

УДК 519.87+004.421

DOI: [10.26102/2310-6018/2022.36.1.028](https://doi.org/10.26102/2310-6018/2022.36.1.028)

Исследование хронограмм тока, строения областей диссоциации, рекомбинации и равновесия в задачах нестационарного переноса 1:1 электролита в мембранных системах с использованием математической модели

А.В. Коваленко¹, В.А. Гудза¹, Н.О. Чубырь²✉, А.А. Хромых³, М.Х. Уртенев¹

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация

²Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Российская Федерация

³Краснодарский университет МВД России, Краснодар, Российская Федерация
chubyr-natalja@mail.ru✉

Резюме: Совместное исследование реакции диссоциации-рекомбинации и пространственного заряда и их влияние на перенос ионов 1:1 электролита является актуальной проблемой. Целью данной статьи является теоретическое исследование областей диссоциации, рекомбинации и равновесия, и особенности переноса ионов соли в каждой из этих областей с использованием метода математического моделирования. В статье впервые на основе математической модели нестационарного переноса 1:1 электролита теоретически установлены основные закономерности влияния некаталитической реакции диссоциации и рекомбинации на перенос ионов 1:1 соли и электроконвекцию. В частности, исследованы хронограммы плотности тока с учетом и без учета реакции диссоциации/рекомбинации воды, строение областей диссоциации, рекомбинации и равновесия, определены зависимости от входных параметров: начальной концентрации, скорости развертки потенциала. Показано, что в погранслоях у ионообменных мембран реакция диссоциации преобладает над реакцией рекомбинацией, в связи с тем, что в этих областях напряженность электрического поля принимает настолько большие значения, что электрическое поле разрывает молекулы воды и растаскивает ионы H^+ и OH^- не позволяя им рекомбинировать. Впервые показано, что в средней части канала обессоливания образуется область, где преобладает рекомбинация ионов H^+ и OH^- . Эта реакция носит локальный характер, поэтому все ионы H^+ и OH^- одновременно не могут рекомбинировать. Вследствие этого в области рекомбинации образуется избыток ионов H^+ с одной стороны и OH^- с другой стороны, то есть образуется двойной электрический слой в средней части канала обессоливания, причем область рекомбинации достаточно узкая. Полученные теоретические результаты и выводы могут быть использованы для анализа работы каналов обессоливания электродиализных аппаратов.

Ключевые слова: электролит, мембрана, диссоциация, рекомбинация, электроконвекция, канал обессоливания.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-58-12018 ННИО_а.

Для цитирования: Коваленко А.В., Гудза В.А., Чубырь Н.О., Хромых А.А., Уртенев М.Х. Исследование хронограмм тока, строения областей диссоциации, рекомбинации и равновесия в задачах нестационарного переноса 1:1 электролита в мембранных системах с использованием математической модели *Моделирование, оптимизация и информационные технологии*. 2022;10(1). Доступно по: <https://moitvvt.ru/ru/journal/pdf?id=1131> DOI: 10.26102/2310-6018/2022.36.1.028

Study of current chronograms, structure of dissociation, recombination and equilibrium regions in problems of non-stationary 1:1 electrolyte transfer in membrane systems using a mathematical model

A.V. Kovalenko¹, V. A. Gudza¹, N.O. Chubyr², A.A. Khromykh³, M.Kh. Urtenov¹

¹ *Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation*

² *Kuban State Technological University, Krasnodar, Russian Federation*

³ *Krasnodar University of the Ministry of the Internal of Russia,
Krasnodar, Russian Federation*

chubyr-natalja@mail.ru 

Abstract: The joint research of the dissociation-recombination reaction and space charge along with their effect on the transfer of 1:1 electrolyte ions appears to be a relevant issue. The article is a theoretical study of the dissociation, recombination and equilibrium areas and the features of salt ion transfer in each of these areas using the method of mathematical modeling. In the article, for the first time, on the basis of a mathematical model of non-stationary transfer of 1:1 electrolyte, the main regularities of the influence of the dissociation and recombination non-catalytic reaction on the transfer of 1:1 salt ions and electroconvection are theoretically established. In particular, the chronograms of the current density with and without taking into account the dissociation/recombination reaction of water, the structure of the dissociation regions, recombination and equilibrium were examined, the dependences on the input parameters were determined: the initial concentration, the potential sweep rate. It has been shown that in the boundary layers of ion-exchange membranes, the dissociation reaction prevails over the recombination reaction due to the fact that in these regions the electric field strength takes such high values that the electric field breaks the water molecules and separates the H^+ and OH^- ions, preventing them from recombining. It has been demonstrated for the first time that in the middle part of the desalination channel, a region is formed where the recombination of H^+ and OH^- ions predominates. This reaction is local in nature, so all H^+ and OH^- ions cannot recombine at the same time. As a result, in the region of recombination, an excess of H^+ ions emerges on the one side and OH^- on the other side, in other words, an electric double layer is developed in the middle part of the desalination channel, and the recombination region is rather narrow. The obtained theoretical results and conclusions can be applied to analyze the operation of electro dialysis machine desalination channels.

Keywords: electrolyte, membrane, dissociation, recombination, electroconvection, desalination channel.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR and DFG according to the research project No. 20-58-12018 NNIO_a.

For citation: Kovalenko A.V., Gudza V.A., Chubyr N.O., Khromykh A.A., Urtenov M.Kh. Study of current chronograms, structure of dissociation, recombination and equilibrium regions in problems of non-stationary 1:1 electrolyte transfer in membrane systems using a mathematical model. *Modeling, Optimization and Information Technology*. 2022;10(1). Available from: <https://moitvvt.ru/ru/journal/pdf?id=1131> DOI: 10.26102/2310-6018/2022.36.1.028 (In Russ.).

Введение

Впервые в работах [1, 2] было отмечено, что в мембранных системах в некоторых случаях смещается Ph раствора, вызванное диссоциацией молекул воды. В дальнейшем диссоциация молекул воды интенсивно исследовалась в [3-6]. Реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды оказывают большое влияние на различные процессы в мембранных системах. В настоящее время принято считать, что эта реакция имеет каталитический характер и возникает на поверхности ионообменных мембран в

реакциях переноса протона между заряженными группами в мембране и молекулами воды [7, 8]. Однако, в [9, 10] было показано, что в расширенной области пространственного заряда возможен и другой некаталитический механизм диссоциации молекул воды. Этот механизм обусловлен тем, что напряженность электрического поля в области пространственного заряда достигает таких больших значений, что она растаскивает H^+ и OH^- в этой области и они уже не могут рекомбинировать. Некаталитическая реакция диссоциации молекул воды может происходить с максимально возможной скоростью, ограниченной константой диссоциации [9, 10]. Появление новых носителей заряда H^+ и OH^- может привести к уменьшению или даже исчезновению примембранных областей пространственного заряда. А это в свою очередь ведет к снижению или даже исчезновению электроконвекции, который является, как признано в настоящее время [8, 11-12], основным механизмом сверхпредельного переноса ионов соли. Таким образом, совместное исследование реакции диссоциации-рекомбинации и пространственного заряда, включая исследование областей диссоциации, рекомбинации и равновесия является актуальной проблемой. В [13] с использованием одномерной модели, было впервые показано, что реакция рекомбинации приводит к возникновению двойного электрического слоя внутри сечения канала обессоливания. Величина заряда в этом двойном электрическом слое значительно меньше, чем в примембранных областях. В связи с этим возникает вопрос, сохранится ли двойной электрический слой внутри двумерного канала обессоливания, поскольку, в отличие от одномерного случая, в двумерном еще действуют электроконвекция и конвективный перенос. В данной работе, посвященной исследованию этого вопроса сформулирована двумерная математическая модель и на основе ее численного анализа исследовано строение областей диссоциации, рекомбинации и равновесия в зависимости от входных параметров: начальной концентрации, скорости развертки потенциала. Показано, что в средней части канала обессоливания образуются область рекомбинации, где преобладает рекомбинация ионов H^+ и OH^- и область двойного электрического слоя, причем эти области достаточно узкие. В работе [14] было показано, что реакция диссоциации/рекомбинации увеличивает ВАХ по ионам соли вплоть до примерно $2.35I_{lim}$. В статье объяснены причины такого увеличения.

