

УДК 519.87+004.421

DOI: [10.26102/2310-6018/2020.30.3.020](https://doi.org/10.26102/2310-6018/2020.30.3.020)

Вольтамперная характеристика нестационарного переноса ионов 1:1 соли в сечении канала обессоливания

И.В. Шкоркина¹, Н.О. Чубырь², В.А. Гудза¹, М.Х. Уртенов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет»,
Краснодар, Российская Федерация

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный технологический университет»,
Краснодар, Российская Федерация

Резюме: Основной целью работы является вывод и анализ разных формул для расчета вольтамперной характеристики (ВАХ) нестационарного переноса 1:1 электролита в сечении канала обессоливания, включающего в себя анионообменную (АОМ) и катионообменную (КОМ) мембраны, и установление фундаментальных закономерностей изменения ВАХ со временем. Моделирование осуществляется на основе уравнений Нернста-Планка-Пуассона. Рассмотрен перенос ионов сильных электролитов NaCl и KCl через тонкий реакционный слой ионообменных мембран в сечении канала обессоливания. С этой целью построена принципиальная электрическая схема течения тока в цепи, включающей сечение канала обессоливания. Из анализа этой цепи следует, что общий ток состоит из тока проводимости и тока смещения. Ток проводимости, определяется потоком ионов соли. Ток смещения идет на образование и развитие области пространственного заряда. В связи с изменением прироста скачка потенциала (потенциодинамический режим), общий ток в цепи при расчете ВАХ меняется по времени, и его изменение можно считать медленным. В этом случае ток смещения практически не проходит через сечение канала обессоливания пока медленно меняется плотность распределения заряда. В случае быстрого изменения плотности распределения заряда (явление пробоя, а также до и после пробоя) ток смещения принимает достаточно большие значения. ВАХ по току смещения необходимо учитывать отдельно. Поскольку значение ВАХ, рассчитанное при исследовании тока переноса значительно больше, чем значение ВАХ, при токе смещения, то влияние эффекта электрического «пробоя» на ток переноса малозаметно. Поэтому эффект «пробоя» необходимо исследовать по ВАХ тока смещения. Предложена формула для расчета ВАХ тока проводимости устойчивая относительно ошибок округления. Исследован эффект нестационарности при больших темпах прироста скачка потенциала.

Ключевые слова: вольтамперная характеристика, мембранные системы, сечение канала обессоливания, математическая модель, миграционный ток, диффузионный ток.

Для цитирования: Шкоркина И.В., Чубырь Н.О., Гудза В.А., Уртенов М.А.Х. Вольтамперная характеристика нестационарного переноса ионов 1:1 соли в сечении канала обессоливания.

Моделирование, оптимизация и информационные технологии. 2020;8(3). Доступно по:

https://moit.vivt.ru/wp-content/uploads/2020/08/ShkorkinaSoavtors_3_20_1.pdf DOI:

10.26102/2310-6018/2020.30.3.020

Current-voltage characteristic of non-stationary 1:1 salt ion transport in the section of desalination channel

I.V. Shkorkina¹, N.O. Chubyr², V.A. Gudza¹, M.Kh. Urtenov¹

¹ Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education

"Kuban State University", Krasnodar, Russian Federation
² Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
"Kuban State Technological University", Krasnodar, Russian Federation

Abstract: The main goal of this work is to derive and analyze different formulas for calculating the current-voltage characteristic (CVC) of non-stationary transport of 1: 1 electrolyte in the cross-section of the desalting channel, including anion-exchange (AEM) and cation-exchange (CEM) membranes, and to establish fundamental regularities of changes in the CVC with time. Modeling is carried out based on the Nernst-Planck-Poisson equations. The transport of ions of strong electrolytes NaCl and KCl through a thin reaction layer of ion-exchange membranes in the section of the desalination channel is considered. For this purpose, a schematic electrical diagram of the current flow in the circuit, including the cross-section of the desalination channel, has been constructed. From the analysis of this circuit, it follows that the total current consists of a conduction current and a displacement current. The conduction current is determined by the flow of salt ions. The displacement current goes to the formation and development of the space charge region. Due to the change in the increase in the potential jump (potentiodynamic mode), the total current in the circuit when calculating the CVC changes over time, and its change can be considered slow. In this case, the displacement current practically does not pass through the cross-section of the desalination channel while the charge distribution density is slowly changing. In the case of a rapid change in the charge distribution density (breakdown phenomenon, as well as before and after breakdown), the displacement current takes on rather large values. The displacement current-voltage characteristic must be taken into account separately. Since the value of the CVC calculated in the study of the transport current is much higher than the value of the CVC at the displacement current, the effect of the electric "breakdown" on the transport current is hardly noticeable. Therefore, the "breakdown" effect must be investigated by the CVC of the displacement current. The proposed formula for calculating the CVC of the conduction current is stable with respect to rounding errors. The effect of nonstationarity is investigated at high growth rates of the potential jump.

Keywords: current-voltage characteristic, membrane systems, cross-section of the desalting channel, mathematical model, migration current, diffusion current.

For citation: Shkorkina I.V., Chubyr N.O., Gudza V.A., Urtenov M.Kh. Current-voltage characteristic of non-stationary 1:1 salt ion transport in the section of desalination channel. *Modeling, Optimization and Information Technology*. 2020;8(3). Available from: https://moit.vivt.ru/wp-content/uploads/2020/08/ShkorkinaSoavtors_3_20_1.pdf DOI: 10.26102/2310-6018/2020.30.3.020 (In Russ).

Введение

Работа посвящена математическому моделированию переноса ионов бинарной соли через сечение канала обессоливания, образованного анионообменной и катионообменной мембранами под действием внешнего электрического поля.

Мембранные методы, в том числе электродиализ (ЭД) [1], являются доминирующими процессами в обеспечении пресной водой миллионов людей, и они уже доказали свою как экологическую, так и экономическую целесообразность [2]. Электродиализное опреснение обеспечивает высокую рекуперацию воды без использования химических веществ. К тому же способность ЭД извлекать ионные и неионные компоненты квалифицировала его для обработки муниципальных и промышленных сточных вод, солоноватой воды [3, 4], в химической и пищевой промышленности [5], электроэнергетике [6, 7] и др.

