

УДК 519.87+004.421

DOI: [10.26102/2310-6018/2021.34.3.011](https://doi.org/10.26102/2310-6018/2021.34.3.011)

Теоретический анализ вольтамперной характеристики нестационарного переноса 1:1 электролита в мембранных системах с учетом электроконвекции и реакции диссоциации / рекомбинации воды

А.В. Коваленко¹, И.В. Гудза¹, А.В. Письменский¹, Н.О. Чубырь², М.Х. Уртенев¹

¹Кубанский государственный университет,
Краснодар, Российская Федерация

²Кубанский государственный технологический университет,
Краснодар, Российская Федерация

Резюме. Вольтамперная характеристика (ВАХ) является важной интегральной характеристикой процесса переноса ионов соли в электромембранных системах, в качестве которых рассматривается канал обессоливания электродиализного аппарата. В статье исследуется теоретическая вольтамперная характеристика, для расчета которой сформулирована и численно решена новая 2D математическая модель нестационарного переноса 1:1 электролита в потенциодинамическом режиме с учетом электроконвекции и некаталитической реакции диссоциации и рекомбинации молекул воды. Установлены основные закономерности изменения вольтамперной характеристики и их связь с электроконвекцией и некаталитической реакцией диссоциации и рекомбинации молекул воды. Показано, что до возникновения электроконвекции значения ВАХ с учетом реакции диссоциации / рекомбинации молекул воды выше значения ВАХ без учета этой реакции. Эта разница вызвана влиянием на напряженность электрического поля продуктов диссоциации воды, т.е. экзальтацией предельного тока. Электроконвекция начинается позже с учетом реакции диссоциации / рекомбинации молекул воды, чем без учета этой реакции. При более высоких значениях скачка потенциала значения ВАХ с учетом реакции диссоциации / рекомбинации молекул воды ниже значения ВАХ без учета этой реакции. Установлено, что несоленоидальная часть тока мала, поэтому общий ток и соленоидальная часть тока совпадают с хорошей точностью как в случае с учетом, так и в случае без учета реакции диссоциации / рекомбинации молекул воды. Таким образом, в первом приближении в качестве общего тока можно рассматривать соленоидальную часть тока, которая рассчитывается с использованием двойного интеграла, устойчивого к ошибкам округления по пространственным переменным, но сохраняющего все особенности изменения плотности тока по времени.

Ключевые слова: вольтамперная характеристика, мембранные системы, сечение канала обессоливания, математическая модель, ионообменная мембрана

Для цитирования: 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://moitvvt.ru/ru/journal/pdf?id=1014> DOI: 10.26102/2310-6018/2021.34.3.011

Theoretical analysis of the current-voltage characteristic of the unsteady 1:1 electrolyte transfer in membrane systems in terms of electroconvection and the dissociation/recombination reaction of water

A.V. Kovalenko¹, I.V. Gudza¹, A.V. Pismenskiy¹, N.O. Chubyr², M.Kh. Urtenov¹

¹ *Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation*

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

Abstract: The current-voltage characteristic (CVC) is an important integral characteristic of the salt ion transfer process in electromembrane systems, which are considered as the desalination channel of the electro dialysis apparatus. The article examines the theoretical current-voltage characteristic, for the calculation of which a new 2D mathematical model of non-stationary 1:1 electrolyte transfer in a potentiodynamic mode is formulated and numerically solved, taking into account the electroconvection and non-catalytic reaction of dissociation and recombination of water molecules. The main regularities of changes in the current-voltage characteristic and their connection with the electroconvection and non-catalytic reaction of dissociation and recombination of water molecules are established. It is shown that before the electroconvection occurs, the values of CVC in terms of the dissociation/recombination reaction of water molecules are higher than the values of CVC without taking into account this reaction. This difference is caused by the effect of the water dissociation products, i.e., the exaltation of the limiting current, on the electric field strength. Electroconvection begins later in terms of the dissociation/recombination reaction of water molecules, than without consideration to this reaction. At higher values of the potential jump, the values of the VAC in terms of the dissociation/recombination reaction of water molecules are lower than the values of the CVC without consideration to this reaction. It is established that the non-solenoidal part of the current is small, so the total current and the solenoid part of the current coincide with good accuracy, both in the case of considering and in the case without considering the dissociation/recombination reaction of water molecules. Thus, in the first approximation, the total current can be regarded as the solenoid part of the current, which is calculated using a double integral that is resistant to rounding errors in spatial variables, but retains all the features of the change in current density over time.

Keywords: current-voltage characteristic, membrane systems, mathematical model, cross-section of the desalting channel, ion-exchange membrane

For citation: 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. *Modeling, Optimization and Information Technology*. 2021;9(3). Available from: <https://moitvvt.ru/ru/journal/pdf?id=1014> DOI: 10.26102/2310-6018/2021.34.3.011 (In Russ).

Введение

Вольтамперная характеристика (ВАХ) широко используется при экспериментальном изучении сверхпредельного переноса [1,2]. Эти экспериментальные исследования ВАХ в сверхпредельном режиме, показывают сложное, нестационарное и неустойчивое поведение ВАХ. Однако, аналогичных теоретических исследований ВАХ за исключением работ [3,4] нет. Это вызвано с двумя чисто математическими проблемами. Первая связана с необходимостью вывода формулы для расчета ВАХ, которое с одной стороны адекватно отображала бы нестационарное и неустойчивое поведение ВАХ по времени, а с другой стороны, была устойчивой относительно ошибок округления по пространственным переменным. В работах [3,4] впервые была выведена

формула, позволяющая рассчитать теоретические ВАХ. Вторая проблема заключается в разработке математической модели процессов, на основе которой рассчитывается ВАХ. В данной статье исследуется совместное влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды и электроконвекции на теоретическую ВАХ в электромембранной системе, в качестве которой рассматривается канал обессоливания ЭДА.

Диссоциация воды в системах с ионообменными мембранами исследовалась экспериментальными методами в [5-7], и теоретически, с использованием математических моделей в [3-4]. В настоящее время доказано существование каталитической и некаталитической диссоциации воды. Каталитическая диссоциация воды возникает на ионообменных мембранах в реакциях переноса протона между заряженными группами в мембране и молекулами воды [8,9]. В [10,11] показано, что в растворе в области пространственного заряда происходит неустраняемая некаталитическая реакция диссоциации молекул воды, вызванная большими значениями напряженности электрического поля. В данной статье исследуется именно некаталитическая реакция и ее влияние на ВАХ.