Математическая модель

Рассмотрим канал обессоливания электродиализного аппарата (Рисунок 1 а), образованного анионообменной мембраной (АОМ) и катионообменной мембраной (КОМ). В канал снизу подается раствор 1:1 соли, например, раствор NaCl или KCl (Рисунок 1 б). В [14, 15] установлено, что в области пространственного заряда вблизи ионообменных мембран происходит некаталитическая реакция диссоциации молекул воды (Рисунок 1 б).

К системе прикладывается некоторый скачок потенциала. Ионы OH^- , образовавшиеся вблизи анионообменной мембраны переносятся через эту мембрану и в дальнейших процессах переноса не участвуют. Аналогичный процесс происходит возле катионообменной мембраны и OH^- идут навстречу H^+ и рекомбинируют в средней части канала. На Рисунке 1 а показаны сечения при $y=0,4$ мм и $y=1,2$ мм, которые ниже будут использованы для анализа графика функций.

Двумерная математическая модель нестационарного переноса 1:1 электролита с учетом некаталитической реакции диссоциации и рекомбинации молекул воды, а также электроконвекции описывается следующей краевой задачей [17]:

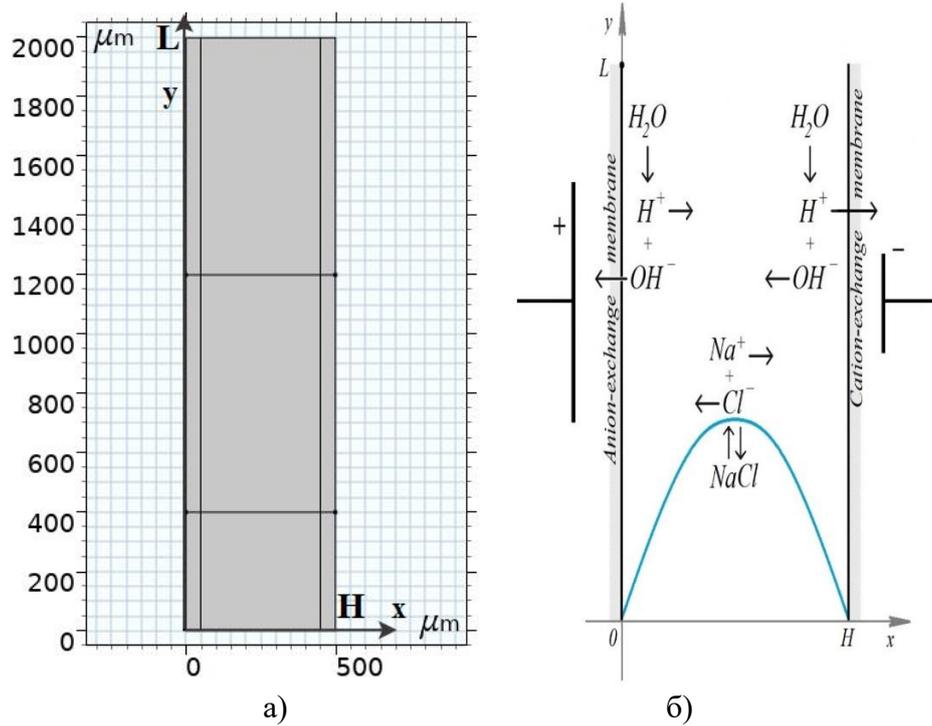


Рисунок 1 – Схема канала обессоливания и моделируемых явлений ось Oх направлена поперек канала, при x=0 расположена АОМ, а при x=H – КОМ, ось Oy направлена вдоль канала, y=0 – вход в канал, y=L выход из канала

Figure 1 – The scheme of the desalination channel and the simulated phenomena, the OX axis is directed across the channel, an anion-exchange membrane (AEM) is at x = 0, and a cation-exchange membrane (CEM) is at x = H, the OY axis is directed along the channel, y = 0 is the entrance to the channel, y = L is the channel outlet

Система уравнений

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

$$\vec{j}_i = -z_i \frac{F}{RT_0} D_i C_i \nabla \varphi - D_i \nabla C_i + C_i \vec{V}, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (2)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{F}{\varepsilon_r} (z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4), \quad (3)$$

$$R_1 = R_2 = 0, \quad R_3 = R_4 = k_d C_{H_2O} - k_r C_3 C_4 = k_r (k_w - C_3 C_4), \quad (4)$$

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

$$\vec{I}_c = F \sum_{i=1}^4 z_i \vec{j}_i, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f}, \quad (6)$$

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0, \quad (7)$$

где Δ – оператор Лапласа,

∇ – градиент,

\vec{V} – скорость течения раствора,

ρ_0 – характерная плотность раствора,

P – давление,

$\vec{j}_1, \vec{j}_2, \vec{j}_3, \vec{j}_4, C_1, C_2, C_3, C_4$ – потоки и концентрации катионов, анионов, водорода и гидроксидов в растворе, соответственно,

z_1, z_2, z_3, z_4 – зарядовые числа катионов и анионов,

\vec{I} – плотность тока,

D_1, D_2, D_3, D_4 – коэффициенты диффузии катионов и анионов, водорода и гидроксидов, соответственно,

φ – потенциал электрического поля,

ε_r – диэлектрическая проницаемость электролита,

F – постоянная Фарадея,

R – газовая постоянная,

T – абсолютная температура,

t – время,

ν – коэффициент кинематической вязкости,

\vec{f} – плотность электрической силы: $\vec{f} = \rho \vec{E} = -\varepsilon_r \Delta \varphi \vec{E} = \varepsilon_r \Delta \varphi \nabla \varphi = \varepsilon_r \vec{E} \operatorname{div} \vec{E}$,

где $\rho = F(z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4)$ плотность распределения пространственного заряда, а

$\vec{E} = -\nabla \varphi$ – напряженность электрического поля.

Неизвестные функции являются функциями времени t и координат x, y .

Краевые условия

При $x = 0$ (на АОМ):

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

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

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

$$-\vec{n} \cdot \nabla C_4(t, 0) = 0,$$

$$-\vec{n} \cdot \vec{v}(t, 0, y) = 0,$$

$$\varphi(t, 0, y) = \Delta_r \varphi.$$

При $x = H$ (на КОМ), где H – ширина сечения канала:

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

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

$$\begin{aligned} -\vec{n} \cdot \nabla C_3(t, H, y) &= 0, \\ -\vec{n} \cdot \left(\frac{F}{RT} C_4 D_4 \nabla \varphi - D_4 \nabla C_4 \right) \Big|_{x=H} &= 0, \\ -\vec{n} \cdot \vec{v}(t, H, y) &= 0, \\ \varphi(t, H, y) &= 0. \end{aligned}$$

При $y=0$ – условия на входе в КО:

$$C_i(t, x, 0) = 0, \quad i = 1, \dots, 4,$$

$$\sum_{i=1}^4 z_i C_i(t, x, 0) = 0,$$

$$\varphi(t, x, 0) = \Delta_r \varphi \cdot \frac{x}{H}, \quad (8)$$

$$V_x = 0, \quad V_y = 6V_0 \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H} \right). \quad (9)$$

При $y=L$ – условия на выходе ($L=4H$):

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}_i(t, x, L) = -V_y(t, x, L) C_i(t, x, L), \quad i = 1, \dots, 4,$$

$$-\vec{n} \cdot \nabla \varphi = 0.$$

Начальные условия ($t=0$):

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

$$\phi(0, x, y) = 0,$$

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

Результаты численного анализа

Численное решение краевой задачи найдено методом конечных элементов для разных значений входных параметров: граничных концентраций противоионов, скачка потенциала, начальных условий.

