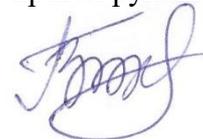


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



**ГУДЗА ВИТАЛИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ**

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОБОЯ  
ПРОСТРАНСТВЕННОГО ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ  
СИСТЕМАХ**

Специальность 1.2.2. Математическое моделирование,  
численные методы и комплексы программ

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, доцент  
Коваленко Анна Владимировна

Краснодар – 2022

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Аналитический обзор современного состояния технических систем водоподготовки.....	14
1.1. Электромембранные системы, факторы их производительности и комплексные деструктивные явления, ограничивающие массоперенос в ЭМС	14
1.2. Математическое моделирование процессов в электромембранных системах .....	24
1.3. Выводы по первой главе .....	28
Глава 2. Исследование явления пробоя пространственного заряда в электромембранных системах.....	30
2.1. Декомпозиция 1D математических моделей переноса ионов соли в электромембранных системах .....	30
2.1.1. Математическая модель переноса ионов бинарной соли с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в сечении канала обессоливания.....	31
2.1.2. Декомпозиция математических моделей по свойствам уравнений и начальным условиям .....	35
2.2. Причины образования и свойства солитоноподобных волн заряда в электромембранных системах при сверхпределных токовых режимах .....	39
2.2.1. Причины образования волн пространственного заряда.....	41
2.2.2. Солитоноподобная волна заряда. Зависимость строения и динамики волн заряда от различных параметров .....	42
2.3. Принципиальная электрическая схема для электромембранных систем, позволяющая проводить анализ токов, проходящих через систему .....	47
2.3.1. Расчет и анализ вольтамперной характеристики переноса ионов соли в диффузионном слое с использованием принципиальной электрической схемы .....	47

2.3.2. Расчет и анализ вольтамперной характеристики переноса ионов соли в сечении канала обессоливания с использованием принципиальной электрической схемы .....	55
2.4. Выводы по второй главе .....	63
Глава 3. Исследование процессов и явлений, влияющих на производительность электромембранных систем .....	65
3.1. Анализ процесса переноса ионов бинарной соли в диффузионном слое при различных токовых режимах электродиализного аппарата.....	65
3.1.1. Строение диффузионного слоя в сверхпредельном режиме .....	67
3.1.2. Особенности нестационарного сверхпредельного переноса и алгоритм приближенного аналитического решения .....	70
3.1.3. Строение диффузионного слоя и основные закономерности процесса переноса ионов в допредельном режиме .....	71
3.1.4. Построение асимптотического решения. Применение метода погранслойных функций .....	75
3.1.5. Представление решения в виде суммы регулярной и погранслойной частей.....	79
3.1.6. Алгоритм численной реализации асимптотического решения и оценка его точности .....	82
3.2. Анализ переноса ионов бинарной соли в сечении канала обессоливания с учетом некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды	85
3.3. Анализ переноса ионов бинарной соли с учетом тепловых эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды.....	92
3.3.1. Строение диффузионного слоя в сверхпредельном режиме с учетом джоулева нагрева.....	95
3.3.2. Основные закономерности процесса переноса ионов с учетом тепловых эффектов.....	98
3.4. Анализ переноса ионов бинарной соли с учетом некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, электроконвекции и пробоя пространственного заряда в двумерном случае .....	106

3.4.1. Структура области пространственного заряда.....	115
3.4.2. Строение областей диссоциации, рекомбинации и равновесия.....	117
3.4.3. Распределение концентраций .....	119
3.4.4. Распределение компонент напряженности электрического поля.....	127
3.4.5. Влияние реакции диссоциации/рекомбинации на электроконвекцию.	129
3.4.6. Влияние явления пробоя пространственного заряда на перенос ионов соли в электромембранных системах.....	134
3.4.7. Влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос ионов соли в электромембранных системах.....	138
3.4.8. Качественное подтверждение теоретических результатов.....	140
3.5. Рекомендации по использованию полученных результатов для повышения производительности электромембранных систем.....	142
3.6. Комплексы программ ЭВМ для математического моделирования влияния реакции диссоциации/рекомбинации на перенос ионов соли .....	146
3.7. Выводы по третьей главе .....	154
Заключение .....	157
Список сокращений и условных обозначений.....	160
Список литературы .....	161

## Введение

Электромембранные системы (ЭМС) находят широкое применение на промышленных предприятиях для очистки сточных вод, обработки молочной сыворотки, получения кислот и щелочей. В основе этих систем лежит процесс электродиализа, основным применением которого является обессоливание водных растворов. Электродиализ – процесс переноса заряженных ионов соли под действием электрического поля сквозь ионообменные мембраны, образующие проточный канал обессоливания. Оптимизация промышленных электромембранных процессов требует современных теоретических и экспериментальных исследований переноса ионов в ЭМС, поскольку при повышении скачка потенциала ожидается интенсификация процесса обессоливания, но практика сталкивается с ограничениями, останавливающими и даже понижающими перенос ионов соли из канала обессоливания (массоперенос). Анализ существующих методов применения ЭМС показал, что эти системы не позволяют максимально эффективно вести водоочистку и водоподготовку при сверхпределных токовых режимах, в силу чего существует потребность в определении параметров работы электродиализных установок для предотвращения комплексных деструктивных воздействий, существенно ограничивающих массоперенос, и снижающих эффективность работы ЭМС. Таким образом, налицо наличие **противоречия в практике** – повышение скачка потенциала в существующих ЭМС не обеспечивает интенсификации переноса ионов соли при сверхпределных токовых режимах. Ранее это противоречие объяснялась хаосом процессов. Однако в данной диссертации приводится подробное объяснение этой проблемы. В ходе исследования полученных решений **обнаружено новое деструктивное явление** – пробой пространственного заряда в ЭМС, ведущее к снижению производительности и повреждению электромембранных систем при применении сверхпределных токовых режимов.

Электроконвекция относится к основным явлениям, которые приводят к интенсификации процесса обессоливания растворов в ЭМС при применении сверхпредельных токовых режимов. Электроконвекция способствует образованию микровихрей на границах раствор/ионообменная мембрана, которые перемешивают раствор вблизи поверхности мембран и извлекают концентрированный раствор из ядра потока и доставляют его на поверхность мембран, где и происходит обессоливание.

Учитывая сложность явлений, происходящих в ячейке электродиализного аппарата, особенно при интенсивных токовых режимах, современная теория математического моделирования процессов переноса ионов в ЭМС и применение ее результатов на практике имеет серьезные недостатки. Эти пробелы связаны с математическими и вычислительными трудностями, которые ранее не позволяли определить многие важные характеристики комплексных деструктивных воздействий на процессы переноса в ЭМС. Многие задачи моделирования решались, например, асимптотически или с помощью эмпирических подходов. Но с развитием вычислительных мощностей стало возможным численное исследование сложных краевых задач переноса ионов в ЭМС, нерешенных ранее, что открыло новые возможности применения математического и компьютерного моделирования для решения задач предотвращения комплексных деструктивных воздействий, существенно ограничивающих массоперенос и снижающих эффективность работы ЭМС.

Таким образом, существует **противоречие в науке** – известные математические модели, численные методы и комплексы программ не позволяют осуществить выбор рациональных параметров эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности (соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли).

**Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.** Основы процессов электродиализа с использованием ЭМС, определены в основополагающих работах многих отечественных и зарубежных исследователей: Рубинштейна И., Мищук Н.А., Духина С.С., Уртенкова М.Х., Узденовой А.М.,

Коваленко А.В., Никоненко В.В., Демехина Е.А., Зальцмана Б., Штильмана Л., Гнусина Н.П., Сокирко А.В., Харкаца Ю.И., Заболоцкого В.И., Письменской Н.Д., Kwak R., Pham V.S., Han J. и других авторов. Таким образом, разработка математической модели переноса ионов в ЭМС с учетом деструктивных явлений для прогнозирования эффективности массопереноса при сверхпределных токовых режимах является актуальной и практически значимой задачей, поскольку позволяет предотвратить комплексные деструктивные воздействия, существенно ограничивающие массоперенос и снижающие эффективность работы ЭМС. Однако эта задача не получила еще достаточного освещения в литературе.

Актуальность темы исследования также подтверждается поддержкой научных грантов РФФИ: №19-38-90314 Аспиранты «Математическое моделирование влияния реакции диссоциации/рекомбинации на перенос ионов соли», №18-58-16003 НЦНИЛ\_а «Теоретическое и экспериментальное исследование возможности некаталитического расщепления воды в мембранных системах при интенсивных токовых режимах», №20-58-12018 ННИО\_а «Исследование влияния электроконвекции, диссоциации воды и геометрии спейсеров на электродиализное обессоливание в интенсивных токовых режимах».

**Целью исследования** является повышение производительности электромембранных систем путем прогнозирования и предотвращения комплексных деструктивных явлений, существенно ограничивающих массоперенос и снижающих эффективность работы ЭМС.

**Объектом исследования** являются электромембранные системы, в том числе электродиализные аппараты водоочистки и водоподготовки.

**Предметом исследования** являются методы и алгоритмы процессов переноса ионов бинарного электролита в электромембранных системах водоочистки и водоподготовки, в том числе при сверхпределных токовых режимах.

**Научная задача исследования** состоит в разработке математических моделей, численного метода и комплекса программ для выбора рациональных

параметров эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности (соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли).

В данной постановке научная задача определена впервые. Учитывая обширность предметной области исследования процессов переноса ионов в ЭМС на основе математического моделирования, численных методов и комплексов программ были введены следующие рамки исследования:

новые условия, определяющие актуальность и практическую значимость исследования, связаны с развитием технической оснащенности и широким применением электромембранных систем для обессоливания водных растворов;

новые факторы, определяющие новизну исследования, которые связаны с учетом влияния новых деструктивных явлений в ячейке электродиализного аппарата на перенос ионов соли из канала обессоливания ЭМС по критерию максимальной производительности;

показатель качества – максимальная производительность электромембранных систем (соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли);

критерий выбора рационального варианта характеристик – максимизация показателя качества.

Для решения общей научной задачи проведена её декомпозиция и определены **частные задачи исследования:**

1. Разработка математической модели переноса ионов бинарной соли с учетом пробоя пространственного заряда.
2. Разработка математической модели переноса ионов бинарной соли с учетом некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды.
3. Разработка численного метода решения краевых задач для системы нелинейных уравнений с частными производными, описывающих перенос ионов бинарной соли в электромембранных системах с учетом деструктивных явлений.
4. Разработка комплекса программ для выбора рациональных параметров эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности (соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли).

**Научная новизна исследования:****В области математического моделирования:**

1. Разработаны математические модели процесса переноса ионов соли в электромембранных системах, в том числе с учетом электроконвекции, в условиях комплексных деструктивных явлений, таких как реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды и пробой пространственного заряда.

**В области численных методов:**

2. Разработан численный метод решения краевых задач для системы нелинейных уравнений с частными производными для определения комплексных деструктивных характеристик воздействия на процессы переноса в ЭМС. Новизна заключается в том, что после дискретизации по времени задача на каждом временном слое расщепляется на гидродинамическую и электрохимическую, каждая из которых решается методом последовательных приближений до полного взаимосогласования.

**В области использования комплекса программ:**

3. Разработан комплекс программ, который объединяет численный метод и математические модели процесса переноса ионов соли в электромембранных системах в условиях комплексных деструктивных явлений для выбора рациональных параметров эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности.

Комплекс программ, реализованный с помощью платформы Comsol Multiphysics, позволяет определить соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли в зависимости от параметров модели.

**Теоретическая значимость работы** заключается в развитии научно-методического аппарата моделирования процесса переноса ионов соли в электромембранных системах с учетом влияния комплексных деструктивных явлений, таких как явление пробоя пространственного заряда и реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды на выбор рациональных параметров эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности.

**Методология и методы.** Для решения поставленных в диссертационной работе научных задач использовалось математическое и имитационное моделирование на основе связанной системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса без подгоночных параметров. Асимптотическое решение построено с применением методов погранслойных функций и последовательных приближений. Метод конечных элементов в сочетании с методом последовательных приближений и сегрегации используется для решения краевых задач систем нелинейных дифференциальных уравнений с частными производными.

**Реализация и внедрение результатов работы.** Результаты диссертационной работы внедрены в Российско-французской лаборатории «Ионообменные мембраны и процессы» и используются при разработке и оптимизации мембран и ЭМС, а также в учебный процесс ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» при чтении учебных курсов для магистров и аспирантов.

**Практическая значимость результатов.** Основные теоретические результаты работы доведены до уровня их практического применения в составе комплекса программ для выбора рациональных параметров эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности (соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли). Выработаны рекомендации по эксплуатации ЭМС с учетом комплексных деструктивных явлений, таких как пробой пространственного заряда и реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды. Разработаны принципиальные электрические схемы, с помощью которых можно определить начало пробоев пространственного заряда в канале обессоливания для предотвращения этого деструктивного явления.

**Соответствие паспорту специальности.** Диссертационная работа соответствует специальности 1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ (технические науки) по следующим пунктам паспорта специальности: п.п. 2) качественные или аналитические методы исследования математических моделей; п.п. 4) алгоритмы и методы

имитационного моделирования на основе анализа математических моделей; п.п. 5) эффективные вычислительные методы и алгоритмы с применением современных компьютерных технологий; п.п. 6) реализация эффективных численных методов и алгоритмов в виде комплексов проблемно-ориентированных программ для проведения вычислительного эксперимента; п.п. 7) проблемно-ориентированные коды и вычислительные эксперименты. Сравнение результатов вычислительных экспериментов либо с результатами натуральных экспериментов, либо с результатами анализа математических моделей.

**Положения, выносимые на защиту:**

1. Математическая модель переноса ионов бинарной соли с учетом некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды.
2. Математическая модель переноса ионов бинарной соли с учетом пробоя пространственного заряда.
3. Численный метод решения краевых задач для системы нелинейных уравнений с частными производными, описывающих перенос ионов бинарной соли в электромембранных системах с учетом деструктивных явлений (явление пробоя пространственного заряда и реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды).
4. Комплекс программ для выбора рациональных параметров эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности (соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли).

**Достоверность и обоснованность** полученных в диссертационной работе теоретических результатов обеспечивается использованием уравнений, представляющих основные законы физики, строгими математическими методами и сопоставлением с теоретическими и экспериментальными результатами других авторов: И. Рубинштейна, Б. Зальцмана, Л. Штильмана, М.Х. Уртенова, А.М. Узденовой, А.В. Коваленко, В.В. Никоненко, Н.П. Гнусина, А.В. Сокирко, Ю.И. Харкаца, В.И. Заболоцкого и других. Верификация полученных результатов проведена сопоставлением с результатами других авторов и экспериментальными данными в случаях, когда это возможно. Основные факты, предположения,

ограничения и допущения, принятые в работе, согласуются с опубликованными научными статьями по тематике диссертации. Также достоверность подтверждается рецензированием и публикацией полученных результатов в журналах из списка ВАК и разработкой компьютерных программ, на которые получены свидетельства о государственной регистрации программ на ЭВМ.

**Апробация.** Основные положения и результаты диссертации обсуждались и получили положительную оценку на: международных конференциях «Ion transport in organic and inorganic membranes» (г. Сочи, Россия, 2018 г., 2019 г., 2021 г.), «Research.Engineering. Extreme.2021» (г. Краснодар, 2021 г.), «Перспектива-2020» (г. Нальчик, 2020 г.), «Referatotech» (г. Краснодар, 2020 г.), «ДТС-2020» (г. Ростов-на-Дону, 2020 г.), «Ломоносов 2020» (г. Севастополь, 2020 г.), «Научные чтения имени профессора Н.Е. Жуковского» (г. Краснодар, 2020 г., 2021 г.), «IX международная научно-практическая конференция молодых ученых, посвященная 58-й годовщине полета Ю.А. Гагарина в космос» (г. Краснодар, 2019 г., 2020 г.), «Membrane Process Modeling», посвященная 60-летию профессора А.Н. Филиппова» (г. Москва, 2020 г.), а также на всероссийских научно-практических конференциях молодых ученых «Актуальные аспекты математического образования и науки» (г. Теберда, Россия, 2018 г.) и «Прикладная математика: современные проблемы математики, информатики и моделирования» (г. Краснодар, 2019-2021 гг.).

**Полнота изложения материалов в работах, опубликованных соискателем.** По теме диссертации опубликовано 41 научная работа, в том числе 10 статей, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science; 3 статьи в реферируемых журналах из Перечня ВАК; 4 статьи, входящие в список РИНЦ; 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ; 13 тезисов докладов на международных научных конференциях и 9 – на всероссийских.