Большое количество исследователей разрабатывает и уточняет математические модели различных электрохимических явлений в мембранных процессах как мощный инструмент для понимания процессов ЭД-систем, для изучения и оптимизации их производительности. Вольтамперная характеристика (ВАХ) является общей,

интегральной и наиболее важной характеристикой процессов массопереноса в электромембранных системах. ВАХ используется для оценки и выбора оптимальной конструкции и эффективных режимов работы. В теоретических исследованиях используя ВАХ, вводится фундаментальное понятие предельного тока, вводятся и анализируются различные режимы функционирования электромембранных систем.

Влияние пространственного заряда на форму вольтамперограмм, впервые изучалось Рубинштейном и Штильманом [8].

Большинство математических моделей [9-26] разработано для потенциостатического режима, где разность потенциалов задается между двумя эквипотенциальными плоскостями, охватывающими электрод/мембрану и параллельной ей границу диффузионного слоя.

Новшеством нашей работы являются то, что, во-первых, рассматривается сечение канала обессоливания, а не диффузионный слой. Это значительно усложняет задачу, но и повышает адекватность модели. Во-вторых, рассматривается потенциодинамический режим, когда разность потенциалов меняется во времени, что позволяет строить и анализировать ВАХ.

Материалы и методы

1. Математическая модель

В качестве краевой задачи для расчета ВАХ, воспользуемся нестационарной одномерной математической моделью массопереноса бинарного электролита [1]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x}, \quad i = 1, 2 \quad (1)$$

$$j_i = -\frac{F}{RT} z_i D_i C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad i = 1, 2 \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{F}{\varepsilon_a} (z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (3)$$

$$I_c = F(z_1 j_1 + z_2 j_2) \quad (4)$$

Здесь (1) – уравнения материального баланса, (2) – уравнения Нернста-Планка для потоков ионов натрия $i = 1 \leftrightarrow Na^+$ и хлора $i = 2 \leftrightarrow Cl^-$, зарядовые числа катионов $z_1 = 1$, и анионов $z_2 = -1$, (3) – уравнение Пуассона для потенциала электрического поля, (4) – уравнение протекания тока, которое означает, что ток, протекающий через сечение канала обессоливания, определяется потоком ионов. Константы: ε_a – диэлектрическая проницаемость раствора, F – число Фарадея, R – универсальная газовая постоянная.

Искомые функции: φ – потенциал, $E = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ – напряженность электрического поля, C_i , j_i , D_i , I_c – концентрация, поток, коэффициент диффузии i -го иона, плотность тока, определяемая потоком ионов.

Из физических соображений следует, что граничные условия для нестационарной задачи могут определяться по аналогии для стационарной задачи [2], за исключением условия для разности потенциалов.

Положим $x = 0$ – соответствует условной межфазной границе «АОМ/раствор», а $x = H$ – условной межфазной границе «раствор/КОМ». В данном исследовании

предполагается идеальная селективность ионообменных мембран. Граничные условия задаются в точках $x = 0$ и $x = H$. Значения концентраций ионов, проходящих через мембраны, в этих точках равны величинам обменных емкостей ИОМ соответственно. Теоретически, обменная емкость мембраны меняется со временем, но для небольшого промежутка времени этим изменением можно пренебречь. Запрет на перенос ионов через идеально селективные мембраны задается в виде приравнивания к нулю потока ионов для уравнения (2).

Будем считать, что на мембране задается разность потенциалов $\varphi_d(t)$, которая линейно растет со временем. Плотность тока, протекающего через систему, $I(t)$, является откликом на задаваемую разность потенциалов. В эксперименте, однако, чаще задается плотность тока, а измеряемым откликом системы является $\varphi_d(t)$. Таким образом, граничные условия имеют вид:

При $x = 0$:

$$\left(\frac{F}{RT} C_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} = 0 \quad (5)$$

$$C_2(t, 0) = C_{2m} \quad (6)$$

$$\varphi(t, 0) = \Delta, \varphi = d \cdot t \quad (7)$$

При $x = H$, где H – ширина сечения канала обессоливания:

$$C_1(t, H) = C_{1m} \quad (8)$$

$$\left(\frac{F}{RT} C_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) \Big|_{x=H} = 0 \quad (9)$$

$$\varphi(t, H) = 0 \quad (10)$$

где d – скорость развертки во времени разности потенциалов. Постоянная d имеет размерность В/с.

Для вычисления вольтамперной характеристики, исследования процесса образования пространственного заряда, и аналогичных задач, начальное состояние физического процесса должно быть допредельным. В соответствии с этим начальные условия должны определять допредельное состояние:

$$C_{10}(x) = C_0, C_{20}(x) = C_0, \varphi_0(x) = 0. \quad (11)$$

2. Принципиальная электрическая схема системы сечения канала обессоливания

Для анализа соотношения токов, протекающих в цепи, включающей сечение канала обессоливания, рассмотрим принципиальную электрическую схему, которая используется как аналог, для рассуждений, а не как модель.

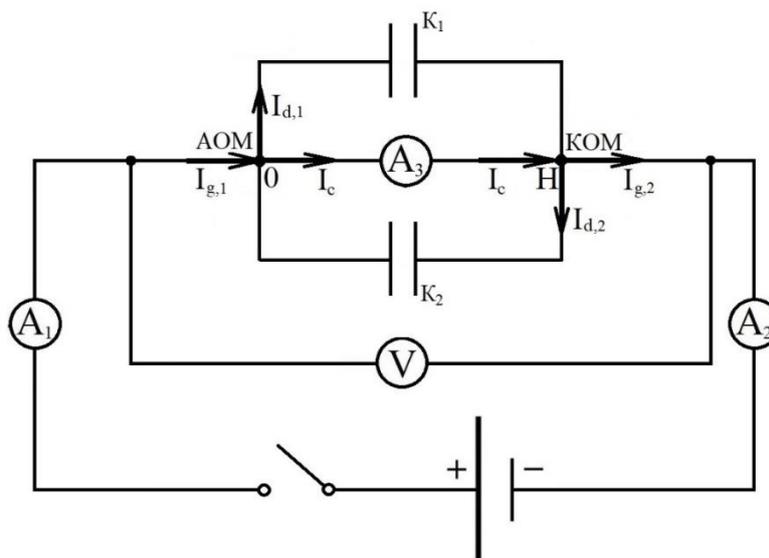


Рисунок 1 – Электрическая схема сечения канала обессоливания: A_1 , A_2 и A_3 амперметры, V вольтметр, измеряющий скачок потенциала между точками $x = 0$ и $x = H$
 Figure 1 – Electrical scheme of the section of the desalination channel: A_1 , A_2 and A_3 , ammeters, V voltmeter that measures the potential jump between points $x = 0$ and $x = H$

На Рисунке 1 принципиальная электрическая схема сечения канала обессоливания, подключенного к внешнему источнику тока, рассматривается как электрическая цепь, состоящий из униполярного проводника, расположенного на отрезке $[0, H]$ с особыми свойствами, связанными с тем, что в нем ток определен переносом ионов, а также двух конденсаторов K_1 и K_2 , которые моделируют накопление заряда в области пространственного заряда (ОПЗ) у АОМ и КОМ, соответственно. Вольтметр измеряет разность потенциалов сечения канала обессоливания. Будем считать, что амперметр A_3 имеет произвольное положение и может измерять плотность тока в любой точке отрезка $[0, H]$. Показания амперметров A_1 и A_2 могут не совпадать (см. ниже).