Ниже приведены результаты расчетов, как правило, при следующих естественных значениях параметров:

$$\Delta_r \varphi = 1,5 \text{ V},$$

$$C_{1k} = C_{2a} = 0,1 \text{ моль/м}^3,$$

$$C_{3k} = C_{4a} = 0,01 \text{ моль/м}^3,$$

$$C_1(0, x, y) = C_2(0, x, y) = 0,1 \text{ моль/м}^3,$$

$$C_{10}(x) = C_{20}(x) = 0,1 \text{ моль/м}^3, \quad \phi_0(x) = 0.$$

Для численного анализа введем в рассмотрение функцию равновесия реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды:

$$f_r(t, x, y) = k_w - C_3 C_4.$$

В области, где эта функция положительна, диссоциация превалирует над рекомбинацией, и, наоборот, если она отрицательна, то доминирует рекомбинация, а в случае равенства нулю – соблюдается равновесие между диссоциацией и рекомбинацией.

Анализ теоретических хронограмм плотности тока

Для анализа областей диссоциации и рекомбинации необходимо сначала построить и исследовать теоретические хронограмм плотности тока как с учетом, так и без учета реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды [16].

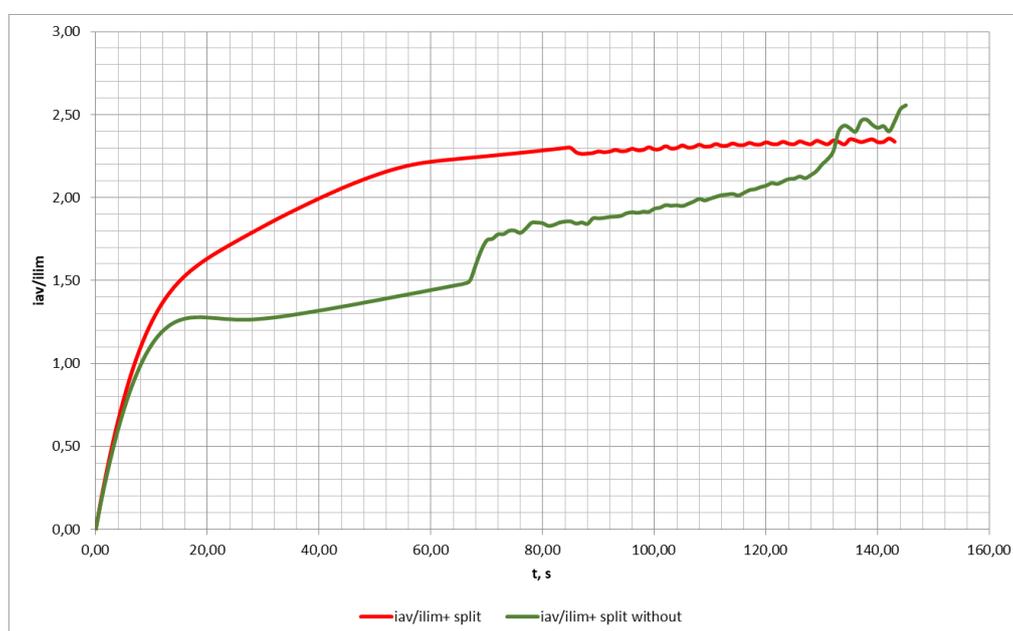


Рисунок 2 – Графики теоретических парциальных хронограмм плотности тока по ионам соли, нормированных на предельный ток по формуле Левека, с учетом (красная) и без учета (зеленая) реакции диссоциации/рекомбинации воды

Figure 2 – Graphs of theoretical partial chronograms of current density by salt ions, normalized to the limiting current, according to the Leveque formula taking into account (red) and without taking into account (green) the dissociation/recombination reaction of water

Из Рисунка 2 (сравнивая с Рисунком 2 из [16]) следует, что в модели с учетом реакции диссоциации/рекомбинации воды, предельный ток по формуле Левека [10] достигается примерно при $t=8$ с, соответственно полтора предельных тока при $t=16$ с, два предельных тока при $t=40$ с. Электроконвекция начинается примерно при $t=84$ с (соответствует 2,3 предельного тока), что выражается в колебаниях хронограмм по плотности тока.

Из Рисунка 2 видно, что при t до 132 с плотность тока ионов соли при учете реакции диссоциации/рекомбинации воды выше, чем плотность тока ионов соли без учета этой реакции. Одной из причин является экзальтация плотности тока [16], другие связаны со строением областей пространственного заряда, диссоциации, рекомбинации и равновесия.

При t больше 132 с реакции диссоциации/рекомбинации воды уменьшает электроконвекцию и поэтому плотность тока в модели с учетом этой реакции становится меньше, чем при ее отсутствии.

Строение областей диссоциации, рекомбинации и равновесия

Рассмотрим график функции равновесия $f_r(t, x, y) = k_w - C_3 C_4$. Зафиксируем время и определим области равновесия $((x, y): k_w - C_3 C_4 \approx 0)$, а также области с преобладанием реакции диссоциации $((x, y): k_w - C_3 C_4 > 0)$ и рекомбинации $((x, y): k_w - C_3 C_4 < 0)$.

