., Kitchener J.A. The phenomenon of polarization in an industrial ion-exchange membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 1966, vol. 113, pp. 947. DOI: 10.1149/1.2424162
4. Greben, V.P., Pivovarov, N.Y., Kovarskii, N.Y., Nefedova, G.V. Influence of ion-exchange resin nature on physic-chemical properties of bipolar membranes. *Sov. J. Phys. Chem.*, 1978, vol. 52, pp. 2641–2645.
5. Zabolotskii, V.I., Nikonenko, V.V., Korzhenko, N.M., Seidov, R.R., Urtenov, M.K. Mass Transfer of Salt Ions in an Electromembrane System with Violated Electroneutrality in the Diffusion Layer: The Effect of a Heterolytic Dissociation of Water. *Russ. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, pp. 810–818. DOI: 10.1023/A:1016849309018
6. Urtenov, M.K., Kirillova, E.V., Seidova, N.M., Nikonenko, V.V. Decoupling of the Nernst-Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents. *J. Phys. Chem.*, 2007, vol. 111, pp. 14208–14222. DOI: 10.1021/jp073103d
7. Simons, R. Effect of the electric field on proton transfer between ionized groups and water in ion exchange membranes. *Electrochim. Acta*, 1984, vol. 29, pp. 151–158. DOI: 10.1016/0013-4686(84)87040-1
8. Rubinstein, I., Maletzki, F. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface. *Trans. Faraday Soc.*, 1991, vol. 87, pp. 2079–2087. DOI: 10.1039/FT9918702079
9. Nikonenko, V., Kovalenko, A., Urtenov, M., Pismenskaya, N., Han, J., Sistas, P., Pourcelly, G. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives. *Desalination*, 2014, vol. 342, pp. 85–106. DOI: 10.1016/j.desal.2014.01.008
10. Urtenov, M.K., Pis'menskiy, A.V., Nikonenko, V.V., Kovalenko, A.V. Mathematical modeling of ion transport and water dissociation at the ion-exchange membrane/solution interface in intense current regimes. *Petroleum Chemistry* 2018, vol. 58, no. 2, pp. 121–129. DOI: 10.1134/S0965544118020056
11. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.Kh., Chubyr, N.O., Uzdenova, A.M., Gudza, V.A. Influence of temperature effects associated with the dissociation/recombination reaction of water molecules and Joule heating of the solution on the stationary transport of salt ions in the diffusion layer. *Ecological Bulletin of Research Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2018, vol. 15, no. 4, pp. 67–84. (In Russian) DOI: 10.31429/vestnik-15-4-67-84
12. Rubinstein, I., Warshawsky, A., Schechtman, L., Kedem, O. Elimination of acid-base generation (“water-splitting”) in electrodialysis. *Desalination*, 1984, vol. 51, pp. 55–60. DOI: 10.1016/0011-9164(84)85052-3
13. Vasil'eva, V.I., Akberova, E.M., Zabolotskiy, V.I. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes after thermal modification. *Russian J. of Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 4, pp. 398–410. DOI: 10.1134/S1023193517040127
14. Choi, J.-H., Lee, H.-J., Moon, S.-H. Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane. *J. Colloid Interface Sci.* 2001, vol. 238, pp. 188–195.
15. Listovnichiy, A.V. Prokhozhdenie tokov bol'she predel'nogo cherez sistemu elektrod-rastvor elektrolita [Passage of currents greater than the limit through the electrode-electrolyte solution system]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1989, vol. 25, no. 12, pp. 1651–1654. (In Russian)
16. Nikonenko, V.V., Zabolotskiy, V.I., Gnusin, N.P. Elektropereenos ionov cherez diffuzionnyy sloy s narushennoy elektroneytral'nost'yu [Electrotransport of ions through a diffusion layer with broken electroneutrality]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1989, vol. 25, no. 3, pp. 301–306. (In Russian)
17. Grafov B.M., Chernenko A.A. Prokhozhdenie postoyannogo toka cherez rastvor binarnogo elektrolita [Passage of direct current through a binary electrolyte solution]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal of Physical Chemistry], 1963, vol. 37, no. 3, pp. 664–665. (In Russian)
18. Babeshko, V.A., Zabolotskiy, V.I., Kirillova, E.V., Urtenov, M.Kh. Decomposition of Nernst-Planck-Poisson equation. *Doklady Akademii nauk*, 1995, vol. 343, no. 3, pp. 485–486. (In Russian)
19. Babeshko, V.A., Zabolotskii, V.I., Seidov, R.R., Urtenov, M.Kh. Decomposition equations for a unidimensional steady-state transfer of electrolyte ions. *Russian J. of Electrochem.*, 1997, vol. 33, no. 8, pp. 785–792.
20. Babeshko, V.A., Zabolotskii, V.I., Korzhenko, N.M., Seidov, R.R., Urtenov, M.Kh. Decomposition equations for stationary electrolyte transfer in the one-dimensional case. *Electrochemistry*, 1997, vol. 8, pp. 855–863.
21. Babeshko, V.A., Zabolotskii, V.I., Seidova, N.M., Seidov, R.R., Urtenov, M.Kh. Decomposition equations for stationary electrolyte transfer in the one-dimensional case. *Electrochemistry*, 1997, vol. 33, no. 8, pp. 855–862.
22. Babeshko, V.A., Zabolotskiy, V.I., Korzhenko, N.M., Seidov, R.R., Urtenov, M.K. Decomposition of a non-dimensional non-stationary system of Nernst-Planck and Poisson equations. *Dokl. Akademii Nauk*, 1998, vol. 361, no. 1, pp. 45–46. (In Russian)
23. Babeshko, V.A., Zabolotskii, V.I., Korzhenko, N.M., Seidov, R.R., Urtenov, M.Kh. The theory of the steady-state transfer of binary electrolytes in a unidimensional case. *Russian J. of Electrochem.*, 1997, vol. 33, iss. 8, pp. 793–800.