При замыкании цепи ток $I_{g,1}(t)$ дойдя $x = 0$, разветвится на ток переноса $I_c(t, x)$, обусловленного потоком ионов соли и ток смещения $I_{d,1}(t, x)$, связанного с возникновением и развитием ОПЗ у АОМ. Следовательно, точка $x = 0$ является узлом и согласно первому правилу Кирхгофа [5], который вытекает из закона сохранения заряда, справедливо равенство:

$$I_{g,1} = I_c + I_{d,1}$$

Для вычисления $I_{d,1}$ воспользуемся независимостью тока $I_{g,1}$ от x . Из уравнений (1) следует [6,7]:

$$\frac{\partial(z_1 C_1 + z_2 C_2)}{\partial t} = - \frac{\partial(z_1 j_1 + z_2 j_2)}{\partial x}$$

или $\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial I_c}{\partial x}$

Из уравнения (3) следует

$$\varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial x} = F(z_1 C_1 + z_2 C_2) = \rho$$

Следовательно

$$\varepsilon_a \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial E}{\partial x} = - \frac{\partial I_c}{\partial x}$$

или, интегрируя по x , получаем

$$\varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial t} = -I_c + Const(t)$$

где постоянная интегрирования $Const = I_c + \varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial t}$, зависит только от t и является общим током поскольку представляет собой сумму тока переноса I_c и тока смещения

$$I_{d,1} = \varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial t}.$$

Таким образом, справедлива формула: $I_{g,1} = I_c + I_{d,1}$.

Аналогично, доказывается справедливость формулы: $I_{g,2} = I_c - I_{d,2}$

Из-за того, что $I_{d,1} \neq I_{d,2}$, то показания амперметров A_1 и A_2 могут не совпадать.

Результаты

Численное решение получено методом конечных элементов для растворов бинарных электролитов NaCl и KCl.

Как правило, для начальная концентрации $C_0 = 0.1 \text{ моль/м}^3$, ширина канала $H = 1 \text{ мм}$, максимальное время расчета зависит от скорости развертки потенциала d , так, чтобы можно было бы исследовать достаточно далекие сверхпредельные режимы.

Известно, что для потенциостатического режима нестационарные краевые задачи для диффузионного слоя имеют стационарное решение (ссылка, например, на статью 1).

Однако, краевая задача (1-11) не имеет стационарного решения для потенциостатического режима, чем отличается от нестационарных краевых задач для диффузионного слоя. Действительно, пусть искомые функции от времени не зависят. Тогда из уравнения (1) следует, что потоки j_1, j_2 постоянны. Тогда, из краевых условий (5) и (9) имеем $j_1 \equiv 0, j_2 \equiv 0$, следовательно $I_c \equiv 0$, что возможно лишь при $\Delta_r \varphi = 0$. Таким образом, краевая задача при $\Delta_r \varphi \neq 0$ стационарного решения не имеет. Следовательно, решения задачи (1-11) существенно нестационарные (существенно зависят t при больших t), что качественно отличает их от решения краевых задач для диффузионного, которые приближаются к стационарным функциям при больших t .

Численный анализ распределения концентраций катионов и анионов для раствора хлористого натрия показывает, что с течением времени формируются диффузионные слои у мембран. Граница диффузионных слоев развивается, движется вглубь раствора, в отличие от задачи в диффузионном слое [1], где его ширина фиксирована, а также в отличие от соответствующей задачи [12] с течением жидкости в канале, в которой ширина диффузионного слоя меняется медленно (есть квазистационарный режим). В данной задаче ширина диффузионного слоя быстро меняется (квазистационарного режима нет даже для малых значений времени t). С течением времени диффузионные

слои начинают «перекрываться» и исчезать, в отличие от моделей [1,12], встречаясь в глубине сечения канала обессоливания. Начиная с некоторого времени, для раствора NaCl у КОМ появляется сверхпредельное состояние, а у АОМ – еще допредельное состояние. При малых скоростях развертки разности потенциала, расширенная ОПЗ, которая образовалась у КОМ, продолжая развиваться, двигается к АОМ, у которой не успевает развиться запредельное состояние, и «пробой» происходит в некоторой окрестности АОМ [27]. Это связано с тем, что коэффициент диффузии ионов натрия меньше коэффициента диффузии ионов хлора в почти полтора раза. Но, при значительных скоростях развертки во времени разности потенциалов, у АОМ успевает развиться сверхпредельное состояние и навстречу волне положительного заряда движется волна отрицательного заряда и разряд происходит внутри отрезка $(0, H)$. Для раствора KCl все происходит практически симметрично, поскольку коэффициенты диффузии ионов калия и хлора практически одинаковы. Ниже изучается влияние этих явлений на ВАХ тока проводимости и тока смещения.

3. Гальванограммы тока проводимости

Определим среднюю плотность тока:

$$I_{av}(t) = \frac{1}{H} \int_0^H I_c(t, x) dx \quad (12)$$

Амперметр A_3 в любой точке отрезка $[0, H]$, одинаковый ток при одном и том же времени и по его показаниям строится гальванограмма тока проводимости. Проблемой является неудобство, связанное с измерением с использованием амперметра A_3 внутри интервала $(0, H)$, представляющего собой жидкую среду. В то же время вычисления плотности тока в точках $x = 0$, $x = H$ осуществляется со значительной ошибкой, так как для этого необходимо вычислять производные концентрации катионов и анионов (Рисунок 2).