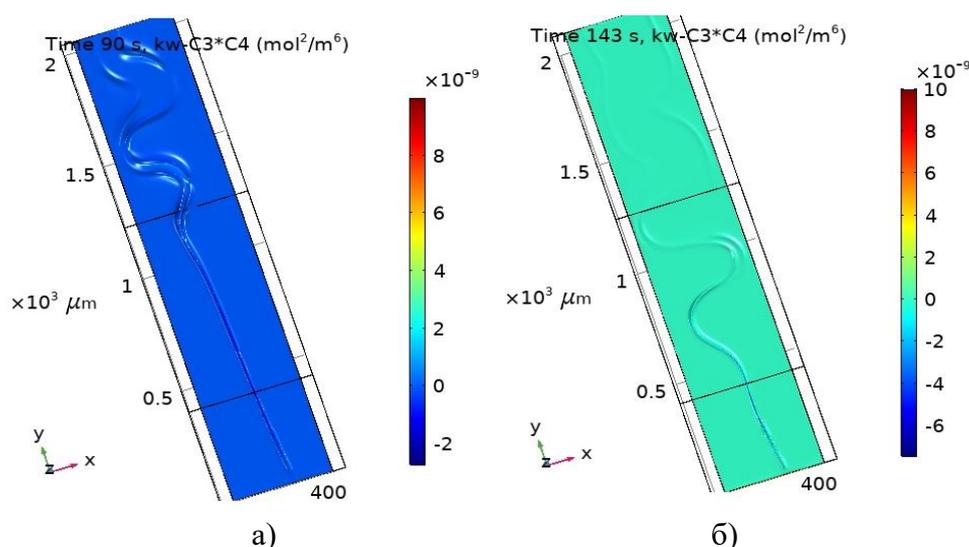


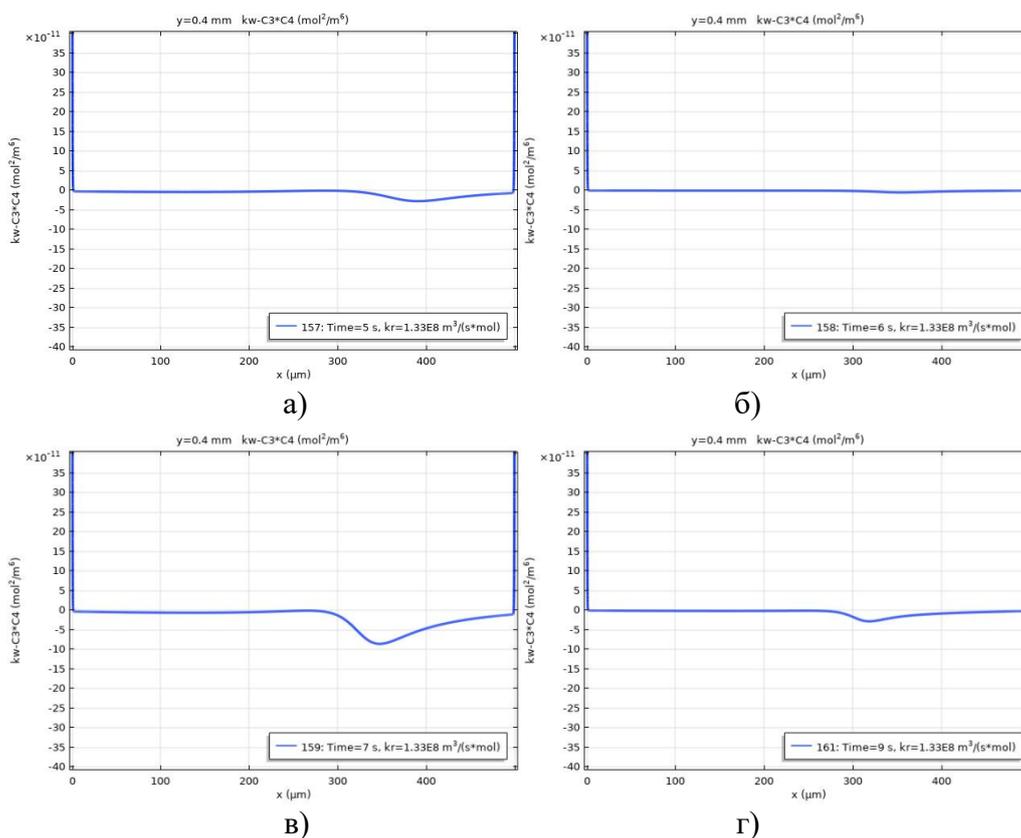
Рисунок 3 – Графики функции равновесия $k_w - C_3 C_4$ в различные моменты времени: общий вид в моменты времени $t=90$ с (а), $t=143$ с (б), исключая погранслои у АОМ и КОМ
Figure 3 – Graphs of the equilibrium function $k_w - C_3 C_4$ at different time points: general view at time points $t=90$ s (a), $t=143$ s (b), excluding the boundary layers at AEM and CEM

В работе [14] показано, что в погранслоях у ионообменных мембран реакция диссоциации преобладает над реакцией рекомбинацией. Связано это с тем, что в этих областях напряженность электрического поля принимает настолько большие значения (Рисунок 3), что электрическое поле разрывает молекулы воды и растаскивает ионы H^+ и OH^- не позволяя им рекомбинировать. Эту реакцию диссоциации можно назвать некаталитической реакцией диссоциации в отличие от каталитической реакции диссоциации, которая происходит в поверхностных слоях ионообменных мембран и обусловлено каталитической активностью фиксированных групп ионообменных мембран. При этом ионы OH^- , образовавшиеся в погранслое у АОМ переносится через нее и в дальнейших процессах в канале обессоливания не участвует. В то же время ионы H^+ , образовавшиеся в этой же зоне движутся в глубь раствора. Одновременно с этим ионы водорода, образовавшиеся в погранслое у КОМ переносятся через нее и в дальнейших процессах в канале обессоливания не участвуют. В то же время ионы OH^- , образовавшиеся в этой же зоне движутся в глубь раствора навстречу ионам H^+ , образовавшимся у АОМ. В результате в средней части канала обессоливания образуется область, где ионы H^+ и OH^- при встрече рекомбинируют (Рисунок 3), то есть образуется область рекомбинации, где преобладает рекомбинация ионов H^+ и OH^- . Характерной особенностью некаталитической реакции диссоциации молекул воды является то, что

они происходят в каждой точке области пространственного заряда у ионообменных мембран, то есть носит нелокальный характер. В тоже время для рекомбинации ионов H^+ и OH^- необходима их встреча, следовательно, эта реакция носит локальный характер, поэтому все ионы H^+ и OH^- одновременно не могут рекомбинировать. Вследствие этого в области рекомбинации образуется избыток ионов H^+ с одной стороны и OH^- с другой стороны, то есть образуется двойной электрический слой в средней части канала обессоливания, причем область рекомбинации достаточно узкая.

Из Рисунка 3 следует, что значение функции равновесия во внутренней части канала обессоливания имеет порядок 10^{-9} моль²/м⁶, что затрудняет анализ графика функции равновесия. Поэтому информацию удобно получать из поперечных сечений графика функции равновесия, что и будет сделано ниже. Видно, что области рекомбинации расположены во внутренней части канала обессоливания. Это связано с тем, что рекомбинация может происходить только там, где встречаются ионы H^+ и OH^- , то есть концентрация ионов H^+ и OH^- примерно одинакова, а именно в средней части канала.

Рассмотрим изменения функции равновесия в сечении канала $y=0,4$ мм при изменении времени.