**Личное участие соискателя в получении результатов.** Все изложенные в работе результаты исследований получены при непосредственном участии автора. В работах в соавторстве соискателю принадлежит одна из ведущих ролей в

формировании идей, разработки методов и способов, алгоритмов и их решения, программной реализации математических моделей. Авторским вкладом являются:

1) разработка математических моделей процесса переноса ионов соли в ЭМС в условиях комплексных деструктивных явлений, возникающих в том числе, в сверхпределных токовых режимах, ограничивающих массоперенос;

2) разработка вычислительного метода решения краевых задач для системы нелинейных уравнений с частными производными для определения комплексных деструктивных характеристик воздействия на процессы переноса в ЭМС;

3) разработка комплекса программ, который за счет использования разработанного вычислительного метода, а также математической модели процесса переноса ионов соли в ЭМС в условиях комплексных деструктивных явлений позволяет повысить эффективность и массоперенос в ЭМС.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения списка использованных обозначений и библиографического списка, содержащего 168 наименований источников. Работа изложена на 179 страницах машинописного текста и содержит 42 рисунка и 4 таблицы.

## **Глава 1. Аналитический обзор современного состояния технических систем водоподготовки**

### **1.1. Электромембранные системы, факторы их производительности и комплексные деструктивные явления, ограничивающие массоперенос в ЭМС**

Электродиализ активно используется на предприятиях химической промышленности, поскольку этот электромембранный метод безреагентный, экономичный по энергозатратам, а оборудование, использующее электродиализ, является компактным [84]. Электродиализ – процесс переноса ионов через мембрану под действием электрического поля, приложенного к мембране. В электродиализе транспорт ионов через ионообменные мембраны определяет его эффективность очистки подаваемых растворов. От приложенной силы тока зависит скорость движения ионов под действием электрического поля. Стеклоэлектродиализного аппарата (ЭДА) состоит из чередующихся между собой мембран двух видов: катионообменные и анионообменные, которые проницаемы только для катионов и анионов соответственно; сам стек расположен между двумя электродами. Электромиграция ионов происходит под действием приложенного электрического поля; положительно заряженные ионы (катионы) притягиваются к катоду, в то время как отрицательно заряженные ионы (анионы) притягиваются к аноду. Следовательно, исходный раствор очищается от растворенного в нем электролита посредством двух потоков концентрата, омывающих мембранную ячейку с исходным раствором, при этом перешедшие сквозь мембраны ионы остаются в концентрате [25].

Электромембранные аппараты, используемые на практике, имеют разные технические конструкции: винтовые, спиральные, струнные, рамочные, лабиринтно-листовые. Однако, у электромембранных систем есть несколько общих конструктивных элементов: электродные камеры с электродами, мембраны, прокладки между мембранами, прижимные плиты, камеры концентрирования и камеры обессоливания с подачей и отводом исследуемых жидкостей. Также, в ЭДА протекают одинаковые процессы. Следовательно, в дальнейшем будут рассматриваться электродиализные аппараты с гладким каналом (рисунок 1):

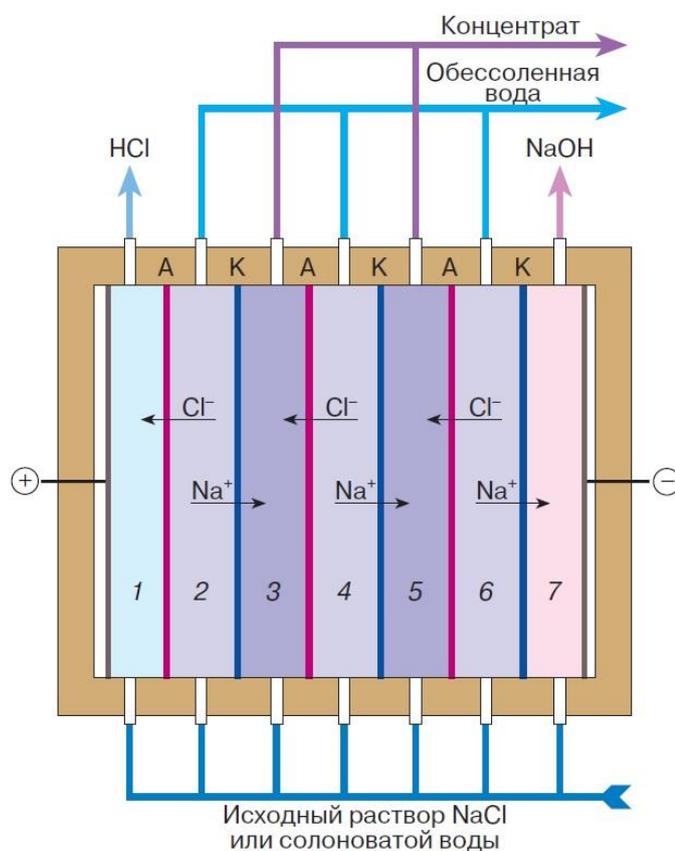


Рисунок 1 – Схема работы электродиализного аппарата с несколькими секциями, образованными с помощью анионообменных (А) и катионообменных (К) мембран [75]

Одно из важнейших преимуществ процесса электродиализа с ионитовыми мембранами заключается в том, что все ионы, удаленные из камер обессоливания,

собираются в камеры концентрирования, граничащие с камерами обессоливания [25].

Важную роль в процессе электродиализа играет ионообменная мембрана (ИОМ), которая, зачастую, представляет собой тонкий лист толщиной 0.17–0.65 мм, через который происходит перенос анионов и катионов, в соответствии с типом мембран (катионная или анионная). Селективные качества мембраны оцениваются числами переноса, представляющими собой долю тока, переносимого ионами данного вида [24].

Концентрационная поляризация – это явление формирования градиентов концентрации вблизи поверхности мембраны под действием электрического тока [108,150]. Концентрационные изменения в растворе являются причиной ограничений в скорости массопереноса в электромембранных системах. Явления, происходящие в электромембранных системах, принято делить на основные и сопряженные эффекты концентрационной поляризации [108]. Ряд работ посвящен исследованию этих явлений [81,132,137,141, 150,159,164]. Работа [92] посвящена обобщению разнообразных явлений в условиях интенсивной концентрационной поляризации, которые могут возникнуть при переносе многовалентных ионов через катионообменную мембрану, а также в работе установлены основные факторы, влияющих на эти явления. К основным эффектам концентрационной поляризации относят диффузию [115,125], электромиграцию [95,104], образование пространственного заряда [32,96,123,144]. К сопряженным эффектам относят влияние на перенос ионов соли реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды [101,151,154], в том числе эффект экзальтации предельного тока [59,70,72]. Перечисленные явления играют очень важную роль в кинетике электродиализа. С их помощью возможно увеличение полезного массопереноса в мембранном канале [24].

Ранее на практике в электромембранных системах применялись допредельные токовые режимы [102,109], но в настоящее время широко используются плотности тока, превышающие предельный электродиффузионный ток [83,100,119]. Плотность тока, при которой концентрация ионов на

поверхности мембраны становится равной нулю вследствие концентрационной поляризации является предельной плотностью тока [158]. Переход с допредельных на запредельные токовые режимы позволит сократить экономические издержки, связанные с реализацией электродиализных установок, а также значительно уменьшить площадь рабочей поверхности наиболее дорогостоящей составляющей процесса – ионообменных мембран. Исследования [2,3] показали, что при превышении предельного тока в 2-4 раза, степень обессоливания раствора увеличивается. Причиной увеличения производительности массопереноса при сверхпредельных токовых режимах являются эффекты сопряженной концентрационной поляризации. Предельной плотности тока соответствует максимум переноса ионов через мембрану. Предельное состояние на мембранах достигается, когда концентрация электролита вблизи мембраны практически равна нулю, а плотность тока, соответствующая такому состоянию, называется предельной диффузионной [76].

При интенсивных токовых режимах явления концентрационной поляризации сопровождают электродиффузионный массоперенос: пространственный электрический заряд занимает макроскопическую область, сопоставимую с толщиной диффузионного слоя, происходит смещение  $pH$  раствора [103,115,143], которое объясняется диссоциацией воды [137,155], формируются микроконвективные течения [132,135,62] и электроконвекция [91,142, 149]. Также, в процессе электродиализа важен пространственный заряд: он формирует объемную электрическую силу, вызывающую электроконвекцию. Пространственный заряд оказывает существенное влияние на условия диссоциации воды на границе раствор/мембрана.

Еще в 1947 году Левич определил, что при протекании допредельного тока через систему электрод/раствор, всю область раствора можно разделить на две области: электронейтральную и область пространственного заряда. Следующий шаг был сделан Рубинштейном и Штильманом (теоретическое описание процесса переноса ионов бинарного электролита через диффузионный слой вблизи ИОМ с использованием уравнений Нернста-Планка, а также уравнения Пуассона,

задающего соотношение между локальным электрическим потенциалом и концентрацией ионов) в работе [151]. Авторы численно исследовали эту модель и показали появление в запредельных режимах расширенной области пространственного заряда (ОПЗ), выходящей за пределы равновесного двойного слоя и занимающего значимую часть диффузионного слоя. Это приводит к уменьшению эффективной толщины диффузионного слоя и, тем самым, к проходу через мембрану тока соли, превышающего предельное значение. Эта работа заложила фундамент для дальнейших исследований [21,45,52,60,99,144], развивающих идею роли пространственного заряда в формировании сверхпредельного тока.

В электромембранных установках ОПЗ оказывает слабое влияние на ускорения массопереноса. Максимум величины заряда локализован за пределами вязкого погранслоя [64,49], что служит причиной образования в примембранной области конвективного вихревого течения жидкости. Появление ОПЗ является одной из причин, появления эффекта Вина. Продукты диссоциации воды подавляют ОПЗ, увеличивая ионную силу в примембранном слое раствора [57].

Краевые задачи, связанные с уравнениями Нернста-Планка-Пуассона, сложны для численного решения, так как в уравнении Пуассона в безразмерном виде (при естественной нормировке) присутствует малый параметр [129]. Эти краевые задачи изучались в работах многих авторов, и имеют большое значение для понимания механизма запредельного переноса.

Пространственный заряд оказывает большое влияние на условия диссоциации воды на межфазной границе «раствор/мембрана» [29,43–46,63,65,68,162,165]. Также, он формирует электроконвекцию. Увеличение пространственного заряда приводит к интенсификации массопереноса в канале обессоливания [23,50].

На данный момент известны четыре эффекта, определяющие увеличение массопереноса. Два из них связаны с диссоциацией воды на границе раствор/мембрана. Один случай оказывает негативное влияние на процесс электродиализа, а другой – положительно. Негативный эффект состоит в том, что

избыточный ток через анионообменную мембрану переносит ионы, образующиеся при диссоциации воды на межфазной границе. Положительный фактор диссоциации воды – увеличение электропроводности в тонком диффузионном слое за счет наличия ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , что в свою очередь приводит к увеличению массопереноса ионов соли через обедненный слой. Также большой вклад в сверхпредельный перенос противоионов соли вносят другие сопряженные эффекты: электроконвекция и гравитационная конвекция [24].

Генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  позволяет управлять значениями  $pH$  раствора, и представляет интерес при использовании электродиализных аппаратов с биполярными мембранами, в частности для безреагентного получения кислот и щелочей. Однако появление новых переносчиков заряда приводит к снижению выхода по току вследствие конкуренции протонов (ионов гидроксила) с ионами соли. Существует еще один нежелательный эффект образования ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на межфазной границе – возможное появление осадка на поверхности и/или в объеме мембраны при переработке растворов [82,97,117].

В отличие от электроконвекции, которая улучшает характеристики процесса электродиализа, генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , за исключением некоторых случаев, когда  $pH$  доводится до целевого значения, является нежелательным процессом во время электродиализа. Это явление приводит к снижению эффективности тока и изменению  $pH$  растворов [70].

Эффект экзальтации [18,51,78] – механизм сверхпредельного переноса посредством генерации ионов  $H^+$  и  $OH^-$ , поскольку эти ионы становятся переносчиками зарядов. Данный эффект впервые был изучен Ю.И. Харкацем [71]. Образующиеся ионы  $OH^-$  на границе «обедненный диффузионный слой/катионообменная мембрана», притягивают катионы из объема раствора к поверхности мембраны. Процесс диссоциации воды может усиливать массоперенос электролита через мембрану за счет роста концентрации противоиона на поверхности мембраны со стороны диффузионного слоя и, тем самым, увеличивая миграционный ток (эффект экзальтации тока) [70,71]. Но

увеличение потока противоионов соли за счет эффекта экзальтации предельного тока в ЭМС невелико [140].

Применение запредельных токов также приводит к расширению области пространственного заряда вблизи границы мембрана/раствор, в следствии чего уменьшается эффективная толщина электронейтрального диффузионного слоя [47,49,64,150,151], и выделение джоулева тепла [60]. С увеличением плотности тока концентрация раствора на межфазной границе уменьшается, а напряженность электрического поля возрастает. Эти сопряженные эффекты являются существенными факторами, определяющие электродиффузионный массоперенос в ЭМС.

Существуют два механизма диссоциации воды в электромембранных системах: каталитический и некаталитический. Согласно каталитическому механизму диссоциации воды на ионообменных мембранах ионы  $H^+$  ( $OH^-$ ) могут возникать в реакциях переноса протона между заряженными группами в мембране и молекулами воды [85,153]. Обнаружено, что диссоциация воды более выражена на анионообменных мембранах и не так значительна на катионообменных [85].

В ряде работ [82,97,117] показано, что электроконвекция снижает скорость диссоциации воды и, следовательно, уменьшает образование накипи и загрязнения, но увеличивает скорость массопереноса. Что касается механизма диссоциации воды, то исследования [80,101,124] установили, что большая часть ионов  $H^+$  и  $OH^-$  генерируется в реакциях переноса протонов между мембранными функциональными группами и водой в тонком пограничном слое мембраны толщиной несколько нанометров. Чем слабее функциональные ионогенные группы, тем легче генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Сильное электрическое поле в реакционном слое может увеличить общую эффективную константу скорости диссоциации воды на несколько порядков [156], способствуя благоприятной ориентации молекул воды и ускоряя скорость откачки водорода и гидроксильных ионов из реакционного слоя (второй эффект Вина) [121].

В ранних исследованиях [7,40] предполагалось, что реакция диссоциации молекул воды происходит при плотностях тока, выше предельного. Работы Сокирко и Харкац [59,71] показали, что при изменении электрического поля, происходит экзальтация потоков ионов соли.

Таким образом, учет влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды важен для понимания процессов переноса в электромембранных системах, поскольку ряд авторов считает, что появление новых носителей заряда  $H^+$  и  $OH^-$  может привести к уменьшению, или даже исчезновению пространственного заряда, являющегося основой других механизмов переноса, например, электроконвекции [31,32].

Одной из основных проблем электродиализа является проблема снижения концентрационной поляризации, в значительной степени определяющей экономичность процесса. Параметром, характеризующим поляризацию мембран, является предельная плотность тока  $i_{np}$  [41]. В настоящее время существуют несколько экспериментальных методов нахождения предельной плотности тока [8]. Однако, наиболее распространенный – метод анализа вольтамперных характеристик (ВАХ) мембраны.

Методика получения теоретической вольтамперной кривой с помощью математических моделей заключается в использовании формулы расчета ВАХ на основе закона Гаусса [166]. Вышеупомянутая формула представляет собой двойной интеграл от локальной плотности тока, также позволяет рассчитать вольтамперную характеристику устойчиво относительно случайных ошибок и ошибок округления. Формула расчета имеет смысл усредненной плотности тока и позволяет достаточно точно вычислить теоретическую вольтамперную характеристику для мембран, а также для всего канала обессоливания при определенных условиях.