Как видно из Рисунка 2а, графики функции $I_c(t, 0)$, $I_c(t, \frac{H}{2})$, $I_c(t, H)$ и $I_{av}(t)$ сильно отличаются друг от друга. Это связано с ошибками расчета производной концентрации при вычислении $I_c(t, 0)$ и $I_c(t, H)$. В то же время (Рисунок 2б) $I_c(t, 0.02H)$, $I_c(t, \frac{H}{2})$, $I_c(t, 0.98H)$ и $I_{av}(t)$ близки друг другу. Следовательно, в качестве плотности тока с хорошей точностью может быть взята средняя плотность тока $I_{av}(t)$, которая устойчива относительно ошибок округления.

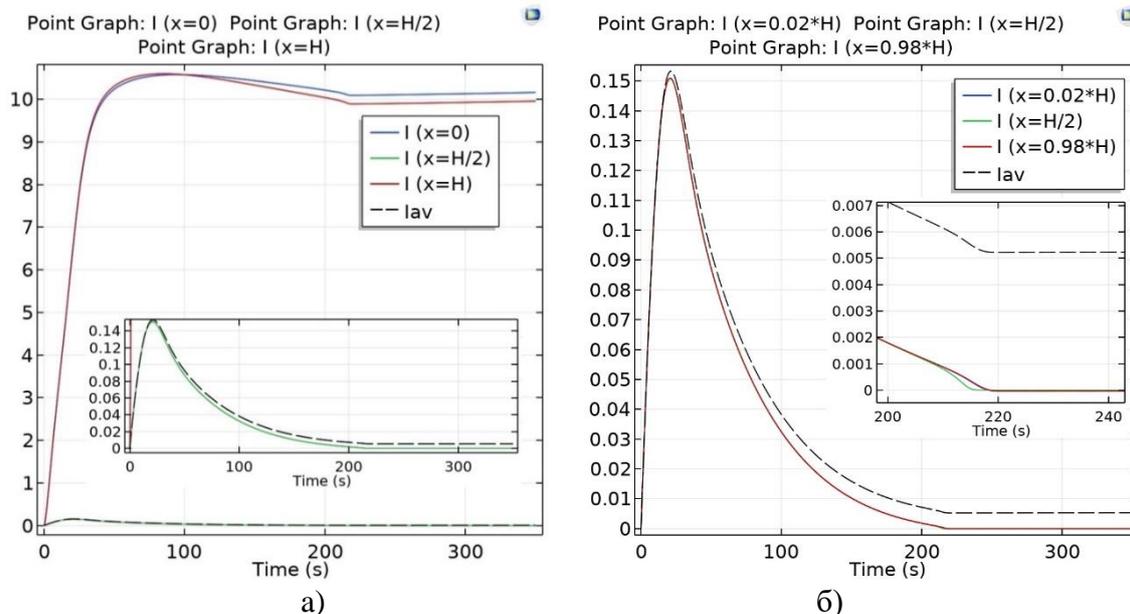


Рисунок 2 – Графики тока $I_c(t, x)$ в точках $x = 0$, $x = 0.02H$, $x = H/2$, и $x = 0.98H$, $x = H$ и средней плотности тока $I_{av}(t)$, рассчитанной по формуле (12) для раствора KCl для скорости развертки во времени разности потенциалов $d = 0.01$

Figure 2 – Graphs of the current $I_c(t, x)$ at the points $x = 0$, $x = 0.02H$, $x = H/2$, and, $x = 0.98H$, $x = H$ and the average current density $I_{av}(t)$, calculated by formula (12) for the KCl solution for the time sweep rate of the potential difference $d = 0.01$

Как и ожидалось, явление «пробоя» практически не влияет на график тока проводимости. Это связано с тем, что изменение общего тока $I_g(t)$ по времени можно считать медленным, и при расчете ВАХ с небольшой скоростью развертки во времени разности потенциалов d , не нужно учитывать ток смещения, поскольку конденсаторы (рис. 1) практически не пропускает электрический ток.

Таким образом, при расчете ВАХ в качестве плотности тока можно взять среднюю плотность тока $I_{av}(t)$, устойчивую относительно ошибок округления.

4. Анализ соотношения общих и парциальных ВАХ. Зависимость ВАХ от скорости развертки разности потенциалов

Из (1-4) следует [11]: $I_c = I_{mig} + I_{diff}$,

где $I_{mig} = \frac{F^2}{RT_0} (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E$ - электромиграционный ток, а

$I_{diff} = - \frac{F \cdot \partial(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2)}{\partial x}$ - диффузионный ток.

Определим усредненные электромиграционную и диффузионную токи:

$$I_{mig,av}(t) = \frac{F^2}{RT_0 H} \int_0^H (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E(t, x) dx$$

$$I_{diff,av}(t) = -F \frac{z_1 D_1 C_1(t, H) - z_1 D_1 C_1(t, 0) + z_2 D_2 C_2(t, H) - z_2 D_2 C_2(t, 0)}{H}$$

Обозначим I_{lim} предельный диффузионный ток [11]. ($I_{lim} = 0.30407 \frac{A}{m^2}$).

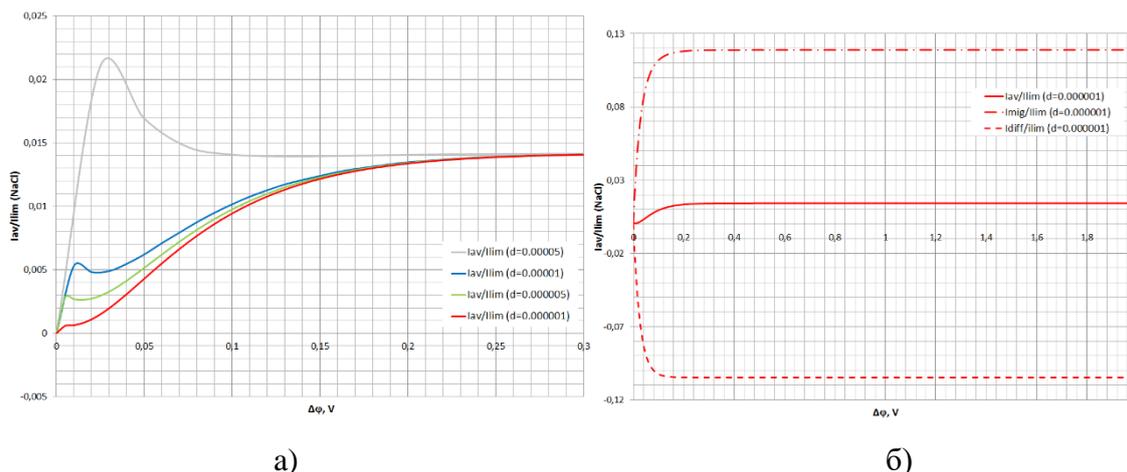


Рисунок 3 – Графики ВАХ для раствора NaCl. По ординате приведены относительные значения плотности $i_{av}(t)/i_{lim}$ тока, по абсциссе - скачок потенциала в вольтах: а) зависимость от скорости развертки во времени разности потенциалов, б) сопоставление среднего тока со средними токами миграции и диффузии графики ВАХ
 Figure 3 – Graphs of the CVC for NaCl solution. The ordinate shows the relative values of the current density $i_{av}(t)/i_{lim}$, the abscissa shows the potential jump in volts: a) the dependence of the potential difference on the sweep rate in time, b) comparison of the average current with the average migration and diffusion currents of the CVC