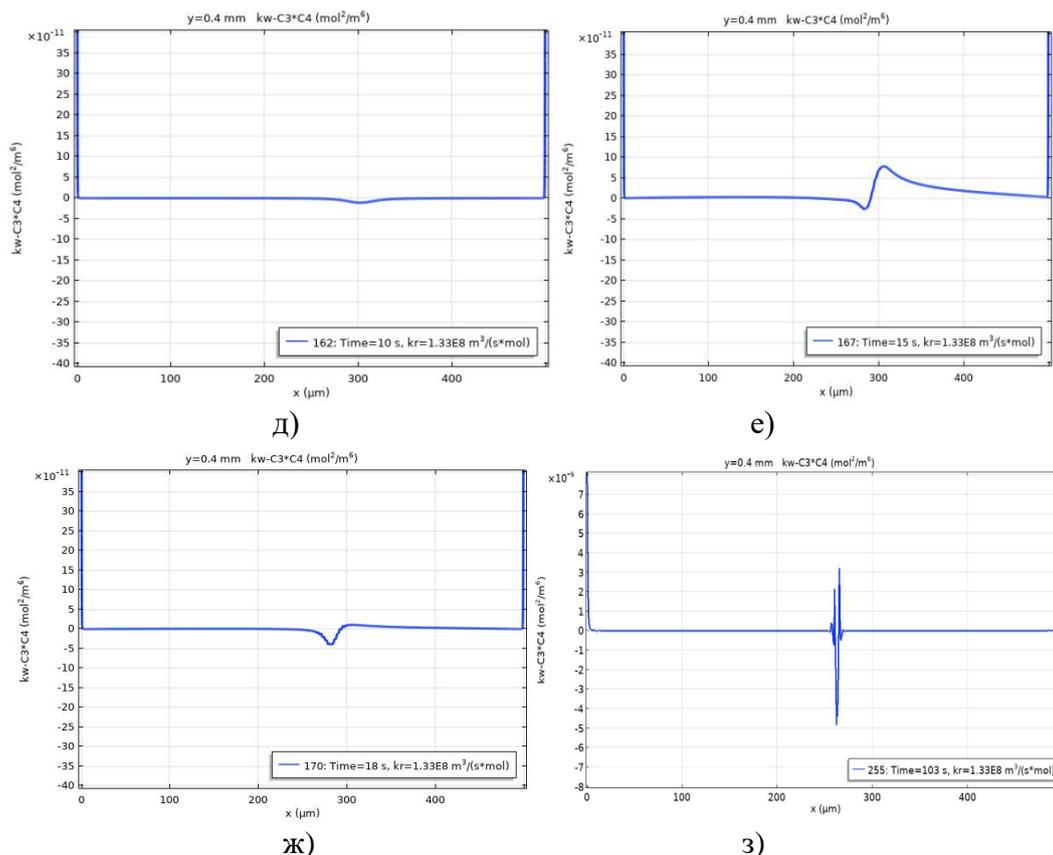


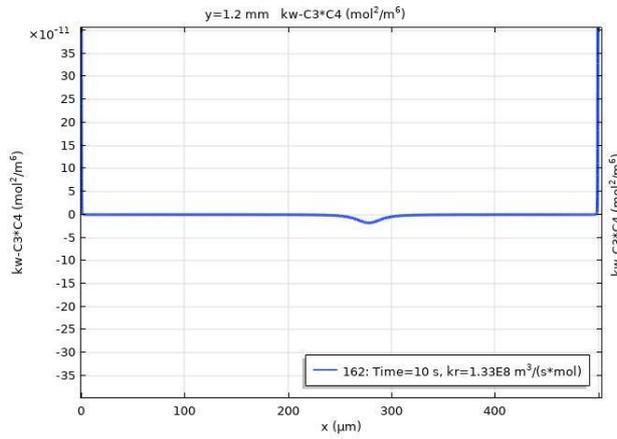
Рисунок 4 – Графики функции равновесия $k_w - C_3C_4$ в различные моменты времени в сечении канала $y=0,4$ мм

Figure 4 – Graphs of the equilibrium function $k_w - C_3C_4$ at different time points in a cross section of the desalination channel $y=0.4$ mm

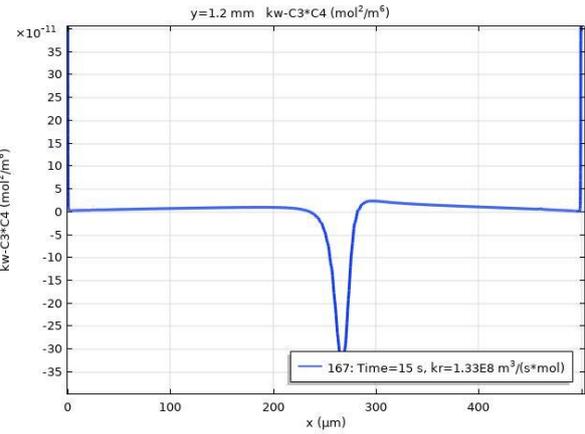
Из Рисунка 4 следует, что вблизи ионообменных мембран, где расположены области примембранного пространственного заряда [8] происходит интенсивная некаталитическая диссоциация молекул воды, вызванная большими значениями напряженности электрического поля [17]. Начиная с 18 с и до 71 с функция равновесия имеет единственный локальный экстремум (минимум), местоположение которого практически не меняется. В окрестности минимума значения функции отрицательные, поэтому в этой окрестности рекомбинация превалирует над диссоциацией. Это явление временами затухает (Рисунок 4б, д). Минимальное значение функции равновесия уменьшается, т.е. рекомбинация ионов H^+ и OH^- постепенно интенсифицируется. На Рисунке 4е видно, что правее области рекомбинации возникла небольшая область диссоциации, вызванная локальным увеличением значения напряженности электрического поля, которая временами уменьшается (Рисунок 4ж).

В дальнейшем с началом электроконвекции появляются локальные минимумы и максимумы (Рисунка 4з) и поэтому области преимущественной диссоциации и рекомбинации могут чередоваться. Более явно указанные закономерности видны в сечении канала $y=1,2$ мм.

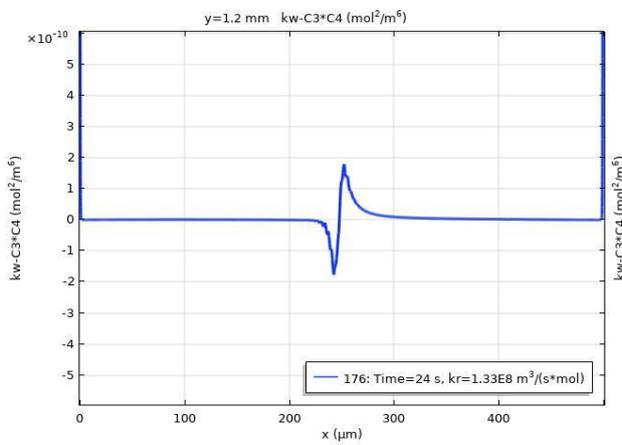
Рассмотрим изменения функции равновесия в сечении канала $y=1,2$ мм при изменении времени.



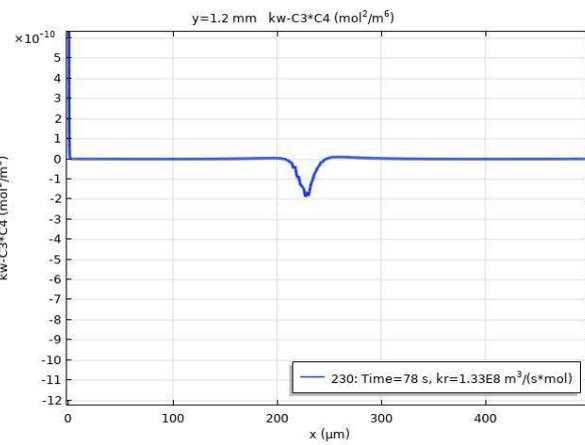
а)



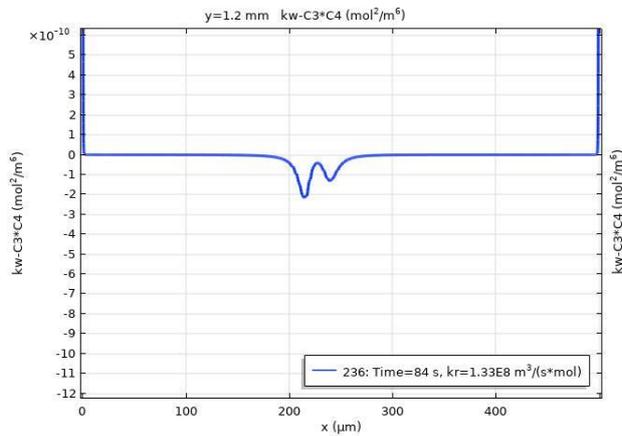
б)



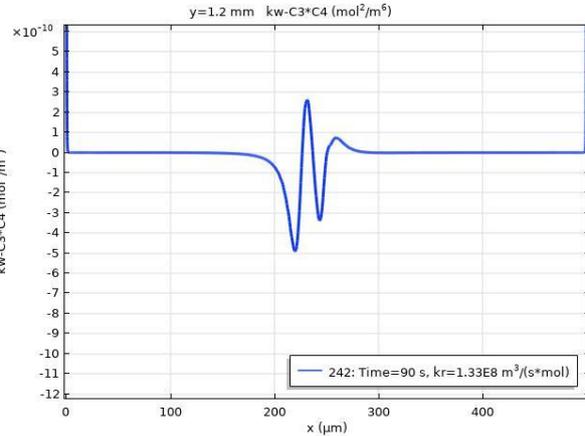
в)



г)



д)



е)