Методика снятия вольтамперной характеристики на практике заключается в следующем: в первую и последнюю рабочие камеры электромембранной установки вводятся измерительные электроды. После того, как ионообменные

мембраны достигнут состояния равновесия, подаваемое напряжение снижается до нуля и снимается ВАХ. В процессе получения вольтамперной характеристики на электроды ступенчато подается постоянное напряжение и измеряется сила тока в цепи (рисунок 2):

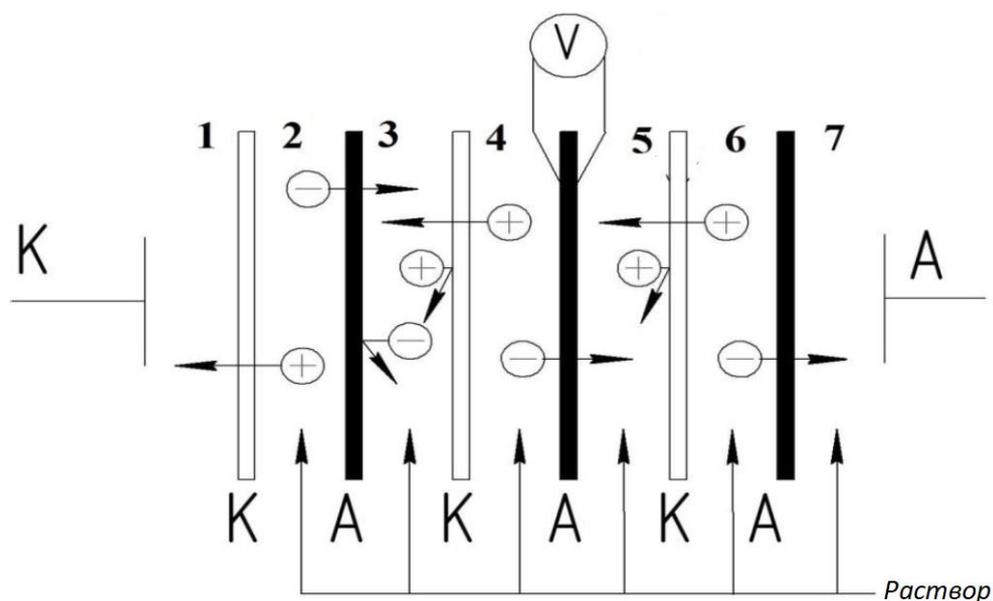


Рисунок 2 – Схема экспериментальной ячейки: К – катионообменная мембрана, А – анионообменная мембрана [28]

Полная вольтамперная характеристика, по которой строятся графики зависимости  $i = f(U)$ , снимается при изменяемом подаваемом напряжении. В начале кривой ВАХ зачастую наблюдается близкая к линейной зависимость плотности тока от напряжения, а затем скорость роста плотности снижается. Предельная плотность тока графически находится по точке пересечения изгиба зависимости  $i = f(U)$  [41]:

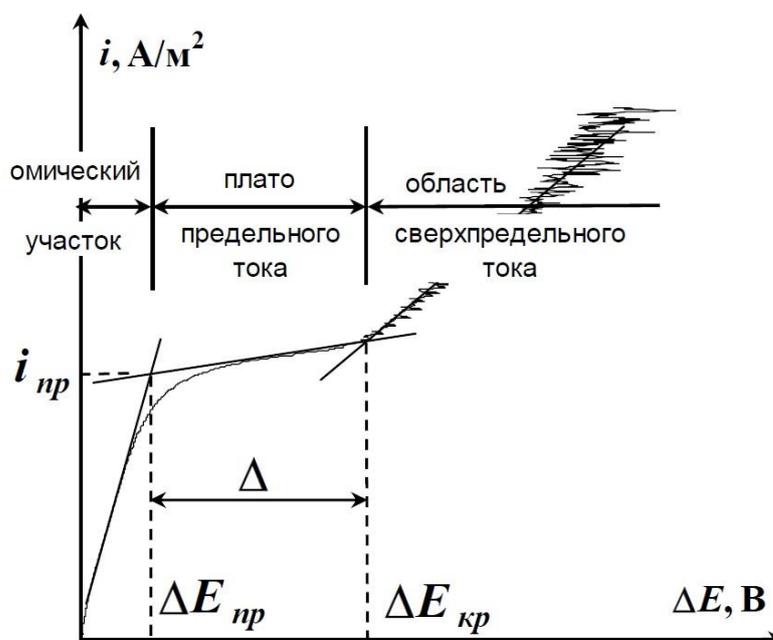


Рисунок 3 – Типичная вольтамперная кривая ионообменной мембраны [48]

На рисунке 3 представлен базовый вид кривой с тремя участками: омический участок, плато предельного тока и область сверхпредельного тока, характеризующаяся появлением в растворе ионов водорода и гидроксила (дополнительные переносчики тока) [10].

Таким образом, вольтамперная характеристика – общая, интегральная и наиболее важная характеристика всех процессов массопереноса в электромембранных системах [38], связывающая два основных показателя – напряжение, приложенное к системе, и выход по току, который равен отношению числа грамм-эквивалентов удаленных солей к количеству прошедшего электричества. ВАХ помогает наиболее верно оценить и выбрать оптимальную конструкцию и эффективные режимы работы. Вольтамперная характеристика является критерием эффективности при использовании математического моделирования для оценки влияния явлений, происходящих в электромембранных системах на перенос ионов соли. Вольтамперная кривая показывает, как проходит массоперенос (уровень обессоливания раствора) при заданном скачке потенциала. Этот уровень определяется током в системе, обусловленном потоком ионов соли, т. е. чем больше выход по току – тем больше

ионов соли покинуло канал обессоливания и водный раствор преснее. Вольтамперная характеристика является критерием эффективности при использовании математического моделирования для теоретической оценки влияния явлений, происходящих в электромембранных системах на перенос ионов соли.

Но при очистке солевых растворов с помощью электродиализа возникает противоречие на практике: использование сверхпредельных токовых режимов приводит к интенсификации переноса ионов соли (повышает производительность ЭМС), но, дальнейшее повышение скачка потенциала не только повышает расход электроэнергии, но и приводит к появлению новых эффектов в канале обессоливания, которые ограничивают, и даже ухудшают массоперенос. Таким образом, производительность работы ЭМС на данный момент не соответствует предъявляемым требованиям линейного роста в зависимости от приложенного скачка потенциала.

## **1.2. Математическое моделирование процессов в электромембранных системах**

Известно, что математические модели электрохимических процессов и систем являются мощным инструментом для понимания процессов в ЭМС. Далее рассмотрим способы построения математических моделей, описывающие перенос ионов в ЭМС. Уравнения переноса ионов, уравнения баланса и гидродинамики содержатся практически во всех моделях, учитывающих явления концентрационной поляризации [12,13]. Эти уравнения являются общими для теории массопереноса и встречаются в различных решениях технических задач

электрохимии. В ЭМС уравнение переноса ионов с учетом некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды представлено в виде [6]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j} + R_D, \quad (1.1)$$

где  $\vec{j} = -z \frac{F}{RT} DC \nabla \varphi - D \nabla C + C \vec{V}$  – поток растворенных компонентов, обусловленный миграцией в электрическом поле, диффузией и конвекцией (в соответствии с порядком записи слагаемых).  $R_D$  – описывает реакцию диссоциации/рекомбинации молекул воды. Здесь  $t$  – время,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура раствора,  $\varphi$  – потенциал электрического поля,  $\vec{V}$  – вектор скорости течения центра масс раствора,  $C$  – концентрация,  $D$  – коэффициент диффузии,  $z$  – зарядовое число иона,  $F$  – постоянная Фарадея. Неизвестные функции являются функциями от времени  $t$  и координат  $x, y$ .

Кроме того, для определения модели необходимо задать функцию скорости движения вязкой несжимаемой жидкости (уравнение Навье-Стокса):

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f}, \quad (1.2)$$

где  $\rho_0$  – характерная плотность раствора,  $P$  – давление,  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости,  $\vec{f}$  – плотность силы электрического поля:

$$\vec{f} = \rho \vec{E} = -\varepsilon_r \Delta \varphi \vec{E} = \varepsilon_r \Delta \varphi \nabla \varphi, \quad \text{где} \quad \rho = F \sum_{i=1}^4 z_i C_i = -\varepsilon_r \Delta \varphi \quad \text{плотность}$$

распределения пространственного заряда по ионам (индекс  $i$  соответствует  $i$ -му иону),  $\varepsilon_r$  – диэлектрическая проницаемость электролита, а  $\vec{E} = -\nabla \varphi$  – напряженность электрического поля. Уравнения (1.1, 1.2) дополняются условием неразрывности потока:

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0 \quad (1.3)$$

Исходя из физической постановки задачи для системы уравнений (1.1–1.3) задаются краевые условия. Результатом решения являются функциональные зависимости концентрации каждого из компонентов раствора от координат и времени.

Далее рассмотрим основные особенности моделей переноса ионов в электромембранных системах с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды.

*Одномерная модель.* Анализ переноса ионов и связанной с ним концентрационной поляризации проводится в рамках одномерной модели, рассматривающей перенос ионов в диффузионном слое [167]. В соответствии с данной моделью, электрический ток протекает перпендикулярно поверхности мембраны. Перенос ионов описывается уравнением Нернста-Планка без

конвективного составляющего  $j_i = -z_i \frac{F}{RT} D_i C_i \frac{d\varphi}{dx} - D_i \frac{dC_i}{dx}$  в допущении, что выполняется условие локальной электронейтральности в диффузионном слое  $\sum_i z_i C_i = 0$ .

В модели предполагается постоянство концентраций в глубине раствора, а ионообменная мембрана – идеально селективная (т. е. поток противоионов равен нулю, а концентрация коионов определяется обменной ёмкостью мембран).

Следует отметить, что ряд одномерных моделей построен авторами в системах «диффузионный слой/ионообменная мембрана» и «диффузионный слой/ионообменная мембрана/диффузионный слой» [6]. Но, теория электродиализа имеет пробел в контексте исследования одномерных систем «ионообменная мембрана/сечение канала обессоливания/ионообменная мембрана». Исследование таких систем расширит теоретическую базу электродиализа и позволит рассмотреть процессы не только в диффузионных слоях у ионообменных мембран, но и в пространстве между ними.

*Двумерная конвективно-диффузионная модель.* Двумерная модель, в отличие от одномерной, позволяет более подробно описать процесс

электролиза с учетом электроконвекции и электроконвективных вихрей. В данной модели предусматривается, что вектор плотности потока вещества состоит из электродиффузионной и конвективной составляющих:

$$\vec{j}_i = -z_i \frac{F}{RT} D_i C_i \nabla \varphi - D_i \nabla C_i + C_i \vec{V} \quad (1.4)$$

К уравнению конвективной диффузии (1.4) добавляется уравнение неразрывности потока (1.3) и уравнение (1.2), определяющее закон распределения скоростей течения жидкости. В стационарном случае система (1.2–1.4) дополняется уравнением материального баланса  $div \vec{j}_i = 0$ , которое для

нестационарного режима выражается в виде:  $\frac{\partial C_i}{\partial t} = -div \vec{j}_i$  которое, в свою

очередь, может быть дополнено слагаемым, описывающим реакцию

диссоциации/рекомбинации молекул воды:  $\frac{\partial C_i}{\partial t} = -div \vec{j}_i + R_i$ . В простейшем

случае ламинарного течения жидкости в проточном канале ячейки обессоливания электролизного аппарата распределение скоростей задается формулой

Пуазейля:  $V_x = 0$ ,  $V_y = 6V_0 \frac{x}{H} (1 - \frac{x}{H})$ , где  $x = 0$  и  $x = H$  соответствует

поверхностям массообмена (т. е. ионообменным мембранам, формирующим двумерный канал), а  $V_0$  - средняя скорость течения раствора.

Изначально 2D модели были разработаны для электродных систем [53,69], однако, затем они нашли применение и при разработке моделей для электролиза [16,23]. Ввиду того, что раствор по мере движения через проточный канал электролизного аппарата меняет свою концентрацию, следовательно, плотность тока и сопротивление системы распределены по длине камер. Если пренебречь зависимостью перенапряжения на электродах от плотности тока и принять, что все «парные» камеры равноправны, а камеры обессоливания и камеры концентрирования достаточно длинные (относительно межмембранного расстояния  $H$ ), то можно допустить, что линии тока

перпендикулярны поверхностям мембран, а движение раствора соответствует ламинарному режиму течения и имеет параболическое распределение скоростей. Принимаются известными константами следующие параметры: концентрация электролита на входе в канал обессоливания, средняя скорость движения раствора, коэффициенты диффузии ионов, длина и ширина канала, и др. [6].

С помощью описанной выше 2D модели становится возможным найти зависимость распределения концентрации  $C_i(t, x, y)$ , степени обессоливания и плотности тока, а также осуществить экономическую оценку производительности электролиза [133].

Стоит отметить, что существуют и 3D модели для электролиза, но введение третьего измерения в математическую модель резко увеличивает вычислительную сложность задачи. Поэтому для эффективного решения таких задач используются упрощающие методы распределения искомых функций по одной из координат [6].

### 1.3. Выводы по первой главе

Электролиз, как метод очистки растворов от электролитов, является достаточно выгодным, поскольку является безреагентным, обладает высокой степенью очистки растворов и широким спектром применения на производстве, потребляет меньше электроэнергии в сравнении с другими способами очистки.

Анализ литературных источников показал, что вопрос выбора рациональных параметров эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности (соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли) в известных математических моделях, численных методах и комплексах программ недостаточно изучен. Поэтому необходимо

исследование строения канала обессоливания, закономерностей переноса ионов соли, исследование динамики пространственного заряда с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды и электроконвекции. Это требует разработки новых и модернизации существующих математических моделей электромембранного разделения растворов. Кроме того, развитие теории, связанной с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды и пространственного заряда имеет большое значение для совершенствования технологии электродиализа, поскольку она оказывает влияние на физико-химические характеристики электромембранных систем. Построение и использование математических моделей процесса электродиализа позволит прогнозировать основные технологические параметры ЭМС, что в дальнейшем даст возможность минимизировать количество дорогостоящих лабораторных исследований, а также определить явления, которые влияют на массоперенос и, как следствие, на расход электроэнергии в ЭМС.

Обнаружена проблема выбора режима работы электромембранных систем, при котором выход по току был бы максимальным. Определена общая, интегральная и наиболее важная характеристика всех процессов массопереноса в электромембранных системах – вольтамперная характеристика, которая позволит оценить эффективность работы с использованием математических моделей. Поэтому общей научной задачей является: при известном перечне параметров, определяющих характеристики жидкости (раствора, который нужно обессолить), параметры канала обессоливания, свойства ионообменных мембран и скачок потенциала, разработать математические модели, численный метод и комплекс программ, которые обеспечат выбор рационального варианта параметров эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности (соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли).

## **Глава 2. Исследование явления пробоя пространственного заряда в электромембранных системах**

### **2.1. Декомпозиция 1D математических моделей переноса ионов соли в электромембранных системах**

Для того чтобы изучить и наглядно описать явления, происходящие в электромембранных системах, используют различные математические модели, оперирующие физико-химическими законами. При математическом моделировании процесса обессоливания в первом приближении можно обойтись исследованием канала обессоливания, считая концентрацию в камере концентрирования постоянной, а также учитывая влияние катионообменной и анионообменной мембран в виде граничных условий. Кроме того, это ограничение справедливо, если канал длинный (относительно межмембранного расстояния) и в нем отсутствуют микроконвективные течения, так как распределение концентраций и потоков ионов, напряженности электрического поля в любом поперечном сечении канала обессоливания будут примерно одинаковыми [23].

Для изучения различных явлений концентрационной поляризации разработана декомпозиция одномерных (1D) математических моделей переноса ионов бинарной соли в электромембранных системах по свойствам уравнений, области исследования, явлениям и свойствам раствора, а также начальным условиям, представлена иерархия соподчинения моделей. Ниже в математических моделях будут рассматриваться две области канала обессоливания электромембранных систем:

1) обедненный диффузионный слой у катионообменной мембраны – слой, в котором скорость течения жидкости равна нулю [24], тогда обозначим  $x = 0$  начало диффузионного слоя, а  $x = H$  условную межфазную границу «раствор/катионообменная мембрана», где  $x$  – пространственная переменная;

2) сечение канала обессоливания, в этом случае  $x = 0$  условная межфазная граница «анионообменная мембрана/раствор», а  $x = H$  имеет тот же смысл, что и в пункте 1.

Перенос ионов бинарной соли в обоих случаях описывается одинаковыми уравнениями. Разница заключается в граничных условиях при  $x = 0$ .