Известно, что электроконвекция является основной причиной сверхпредельного переноса [12-14], вызванной в результате взаимодействия электрического поля с индуцированным этим полем пространственным зарядом, локализованным на межфазных границах раствор / мембрана.

Появление ионов H^+ и OH^- в результате диссоциации воды может привести к уменьшению или даже исчезновению пространственного заряда, который лежит в основе электроконвекции. Следовательно, появление и развитие области пространственного заряда, некаталитическая реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды, а также электроконвекция неразрывно связаны и их необходимо изучать вместе.

Таким образом, совместный учет влияния реакции диссоциации-рекомбинации молекул воды и электроконвекции на ВАХ является актуальной проблемой.

1. Математическая модель

1.1. Схема канала обессоливания

Рассмотрим 2D канал обессоливания электродиализного аппарата (рис 1), образованный анионообменной мембраной (АОМ) и катионообменной мембраной (КОМ). В канал подается раствор 1:1 соли, например, раствор NaCl или KCl. Как было показано выше, в области пространственного заряда вблизи ионообменных мембран происходит некаталитическая реакция диссоциации молекул воды.

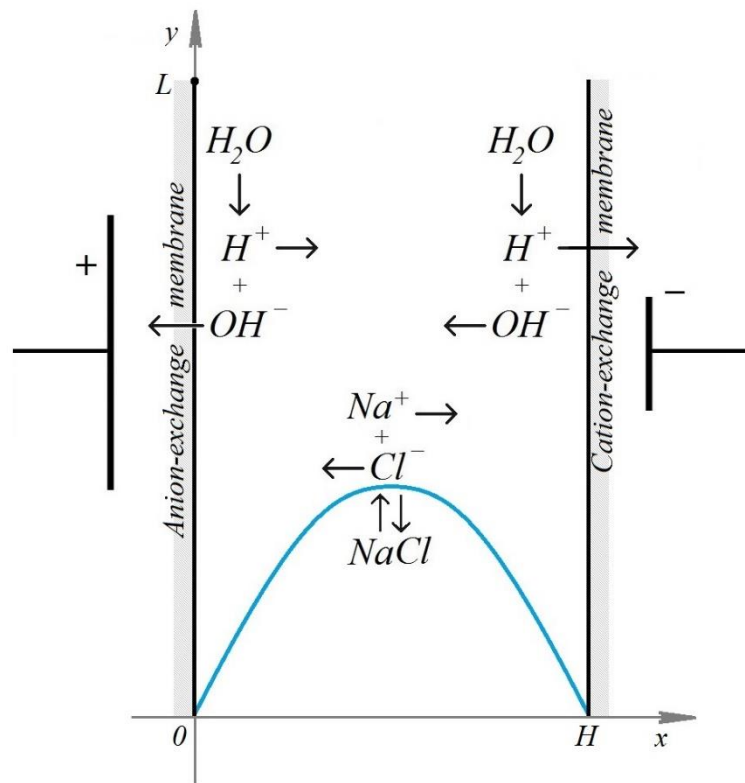


Рисунок 1 – Схема канала обессоливания и моделируемых явлений ось Ox направлена поперек канала, при $x=0$ расположена АОМ, а при $x=H$ – КОМ, ось Oy направлена вдоль канала, $y=0$ - вход в канал, $y=L$ выход из канала. К системе прикладывается некоторый скачок потенциала. Ионы OH^- , образовавшиеся вблизи анионообменной мембраны переносятся через эту мембрану и в дальнейших процессах переноса не участвуют, ионы H^+ движутся в глубь раствора. Аналогичный процесс происходит возле катионообменной мембраны, а OH^- идет навстречу H^+ и рекомбинируют с ними в глубине раствора

Figure 1 – Scheme of the desalination channel and the simulated phenomena, the Ox axis is directed across the channel, at $x=0$, the AOM is located, and at $x=H$ -COM, the Oy axis is directed along the channel, $y=0$ is the entrance to the channel, $y=L$ is the exit from the channel. A certain potential jump is applied to the system. OH^- ions formed near the anion exchange membrane are transferred through this membrane and do not participate in further transfer processes, H^+ ions move deeper into the solution. A similar process occurs near the cation exchange membrane, and OH^- go towards H^+ and recombine with them in the depth of the solution

Двумерная математическая модель нестационарного переноса 1:1 электролита с учетом некаталитической реакции диссоциации и рекомбинации молекул воды, а также электроконвекции описывается следующей краевой задачей (представлена в пункте 1.2).

1.2 Система уравнений

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

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

$$\Delta\varphi = -\frac{F}{\varepsilon_r}(z_1C_1 + z_2C_2 + z_3C_3 + z_4C_4) \quad (3)$$

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

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

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

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

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, $z_1 = 1, z_2 = -1, z_3 = 1, z_4 = -1$ – 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 раствора, 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 .

Уравнения (1) Нернста-Планка [15] являются уравнениями материального баланса, уравнение Пуассона (3) – законом сохранения заряда, уравнения Навье-Стокса (5), (6) – законом сохранения количества движения. Формула для вычисления плотности тока (5) фиксирует тот факт, что в растворе ток определяется как движение ионов. Формула (2) показывает, что общий поток \vec{j}_i состоит из электромиграционного $-z_i \frac{F}{RT_0} D_i C_i \nabla \varphi$, диффузионного $-D_i \nabla C_i$ и конвективного потоков $C_i \vec{V}$. Таким образом, все уравнения являются законом сохранения за исключением общепринятого [15] соотношения (2) и не содержит никаких подгоночных параметров.