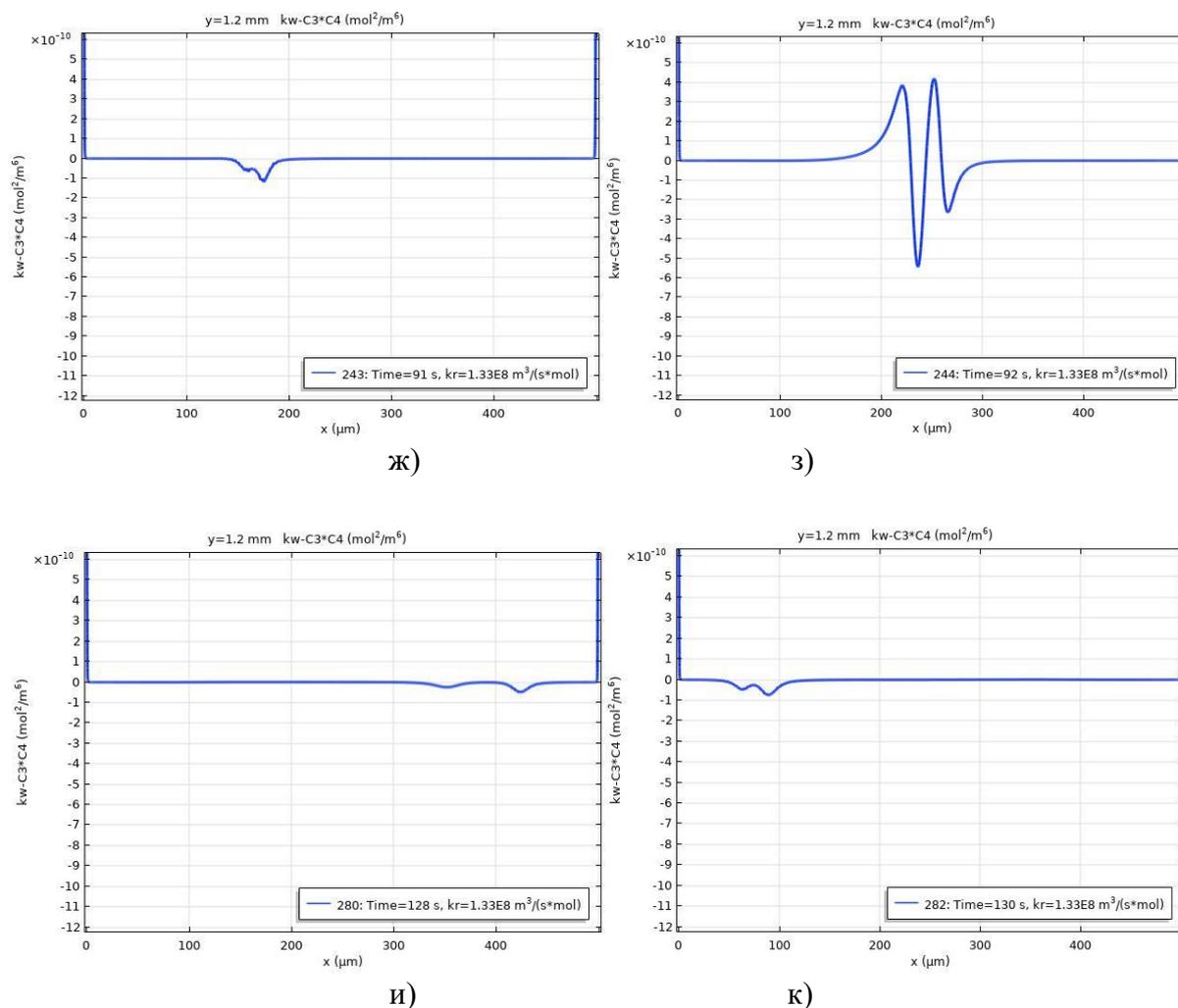


Рисунок 5 – Графики функции равновесия $k_w - C_3C_4$ в различные моменты времени в сечении канала $y=1,2 \text{ мм}$

Figure 5 – Graphs of the equilibrium function $k_w - C_3C_4$ at different time points in a cross section of the desalination channel $y= 1.2 \text{ mm}$

Расчеты показывают, что с течением времени до 15 с, в средней части сечения канала $y=1,2 \text{ мм}$, образуется достаточно узкая область рекомбинации (Рисунок 5а, б). Начиная с 15 с правее области рекомбинации временами значения функции равновесия положительные, с образованием локального максимума, то есть там начинается диссоциация молекул воды (Рисунок 5в). Это явление неустойчивое и временами локальный максимум исчезает (Рисунок 5г) или значение функции в точке локального максимума становится меньше нуля (Рисунок 5д).

Обратим внимание на два локальных максимума с положительными значениями функции равновесия и два локальных минимума с отрицательными значениями при $t=90 \text{ с}$ (Рисунок 5е). Их образование связано с двумя локальными максимумами поперечной координаты напряженности электрического поля, вызывающими некаталитическую диссоциацию молекул воды (Рисунок 6). Такие же эффекты наблюдаются при $t=50-92 \text{ с}$. Обратим внимание на локальный максимум функции равновесия при $t=143 \text{ с}$ слева от области рекомбинации. Максимальное значение функции равновесия в этой точке отрицательно, но близко к нулю. Это означает, что вблизи точки максимума происходит рекомбинация, но значительно медленнее. Это

связано с тем, что значение напряженности электрического поля в этой точке большая (Рисунок б) и она ускоряет процесс диссоциации.

Таким образом, среди области рекомбинации появляется область, где диссоциация, хотя и не превалирует над рекомбинацией, но почти сравнивается с ней.