### **2.1.1. Математическая модель переноса ионов бинарной соли с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в сечении канала обессоливания**

Рассмотрим канал обессоливания ЭДА, на вход которого поступает раствор бинарной соли (например, водный раствор  $NaCl$  или  $KCl$ ), который необходимо обессолить. Под действием электрического поля с увеличением скачка потенциала образуется расширенная область пространственного заряда [151], где происходит диссоциация молекул воды [32,37,105], и катионы соли ( $Na^+$  или  $K^+$ ) и ионы  $H^+$  мигрируют к отрицательно заряженному электроду – катоду, а анионы  $Cl^-$  и  $OH^-$  – к положительно заряженному аноду и происходит обессоливание раствора. В ходе встречного движения ионов  $H^+$ ,  $OH^-$  в средней части сечения канала образуется область рекомбинации. Следовательно, исходный раствор очищается от растворенного в нем электролита посредством двух потоков концентрата, омывающих мембранную ячейку с исходным

раствором, причем перешедшие через мембраны ионы остаются в камере концентрирования (рисунок 4):

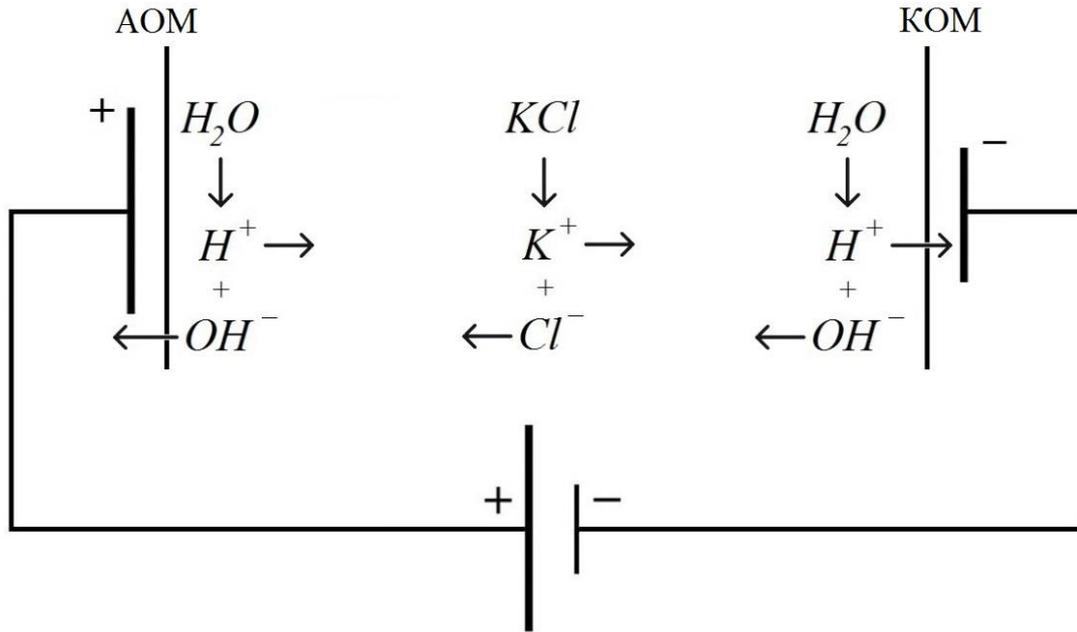


Рисунок 4 – Схема области моделируемых явлений. Ионы  $OH^-$  и  $H^+$ , образовавшиеся у анионообменной и катионообменной мембран соответственно, переносятся через эти мембраны и в дальнейшем не учитываются

Нестационарный перенос ионов соли в сечении канала обессоливания с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды описывается системой уравнений Нернста-Планка-Пуассона (2.1–2.3) [53], формулами реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды (2.4), а также тока переноса (2.5):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial x} + R_i, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (2.1)$$

$$j_i = -z_i \frac{F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = -\frac{F}{\varepsilon_r} \sum_{i=1}^4 z_i C_i \quad (2.3)$$

$$R_1 = R_2 = 0, \quad R_3 = R_4 = k_d C_{H_2O} - k_r C_3 C_4 = k_r (k_w - C_3 C_4) \quad (2.4)$$

$$I_c = F \cdot \sum_{i=1}^4 z_i j_i \quad (2.5)$$

Здесь (2.1) – уравнение материального баланса, показывающее, что изменение со временем концентраций  $C_i$  в растворе определяется изменением потока в пространстве, а также определяется реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды, (2.2) – уравнения для потоков ионов натрия ( $Na^+$ ,  $i = 1$ ), хлора ( $Cl^-$ ,  $i = 2$ ), водорода ( $H^+$ ,  $i = 3$ ) и гидроксила ( $OH^-$ ,  $i = 4$ ), (2.3) – уравнение Пуассона для потенциала электрического поля, определяющее зависимость между локальным электрическим потенциалом и концентрацией ионов [167], (2.4) – формулы, описывающие реакцию диссоциации/рекомбинации молекул воды, (2.5) – уравнение протекания тока, которое означает, что ток, протекающий через сечение канала обессоливания, определяется потоком ионов,  $\varepsilon_r$  – диэлектрическая проницаемость раствора,  $F$  – число Фарадея,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура,  $\varphi$  – потенциал,  $E = -\frac{d\varphi}{dx}$  – напряженность электрического поля,

$C_i, j_i, D_i$  – концентрация, поток, коэффициент диффузии  $i$ -го иона. Кроме того,  $k_d = 2 \cdot 10^{-5} \frac{1}{c}$  – константа скорости диссоциации молекул воды,

$C_{H_2O} = 55.6 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$  – концентрация воды в растворе,  $k_r = 1.33 \cdot 10^8 \frac{\text{м}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}$  –

константа скорости рекомбинации ионов водорода и гидроксила,

$k_w = \frac{k_d C_{H_2O}}{k_r} = 10^{-8} \frac{\text{моль}^2}{\text{м}^6}$  – константа равновесия,  $I_c$  – ток проводимости,

обусловленный потоком ионов,  $z_i$  – зарядовые числа катионов и анионов в растворе ( $z_1 = 1, z_2 = -1, z_3 = 1, z_4 = -1$ ),  $t$  – время.

Одним из способов определения электрического режима в электромембранных устройствах является задание падения потенциала в системе (постоянное, линейно-возрастающее, периодически меняющееся во времени и т.д.) [168]. При потенциостатическом режиме (ПСР) скачок потенциала

$\Delta\varphi = \varphi(H) - \varphi(0)$  не зависит от времени  $t$ , а при потенциодинамическом (ПДР) – зависит:  $\Delta\varphi(t)$ . ПДР используется для изучения возникновения и развития пространственного заряда, импеданса системы, для расчета вольтамперной характеристики, гальванограмм и т.д. Большинство существующих моделей разработано для потенциостатического режима, где электрический режим задается через разность потенциалов между двумя эквипотенциальными плоскостями (все точки поверхности мембран имеют одинаковый потенциал), охватывающими электрод/мембрану [81,89,95,101,104,110,111,127,138,157,164].

Например, для расчета вольтамперной характеристики значение скачка потенциала задается в виде  $\Delta_r\varphi(t) = \alpha \cdot t$ , где  $\alpha$  – скорость развертки скачка потенциала. Так как потенциальная функция определена с точностью до произвольной функции, зависящей от времени, то, не нарушая общности, можно положить  $\varphi(t, H) \equiv 0$ , тогда  $\varphi(t, 0) = \Delta_r\varphi(t)$ . Таким образом, граничные условия имеют вид:

при  $x = 0$ :

$$\left( -\frac{F}{RT} C_1 \frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{\partial C_1}{\partial x} \right) (t, 0) = 0, \quad C_2(t, 0) = C_{2a}, \quad (2.6)$$

$$\left( -\frac{F}{RT} C_3 \frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{\partial C_3}{\partial x} \right) (t, 0) = 0, \quad \frac{\partial C_4}{\partial x}(t, 0) = 0, \quad (2.7)$$

$$\varphi(t, 0) = \Delta_r\varphi(t) \quad (2.8)$$

при  $x = H$ :

$$C_1(t, H) = C_{1k}, \quad \left( \frac{F}{RT} C_2 \frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{\partial C_2}{\partial x} \right) (t, H) = 0, \quad (2.9)$$

$$\frac{\partial C_3}{\partial x}(t, H) = 0, \quad \left( \frac{F}{RT} C_4 \frac{\partial\varphi}{\partial x} - \frac{\partial C_4}{\partial x} \right) (t, H) = 0, \quad \varphi(t, H) = 0 \quad (2.10)$$

Ионообменные мембраны будем считать идеально селективными, т. е. поток противоионов равен нулю, а концентрация коионов определяется обменной ёмкостью мембран (2.6б, 2.9а). Обменная ёмкость ионообменных мембран

считается настолько большой, что ионы водорода и гидроксила беспрепятственно переносятся через анионо- и катионообменную мембраны (2.7б, 2.10а).

Начальные условия в общем случае имеют вид:

$$C_i(0, x) = C_{i0}(x), \quad i = 1, \dots, 4, \quad \varphi(0, x) = \varphi_0(x) \quad (2.11)$$

где эти функции должны быть согласованы с граничными условиями и определяться из физических соображений (см. ниже).

### 2.1.2. Декомпозиция математических моделей по свойствам уравнений и начальным условиям

Нестационарные задачи используются при исследовании процессов с течением времени. В сечении канала обессоливания стационарное состояние возможно только для нулевого тока. Эту проблему решают соответствующие нестационарные задачи, которые, кроме того, используются для расчета вольтамперных характеристик и импеданса.

Потенциостатический режим (ПСР) используется при исследовании процессов переноса при фиксированном скачке потенциала и поэтому краевая задача для ПСР отличается от краевой задачи потенциодинамического режима (ПДР) заданием скачка потенциала  $\Delta_r \varphi = const$ , не зависящего от времени в граничном условии (2.8):

$$\varphi(t, 0) = \Delta_r \varphi \quad (2.12)$$

Таким образом, краевая задача нестационарного переноса ионов 1:1 соли в сечении канала в ПСР с учетом некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды описывается системой уравнений (2.6–2.12, 2.14–3.1).

Стационарные математические модели используются при исследовании краевых задач, граничные условия которых изменяются медленно, процессы в системе успевают завершиться и принимают стационарное состояние. Стационарные модели зачастую допускают аналитическое решение и, как правило, требуют меньше времени для численного анализа и ресурсов для хранения результатов численных расчетов.

Так как концентрации для стационарной задачи от времени не зависят, то  $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$ , для  $i = 1, \dots, 4$ , и поэтому уравнение (2.1) примет вид:

$$\frac{dj_i}{dx} = R_i, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (2.13)$$

Общий вид остальных уравнений, граничных и начальных условий не изменяется, за исключением того, что они не зависят от времени. Таким образом, получим краевую задачу (2.2–2.7, 2.9–2.13) стационарного переноса ионов соли в сечении канала обессоливания в потенциостатическом режиме с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды.

Как отмечалось выше, модель переноса в обедненном диффузионном слое у катионообменной мембраны отличается лишь граничным условием при  $x = 0$ , т. е. левой границей при  $x = 0$  выступает глубина раствора. На этой границе значения концентраций считаются заданными:

$$C_i(t, 0) = C_{i0}(t), \quad i = 1, \dots, 4 \quad (2.14)$$

Раствор на левой границе диффузионного слоя у катионообменной мембраны считается электронейтральным, следовательно, выполняется условие электронейтральности:  $C_1(t, 0) - C_2(t, 0) + C_3(t, 0) - C_4(t, 0) = 0$ .

Модель стационарного переноса ионов соли в диффузионном слое в потенциостатическом режиме определяется системой уравнений (2.2–2.5, 2.9–2.14) [165]. Математическая модель нестационарного переноса ионов соли в диффузионном слое использует уравнение (2.1) вместо (2.13), и в потенциостатическом режиме определяется с учетом граничного условия (2.12), а в потенциодинамическом режиме – с учетом условия (2.8).

Таким образом, разновидности математической модели, описанной в пункте 2.1.1 («общая» модель), декомпозируются в иерархическую систему одномерных математических моделей [107], которая приводится на рисунке 5:

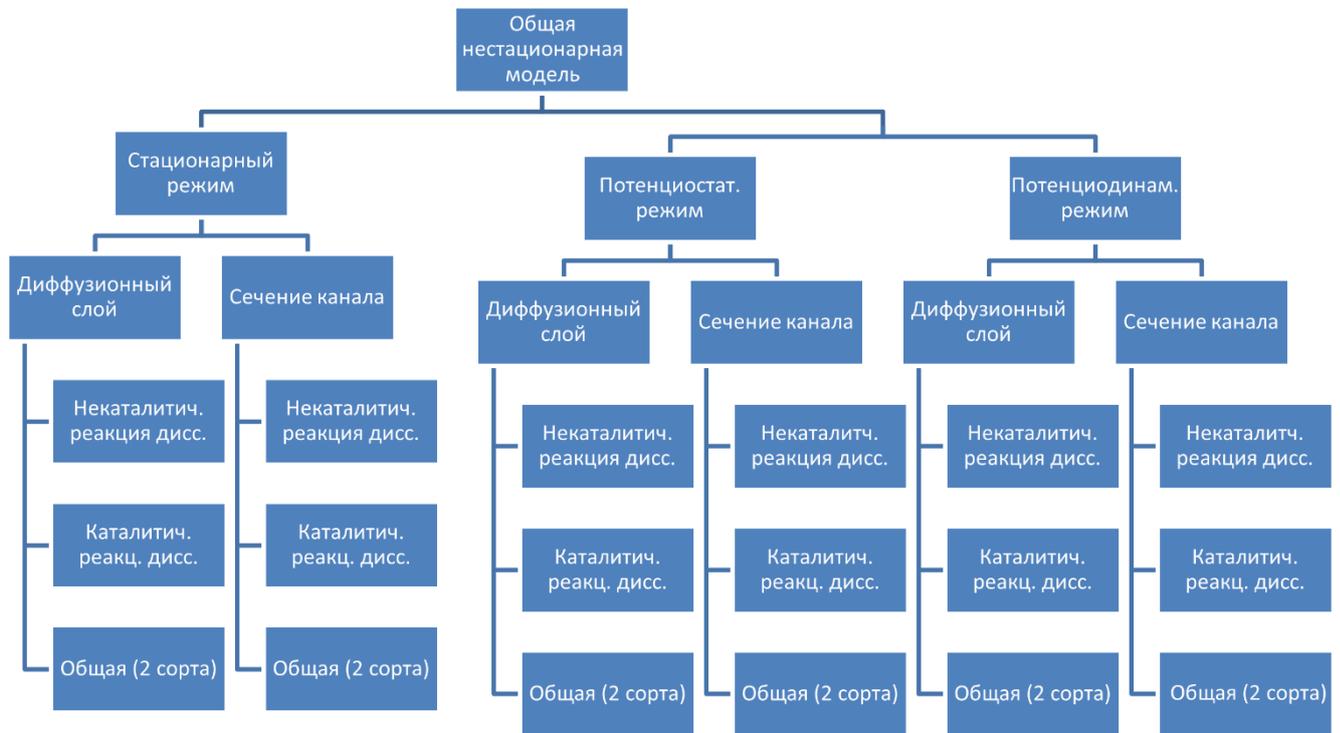


Рисунок 5 – Иерархия соподчинения 1D математических моделей, описывающих процессы переноса 1:1 электролита в электромембранных системах

При условии, что система уравнений (2.1–2.11) не зависит от времени, из «общей» модели получим стационарные. Модели диффузионного слоя и сечения канала обессоливания исследуются как с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды (каталитической и некаталитической), так и только по ионам соли (без учета ионов водорода и гидроксидов) при различных токовых режимах (потенциостатический и потенциодинамический).

Уравнения Нернста-Планка-Пуассона представляют собой общий закон сохранения, поэтому конкретная модель определяется краевыми условиями. Граничные условия также имеют общий характер. Таким образом, решения краевых задач определяются начальными условиями. В соответствии с этим можно декомпозировать математические модели по начальным условиям.

Постановка начальных условий существенно различается в зависимости от цели исследования и их можно декомпозировать, например, следующим образом:

1) Если исследуется процесс образования пространственного заряда, вычисления вольтамперной характеристики и аналогичные задачи, то начальные распределения концентраций, скачка потенциала должны быть допредельными. Такие краевые задачи являются, например, моделями переноса ионов в диффузионном слое и в сечении начального участка канала обессоливания электродиализного аппарата [24]. Так, например, для допредельного начального режима можно взять  $C_{10}(x) = C_0$ ,  $C_{20}(x) = C_0$ ,  $\varphi_0(x) = \varphi_0$ , где  $\varphi_0$  достаточно мало. Так как начальные условия удовлетворяют условию электронейтральности, а  $\varphi_0$  мало, то имеем допредельный режим;

2) При моделировании переноса ионов вдали от начального участка канала обессоливания электродиализного аппарата нужно учитывать, что развитый процесс переноса уже является сверхпредельным и начальные условия должны определять сверхпредельное состояние;

3) Смешанные начальные условия, когда, например, начальное распределение концентрации удовлетворяет условию электронейтральности (что соответствует допредельному режиму), а значение  $\Delta_r \varphi$  настолько большое, что оно соответствует сверхпредельному режиму. Такое начальное условие может возникнуть, например, при моделировании переноса при использовании кусочно-постоянного тока высокой интенсивности [89,101,151];

4) В некоторых работах [97] исследуется влияние импульсных токов на перенос ионов соли в канале обессоливания ЭДА. При математическом моделировании такого режима диффузионного слоя в качестве начальных условий используются одинокие локализованные импульсы, а сама задача может интерпретироваться как распространение импульсных токов по времени;

5) Определенный интерес представляет исследование разряда накопленного пространственного заряда при внезапном отключении внешнего источника в какой-то момент времени  $t_{off}$ . В этом случае изменение скачка потенциала можно

задать, например, в виде линейной функции, зависящей от времени  $t$ , возрастающей до некоторого момента времени  $t_{off}$ , а затем эта функция становится нулевой константой;

б) Для исследования устойчивости процесса переноса, для расчета импеданса и т. д. используется периодический режим изменения скачка потенциала, например,  $\varphi(t, H) = \varphi_0 + A \cdot \sin(\omega \cdot t + \tau)$ , где  $\varphi_0, A, \omega, \tau$  – скачок потенциала, амплитуда, частота колебаний и сдвиг по фазе.

Таким образом, изменяя начальные условия можно получить различные математические модели переноса ионов соли в ЭМС. Ниже приводится сопоставительный анализ предложенных математических моделей, определяются области применимости и ограничения каждой модели. Проведены краткий обзор, сравнение и анализ полученных результатов численного и асимптотического решений краевых задач из предложенной иерархии. С помощью представленных моделей проведено исследование динамики пространственного заряда, что позволило впервые обнаружить новое явление – пробой пространственного заряда в электромембранных системах.

## **2.2. Причины образования и свойства солитоноподобных волн заряда в электромембранных системах при сверхпредельных токовых режимах**

В отличие от моделирования процессов, происходящих в диффузионном слое, математическое моделирование переноса ионов в сечении канала обессоливания позволяет исследовать взаимное влияние явлений в ячейке электродиализного аппарата как у обоих диффузионных слоев мембран, так и между ними. Под сечением канала обессоливания понимается поперечный,

перпендикулярный относительно мембран, «разрез» проточного канала ячейки электродиализного аппарата.