Из Рисунка 3а видно, что при «больших» значениях d , при малых значениях скачка потенциала возникают «всплески», которые затем, достаточно быстро затухают и ВАХ имеет классический вид (величина всплеска и время выхода на квазистационарный режим зависит от значения d). Всплеск связан с эффектами нестационарности при больших d [12]. При «малых» значениях d , начиная с 10^{-6} В/с, ВАХ, практически не зависит от величины d .

Из Рисунка 3б следует, что в допредельном режиме миграционный ток и диффузионный ток дают примерно одинаковый вклад в общий ток, а в сверхпредельном режиме основной вклад дает миграционный ток (примерно 75% от общего тока)

Для раствора KCl выведенные выше закономерности сохраняются:

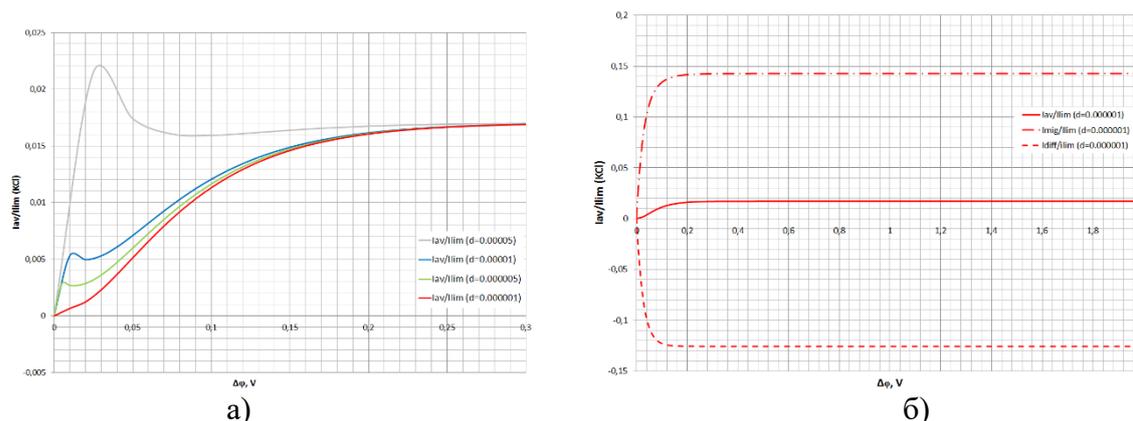


Рисунок 4 – Графики ВАХ для раствора KCl. По ординате приведены относительные значения плотности тока, по абсциссе - скачок потенциала в вольтах: а) зависимость от скорости развертки во времени разности потенциалов, б) сопоставление среднего тока со средними токами миграции и диффузии графики ВАХ
 Figure 4 – Graphs of current-voltage characteristic (CVC) for the KCl solution. The ordinate shows the relative values of the current density, the abscissa shows the potential jump in volts: a) the dependence of the potential difference on the sweep rate in time, b) comparison of the average current with the average migration and diffusion currents of the CVC

5. Гальванограммы тока смещения

Ток смещения для раствора NaCl сильно отличается от тока смещения для раствора KCl. Графики токов смещения для середины канала обессоливания и у межфазных границ также сильно отличаются. Это обусловлено «местом встречи» локальных максимумов пространственного заряда в некоторой точке внутри сечения канала обессоливания. Ток смещения, используемый для формирования пространственного заряда, образует локальные максимумы, которые формируются после образования диффузионных слоев у ИОМ и расширяются по направлению друг к другу. Коэффициенты диффузии ионов оказывают влияние на скорость формирования локальных максимумов пространственного заряда. Поскольку коэффициенты диффузии калия и хлора близки по значению, то нестационарный процесс образования локальных максимумов и расширение области пространственного заряда протекает практически симметрично, что отличает его от раствора NaCl. Этим и объясняет отличие графиков тока смещения (Рисунок 5).

Как видно из сопоставления Рисунков 3 и 4, в отличие от тока проводимости, который практически не реагирует на «пробой» заряда, ток смещения сильно реагирует. Перед «пробоем» и во время «пробоя» наблюдается резкий всплеск тока смещения во всех точках отрезка $[0, H]$. После «пробоя» ток смещения «пробоя» практически равен нулю на всем отрезке. Объясняется это тем, что после «пробоя» пространственный заряд почти полностью разряжается [27]. Ток смещения для раствора KCl, в отличие от раствора NaCl практически симметричен относительно середины отрезка $[0, H]$. А в остальном, по величине и поведению, они ведут себя одинаково.

Отметим, что в отличие от тока проводимости $I_c(t, x)$, проблем в вычислении тока смещения $I_d(t, x)$ в точках $x = 0$ и $x = H$ не возникает, что связано с тем, что для расчета тока смещения не требуется вычисления производных в этих точках.

Таким образом, ток смещения может служить индикатором «пробоя».