24. Babeshko, V.A., Zabolotskiy, V.I., Urtenov, M.A.Kh., Korzhenko, N.M., Seidov, R.R. The theory of stationary transfer of a binary electrolyte in the Nernst layer. *Rep. of the Academy of Sciences*, 1998, vol. 361, no. 2, pp. 208–211. (In Russian)
25. Babeshko, V.A., Zabolotskii, V.I., Korzhenko, N.M., Seidov, R.R., Urtenov, M.Kh. Stationary transport theory of binary electrolytes in the one-dimensional case: numerical analysis. *Doklady Physical Chemistry*, 1997, vol. 355, no. 4–6, pp. 244–246.
26. Babeshko, V.A., Zabolotskii, V.I., Korzhenko, N.M., Seidov, R.R., Urtenov, M.Kh. Stationary transport theory of ternary electrolyte in the Nernst layer. *Doklady Physical Chemistry*, 1998, vol. 361, no. 1–3, pp. 215–218.
27. Zabolotsky, V.I., Nikonenko, V.V., Pismenskaya, N.D., Laktionov, E.V., Urtenov, M.K., Strathmann, H., Wessling, M., Koops, G.H. Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 1998, vol. 14, no. 1–3, pp. 255–267.
28. Babeshko, V.A., Zabolotskiy, V.I., Seidov, E.V., Urtenov, M.Kh. Interaction of hydrodynamic and electrochemical fields in membrane processes. *Problems of physical and mathematical modeling, Interuniversity subject collection*, 1998. (In Russian)
29. Babeshko, V.A., Zabolotskiy, V.I., Urtenov, M.Kh. Mathematical problems of membrane electrochemistry. *Science of Kuban*, 2000, iss. 5 (part 1). Special issue. Materials of the international conference, pp. 3–6. (In Russian)
30. Urtenov, M., Gudza, V., Chubyr, N., Shkorkina, I. Theoretical analysis of the stationary transport of 1:1 salt ions in a cross-section of a desalination channel, taking into account the non-catalytic dissociation/recombination reaction of water molecules. *Membranes*, 2020, vol. 10, iss. 11, pp. 342. DOI: 10.3390/membranes10110342
31. Chubyr N.O., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Sukhinov A.I., Gudza V.A. Modeling and numerical analysis of the effect of dissociation/recombination of water molecules on the transport of salt ions in diffusion layer. *Vestnik of Don State Technical University*, 2019, vol. 19, no. 3, pp. 268–280. DOI: 10.23947/1992-5980-2019-19-3-268-280

---

© Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, 2021

© Уртеннов М. Х., Коваленко А. В., Шарафан М. В., Гудза В. А., Чубырь Н. О., 2021

Статья поступила 28 мая 2021 г.