Работы [93,122] посвящены исследованию «шокового электродиализа», при котором происходит распространение волны деионизации через микроканал или пористую среду с резкой границей между концентрированной и обедненной зонами. Волны деионизации можно сопоставить с волной заряда, поскольку в область деионизации фактически совпадает с областью пространственного заряда, в канале обессоливания возникает «мощный градиент». Шоковый электродиализ – это недавно разработанный метод опреснения воды, деионизации в микромасштабных порах вблизи ионоселективного элемента. В отличие от «шокового электродиализа» в диссертации исследуются электромембранные системы (а именно рассматривается диффузионный слой у ионообменной мембраны и сечение канала обессоливания) имеющие макромасштабные размеры порядка миллиметров. В диссертации будет показано, что в этих системах возможно взаимодействие волн заряда, вплоть до их разрушения (пробоя) [160].

В расчетах ниже используются стандартные значения известных параметров модели, например, ширина сечения канала обессоливания  $H = 0.001 \text{ м}$  [161]. Численное решение краевых задач осуществлено методом конечных элементов в среде Comsol Multiphysics 5.5 с использованием модулей Chemical Species Transport, Classical PDEs и их подмодулей Transport of Diluted Species, Poisson's Equation.

Нестационарный перенос двух ионов соли без учета реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в сечении канала обессоливания электродиализного аппарата описывается системой уравнений (2.1–2.3, 2.5), при условии, что  $i = 1, 2$  и  $R_i = 0$  [129]. В общем виде эта краевая задача дополняется граничными (2.6, 2.8, 2.9, 2.10в) и начальными условиями (2.11) для  $i = 1, 2$ . Математическая модель переноса ионов в диффузионном слое отличается от модели сечения канала только на границе  $x = 0$ , где концентрации задаются постоянными.

### 2.2.1. Причины образования волн пространственного заряда

При прохождении тока через мембрану концентрация катионов уменьшается и у левой границы погранслоя достигает своего минимума. При сверхпредельных плотностях тока этот минимум сохраняется, но минимальное значение сильно уменьшается, причем анионов в окрестности точки минимума практически нет [160]. Величина пространственного заряда  $\rho(t, x) = F(C_1 - C_2)$  практически полностью определяется концентрацией катионов  $\rho(t, x) \approx FC_1(t, x)$  (рисунок б):

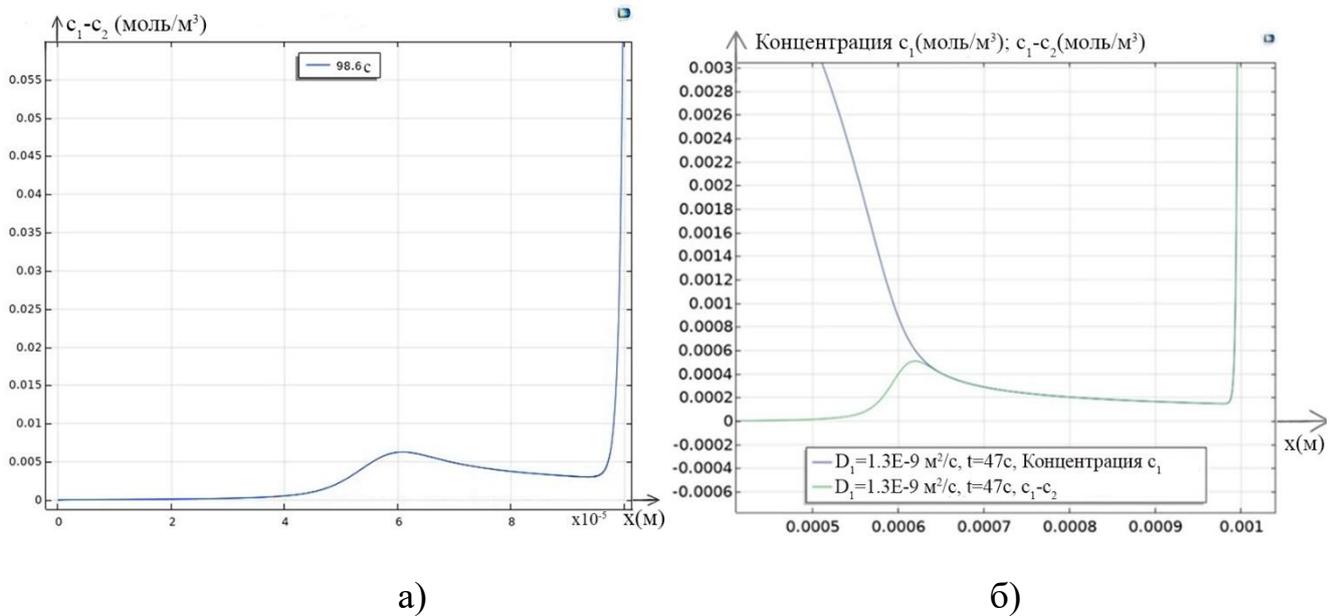


Рисунок 6 – а) график пространственного заряда в диффузионном слое для потенциостатического режима, б) сравнение с графиком концентрации катионов вблизи катионообменной мембраны при сверхпредельных токах

Поэтому пространственный заряд также имеет локальный минимум, отличный от нуля. Величина минимума зависит от приложенного скачка потенциала (или от тока, который пропускается через систему). С другой стороны, в глубине раствора, где выполняется условие электронейтральности,

величина пространственного заряда практически равна нулю. Кроме того, в области электронейтральности соблюдается баланс между процессами диффузии и электромиграции, а токи диффузии и электромиграционные (омические) равны между собой. В то же время в области пространственного заряда электромиграционный ток на порядок больше диффузионного. Таким образом, в точке локального максимума меняется характер тока.

Для того, чтобы понять роль и значение возникновения и развития локального максимума, необходимо исследовать его зависимость от входных параметров задачи: от начальной и граничной концентраций, от темпа наращивания скачка потенциала, от состава раствора электролита и т. д.

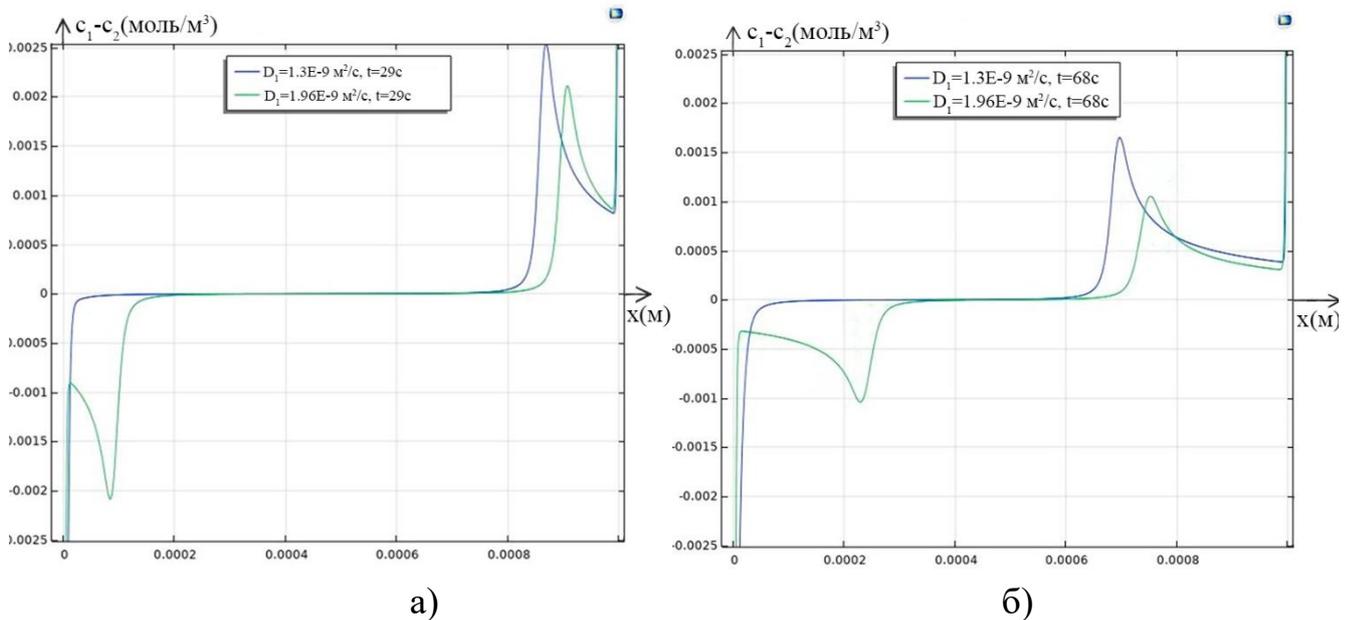
### **2.2.2. Солитоноподобная волна заряда. Зависимость строения и динамики волн заряда от различных параметров**

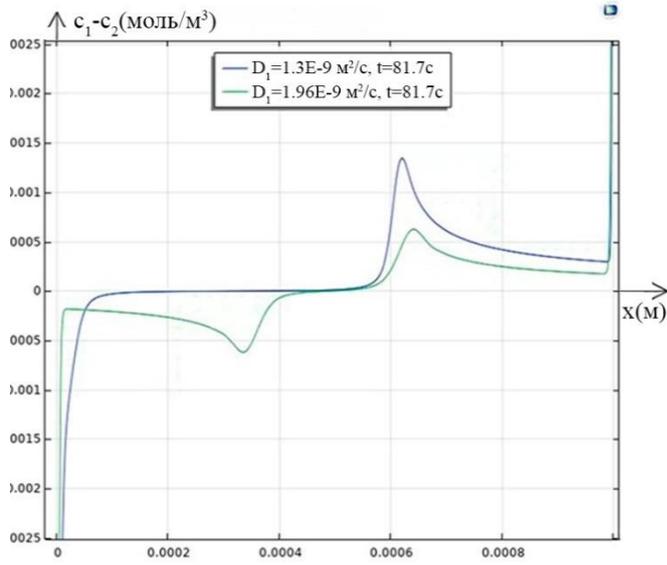
Рассмотрим нестационарную модель переноса ионов в диффузионном слое у катионообменной мембраны с линейным ростом скачка потенциала  $\Delta\varphi(t,0) = -d \cdot t$ . Как показывают вычисления при времени  $t$ , превышающего некоторое критическое значение  $t_k$ , при котором скачок потенциала  $\Delta\varphi(t_k,0) = -d \cdot t_k$  соответствует предельной плотности тока, появляется локальный максимум пространственного заряда, который как одиночная солитоноподобная волна начинает двигаться вглубь раствора. В отличие от настоящих солитонов эта волна имеет заряд. Кроме того, она меняет свои размеры и форму. С уменьшением скорости развертки скачка потенциала  $d$  волна пространственного заряда становится менее выраженной, но остается. Определено, что локальный максимум пространственного заряда появляется из-за

ограниченной обменной емкости ионообменной мембраны при заданном скачке потенциала и из-за наличия локального минимума пространственного заряда у поверхности катионообменной мембраны [160].

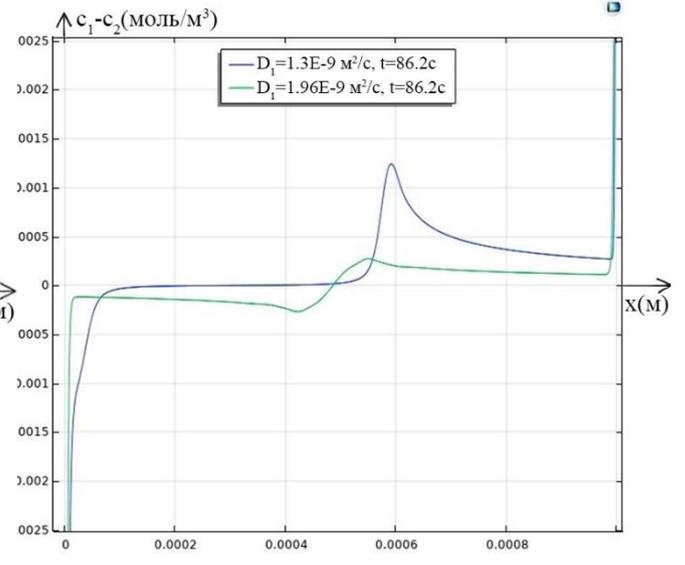
Для исследования зависимости локального максимума от коэффициента диффузии катиона, проведено численное решение краевой задачи для растворов бинарной соли  $NaCl$  и  $KCl$ . Вычисления показывают, что, несмотря на отличие коэффициентов диффузии у натрия и калия в 1.5 раза, положения локального минимума и максимума и их величины в диффузионном слое у катионообменной мембраны отличаются незначительно.

В сечении канала обессоливания ситуация обстоит совершенно по-другому. Во-первых, у анионообменной мембраны пространственный заряд имеет отрицательную величину. Во-вторых, волны пространственного заряда разных знаков начинают взаимодействовать, что приводит к новому эффекту, а именно **эффекту пробоя пространственного заряда**:

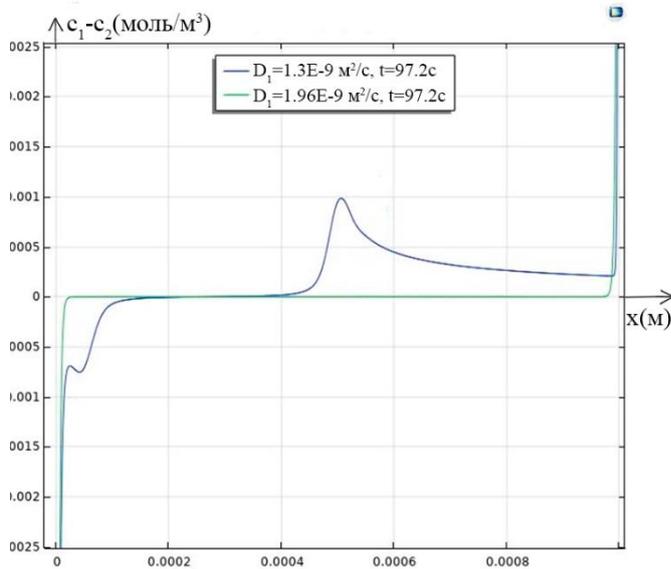




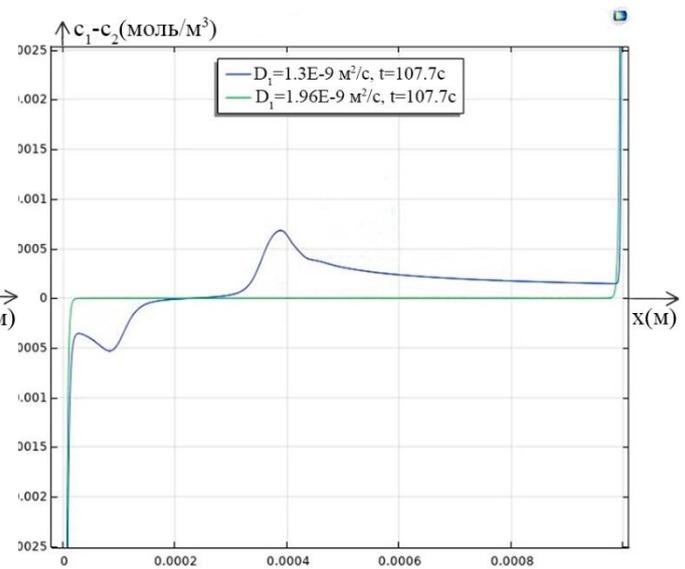
В)



Г)



Д)



Е)

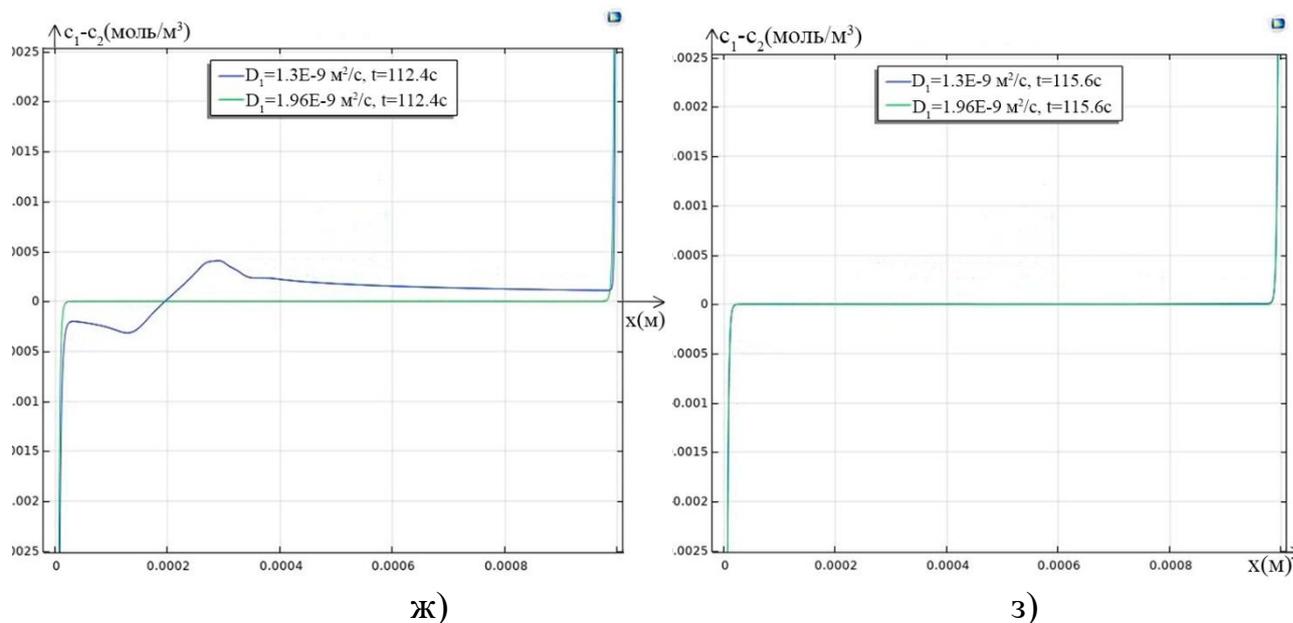


Рисунок 7 – Графики величины пространственного заряда при  $\alpha = 0.1$  В/с,  $C_0 = 0.1$  моль/м<sup>3</sup>. В моделях рассматривается раствор *NaCl* (синие линии) и *KCl* (зеленые линии)