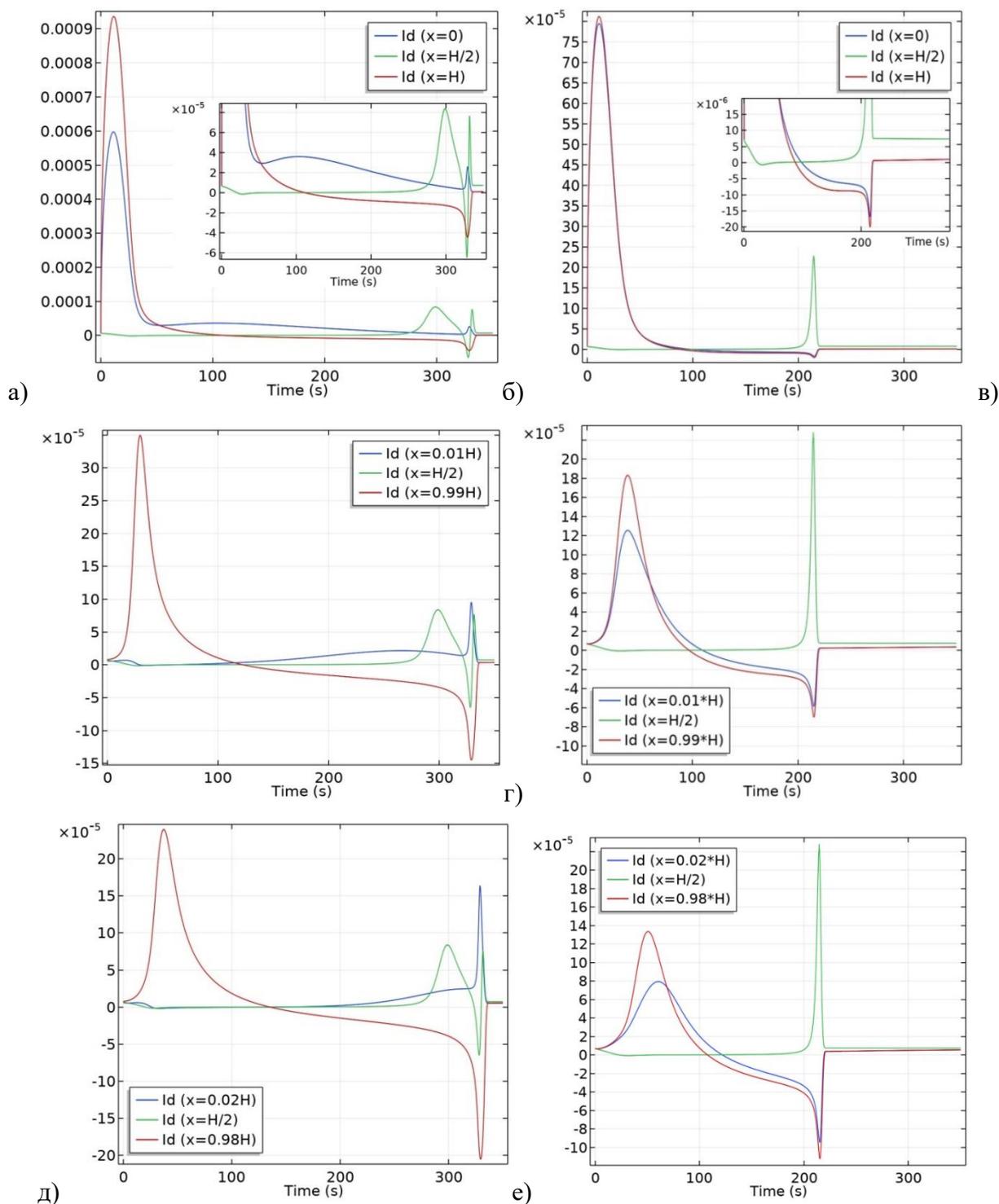


Рисунок 5 – Графики функции тока смещения $I_d = \varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial t}$ в точках $x = 0$, $x = 0.01H$, $x = 0.02H$, $x = H/2$, $x = 0.98H$, $x = 0.99H$, $x = H$ с течением времени: а,в,д) для раствора NaCl, «пробой» происходит в окрестности 330 секунд; б,г,е) для раствора KCl, «пробой» происходит в окрестности 220 секунд.

Figure 5 – Graphs of the displacement current function $I_d = \varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial t}$ at points $x = 0$, $x = 0.01H$, $x = 0.02H$, $x = H/2$, $x = 0.98H$, $x = 0.99H$, $x = H$ over time: a,в,д) for a NaCl solution, "breakdown" occurs in the vicinity of 330 seconds; б, д, ф) for a KCl solution, "breakdown" occurs in the vicinity of 220 seconds.

Как видно из сопоставления Рисунков 3 и 4, в отличие от тока проводимости, который практически не реагирует на «пробой» заряда, ток смещения сильно реагирует. Перед «пробоем» и во время «пробоя» наблюдается резкий всплеск тока смещения во всех точках отрезка $[0, H]$. После «пробоя» ток смещения «пробоя» практически равен нулю на всем отрезке. Объясняется это тем, что после «пробоя» пространственный заряд почти полностью разряжается [27]. Ток смещения для раствора KCl, в отличие от раствора NaCl практически симметричен относительно середины отрезка $[0, H]$. А в остальном, по величине и поведению, они ведут себя одинаково.

Отметим, что в отличие от тока проводимости $I_c(t, x)$, проблем в вычислении тока смещения $I_d(t, x)$ в точках $x = 0$ и $x = H$ не возникает, что связано с тем, что для расчета тока смещения не требуется вычисления производных в этих точках.

Таким образом, ток смещения может служить индикатором «пробоя».

6. Связь скорости развертки разности потенциалов и среднего тока смещения

Рассмотрим средний по ширине канала ток смещения

$$I_{d,av}(t) = \frac{\varepsilon_r}{H} \int_0^H \frac{\partial E(t, x)}{\partial t} dx.$$

Так как $\varphi_d(t) = -d \cdot t$, то получаем:

$$I_{d,av}(t) = \frac{\varepsilon_r}{H} \int_0^H \frac{\partial E(t, x)}{\partial t} dx = -\frac{\varepsilon_r}{H} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^H \frac{\partial \varphi(t, H)}{\partial x} dx = -\frac{\varepsilon_r}{H} \frac{\partial}{\partial t} (\varphi(t, H) - \varphi(t, 0)) = \frac{\varepsilon_r}{H} d$$

Величина $I_{d,av}(t) = \frac{\varepsilon_r d}{H}$ не зависит от t и показывает, что средний ток смещения пропорционален скорости развертки.

Средний ток проводимости $I_{av}(t)$, во много раз больше ток смещения, начиная с нескольких секунд. Так, например, $I_{d,av} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ A/m}^2$ или $\frac{I_{d,av}}{I_{lim}} \approx 0.23 \cdot 10^{-3}$ при $d = 0.01 \text{ В/с}$.

Заключение

В работе построена математическая модель для нестационарного переноса 1:1 электролита в сечении канала обессоливания в потенциодинамическом режиме, предложена принципиальная электрическая схема, которая упрощает анализ токов, а также формула для вычисления ВАХ $I_{av}(t) = \frac{1}{H} \int_0^H I_c(t, x) dx$ устойчивая относительно ошибок округления.