1.3 Краевые условия:

При $x = 0$ (на АОМ):

$$-\vec{n} \cdot \left(-\frac{F}{RT} C_1 D_1 \nabla \varphi - D_1 \nabla C_1 \right) \Big|_{x=0} = 0 \quad (7)$$

$$C_2(t, 0, y) = C_{2a} \quad (8)$$

$$-\vec{n} \cdot \left(-\frac{F}{RT} C_3 D_3 \nabla \varphi - D_3 \nabla C_3 \right) \Big|_{x=0} = 0 \quad (9)$$

$$-\vec{n} \cdot \nabla C_4(t, 0, y) = 0 \quad (10)$$

$$-\vec{n} \cdot \vec{v}(t, 0, y) = 0 \quad (11)$$

$$\varphi(t, 0, y) = \Delta_r \varphi \cdot t \quad (12)$$

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

$$C_1(t, H, y) = C_{1k} \quad (13)$$

$$-\vec{n} \cdot \left(\frac{F}{RT} C_2 D_2 \nabla \varphi - D_2 \nabla C_2 \right) \Big|_{x=H} = 0 \quad (14)$$

$$-\vec{n} \cdot \nabla C_3(t, H, y) = 0 \quad (15)$$

$$-\vec{n} \cdot \left(\frac{F}{RT} C_4 D_4 \nabla \varphi - D_4 \nabla C_4 \right) \Big|_{x=H} = 0 \quad (16)$$

$$-\vec{n} \cdot \vec{v}(t, H, y) = 0 \quad (17)$$

$$\varphi(t, H, y) = 0 \quad (18)$$

Условия (7), (9) и (14), (16) означают идеальную селективность ионообменных мембран по отношению к коионам (противоионам). В условиях (10) и (13) задается концентрация противоионам (коионам) на мембранах, соответствующие их обменной емкости. Условия (10),(15) предполагают обменную емкость ионообменных мембран настолько большой, что они переносят продукты диссоциации молекул воды беспрепятственно. Условия (11), (17) означает условия прилипания раствора к поверхности мембран. В условиях (12), (18) предполагается, что скачок потенциала увеличивается с заданной скоростью развертки $\Delta_r \varphi$. Все граничные условия естественны и учитывают свойства мембран.

При $y=0$ – условия на входе в КО:

$$C_i(t, x, 0) = C_{i,0}, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (19)$$

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

$$\varphi(t, x, 0) = \Delta_r \varphi \cdot \frac{x}{H} \quad (20)$$

Условия на концентрации на входе в канал обессоливания (19) естественны и локальной предполагают, что концентрации на входе постоянные и выполняется условие электронейтральности. Условия (20) согласованы с условиями (19) и законом Ома.

$$V_x = 0, V_y = 6V_0 \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H}\right) \quad (21)$$

Условия (21) задают течение Пуазеля на входе в канал. При $y=L$ – условия на выходе ($L=4H$):

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}_i(t, x, L) = -V_y(t, x, L)C_i(t, x, L), \quad i = 1..4, \quad (22)$$

$$-\vec{n} \cdot \nabla \varphi = 0 \quad (23)$$

Условие (22) на выходе означает, что ионы свободно выносятся вместе с потоком раствора, а (23) означает отсутствие скачка потенциала на выходе из канала. На скорости на выходе задается условие отсутствия продольных напряжений.

Эти условия естественны для выхода из канала обессоливания. Начальные условия ($t = 0$):

$$C_i(0, x, y) = C_{i0}, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (24)$$

$$\varphi(0, x, y) = 0 \quad (25)$$

$$\vec{v}(0, x, y) = \left(0, \frac{1}{6} \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H}\right)\right) \quad (26)$$

Начальные условия (24)-(26) естественны для канала обессоливания.

Таким образом, краевая задача основана на фундаментальных законах сохранения и свойствах мембран и не содержит никаких подгоночных параметров.

1.4 Формула для расчета ВАХ

Для расчета теоретической вольтамперной характеристики по ионам соли используется формула из работы [4], позволяющую находить ее численно, устойчиво относительно ошибок округления. Приведем эту формулу с некоторыми модификациями.

Как показано в [4], для вычисления общей плотности тока, проходящего через канал обессоливания можно использовать формулу:

$$i_{av}(t) = \frac{1}{HL} \int_0^H \int_0^L I_x(t, s, y) dy ds - \frac{1}{2HL} \int_0^L \int_0^H (H - 2x) \operatorname{div} \vec{I} dx dy \quad (27)$$

Обозначим

$$i_{d0}(t) = \frac{1}{HL} \int_0^H \int_0^L I_x(t, s, y) dy ds \quad (28)$$

$$i_{d1}(t) = \frac{1}{2HL} \int_0^L \int_0^H (H - 2x) \operatorname{div} \vec{I} dx dy \quad (29)$$

Тогда получим:

$$i_{av}(t) = i_{d0}(t) - i_{d1}(t) \quad (31)$$

Заметим, что если ток \vec{I} является соленоидальным, то тогда $\operatorname{div} \vec{I} = 0$ и $i_{d0}(t) = i_{av}(t)$, т.е. $i_{d0}(t)$ - соленоидальная, а $i_{d1}(t)$ - несоленоидальная части плотности тока. Таким образом, по физическому смыслу $i_{d0}(t)$ усредненный ток проводимости по

ионом соли, а $i_{a1}(t)$ усредненный ток, связанный с током смещения, а именно с током вызванным изменением плотности заряда во времени.

Обратим внимание, что хотя в эти формулы явно не входят концентрации ионов H^+ и OH^- тем не менее они зависят неявно от них, поскольку потенциал и скорость течения раствора зависят от реакции диссоциации/рекомбинации, то есть от C_3, C_4 . Вследствие этого в дальнейшем необходимо сопоставлять вольтамперные характеристики, рассчитанные как с учетом, так и без учета данной реакции.

Для обезразмеривания плотности тока будем использовать предельный диффузионный ток по Левеку:

$$i_{lim} = \frac{FDC_0}{H(T_1 - t_1)} \left[1.47 \left(\frac{H^2 V_0}{LD} \right)^{1/3} - 0.2 \right], T_1 = 1, t_1 = 0.5 \quad (33)$$

где D - коэффициент диффузии электролита, T_1, t_1 - числа переноса ионов соли в растворе и мембране.

2. Результаты численного анализа

Для численного решения используется метод конечных элементов, с расщеплением решаемой задачи, на каждом слое по времени на гидродинамическую и электрохимическую подзадачи в сочетании с методом последовательных приближений, для разных значений входных параметров: граничных концентраций противоионов, скачка потенциала, начальных условий.