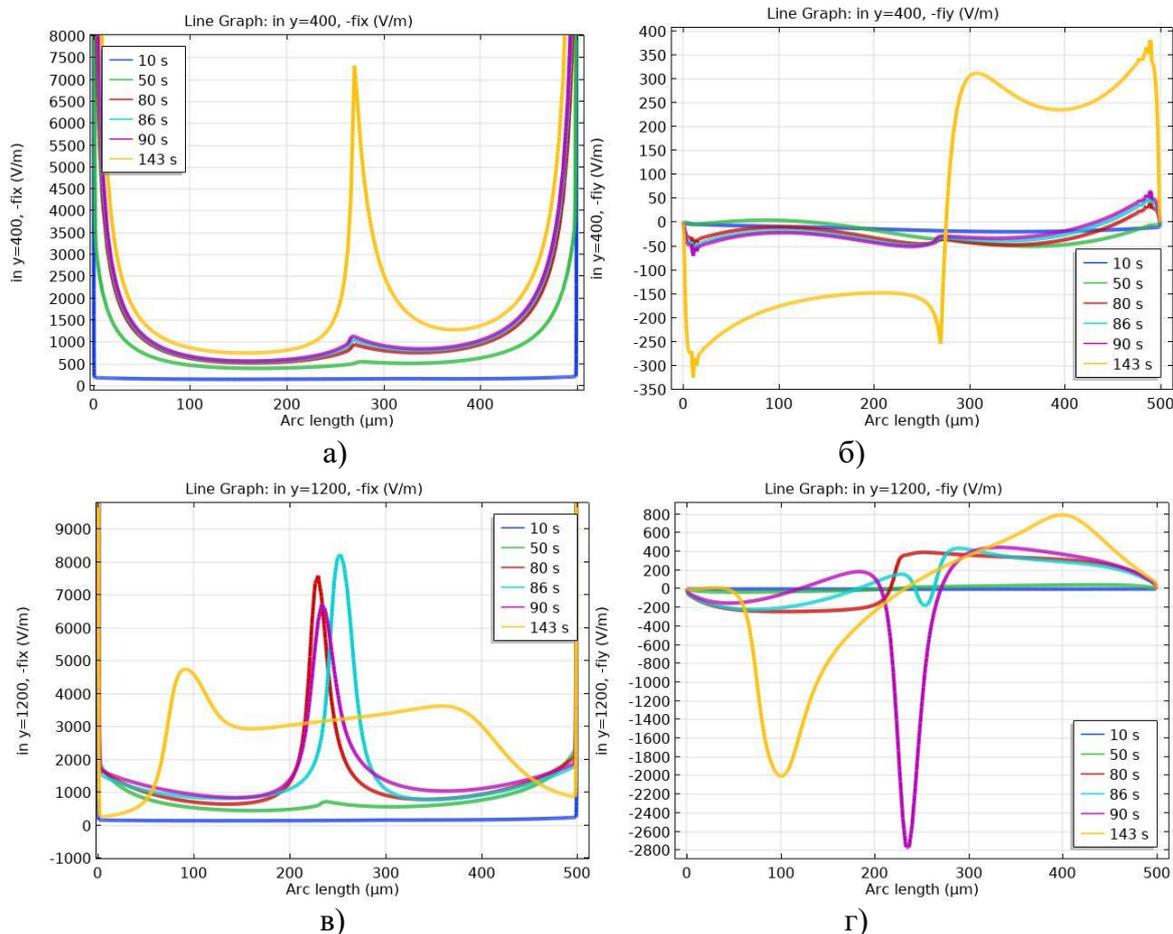


Рисунок 6 – Графики компонент $E_1(t,x,y)$ и $E_2(t,x,y)$ напряжённости электрического поля: а), б) – в сечении $y=0,4$ мм, в), г) – в сечении $y=1,2$ мм

Figure 6 – Graphs of components $E_1(t,x,y)$ and $E_2(t,x,y)$ of electric field strength: а), б) - in a cross section $y = 0.4$ mm, в), г) - in cross section $y = 1.2$ mm

Заключение

В статье теоретически, с использованием математической модели, впервые проанализирован нестационарный перенос ионов бинарной соли в канале обессоливания с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Установлены основные закономерности влияния некаталитической реакции диссоциации и рекомбинации на перенос ионов 1:1 соли. В частности, исследовано строение областей диссоциации, рекомбинации и равновесия, определены зависимости от входных параметров. В погранслоях у ионообменных мембран реакция диссоциации преобладает над реакцией рекомбинацией, в связи с тем, что в этих областях напряженность электрического поля принимает настолько большие значения, что электрическое поле разрывает молекулы воды и растаскивает ионы H^+ и OH^- не позволяя им рекомбинировать. В средней части канала обессоливания образуется область, где ионы H^+ и OH^- при встрече рекомбинируют, то есть образуется область рекомбинации,

где преобладает рекомбинация ионов H^+ и OH^- . Эта реакция носит локальный характер, поскольку все ионы H^+ и OH^- одновременно не могут рекомбинировать. Вследствие этого в области рекомбинации образуется избыток ионов H^+ с одной стороны и OH^- с другой стороны, то есть образуется двойной электрический слой в средней части канала обессоливания. Область рекомбинации достаточно узкая. Полученные теоретические результаты и выводы могут быть использованы для анализа работы каналов обессоливания электродиализных аппаратов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Frilette V.J. Preparation and characterization of bipolar ion exchange membranes. *J. Phys. Chem.* 1956;60:435–439.
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;21:185–292.
3. Block M., Kitchener J.A. The phenomenon of polarization in an industrial ion-exchange membranes. *J. Electrochem. Soc.* 1966;113:947.
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;52(10):2304–2307.
5. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Корженко Н.М., Сеидов Р.Р., Уртенов М.Х. Влияние гетеролитической диссоциации воды на массоперенос ионов соли в электромембранной системе при нарушении электронейтральности в области диффузионного слоя. *Электрохимия.* 2002;38(8):911–920. Доступно по: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44584753> (дата обращения: 12.01.2022).
6. Urtenov M.Kh., 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.B.* 2008;111(51):14208–14222. Доступно по: https://www.researchgate.net/publication/5796236_Decoupling_of_the_Nernst-Planck_and_Poisson_Equations_Application_to_a_Membrane_System_at_Overlimiting_Currents. DOI:10.1021/jp073103d. (дата обращения: 12.01.2022).
7. Simons R. Effect of the electric field on proton transfer between ionized groups and water in ion exchange membranes. *Electrochim. Acta.* 1984;29(2):151–158. Доступно по: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0013468684870401?via%3Dihub> (дата обращения: 12.01.2022). DOI:10.1016/0013-4686(84)87040-1.
8. Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979;75:231–246. Доступно по: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1979/F2/f29797500231>. DOI:10.1039/F29797500231. (дата обращения: 12.01.2022).
9. Уртенов 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;8(1):24–33. Доступно по: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32360057>. (дата обращения: 12.01.2022). DOI: 10.1134/S2218117218010054.
10. Коваленко А.В., Уртенов М.Х., Чубырь Н.О., Узденова А.М., Гудза В.А. Влияние температурных эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды и джоулевым нагревом раствора на стационарный перенос ионов соли в диффузионном слое. *Экологический вестник научных центров ЧЭС.* 2018;15(4):67–84. Доступно по: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36642511>. (дата обращения: 12.01.2022). DOI: 10.31429/vestnik-15-4-67-84.

11. Xu H., Ji X., Wang L., Huang J., Han J., Wang Y. Performance study on a small-scale photovoltaic electro dialysis system for desalination. *Renewable Energy*. 2020;154(11):1008–1013. Доступно по: https://www.researchgate.net/publication/339949517_Performance_study_on_a_small-scale_photovoltaic_electrodialysis_system_for_desalination (дата обращения: 12.01.2022). DOI:10.1016/j.renene.2020.03.066.
12. 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;19(3):268–280. Доступно по: <https://elibrary.ru/item.asp?id=40962593> (дата обращения: 12.01.2022). DOI: 10.23947/1992-5980-2019-19-3-268-280.
13. 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;10(11):342. Доступно по: <https://elibrary.ru/item.asp?id=45153303> (дата обращения: 12.01.2022). DOI: 10.3390/membranes10110342.
14. Уртенев М.Х., Коваленко А.В., Шарафан М.В., Гудза В.А., Чубырь Н.О. Математическое моделирование нестационарного переноса 1:1 электролита и исследование области пространственного заряда в мембранных системах с учетом электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации воды. *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. 2021;18(2):62–71. Доступно по: <https://elibrary.ru/item.asp?id=46200217> (дата обращения: 12.01.2022). DOI: 10.31429/vestnik-18-2-62-71.
15. Харкац Ю.И. К теории эффекта экзальтации миграционного тока. *Электрохимия*. 1978;12(14):1840–1844.
16. Коваленко А.В., Гудза И.В., Письменский А.В., Чубырь Н.О., Уртенев М.Х. Теоретический анализ вольтамперной характеристики нестационарного переноса 1:1 электролита в мембранных системах с учетом электроконвекции и реакции диссоциации/рекомбинации воды. *Моделирование, оптимизация и информационные технологии*. 2021;9(3). Доступно по: <https://moitvivr.ru/ru/journal/pdf?id=1014> (дата обращения: 12.01.2022). DOI: 10.26102/2310-6018/2021.34.3.011.
17. Urtenov M.Kh. Chubyr N.O., Gudza V.A. Reasons for the formation and properties of soliton-like charge waves in membrane systems when using overlimiting current modes. *Membranes*. 2020;10(8):189. Доступно по: https://www.researchgate.net/publication/343693372_Reasons_for_the_Formation_and_Properties_of_Soliton-Like_Charge_Waves_in_Membrane_Systems_When_Using_Overlimiting_Current_Modes (дата обращения: 12.01.2022). DOI:10.3390/membranes10080189.