Рассмотрим сначала поведение локального максимума у раствора *KCl* при  $\alpha = 0.1$  В/с. Как видно из рисунков 7а–7д, внутри сечения канала образуются две симметричные солитоноподобные волны, которые двигаются навстречу друг другу. В отличие от настоящих солитонов эти волны имеют заряды: левая волна – отрицательный, а правая – положительный. Вначале они практически не взаимодействуют, но по мере приближения друг к другу начинают притягиваться и их скорости сближения увеличиваются. В момент, предшествующий соприкосновению, происходит практически мгновенный пробой, и они разряжаются. Дальнейшее увеличение скачка потенциала не приводит к формированию новой волны локальных максимумов, поскольку концентрация раствора практически становится равной нулю (рисунки 7е–7з) за исключением узких погранслоев у анионообменной и катионообменной мембран за счет того, что концентрация анионов и катионов поддерживается постоянной на межфазных границах мембран и раствора. С увеличением скачка потенциала ширина погранслоев очень медленно уменьшается. Аналогичный сценарий реализуется и

для раствора  $NaCl$  за исключением того, что локальный минимум отрицательного пространственного заряда зарождается значительно позже (рисунок 19д), чем у раствора  $KCl$ . Это связано с тем, что плотность тока в первом случае больше, чем во втором.

При скорости развертки скачка потенциала  $\alpha = 0.005 \text{ В/с}$  для раствора  $NaCl$  у катионообменной мембраны возникает одиночная волна, которая доходит до области отрицательного пространственного заряда у анионообменной мембраны, где нет локального минимума и максимума, и разряжается при  $436 \text{ с}$ . При использовании раствора  $KCl$  на графиках пространственного заряда образуются почти симметричные две волны у каждой из мембран, которые встречаются почти в середине канала обессоливания и разряжаются при  $282 \text{ с}$ . Таким образом, поведение волн заряда при  $\alpha = 0.005 \text{ В/с}$  у растворов  $NaCl$  и  $KCl$  совершенно разное.

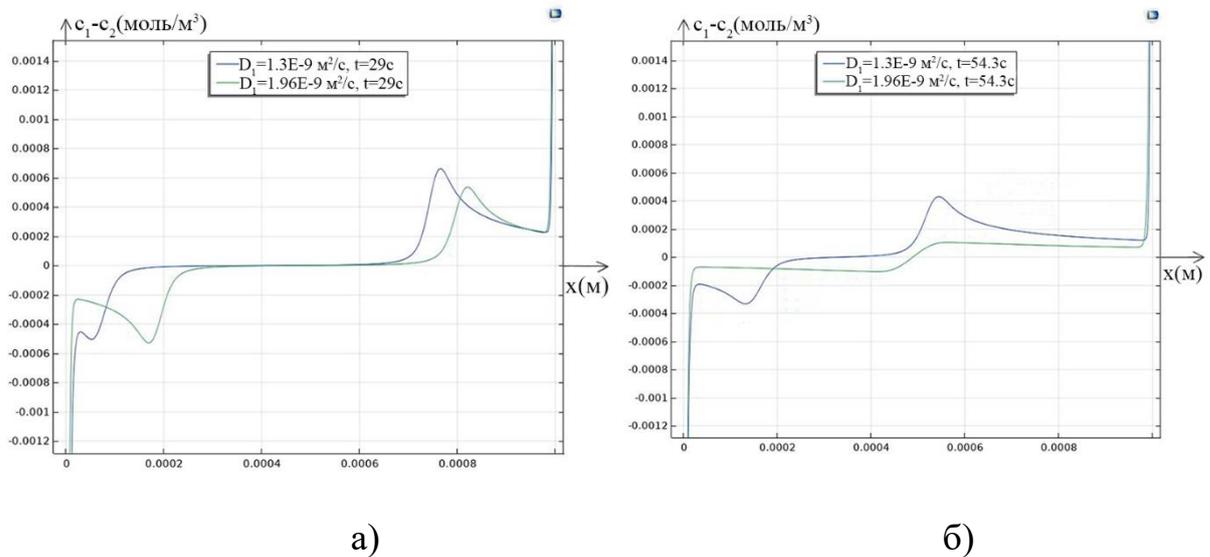


Рисунок 8 – Графики пространственного заряда при  $C_0 = 0.01 \text{ моль/м}^3$

Сравнение графиков пространственного заряда при использовании начальных концентраций  $C_0 = 0.01 \text{ моль/м}^3$  и  $C_0 = 0.1 \text{ моль/м}^3$  (рисунки 8а и 7а соответственно) при  $t = 29 \text{ с}$  показывает, что менее концентрированный раствор

быстрее обессоливается и волны заряда уже сильно отличаются, а при  $t = 54.3$  с (рисунок 8б) волны заряда для  $KCl$  начали разряжаться.

Таким образом, исследована зависимость динамики волн пространственного заряда от скорости развертки скачка потенциала, коэффициента диффузии катиона и начальной концентрации раствора. Далее необходимо определить, каким образом можно определить влияние пробоя пространственного заряда на эффективность работы электромембранных систем.

## **2.3. Принципиальная электрическая схема для электромембранных систем, позволяющая проводить анализ токов, проходящих через систему**

### **2.3.1. Расчет и анализ вольтамперной характеристики переноса ионов соли в диффузионном слое с использованием принципиальной электрической схемы**

Влияние пространственного заряда на форму вольтамперограмм, впервые изучалось Рубинштейном и Штильманом [56]. Большинство математических моделей [74,81,101,104,110,111,127,138,139,147,151,157,164,166,167] разработано для потенциостатического режима, где разность потенциалов задается между двумя эквипотенциальными плоскостями, охватывающими электрод/мембрану и параллельной ей границу диффузионного слоя.

Адекватность моделей проверяется качественным и количественным соответствием теоретических вольтамперных характеристик (ВАХ), рассчитанных с использованием математических моделей, и экспериментальных

ВАХ. Ранее единственным способом изучения ВАХ являлся анализ экспериментальных данных. Исследование экспериментальных ВАХ в сверхпределном режиме, проведенное в работах [4], методами Фурье-анализа, вейвлет-анализах [5], методами динамического хаоса, показывает сложное, нестационарное и неустойчивое поведение ВАХ. Сложность исследования теоретического поведения такого ВАХ заключается в том, что необходимо использовать специальные математические методы и модели. Однако, такие модели отсутствуют, что не позволяет выявить связь поведения ВАХ со свойствами процесса переноса ионов соли в ЭМС. Из этого следует, что становится невозможно проведение расчетов для оптимизации геометрических и технологических характеристик электромембранных систем с целью ускорения и увеличения процессов переноса ионов соли. В диссертации впервые предложена формула для расчета ВАХ в системе «диффузионный слой/катионообменная мембрана», которая поможет устранить вышеописанные проблемы.

Плотность тока, протекающего через систему  $I(t)$ , является откликом на задаваемую разность потенциалов  $\varphi_d(t)$ , которая линейно растет со временем. В эксперименте чаще задается плотность тока, а измеряемым откликом системы является  $\varphi_d(t)$ . Математическая модель для расчета ВАХ в диффузионном слое сформулирована в виде краевой задачи (2.1–2.3, 2.5), при условии, что  $i = 1, 2$  и  $R_i = 0$  [74]. Краевые условия состоят из граничных и начальных условий (2.8, 2.9, 2.10в, 2.11, 2.14).

При исследовании электромембранных систем часто используется метод эквивалентных электрических схем, например, для исследования импеданса [120]. В работе [136] было выведено уравнение для импеданса трехслойной системы, состоящей из ионообменной мембраны и двух смежных диффузионных слоев. В этих работах предпринята попытка использования эквивалентных электрических систем в качестве моделей, описываемых электрохимическими уравнениями. В диссертации принципиальная электрическая схема используется для анализа

соотношения токов, протекающих в цепи, в системе «диффузионный слой/катионообменная мембрана».

Стандартная принципиальная электрическая схема обычно состоит из сопротивления, конденсатора, катушки индуктивности и т. п. Система «диффузионный слой/катионообменная мембрана» наряду с очевидными свойствами сопротивления и униполярной проводимостью, обладает и емкостью, связанной с образованием и развитием области пространственного заряда. Численный анализ краевой задачи показывает, что небольшие колебания плотности тока вызывают значительные колебания скачка потенциала. В то же время небольшие колебания скачка потенциала вызывают незначительные колебания плотности тока. Кроме того, численно исследование краевой задачи показывает отсутствие резонанса при колебаниях скачка потенциала с произвольной частотой, т. е. отсутствие собственной частоты колебаний или иначе, отсутствие свойств индуктивности у системы «диффузионный слой/катионообменная мембрана». Поэтому принципиальную электрическую схему этой системы можно представить в виде электрической цепи, содержащей только сопротивление и конденсатор:

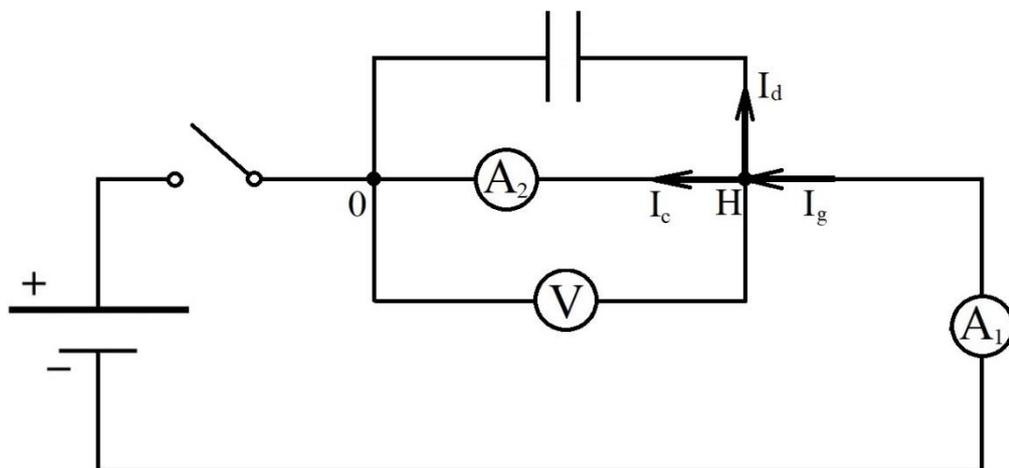


Рисунок 9 – Электрическая схема диффузионного слоя:  $A_1$  и  $A_2$  – амперметры,  $V$  – вольтметр, измеряющий скачок потенциала между точками  $x = 0$  и  $x = H$ . Сопротивлением в схеме является диффузионный слой и катионообменная мембрана

На рисунке 9 система «диффузионный слой/катионообменная мембрана» рассматривается как электрическая цепь, состоящая из некоторого проводника, расположенного на отрезке  $[0, H]$  с особыми свойствами, связанными с тем, что в нем ток определен переносом ионов, а также конденсатора, который моделирует накопление заряда в области пространственного заряда (ОПЗ).

Проследим за течением тока в этой цепи. Как только цепь замкнется и ток дойдет до точки  $x = H$ , он разветвится. Часть электрической энергии, общего тока в цепи  $I_g(t)$ , зависящего только от времени  $t$ , тратится на перенос ионов соли, т.е. на протекание тока  $I_c(t, x)$ , обусловленного потоком ионов соли и зависящего от  $t$  и  $x$ . Другая часть тока тратится на возникновение и развитие ОПЗ, т. е. на протекание тока смещения  $I_d(t, x)$ , зависящего также от  $t$  и  $x$ . Таким образом, точка  $x = H$  является узлом согласно первому правилу Кирхгофа [58], что следует из закона сохранения заряда. Поэтому справедливо равенство  $I_g = I_c + I_d$ .

Для того, чтобы вычислить ток  $I_d$ , воспользуемся системой уравнений (1.1–1.4). Поскольку общий ток в цепи  $I_g$  не зависит от  $x$ , то из уравнения (2.1)

следует [166,167]: 
$$\frac{\partial(z_1 C_1 + z_2 C_2)}{\partial t} = -\frac{\partial(z_1 j_1 + z_2 j_2)}{\partial x} \quad \text{или} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial I_c}{\partial x}.$$

Из уравнения (2.3) получим: 
$$\varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial x} = F(z_1 C_1 + z_2 C_2) = \rho$$

Следовательно: 
$$\varepsilon_a \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{\partial I}{\partial x}, \quad \text{или, интегрируя по } x,$$

получаем 
$$\varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial t} = -I + Const(t),$$
 где постоянная интегрирования  $Const = I + \varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial t}$

, зависит только от  $t$  и имеет размерность  $A/m^2$  и представляет собой сумму тока

$I$ , связанного с потоком ионов и тока смещения  $I_d = \varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial t}$ , и поэтому является

общим током [132], т.е.:  $I_g = I_c + I_d$ .

Определим формулу для расчета вольтамперной характеристики в диффузионном слое с использованием принципиальной электрической схемы. Обозначим среднюю плотность тока [87]:

$$I_{av}(t) = \frac{1}{H} \int_0^H I(t, x) dx \quad (2.15)$$

Таблица 1 – Сравнение плотности тока в разных точках

$t, c$ $I, A/m^2$	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1
$I(t,0)$	0,000124	0,000608	0,001200	0,005700	0,010963	0,047326	0,0816
$I(t,H/2)$	0,000124	0,000608	0,001200	0,005700	0,010963	0,046536	0,0816
$I(t,H)$	0,000119	0,000885	0,002266	0,019974	0,052022	0,460630	1,0184
$I_{av}(t)$	0,000123	0,000606	0,001197	0,005691	0,010951	0,046516	0,08151
$I_d(t,0)$	0,000071	0,000069	0,000067	0,000063	0,000059	0,000046	0,000038
$I_d(t,H/2)$	0,000071	0,000069	0,000067	0,000063	0,000059	0,000049	0,000044
$I_d(t,H)$	0,000137	0,00030	0,00043	0,00083	0,00113	0,00207	0,00249

$t, c$ $I, A/m^2$	5	10	15	20	25	30	35
$I(t,0)$	0,2006	0,2402	0,2605	0,2747	0,2864	0,2971	0,3072
$I(t,H/2)$	0,2005	0,24	0,2603	0,2745	0,2862	0,2969	0,307
$I(t,H)$	0,2023	0,2462	0,2676	0,2825	0,2947	0,3057	0,3161
$I_{av}(t)$	0,2005	0,24	0,2602	0,2744	0,2861	0,2969	0,3069
$I_d(t,0)$	$10^{-5}$	$0,48 \cdot 10^{-5}$	$0,27 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$
$I_d(t,H/2)$	$3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-6}$
$I_d(t,H)$	0,0017	$66 \cdot 10^{-5}$	$32,9 \cdot 10^{-5}$	$20,6 \cdot 10^{-5}$	$16 \cdot 10^{-5}$	$14 \cdot 10^{-5}$	$13 \cdot 10^{-5}$

Хотя общий ток  $I_g$  не является постоянным по времени, но его изменение можно считать медленным при расчете вольтамперной характеристики (ВАХ) с небольшим темпом прироста скачка потенциала  $d$ . В этом случае конденсатор практически не пропускает электрический ток и при вычислении ВАХ, как видно из таблицы 1, не нужно учитывать ток смещения. Кроме того, при расчете ВАХ в качестве плотности тока можно взять среднюю плотность тока  $I_{av}(t)$  (формула 2.15), устойчивую относительно ошибок округления [87,166].