Ниже приведены результаты расчетов, как правило, при следующих естественных значениях параметров: $\Delta_r \varphi = 0.002V/c$, $C_{1k} = C_{2a} = 0.1 \text{ моль/м}^3$, $C_{3k} = C_{4a} = 0.01 \text{ моль/м}^3$, $C_1(0, x) = C_2(0, x) = 0.1 \text{ моль/м}^3$, $C_{10}(x) = C_{20}(x) = 0 \text{ моль/м}^3$, $\varphi_0(x) = 0$.

2.1 Влияние реакции диссоциации/рекомбинации на парциальную вольтамперную характеристику ($i_{a0}(t)$) по ионам соли

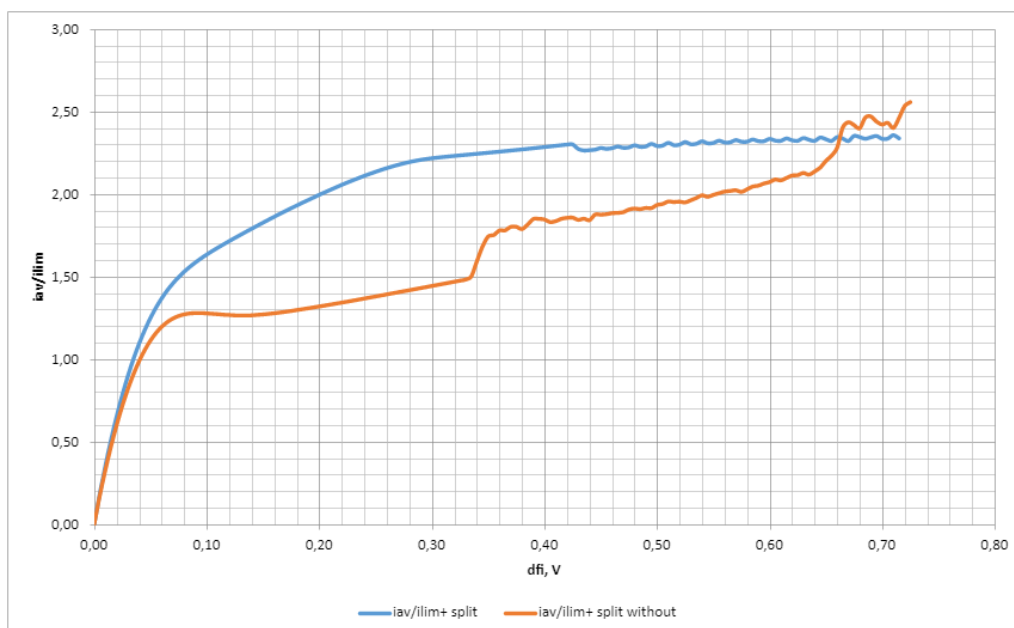
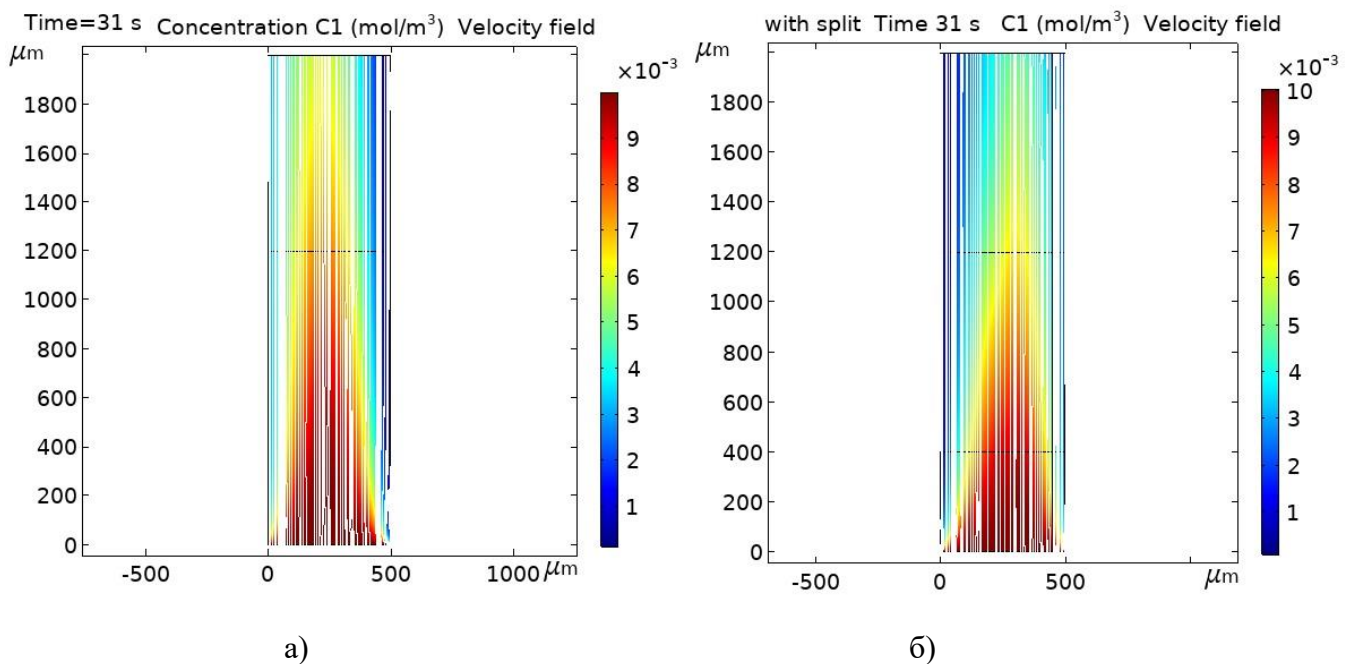


Рисунок 2 – Вольтамперные характеристики, рассчитанные по ионам соли с учетом (синяя линия) и без учета реакции диссоциации/рекомбинации воды (коричневая линия)
 Figure 2 – Current-voltage characteristics calculated from salt ions with consideration (blue line) and without consideration of the dissociation/recombination reaction of water (brown line)

Как следует из рисунка 2 реакция диссоциации/рекомбинации увеличивает ВАХ по ионам соли вплоть до 0.66В (что соответствует примерно $2.35I_{lim}$). В пределах изменения скачка потенциала от 0.02В до 0.32 электроконвективных вихрей нет, за исключением «стационарного» вихря у катионообменной мембраны при входе в канал (рисунок 3 а - г). Начиная с 0.66 В электроконвективные вихри в задаче без учета некаталитической реакции диссоциации / рекомбинации становятся значительно больше, чем в задаче с учетом этой реакции. Связано это с тем, что пространственный заряд примембранных областях из-за некаталитической реакции диссоциации становится значительно меньше, а, следовательно, и электроконвективные вихри будут меньше. Из-за этого доставка свежего раствора из глубины канала в задачах без учета диссоциации значительно больше, чем в задачах с учетом диссоциации. Соответственно потоки и ток будут больше.