Проанализированы соотношения между общим током и токами проводимости, смещения. Показано, что при допредельном режиме миграционный ток и диффузионный ток дают примерно одинаковый вклад в общий ток, а в сверхпредельном режиме основной вклад дает миграционный ток. Полученные результаты позволяют строить и анализировать ВАХ для сечения канала обессоливания.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Pruyn, K.T., Harrington, J.J., Smith, J.D. *Mathematical Model of the Electrodialysis Process*. Department of the Interior. Federal Water Quality Admin., Cincinnati, Ohio. 1969.
2. Carolin C.F., Kumar P.S., Saravanan A., Joshiba G.J., Naushad M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review, *J. Environ. Chem. Eng.* 2017;5:2782–2799. DOI:10.1016/j.jece.2017.05.029.
3. Sajjad, A.-A., Yunus, M. Y. B. M., Azoddein, A. A. M., Hassell, D. G., Dakhil, I. H., & Hasan, H. A. Electrodialysis Desalination for Water and Wastewater: A Review. *Chemical Engineering Journal*. 2019;380:122231. DOI:10.1016/j.cej.2019.122231
4. Rajeshwar, K., Ibanez, J. G., & Swain, G. M. *Electrochemistry and the environment. Journal of Applied Electrochemistry*. 1994;24(11):1077-1091.
5. Bazinet, L., Doyen, A. *Antioxidants, mechanisms, and recovery by membrane processes*. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2017, 57:677-700. DOI: 10.1080/10408398.2014.912609
6. Xu, H., Ji, X., Wang, L., Huang, J., Han, J., & Wang, Y. *Performance study on a small-scale photovoltaic electrodialysis system for desalination*. *Renewable Energy*. 2020;154:1008-1013. DOI:10.1016/j.renene.2020.03.066
7. Ortiz, J. M., Expósito, E., Gallud, F., García-García, V., Montiel, V., & Aldaz, A. *Electrodialysis of brackish water powered by photovoltaic energy without batteries: direct connection behaviour*. *Desalination*. 2007;208(1-3):89-100.
8. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной. *Электрохимия*. 2002;38(8):956.
9. Rubinstein, I.; Shtilman, L. Voltage against current curves of cation exchange membranes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979;75:231–246.
10. Rubinstein, I.; Zaltzman, B. *Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane*. *Phys. Rev. E*. 2000;62:2238–2251.
11. Pham, S.V.; Li, Z.; Lim, K.M.; White, J.K.; Han, J. *Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane*. *Phys. Rev. E*. 2012;86:046310. DOI: 10.1103/PhysRevE.86.046310
12. Uzdénova A., Kovalenko A., Urtenov M. Nikonenko V. 1D mathematical modelling of non-stationary ion transfer in the diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane in galvanostatic mode. *Membranes*. 2018;8(3):84. DOI:10.3390/membranes8030084
13. Ganichenko, G.S.; Kalaydin, E.N.; Schiffbauer, J.; Demekhin, E.A. *Modes of electrokinetic instability for imperfect electric membranes*. *Phys. Rev. E*. 2016;94:063106. DOI:10.1103/PhysRevE.94.063106
14. Urtenov, M.K.; Uzdénova, A.M.; Kovalenko, A.V.; Nikonenko, V.V.; Pismenskaya, N.D.; Vasil'eva, V.I.; Sístat, P.; Pourcelly, G. *Basic mathematical model of overlimiting transfer*

- enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells. *J. Membr. Sci.* 2013;447:190–202. DOI:10.1016/j.memsci.2013.07.033
15. Karatay, E.; Druzgalski, C.L.; Mani, A. *Simulation of Chaotic Electrokinetic Transport: Performance of Commercial Software versus Custom-built Direct Numerical Simulation Codes.* *J. Colloid Interface Sci.* 2015;446:67–76.
 16. Druzgalski, C.; Mani, A. *Statistical analysis of electroconvection near an ion-selective membrane in the highly chaotic regime.* *Phys. Rev. Fluids.* 2016, 1, 073601.
 17. Davidson, S.M.; Wessling, M.; Mani, A. *On the Dynamical Regimes of Pattern-Accelerated Electroconvection.* *Sci. Rep.* 2016;6,22505.
 18. 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. В сборнике: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Collection of materials of the XV International Scientific - Technical Conference. Don State Technical University.* 2019;012030.
 19. Pham, S.V.; Kwon, H.; Kim, B.; White, J.K.; Lim, G.; Han, J. *Helical vortex formation in three-dimensional electrochemical systems with ion-selective membranes.* *Phys. Rev. E.* 2016;93:033114.
 20. Andersen, M.; Wang, K.; Schiffbauer, J.; Mani, A. *Confinement effects on electroconvective instability.* *Electrophoresis.* 2017;38:702–711.
 21. Femmer, R.; Mani, A.; Wessling, M. *Ion transport through electrolyte/polyelectrolyte multi-layers.* *Sci. Rep.* 2015;5,11583.
 22. Мoya, A.A. *Electrochemical Impedance of Ion-Exchange Membranes with Interfacial Charge Transfer Resistances.* *J. Phys. Chem. C.* 2016; 120;6543–6552.
 23. Чубырь Н.О., Уртенов М.Х., Коваленко А.В., *Численные и асимптотические методы анализа переноса 1:1 электролита в мембранных системах.* Краснодар, 2018,106 с.
 24. Kodým, R.; Fíla, V.; Šnita, D.; Bouzek, K. *Poisson-Nernst-Planck model of multiple ion transport across an ion-selective membrane under conditions close to chlor-alkali electrolysis.* *J. Appl. Electrochem.* 2016;46:679–694.
 25. Чубырь Н.О., Уртенов М.Х., Коваленко А.В., Узденова А.М. Алгоритм расчета вольт-амперной характеристики в диффузионном слое для мембранных систем в гальванодинамическом режиме. *Современные наукоемкие технологии.* 2019;10:92-96.
 26. Suzuki, Y.; Seki, K. *Possible influence of the Kuramoto length in a photo-catalytic water splitting reaction revealed by Poisson–Nernst–Planck equations involving ionization in a weak electrolyte.* *Chem. Phys.* 2018;502:39–49.
 27. Urtenov, M.; Chubyr, N.; Gudza, V. Reasons for the formation and properties of soliton-like charge waves in membrane systems when using overlimiting current modes. *Membranes* 2020;10(8):189. DOI:10.3390/membranes10080189

REFERENCES

1. Pruyn, K.T., Harrington, J.J., Smith, J.D. *Mathematical Model of the Electrodialysis Process.* Department of the Interior. Federal Water Quality Admin., Cincinnati, Ohio. 1969.
2. Carolin C.F., Kumar P.S., Saravanan A., Joshiba G.J., Naushad M. *Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: a review,* *J. Environ. Chem. Eng.* 2017; 5:2782–2799. DOI:10.1016/j.jece.2017.05.029.