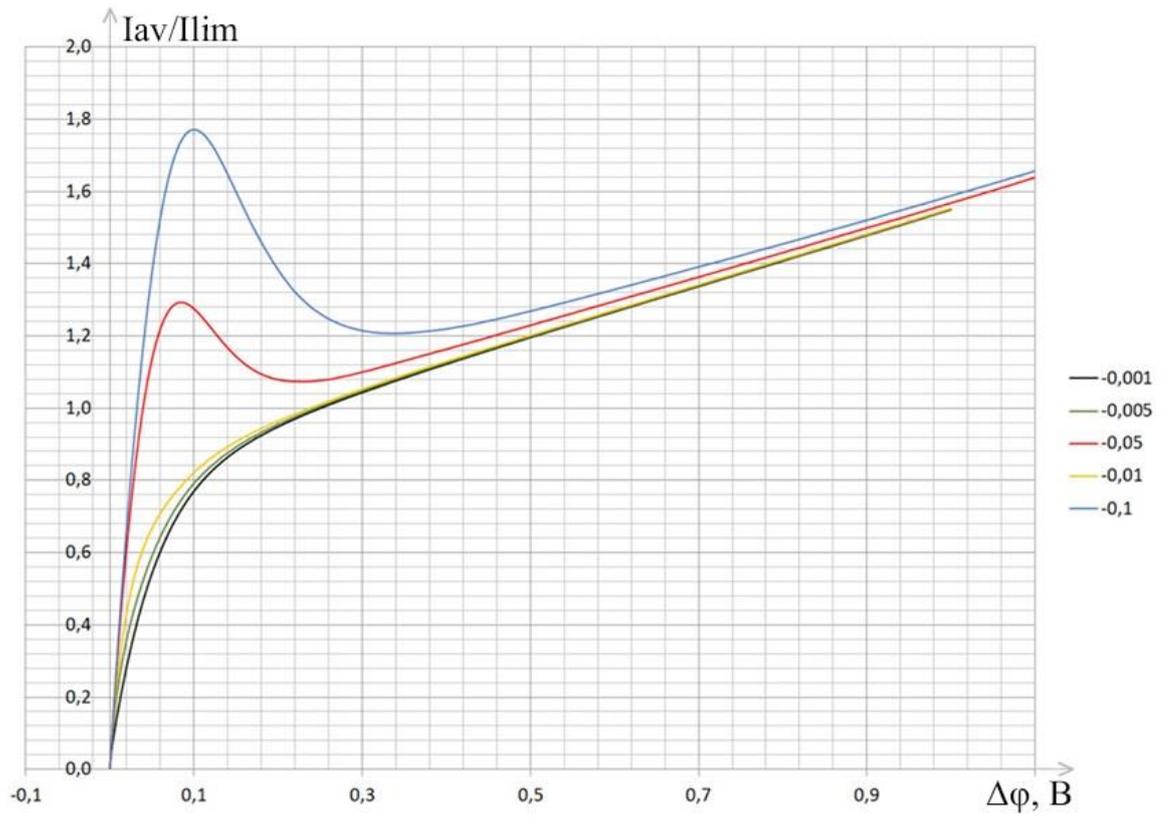
Можно показать, что  $I_c = I_{mig} + I_{diff}$  [53], где  $I_{mig} = \frac{F^2}{RT_0} (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E$  – электромиграционный ток, часть полного тока проводимости  $I_c$ , обусловленный наложенным на систему скачком потенциала, а  $I_{diff} = - \frac{F \cdot \partial(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2)}{\partial x}$

– диффузионный ток, который обусловлена наличием диффузионного потенциала  $\psi(t, x) = z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2$ .

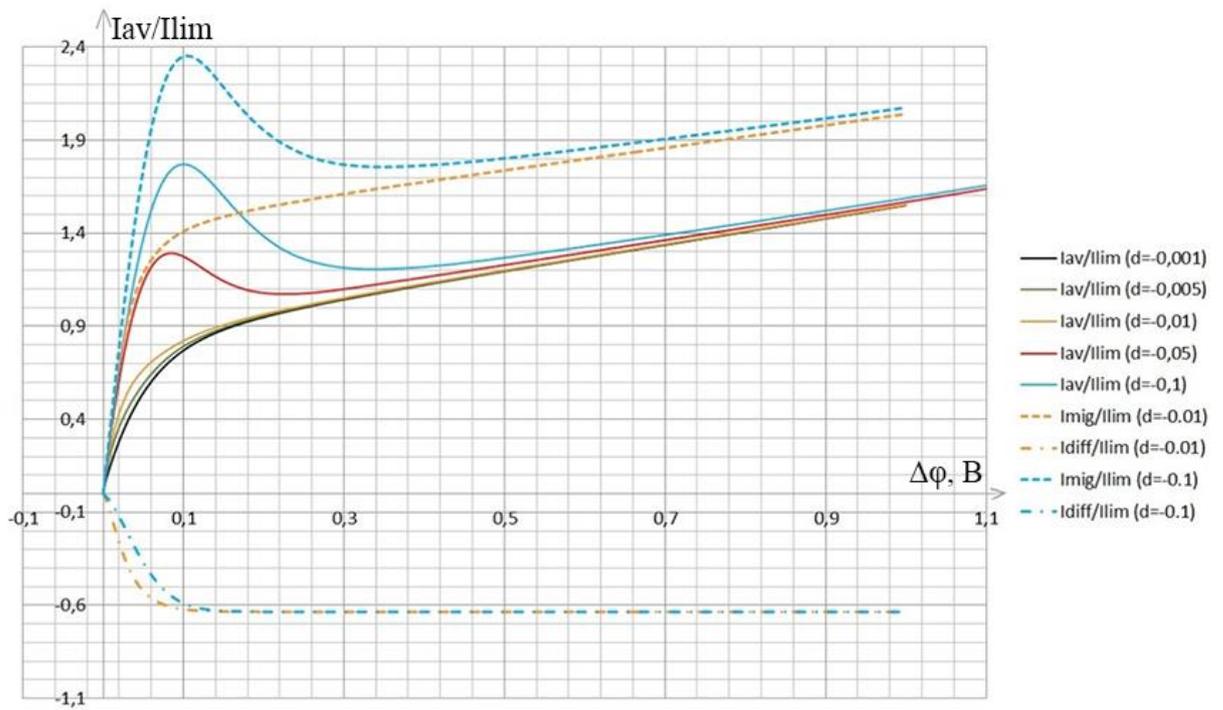
Определим усредненные электромиграционную и диффузионную составляющие тока и построим графики

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

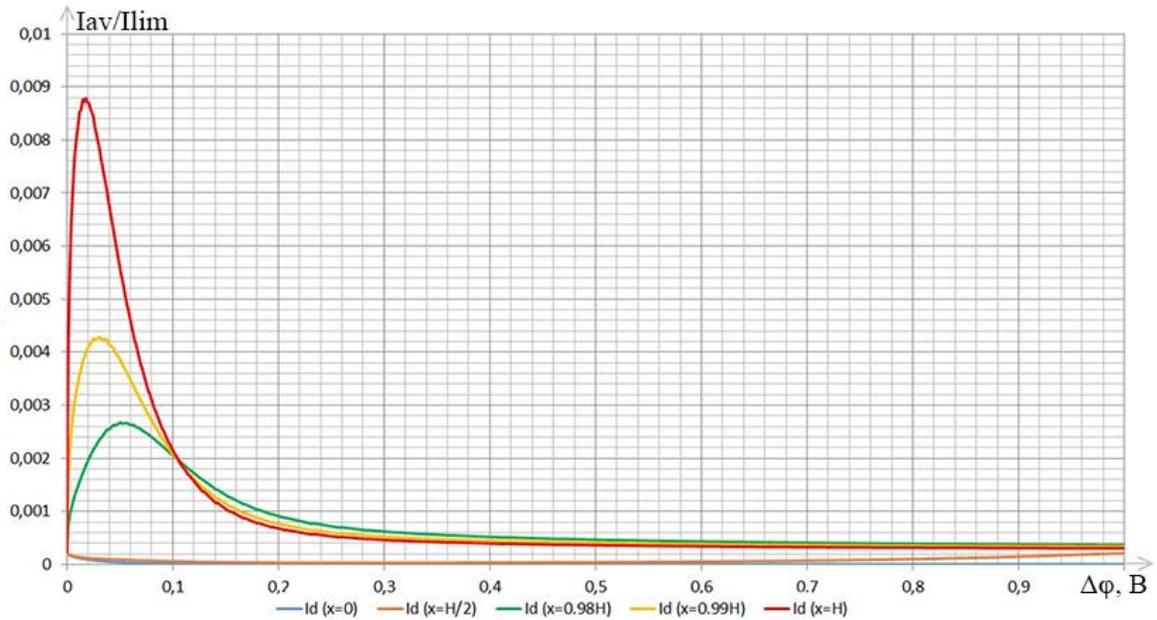
$$I_{diff,av}(t) = -F(z_1 D_1 C_1(t, H) - z_1 D_1 C_1(t, 0) + z_2 D_2 C_2(t, H) - z_2 D_2 C_2(t, 0)) / H$$



a)



b)



в)

Рисунок 10 – Графики ВАХ. По ординате приведены относительные значения плотности  $i_{av}(t)/i_{np}$  тока, по абсциссе - скачок потенциала в вольтах: а) в зависимости от темпа наращивания скачка потенциала, б) сопоставление среднего тока со средними токами миграции и диффузии, в) сечения графиков тока смещения  $I_{d,av}(t, x)$  при разных  $x$

Сопоставление полученных результатов с расчетами и проведенными экспериментами зависимости ВАХ от скорости развертки потенциала в показывает их совпадение с хорошей точностью [167].

Из рисунка 10а видно, что при малых значениях темпа прироста скачка потенциала  $d$ , начиная с  $d = 0.01$ , вольтамперная характеристика практически не зависит от величины  $d$ . При этом значения ВАХ близки к значению плотности тока, посчитанным с использованием стационарной модели для соответствующих величин скачка потенциала, поэтому можно считать, что реализуется квазистационарный режим. При больших значениях  $d$ , вблизи  $t = 0$  возникают всплески, которые затем, достаточно быстро затухают и ВАХ выходит на квазистационарный режим (величина всплеска и время выхода на

квазистационарный режим зависит от значения  $d$ ). Всплеск связан с эффектами нестационарности при больших  $d$  [128].

Из рисунка 2б 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).

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

При линейном наращении скачка потенциала  $\varphi_d(t) = -d \cdot t$

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

Величина  $I_{d,av}(t) = \frac{\varepsilon_r d}{H}$  не зависит от времени  $t$  и показывает, что чем больше скорость развертки, тем больше ток смещения. Далее адаптируем формулу расчета ВАХ для использования в математических моделях переноса ионов в сечении канала обессоливания.

### **2.3.2. Расчет и анализ вольтамперной характеристики переноса ионов соли в сечении канала обессоливания с использованием принципиальной электрической схемы**

В диссертации рассматривается не только диффузионный слой у ионообменной мембраны, но и сечение канала обессоливания, что является новшеством. Это значительно усложняет задачу, но и повышает адекватность модели. Кроме того, рассматривается потенциодинамический режим, когда

разность потенциалов меняется во времени, что позволяет строить и анализировать вольтамперную характеристику (ВАХ).

В качестве краевой задачи для расчета ВАХ, воспользуемся нестационарной одномерной математической моделью массопереноса бинарного электролита в сечении канала обессоливания для двух сортов ионов соли (2.1–2.3, 2.5, 2.6, 2.9, 2.16) при условии, что  $i = 1, 2$  и  $R_i = 0$ .

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  $\varphi(0, x) = \varphi_0(x) = 0$ .

Для анализа соотношения токов, протекающих в цепи, включающей сечение канала обессоливания, рассмотрим принципиальную электрическую схему:

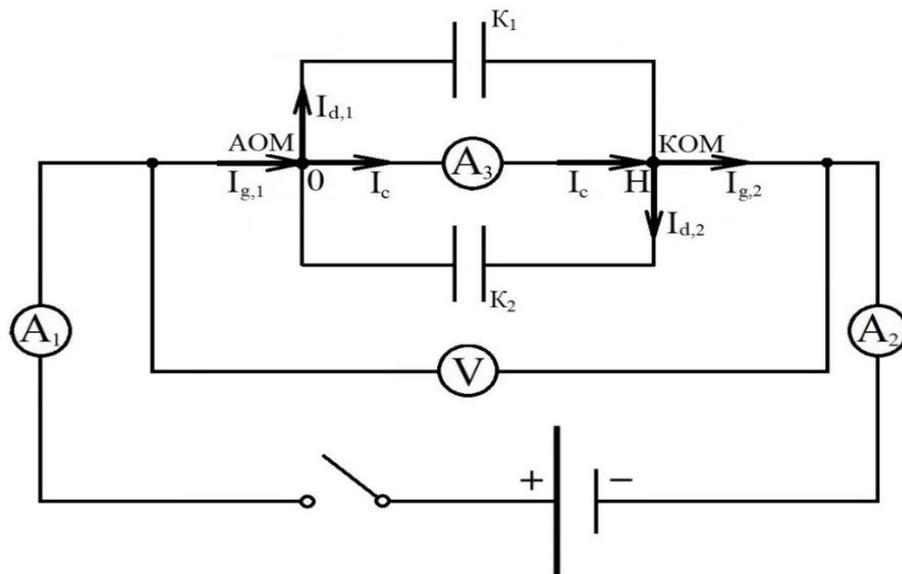


Рисунок 11 – Электрическая схема сечения канала обессоливания:  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  – амперметры;  $K_1$  и  $K_2$  – конденсаторы, которые моделируют накопление заряда в области пространственного заряда у мембран;  $V$  – вольтметр, измеряющий скачок потенциала между точками  $x = 0$  и  $x = H$ . Сопротивлением в схеме является канал обессоливания вместе с образующими его ионообменными мембранами (AOM и KOM)

На рисунке 11 представлена принципиальная электрическая схема сечения канала обессоливания, подключенного к внешнему источнику тока, которая рассматривается как электрическая цепь, состоящая 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 анионообменной (АОМ) и катионообменной мембраны (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  $I_c(t, x)$ , обусловленный потоком ионов соли, и на ток смещения  $I_{d,1}(t, x)$ , связанный с возникновением и развитием ОПЗ у АОМ. Следовательно, точка  $x = 0$  является узлом и согласно первому правилу Кирхгофа [75], который вытекает из закона сохранения заряда, то 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 (1.1) следует [24,150]:  $\frac{\partial(z_1 C_1 + z_2 C_2)}{\partial t} = -\frac{\partial(z_1 j_1 + z_2 j_2)}{\partial x}$  или  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial I_c}{\partial x}$ .

Из уравнения (2.3) получим:  $\varepsilon_a \frac{\partial E}{\partial x} = F(z_1 C_1 + z_2 C_2) = \rho$ .

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.

Используем в расчетах значение начальной концентрации  $C_0 = 0.1 \text{ моль} / \text{м}^3$ , ширины канала  $H = 1 \text{ мм}$ , а максимальное время расчета зависит от скорости развертки потенциала  $d$ , так, чтобы можно было исследовать достаточно далекие сверхпредельные режимы.