Как видно, из рисунка 3 а,б уже при $t=0.32$ концентрация катионов соли меньше при учете некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации. В дальнейшем эта закономерность сохраняется на рисунке 3 в, г. Это связано с известным фактом экзальтации предельного тока, исследованного Харкацом и др. в работах [16,17], где показано, что ток ионов соли увеличивается, когда начинается реакция диссоциации на некоторую величину, которую называют экзальтационным током, который пропорционален потоку продуктов диссоциации воды [16]. На рисунке 2 разница между верхней (синей) ВАХ и нижней (коричневой) является экзальтационным током, нормированным на предельный диффузионный ток. Увеличение потоков катионов, в свою очередь приводит к увеличению плотности тока по ионам соли, а значит и к уменьшению концентрации катионов.



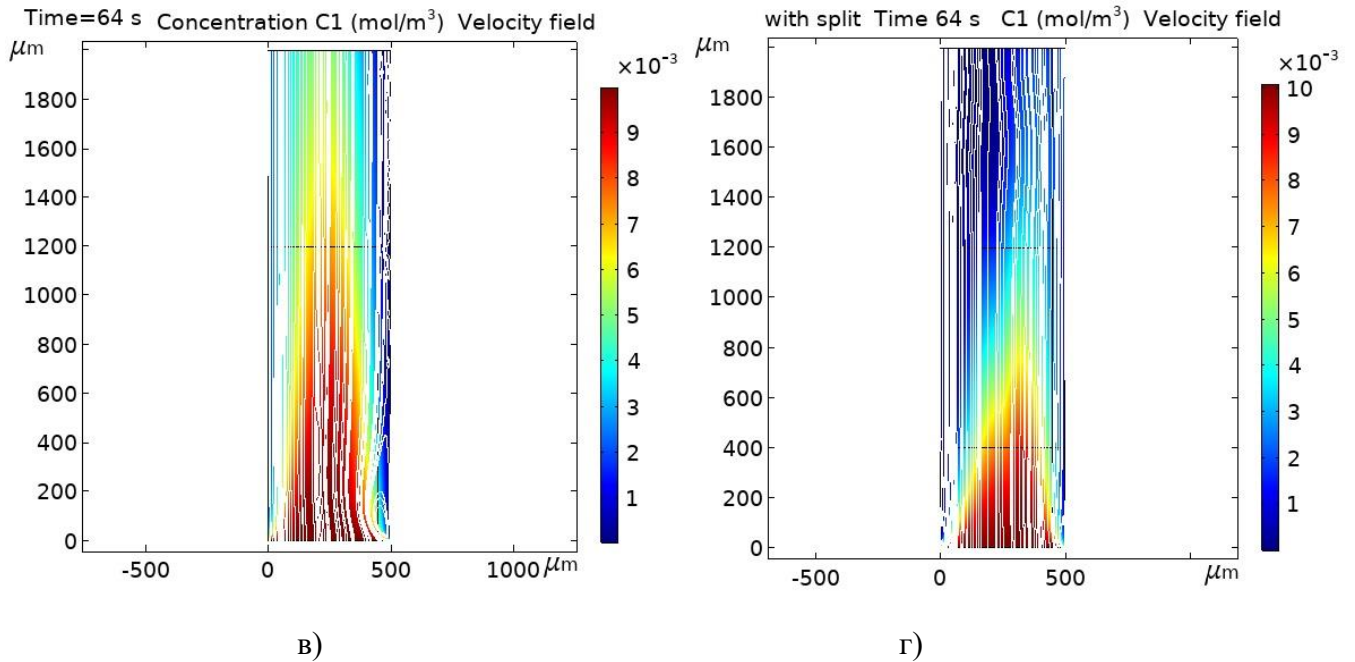
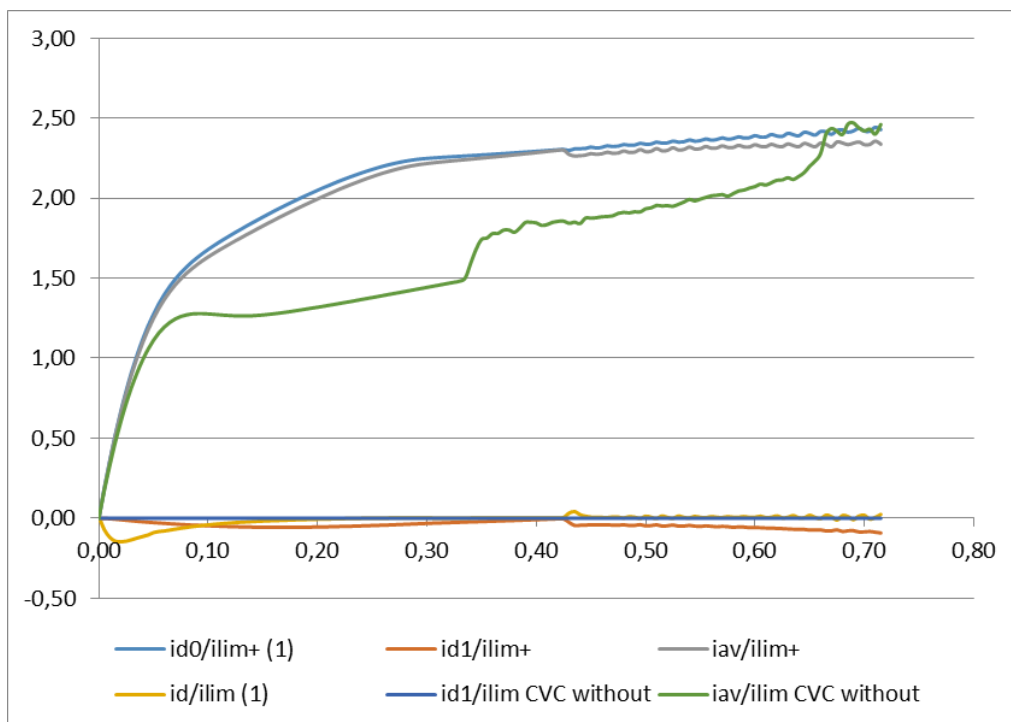