3. Sajjad, A.-A., Yunus, M. Y. B. M., Azoddein, A. A. M., Hassell, D. G., Dakhil, I. H., & Hasan, H. A. *Electrodialysis Desalination for Water and Wastewater: A Review. Chemical Engineering Journal*. 2019;380:122231. DOI:10.1016/j.cej.2019.122231
4. Rajeshwar, K., Ibanez, J. G., & Swain, G. M. *Electrochemistry and the environment. Journal of Applied Electrochemistry*. 1994;24(11):1077-1091.
5. Bazinet, L., Doyen, A. *Antioxidants, mechanisms, and recovery by membrane processes. Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2017; 57:677-700. DOI: 10.1080/10408398.2014.912609
6. Xu, H., Ji, X., Wang, L., Huang, J., Han, J., & Wang, Y. *Performance study on a small-scale photovoltaic electrodialysis system for desalination. Renewable Energy*. 2020; 154:1008-1013. DOI:10.1016/j.renene.2020.03.066
7. Ortiz, J. M., Expósito, E., Gallud, F., García-García, V., Montiel, V., & Aldaz, A. *Electrodialysis of brackish water powered by photovoltaic energy without batteries: direct connection behaviour. Desalination*. 2007;208(1-3):89-100.
8. Rubinshtein I., Zaltsman B., Prez I., Linder K. Experimental verification of the electroosmotic mechanism of the formation of "beyond" current in a system with a cation-exchange electrodialysis membrane. *Electrochemistry*. 2002,38(8):956.
9. Rubinstein, I.; Shtilman, L. *Voltage against current curves of cation exchange membranes. J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1979;75:231–246.
10. Rubinstein, I.; Zaltzman, B. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane. *Phys. Rev. E*. 2000;62:2238–2251.
11. Pham, S.V.; Li, Z.; Lim, K.M.; White, J.K.; Han, J. *Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane. Phys. Rev. E*. 2012; 86:046310. DOI: 10.1103/PhysRevE.86.046310
12. Uzdénova A., Kovalenko A., Urtenov M. Nikonenko V. 1D mathematical modelling of non-stationary ion transfer in the diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane in galvanostatic mode. *Membranes*. 2018;8(3):84. DOI:10.3390/membranes8030084
13. Ganchenko, G.S.; Kalaydin, E.N.; Schiffbauer, J.; Demekhin, E.A. *Modes of electrokinetic instability for imperfect electric membranes. Phys. Rev. E*. 2016; 94: 063106. DOI:10.1103/PhysRevE.94.063106
14. Urtenov, M.K.; Uzdénova, A.M.; Kovalenko, A.V.; Nikonenko, V.V.; Pismenskaya, N.D.; Vasil'eva, V.I.; Sístat, P.; Pourcelly, G. *Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells. J. Membr. Sci.* 2013; 447:190–202. DOI:10.1016/j.memsci.2013.07.033
15. Karatay, E.; Druzgalski, C.L.; Mani, A. Simulation of Chaotic Electrokinetic Transport: *Performance of Commercial Software versus Custom-built Direct Numerical Simulation Codes. J. Colloid Interface Sci.* 2015;446:67–76.
16. Druzgalski, C.; Mani, A. *Statistical analysis of electroconvection near an ion-selective membrane in the highly chaotic regime. Phys. Rev. Fluids*. 2016; 1, 073601.
17. Davidson, S.M.; Wessling, M.; Mani, A. *On the Dynamical Regimes of Pattern-Accelerated Electroconvection. Sci. Rep.* 2016;6,22505.
18. 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. Book of abstract: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering Collection of materials of the XV International Scientific - Technical Conference. Don State Technical University.* 2019;012030.
19. Pham, S.V.; Kwon, H.; Kim, B.; White, J.K.; Lim, G.; Han, J. *Helical vortex formation in three-dimensional electrochemical systems with ion-selective membranes. Phys. Rev. E*. 2016;93:033114.

20. Andersen, M.; Wang, K.; Schiffbauer, J.; Mani, A. *Confinement effects on electroconvective instability. Electrophoresis*. 2017;38:702–711.
21. Femmer, R.; Mani, A.; Wessling, M. *Ion transport through electrolyte/polyelectrolyte multilayers. Sci. Rep.* 2015;5, 11583.
22. Moya, A.A. *Electrochemical Impedance of Ion-Exchange Membranes with Interfacial Charge Transfer Resistances. J. Phys. Chem. C.* 2016;120; 6543–6552.
23. Chubyr N.O., Urtenov M.Kh., Kovalenko A.V., *Numerical and asymptotic methods for analyzing the transfer of I: 1 electrolyte in membrane systems.* Krasnodar. 2018;106 pp.
24. Kodým, R.; Fíla, V.; Šnita, D.; Bouzek, K. *Poisson-Nernst-Planck model of multiple ion transport across an ion-selective membrane under conditions close to chlor-alkali electrolysis. J. Appl. Electrochem.* 2016;46:679–694.
25. Chubyr N. O., Urtenov M. Kh., Kovalenko A. V., Uzdenova A. M. Algorithm for calculating the current-voltage characteristic in the diffusion layer for membrane systems in the galvanodynamic mode. *Modern high technologies.* 2019;10:92-96.
26. Suzuki, Y.; Seki, K. Possible influence of the Kuramoto length in a photo-catalytic water splitting reaction revealed by Poisson–Nernst–Planck equations involving ionization in a weak electrolyte. *Chem. Phys.* 2018;502:39–49.
27. Urtenov, M.; Chubyr, N.; Gudza, V. Reasons for the formation and properties of soliton-like charge waves in membrane systems when using overlimiting current modes. *Membranes* 2020;10(8):189. DOI:10.3390/membranes10080189

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Шкоркина Инна Владимировна, аспирант, кафедра прикладной математики, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Российская Федерация.
e-mail: shkorkina_inna@mail.ru

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

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)

Natalia O. 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

Гудза Виталий Александрович, аспирант, кафедра прикладной математики, ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Российская Федерация.
e-mail: flash.wetal@mail.ru
ORCID:[0000-0003-3199-3589](https://orcid.org/0000-0003-3199-3589)

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

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)

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