REFERENCES

1. Frilette V.J. Preparation and characterization of bipolar ion exchange membranes. *J. Phys. Chem.* 1956;60:435–439.
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;21:185–292.
3. Block M., Kitchener J.A. The phenomenon of polarization in an industrial ion-exchange membranes. *J. Electrochem. Soc.* 1966;113:947.

4. Greben V.P., Pivovarov N.Ya., Kovarskii N.Ya., Nefedova G.Z. The influence of the nature of ionite on the physicochemical properties of bipolar ion-exchange membranes. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Journal of Physical Chemistry*. 1978;52(10):2304–2307. (In Russ.)
5. Zabolotskii V.I., Nikonenko V.V., Korzhenko N.M., Seidov R.R., Urtenov M.Kh. The effect of heterolytic dissociation of water on the mass transfer of salt ions in an electromembrane system with a violation of electroneutrality in the diffusion layer region. *Elektrokhimiya = Electrochemistry*. 2002;38(8):911–920. Available from: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44584753> (accessed on: 12.01.2022). (In Russ.)
6. Urtenov M.Kh., 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.B*. 2008;111(51):14208–14222. Available from: https://www.researchgate.net/publication/5796236_Decoupling_of_the_Nernst-Planck_and_Poisson_Equations_Application_to_a_Membrane_System_at_Overlimiting_Currents (accessed on: 12.01.2022). 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;29(2):151–158. Доступно по: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0013468684870401?via%3Dihub> (accessed on: 12.01.2022). DOI:10.1016/0013-4686(84)87040-1.
8. Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979;75:231–246. Available from: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1979/F2/f29797500231> (accessed on: 12.01.2022). DOI:10.1039/F29797500231.
9. Urtenov M.Kh., Pis'menskii A.V., Nikonenko V.V., Kovalenko A.V. Mathematical modeling of ion transport and dissociation of water at the ion exchange membrane/solution boundary in intensive current modes. *Membrany i membrannye tekhnologii = Membranes and membrane technologies*. 2018;8(1):24–33. Available from: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32360057> (accessed on: 12.01.2022). DOI: 10.1134/S2218117218010054. (In Russ.)
10. Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh., Chubyr N.O., Uzdanova A.M., Gudza V.A. The effect 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. *Ekologicheskii vestnik nauchnykh tsentrov ChES = Ecological Bulletin of the ChES Scientific Centers*. Available from: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36642511> (accessed on: 12.01.2022). DOI: 10.31429/vestnik-15-4-67-84. (In Russ.)
11. Xu H., Ji X., Wang L., Huang J., Han J., Wang Y. Performance study on a small-scale photovoltaic electro dialysis system for desalination. *Renewable Energy*. 2020;154(11):1008–1013. Available from: https://www.researchgate.net/publication/339949517_Performance_study_on_a_small-scale_photovoltaic_electrodialysis_system_for_desalination (accessed on: 12.01.2022). DOI:10.1016/j.renene.2020.03.066.
12. Chubyr N.O., Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh., Sukhinov A.I., Gudza V.A. Modeling and numerical analysis of the effect of the dissociation reaction (recombination) of water molecules on the transport of salt ions in the diffusion layer. *Vestnik Donskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Don State Technical University*. 2019;19(3):268–280. Available from: <https://elibrary.ru/item.asp?id=40962593> (accessed on: 12.01.2022). DOI: 10.23947/1992-5980-2019-19-3-268-280. (In Russ.)
13. 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;10(11):342. Available from: <https://elibrary.ru/item.asp?id=45153303> (accessed on: 12.01.2022). DOI: 10.3390/membranes10110342.
14. Urtenov M.Kh., Kovalenko A.V., Sharafan M.V., Gudza V.A., Chubyr' N.O. Mathematical modeling of unsteady 1:1 electrolyte transfer and investigation of the spatial charge region in membrane systems taking into account electroconvection and dissociation/recombination reaction of water. *Ekologicheskii vestnik nauchnykh tsentrov ChES = Ecological Bulletin of the ChES Scientific Centers*. Available from: <https://elibrary.ru/item.asp?id=46200217> (accessed on: 12.01.2022). DOI: 10.31429/vestnik-18-2-62-71. (In Russ.)
 15. Kharkats Yu.I. On the theory of the migration current exaltation effect. *Elektrokhimiya = Electrochemistry*. 1978;12(14):1840-1844. (In Russ.)
 16. Kovalenko A.V., Gudza I.V., Pismenskiy A.V., Chubyr N.O., Urtenov M.Kh. Theoretical analysis of the current-voltage characteristic of the unsteady 1:1 transfer of an electrolyte in membrane systems, taking into account electroconvection and the dissociation/recombination reaction of water. *Modelirovanie, optimizatsia i informatsionnyie tekhnologii = Modeling, Optimization and Information Technology*. 2021;9(3). Available from: <https://moitvvt.ru/ru/journal/pdf?id=1014> (accessed on: 12.01.2022). DOI: 10.26102/2310-6018/2021.34.3.011. (In Russ.)
 17. Urtenov M.Kh. Chubyr N.O., Gudza V.A. Reasons for the formation and properties of soliton-like charge waves in membrane systems when using overlimiting current modes. *Membranes*. 2020;10(8):189. Available from: https://www.researchgate.net/publication/343693372_Reasons_for_the_Formation_and_Properties_of_Soliton-Like_Charge_Waves_in_Membrane_Systems_When_Using_Overlimiting_Current_Modes (accessed on: 12.01.2022). DOI:10.3390/membranes10080189.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Коваленко Анна Владимировна, д-р. техн. наук, доцент, кафедра прикладной математики, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация
e-mail: savanna-05@mail.ru
ORCID: [0000-0002-3991-0361](https://orcid.org/0000-0002-3991-0361)

Anna Vladimirovna Kovalenko, Dr. Sci., associate professor, Applied Mathematics Department, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

Гудза Виталий Александрович, аспирант, кафедра прикладной математики, Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация.
e-mail: flash.wetal@mail.ru

Vitaly Alexandrovich Gudza, aspirant, Applied Mathematics Department, Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

Чубырь Наталья Олеговна, канд. физ.-мат. наук, доцент, кафедра прикладной математики, Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Российская Федерация.
e-mail: chubyr-natalja@mail.ru
ORCID: [0000-0003-3535-0361](https://orcid.org/0000-0003-3535-0361)

Natalia Olegovna Chubyr, Cand.Sci. (Phys.–Math.), associate professor, Applied Mathematics Department, Kuban State Technological University, Krasnodar, Russian Federation

Хромых Анна Алексеевна, канд. физ.-мат. наук, кафедра информатики и математики Краснодарский университет Министерства

Khromykh Anna Alekseyevna, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Department of Informatics and Mathematics, Krasnodar University of

внутренних дел Российской Федерации,
Краснодар, Российская Федерация.
e-mail: AnnXA@mail.ru

the Ministry of the Internal of Russia,
Krasnodar, Russian Federation

Уртенев Махамет Хусеевич, д-р. физ-мат. наук,
профессор, кафедра прикладной математики,
Кубанский государственный университет,
Краснодар, Российская Федерация
e-mail: urtenovmax@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0252-6247>

Makhamet Khuseevich. Urtenov, Dr. Sci.
(Phys.–Math.), Professor, Applied
Mathematics Department, Kuban State
University, Krasnodar, Russian Federation

*Статья поступила в редакцию 15.01.2022; одобрена после рецензирования 10.03.2022; принята
к публикации 30.03.2022.*

*The article was submitted 15.01.2022; approved after reviewing 10.03.2022;
accepted for publication 30.03.2022.*