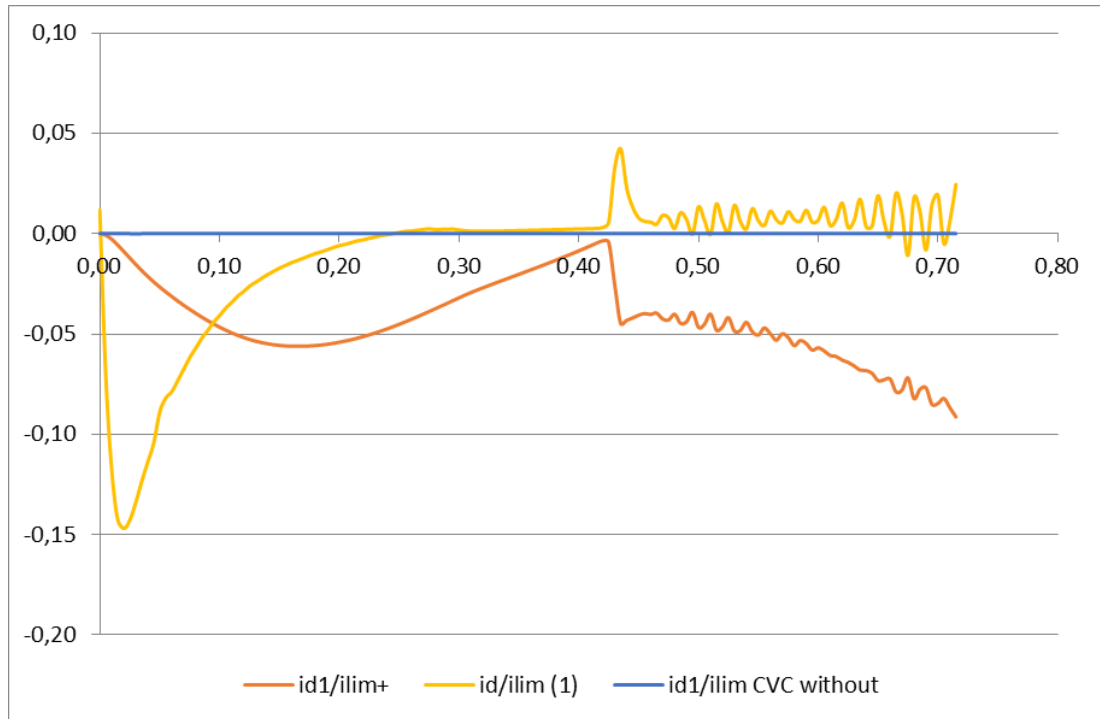
Рисунок 3 – Сопоставление линий тока и концентраций: а,в – соответствуют течениям и концентрации катионов с учетом электроконвекции, но без учета некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации; б,г – тоже самое, но с учетом некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации

Figure 3 – Comparison of current lines and concentrations: a,c – correspond to the currents and concentrations of cations, taking into account electroconvection, but without taking into account the non-catalytic dissociation/recombination reaction; b, d – the same, but taking into account the non-catalytic dissociation/recombination reaction

2.2 Влияние реакции диссоциации/рекомбинации на соленоидальную и несолоноидальную части вольтамперной характеристики



а)



б)

Рисунок 4 – Нормированные на предельный ток графики ВАХ: с учетом реакции диссоциации / рекомбинации: общей, соленоидальной и несолоноидальной частей: а) – серым цветом показан общий ВАХ, голубым цветом показано ВАХ соленоидальной части, коричневым цветом показана несолоноидальная часть ВАХ; без учета реакции диссоциации / рекомбинации: а) – зеленым цветом общий ВАХ, синим ВАХ несолоноидальная часть; б) – увеличение графиков ВАХ для несолоноидальной части

Figure 4 – CVC graphs normalized for the limiting current: taking into account the dissociation / recombination reaction: common, solenoidal and non-solenoidal parts: a) - the total CVC is shown in gray, the CVC of the solenoidal part is shown in blue, the non-solenoidal part of the CVC is shown in brown; without taking into account the dissociation / recombination reaction: a) – the general CVC is green, the non-solenoidal part is blue; b) – an increase in the CVC graphs for the non-solenoidal part

Из рисунка 4 а) видно, что общий ток и соленоидальная часть тока совпадают с хорошей точностью, как в случае с учетом так и в случае без учета реакции диссоциации / рекомбинации молекул воды вследствие того что несолоноидальная часть тока мала (рисунок 4 б). Таким образом, в первом приближении в качестве общего тока можно рассматривать соленоидальную часть тока, которая рассчитывается с использованием двойного интеграла, поэтому ошибки округления по пространственным переменным сглаживаются. В тоже время все особенности изменения плотности тока по времени сохраняются.

Заключение. В статье теоретически, с использованием математической модели, впервые проанализирована вольтамперная характеристика нестационарного переноса ионов бинарной соли в канале обессоливания с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды и электроконвекции. Установлены основные закономерности изменения ВАХ, а именно, показано, что до возникновения

электроконвекции значения ВАХ с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды выше значения ВАХ без учета этой реакции. Эта разница вызвана влиянием на напряжённость электрического поля продуктов диссоциации воды, т.е. экзальтацией предельного тока. Появление в примембранных областях пространственного заряда растворе, ионов H^+ , OH^- имеющих противоположный знак, уменьшает как величину, так и размеры этих ОПЗ, но не уничтожает их. Вследствие этого электроконвекция начинается позже, при более высоких значениях скачка потенциала, но значения ВАХ с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды ниже значения ВАХ без учета этой реакции.

Установлено, что несоленоидальная часть тока мала, поэтому общий ток и соленоидальная часть тока совпадают с хорошей точностью, как в случае с учетом так и в случае без учета реакции диссоциации / рекомбинации молекул воды. Таким образом, в первом приближении в качестве общего тока можно рассматривать соленоидальную часть тока, которая рассчитывается с использованием двойного интеграла по всему каналу обессоливания, устойчивого к ошибкам округления по пространственным переменным, но сохраняющего все особенности изменения плотности тока по времени.

Таким образом, впервые теоретически, с использованием математической модели установлены основные закономерности влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды и электроконвекции на парциальную вольтамперную характеристику по ионов соли.

Благодарности

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

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 19-08-00252 A: Theoretical and experimental studies of current–voltage characteristic of electromembrane systems.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будников, Е.Ю. Анализ флуктуационных явлений в области запредельных токов в электромембранной системе. *Дисс. канд. физ.-мат. н. М.*, 2000;115.
2. Будников, Е.Ю., Кукоев И.Ю., Максимычев А.В., Мирошникова И.Н., Тимашев С.Ф., Гуляев А.М.. Вейвлет и Фурье-анализ электрических флуктуаций в полупроводниковых и электрохимических системах. *Измерительная Техника*. 1999;11:40-44.
3. Shkorkina I., Chubyr N., Gudza V., Urtenov M.A.Kh. Analysis of theoretical current-voltage characteristic of non-stationary transport in the cross-section of the desalination channel. *E3S Web of Conferences. Ser. "Topical Problems of Agriculture, Civil and Environmental Engineering, TPACEE 2020"*. 2020;02015. Доступно по: https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2020/84/e3sconf_TPACEE2020_02015/e3sconf_TPACEE2020_02015.html. DOI: 10.1051/e3sconf/202022402015 (дата обращения: 28.06.2021).
4. Urtenov M.Kh., Kovalenko A.V., Sukhinov A.I., Chubyr N.O., Gudza V.A. Model and numerical experiment for calculating the theoretical current-voltage characteristic in electro-membrane systems. *IOP Conference Series: Materials Science and*

- Engineering. Collection of materials of the XV International Scientific - Technical Conference. Don State Technical University. 2019;012030. Доступно по: https://www.researchgate.net/publication/337743733_Model_and_numerical_experiment_for_calculating_the_theoretical_current-voltage_characteristic_in_electro-membrane_systems. DOI: 10.1088/1757-899X/680/1/012030. (дата обращения: 28.06.2021).*
5. Kressman T.R.E., Tye F.L. The effect of current density on the transport of ions through ion selective membranes. *Disc. Far. Soc.* 1956;21:183-192.
 6. 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;52:2641-2645.
 7. Simons R., Water splitting in ion exchange membranes. *Electrochim.* 1985;30(3):275 - 282.
 8. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H., J. Colloid Interface Sci, 2001;1:188-195.
 9. Уртенев 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>. DOI: 10.1134/S2218117218010054. (дата обращения: 28.06.2021).
 10. Коваленко А. В., Уртенев М.Х., Чубырь Н.О., Узденова А.М., Гудза В.А. Влияние температурных эффектов, связанных с реакциями диссоциации/рекомбинации молекул воды и джоулевым нагревом раствора на стационарный перенос ионов соли в диффузионном слое. *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества.* 2018;4:67-84. Доступно по: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36642511>. DOI: 10.31429/vestnik-15-4-67-84. (дата обращения: 28.06.2021).
 11. Чубырь Н.О., Коваленко А.В., Уртенев М.Х. Двумерные математические модели переноса бинарного электролита в мембранных системах (Численный и асимптотический анализ). Краснодар.: Изд-во КубГТУ. 2012:132.
 12. Rubinstein I., Maletzki F. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface. *Trans. Faraday Soc.* 1991;87(13):2079-2087.
 13. 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 enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells. *J. Membr.Sci.* 2013;447:190-202. Доступно по: https://www.researchgate.net/publication/259460278_Basic_mathematical_model_of_overlimiting_transfer_enhanced_by_electroconvection_in_flow-through_electrodialysis_membrane_cells. DOI:10.1016/j.memsci.2013.07.033. (дата обращения: 28.06.2021).
 14. Kim B, Choi S, Pham V, Kwak R, Han J., Energy efficiency enhancement of electromembrane desalination systems by local flow redistribution optimized for the asymmetry of cation/anion diffusivity. *Journal of Membrane Science.* 2017;524:280-287. Доступно по: https://www.researchgate.net/publication/310661107_Energy_Efficiency_Enhancement_of_Electromembrane_Desalination_Systems_by_Local_Flow_Redistribution_Optimized_for_the_Asymmetry_of_CationAnion_Diffusivity. DOI:10.1016/j.memsci.2016.11.046. (дата обращения: 28.06.2021).
 15. Newman, J.; Thomas-Alyea, K.E. *Electrochemical systems*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Honoken, NJ, USA, 2004;647. ISBN 0-471-47756-7.

16. Харкац Ю.И. К теории эффекта экзальтации миграционного тока. *Электрохимия*. 1978;12(14):1840-1844.
17. Харкац Ю.И. Эффект корреляционной экзальтации токов при протекании параллельных электрохимических процессов в отсутствии фонового электролита // *Электрохимия*. 1978;11(14):1716-1720.

REFERENCES

1. Budnikov, E. Y. Analysis of fluctuation phenomena in the field of extreme currents in an electromembrane system. *Dissertation for the degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences. Moscow*. 2000;115. (In Russ)
2. Budnikov, E. Yu., Kukoev I. Yu., Maksimychev A.V., Miroshnikova I. N., Timashev S. F., Gulyaev A.M.. Wavelet and Fourier analysis of electrical fluctuations in polyconducting and electrochemical systems. *Measuring Equipment*. 1999;11:40-44. (In Russ)
3. Shkorkina I., Chubyr N., Gudza V., Urtenov M.A.Kh. Analysis of theoretical current-voltage characteristic of non-stationary transport in the cross-section of the desalination channel. *E3S Web of Conferences. Ser. "Topical Problems of Agriculture, Civil and Environmental Engineering, TPACEE 2020"*. 2020;02015. Available at: https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2020/84/e3sconf_TPACEE2020_02015/e3sconf_TPACEE2020_02015.html. DOI: 10.1051/e3sconf/202022402015 (accessed 28.06.2021).
4. Urtenov M.Kh., Kovalenko A.V., Sukhinov A.I., Chubyr N.O., Gudza V.A. Model and numerical experiment for calculating the theoretical current-voltage characteristic in electro-membrane systems. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Collection of materials of the XV International Scientific - Technical Conference. Don State Technical University*. 2019;012030. Available at: https://www.researchgate.net/publication/337743733_Model_and_numerical_experiment_for_calculating_the_theoretical_current-voltage_characteristic_in_electro-membrane_systems. DOI: 10.1088/1757-899X/680/1/012030. (accessed 28.06.2021).
5. Kressman T.R.E., Tye F.L. The effect of current density on the transport of ions through ion selective membranes. *Disc. Far. Soc.* 1956;21:183-192.
6. 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; 52: 2641-2645.
7. Simons R., Water splitting in ion exchange membranes. *Electrochim.* 1985;30(3):275 - 282.
8. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H., *J. Colloid Interface Sci*, 2001;1:188-195.
9. Urtenov M. Kh., Pismenskiy A.V., Nikonenko V. V., Kovalenko A.V. Mathematical modeling of ion transfer and water dissociation at the ion exchange membrane / solution boundary in intensive current modes. *Membranes and membrane technologies*. 2018;8(1): 24-33. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=32360057>. DOI: 10.1134/S2218117218010054. (In Russ) (accessed 28.06.2021).
10. Kovalenko A.V., Urtenov M. Kh., Chubyr N. O., Uzdenova A.M., Gudza V. A. The influence of temperature effects related with dissociation/recombination of water molecules and Joule heating of solution on stationary transport of salt ions in diffusion layer. *Ecological Bulletin of the Scientific Centers of the Black Sea Economic Cooperation*. 2018;15 (4):67-84. Available at: <https://elibrary.ru/item.asp?id=36642511>. DOI: 10.31429/vestnik-15-4-67-84. (In Russ) (accessed 28.06.2021).
11. Chubyr N. O., Kovalenko A.V., Urtenov M. Kh. Two-dimensional mathematical models of binary electrolyte transfer in membrane systems (Numerical and asymptotic analysis). Krasnodar.: Publishing house of KubSTU. 2012:132. ISBN: 978-5-8333-0417-4 (In Russ)

12. Rubinstein I., Maletzki F. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface. *Trans. Faraday Soc.* 1991;87(13):2079-2087.
13. Urtenov, M. Kh.; 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 enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells. *J. Membr. Sci.* 2013;447:190-202. Available at: https://www.researchgate.net/publication/259460278_Basic_mathematical_model_of_overlimiting_transfer_enhanced_by_electroconvection_in_flow-through_electrodialysis_membrane_cells. DOI:10.1016/j.memsci.2013.07.033. (accessed 28.06.2021).
14. Kim B, Choi S, Pham V, Kwak R, Han J., Energy efficiency enhancement of electromembrane desalination systems by local flow redistribution optimized for the asymmetry of cation/anion diffusivity. *Journal of Membrane Science.* 2017;524:280-287. Available at: https://www.researchgate.net/publication/310661107_Energy_Efficiency_Enhancement_of_Electromembrane_Desalination_Systems_by_Local_Flow_Redistribution_Optimized_for_the_Asymmetry_of_CationAnion_Diffusivity. DOI:10.1016/j.memsci.2016.11.046. (accessed 28.06.2021).
15. Newman, J.; Thomas-Alyea, K.E. *Electrochemical systems*, 3rd ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Honoken, NJ, USA, 2004;647. ISBN 0-471-47756-7.
16. Kharkats Yu. I. On the theory of the migration current exaltation effect. *Electrochemistry.* 1978;12(14):1840-1844. (In Russ)
17. Kharkats Yu. I. The effect of correlation exaltation of currents during parallel electrochemical processes in the absence of a background electrolyte. *Electrochemistry.* 1978;11(14):1716-1720. (In Russ)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Коваленко Анна Владимировна, д-р. техн. наук, доцент, кафедра прикладной математики, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Российская Федерация.

e-mail: savanna-05@mail.ru

ORCID: [0000-0002-3991-0361](https://orcid.org/0000-0002-3991-0361)

Гудза Инна Владимировна, аспирант, кафедра прикладной математики, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Российская Федерация.

e-mail: shkorkina_inna@mail.ru

Письменский Александр Владимирович, канд. физ.-мат. наук, кафедра прикладной математики, ФГБОУ ВО «Кубанский

Anna Vladimirovna Kovalenko, Dr. Sci., associate professor, Applied Mathematics Department, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Kuban State University», Krasnodar, Russian Federation

Inna Vladimirovna Gudza, aspirant, Applied Mathematics Department, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Kuban State University», Krasnodar, Russian Federation

Alexandr Vladimirovich Pismenskiy, Cand.Sci. (Phys.–Math.), Applied Mathematics Department, Federal State Budgetary Educational Institution of

государственный университет», Краснодар,
Российская Федерация.
e-mail: archer812@mail.ru

Чубырь Наталья Олеговна, канд. физ-мат.
наук, доцент, кафедра прикладной математики,
ФГБОУ ВО «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)

Уртенов Махамет Хусеевич, д-р. физ-мат.
наук, профессор, кафедра прикладной
математики, ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный университет», Краснодар,
Российская Федерация.
e-mail: urtenovmax@mail.ru
ORCID: [0000-0002-0252-6247](https://orcid.org/0000-0002-0252-6247)

Higher Education «Kuban State University»,
Krasnodar, Russian Federation

Natalia Olegovna Chubyr, Cand.Sci. (Phys.–
Math.), associate professor, Applied Mathematics
Department, Federal State Budgetary Educational
Institution of Higher Education «Kuban State
Technological University», Krasnodar, Russian
Federation

Makhamet Khuseevich. Urtenov, Dr. Sci. (Phys.–
Math.), Professor, Applied Mathematics Department,
Federal State Budgetary Educational Institution of
Higher Education «Kuban State University»,
Krasnodar, Russian Federation