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, двигается вглубь раствора, в отличие от задачи в диффузионном слое, где его ширина фиксирована, а также в отличие от соответствующей задачи [167] с течением жидкости в канале, в которой ширина диффузионного слоя меняется медленно (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 модели [167], встречаясь в глубине сечения канала обессоливания. Начиная с некоторого времени, для раствора  $NaCl$  у катионообменной мембраны (КОМ) появляется сверхпредельное состояние, а у анионообменной (АОМ) – еще допредельное состояние. При малых скоростях развертки разности потенциала, расширенная область пространственного заряда (ОПЗ), которая образовалась у КОМ, продолжая развиваться, двигается к АОМ, у которой не успевает развиться запредельное состояние, и «пробой» происходит в некоторой окрестности АОМ. 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. Рассмотрим влияние этих явлений на вольтамперную характеристику (ВАХ) тока проводимости и тока смещения. Определим среднюю плотность тока [87]:

$$I_{av}(t) = \frac{1}{H} \int_0^H I_c(t, x) dx \quad (2.16)$$

По показаниям амперметра  $A_3$  строится гальванограмма тока проводимости в любой точке отрезка  $[0, H]$ . Проблемой является неудобства, связанные 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:

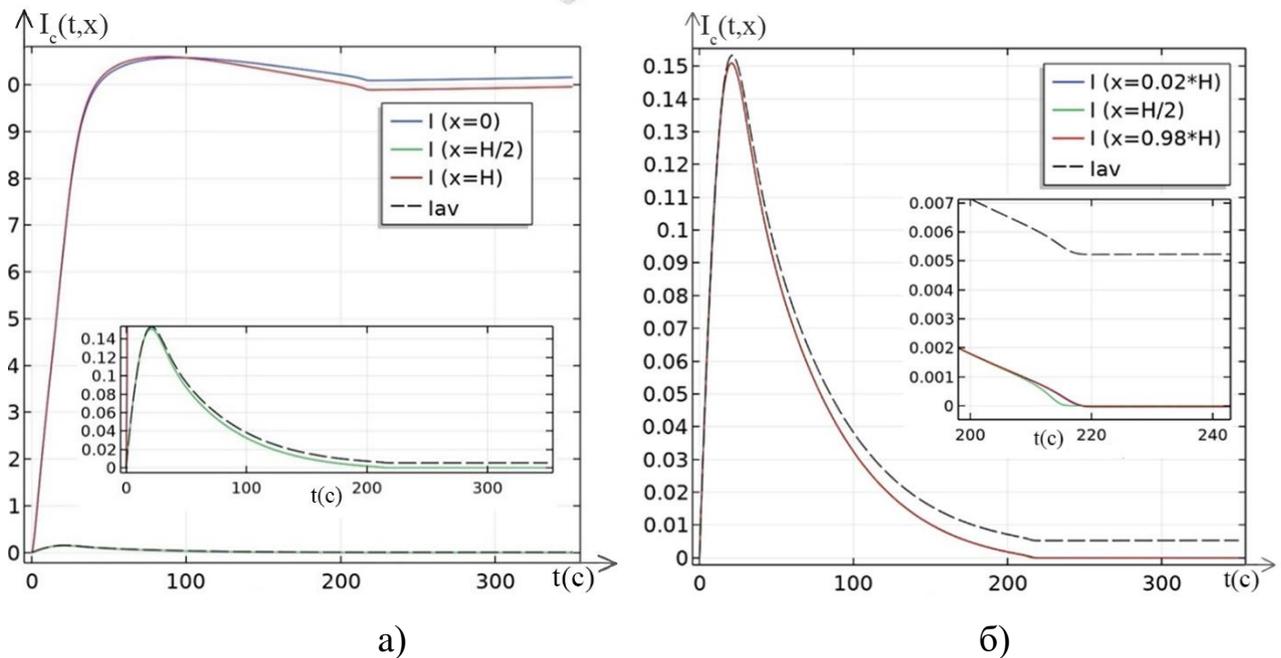


Рисунок 12 – Графики тока  $I_c(t, x)$  в точках  $x = 0$ ,  $x = 0.02H$ ,  $x = H/2$ , и  $x = 0.98H$ ,  $x = H$  и средней плотности тока  $I_{av}(t)$ , рассчитанной по формуле (2.16) для раствора  $KCl$  для скорости развертки разности потенциалов  $d = 0.01$

Как видно из рисунка 12а, 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 12б)  $I_c(t, 0.02H)$ ,  $I_c(t, \frac{H}{2})$ ,  $I_c(t, 0.98H)$  и  $I_{av}(t)$  близки друг другу. Следовательно, в качестве плотности тока с хорошей точностью может быть взята средняя плотность тока  $I_{av}(t)$ , формула которой устойчива относительно ошибок округления.

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 вольтамперных характеристик (ВАХ) с небольшой скоростью развертки разности потенциалов  $d$ , не нужно учитывать ток смещения, поскольку конденсаторы (рисунок 11) практически не пропускают электрический ток. Таким образом, при расчете ВАХ в качестве плотности тока можно взять среднюю плотность тока  $I_{av}(t)$ , устойчивую относительно ошибок округления.

Проведем анализ соотношения общих и парциальных ВАХ, а также анализ зависимости ВАХ от скорости развертки разности потенциалов:

Из (2.1–2.3, 2.5) следует [141]:  $I_c = I_{mig} + I_{diff}$ ,

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

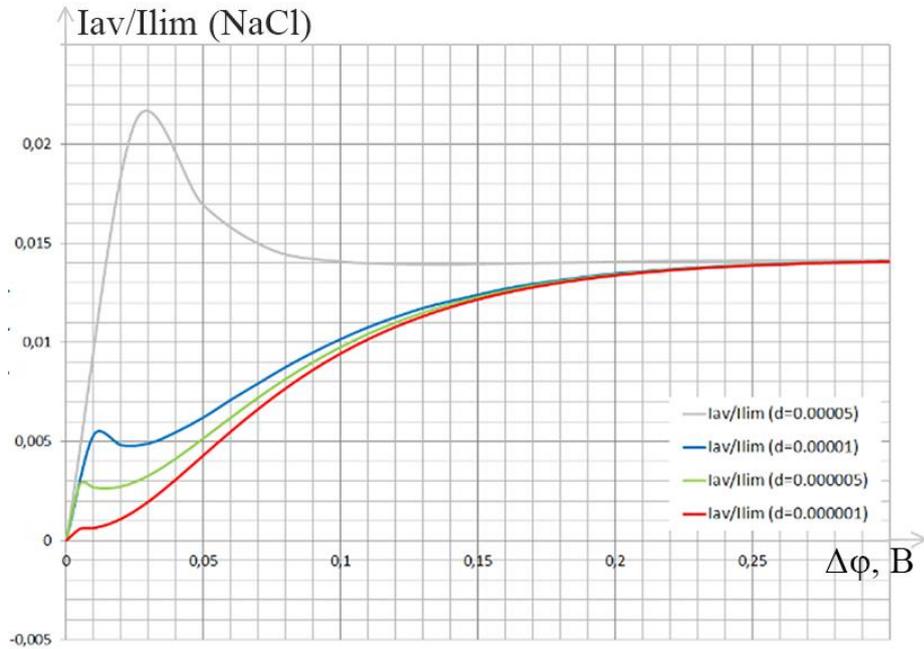
$I_{diff} = -\frac{F \cdot \partial(z_1 D_1 C_1 + z_2 D_2 C_2)}{\partial x}$  – диффузионный ток.

Определим усредненные электромиграционную и диффузионную токи:

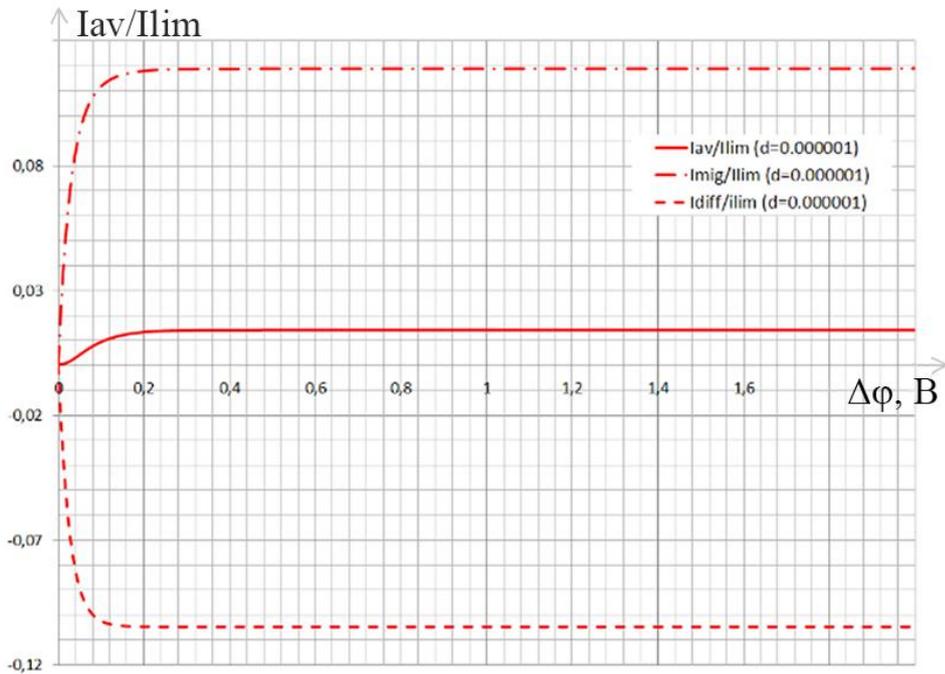
$$I_{mig,av}(t) = \frac{F^2}{RT_0 H} \int_0^H (z_1^2 D_1 C_1 + z_2^2 D_2 C_2) E(t, x) dx$$

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

Обозначим  $I_{lim}$  предельный диффузионный ток [141] (соответствующий для данной модели  $I_{lim} = 0.30407 \text{ A/m}^2$ ).



а)



б)

Рисунок 13 – Графики ВАХ для раствора  $NaCl$ . По ординате приведены относительные значения плотности тока  $i_{av}(t)/i_{lim}$ , 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

Из рисунка 13а видно, что при «больших» значениях  $d$  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  $d$  [159]. При «малых» значениях  $d$ , начиная с  $10^{-6}$  В/с, ВАХ практически не зависит от величины  $d$ .

Из рисунка 13б 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. 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 ионообменных мембран 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. Этим и объясняется отличие графиков тока смещения. Перед «пробоем» и во время «пробоя» наблюдается резкий всплеск тока смещения во всех точках отрезка  $[0, H]$ . После «пробоя» ток смещения практически равен нулю на всем отрезке. Объясняется это тем, что после «пробоя» пространственный заряд почти полностью разряжается. 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.

Определим связь скорости развертки разности потенциалов и среднего значения 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.

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

## 2.4. Выводы по второй главе

Исследование явлений концентрационной поляризации определяет причины ограничений в скорости массопереноса в электромембранных системах. Для изучения различных явлений концентрационной поляризации разработана декомпозиция одномерных математических моделей переноса ионов бинарной соли. Одним из таких комплексных деструктивных явлений является образование солитоноподобных волн пространственного заряда. Исследована зависимость динамики этих волн от различных параметров, определены причины их образования.

Для анализа движения заряженных волн (токов), проходящих в электромембранных системах, разработаны принципиальные электрические

схемы. Определены формулы для вычисления вольтамперной характеристики (ВАХ), 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.

Показано, что определить начало явления пробоя в электромебранных системах возможно с помощью измерения величины тока смещения с использованием предложенных принципиальных электрических схем.

Полученные результаты позволяют строить и анализировать теоретическую ВАХ, что позволит управлять эффективностью работы электродиализных установок в зависимости от их технических параметров.

### Глава 3. Исследование процессов и явлений, влияющих на производительность электромембранных систем

#### 3.1. Анализ процесса переноса ионов бинарной соли в диффузионном слое при различных токовых режимах электродиализного аппарата

Исследование структуры диффузионного слоя у ионообменной мембраны является важной задачей для понимания процессов переноса ионов в электромембранных системах, особенно важно знать, как меняется эта структура с течением времени. Развитие теории диффузионного слоя и определение его параметров представляет большой интерес для понимания процессов переноса в гетерогенных системах и для инженерных расчетов [167]. Исследованию нестационарных задач посвящены работы [24,101,123,167]. В этих работах основное внимание уделено анализу времени выхода на стационарный режим в зависимости от параметров задач, при этом в [1,24,123] рассматриваются потенциостатический токовый режим, когда скачок потенциала принимается постоянным, а в [167] – гальваностатический режим, когда задается постоянный ток. В случае ламинарного течения раствора между двумя параллельными гладкими мембранами длиной  $L$  среднее (эффективное) значение ширины диффузионного слоя можно оценить с помощью уравнения Левека [167]:

$$\delta = \frac{H}{1.47} \cdot \left( \frac{LD}{H^2 V_0} \right)^{1/3}.$$

Где  $H$  – ширина канала (межмембранное расстояние),  $D$  – коэффициент диффузии электролита, определяемый для 2 сортов ионов соли как  $D = D_1 D_2 (z_1 - z_2) / (D_1 z_1 - D_2 z_2)$  [167],  $V_0$  – средняя скорость потока раствора

между мембранами. Это значение определяет среднюю предельную плотность тока по длине  $L$  в условиях, когда толщина диффузионного слоя изменяется по длине канала [134].

Для исследования строения диффузионного слоя и кинетических закономерностей переноса ионов соли численно решена краевая задача для двух сортов ионов без учета реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды (2.1–2.3, 2.5) [86]. При исследовании было проведено большое количество расчетов с различными краевыми условиями (см. главу 2) и значениями параметров. Но при этом сохраняются типичные значения концентрации  $C_0 = 0.1 \text{ моль} / \text{м}^3$ , и толщины диффузионного слоя  $H = 10^{-4} \text{ м}$  [106]. Остальные параметры общеизвестны, взяты из справочника. Для каждого режима проведены расчеты для разного количества секунд и с разным шагом в зависимости от цели исследования.

Краевые условия задач диффузионного слоя определяются из физических соображений. Определим постановки задач:

а) допредельное начальное состояние, но скачок потенциала задается сверхпредельный и постоянный (сверхпредельный потенциостатический режим). Для определенности обозначим ее как «модель с эскалацией»;

б) сверхпредельное начальное состояние и сверхпредельный потенциостатический режим;

в) смешанное начальное условие для вычисления ВАХ (обозначим ее как «модель ВАХ»);

г) токовый режим для анализа тока разрядки.

### 3.1.1. Структура диффузионного слоя в сверхпределах режима

Схемы диффузионных слоев для рассматриваемых задач а–г пункта 3.1 определены на рисунке 14:

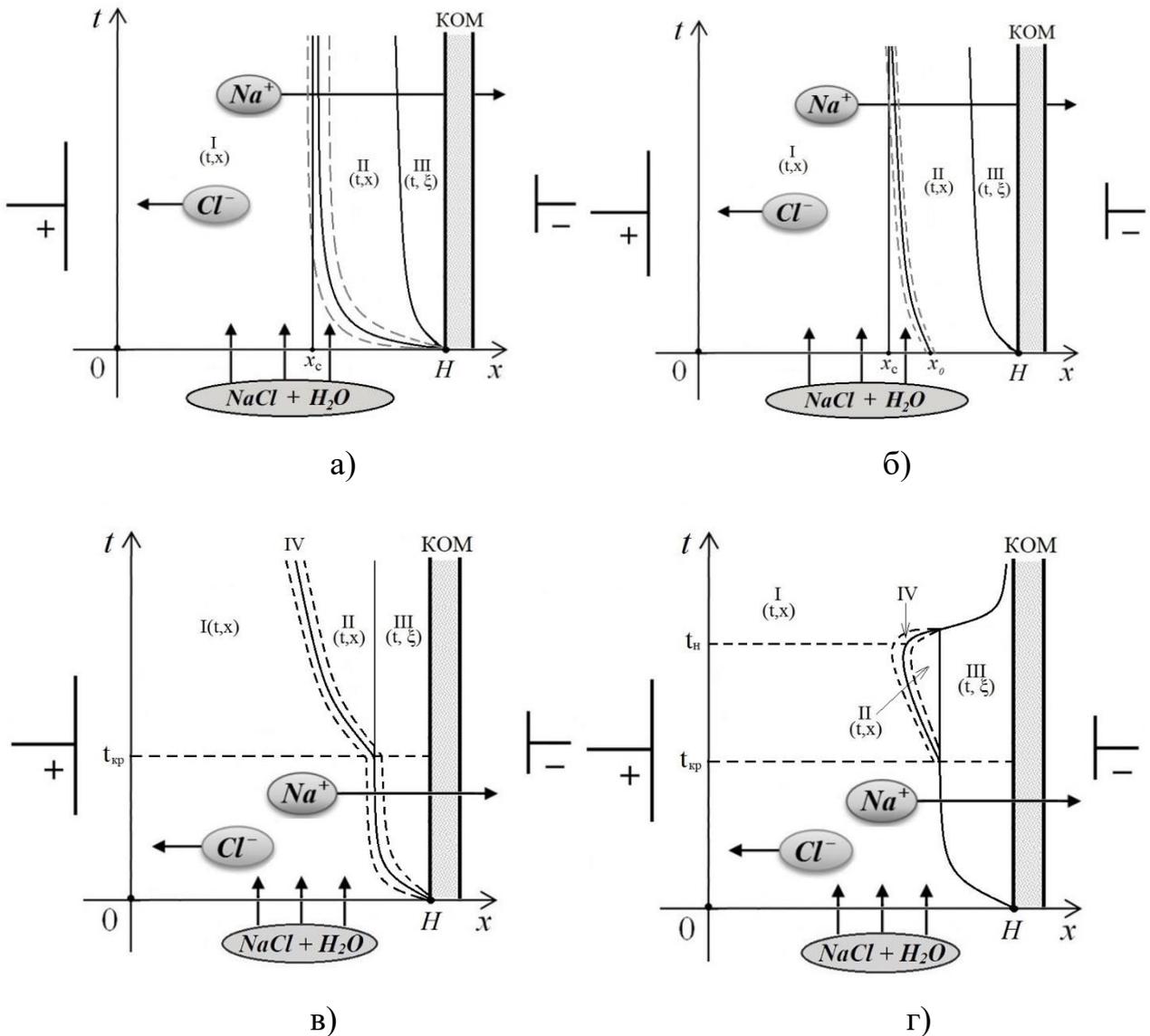


Рисунок 14 – Схема диффузионного слоя (масштаб не соблюден): а) для «модели с эскалацией» б) сверхпределное начальное состояние и сверхпределный потенциостатический режим, в) для «модели ВАХ», г) токовый режим для анализа тока разрядки

На рисунке 14 обозначены области: I – область электронейтральности, II – область расширенного пространственного заряда у катионообменной мембраны (КОМ), III – область квазиравновесного пространственного заряда (погранслою у КОМ). Из рисунка 14 следует, что во всех случаях имеется область электронейтральности (ОЭН), пограничный слой у КОМ и расширенная область пространственного заряда (ОПЗ). В ОЭН с большой точностью выполняется равенство концентрационных профилей  $C_1(t, x) \approx C_2(t, x)$ . Как показывают расчеты, размеры погранслоя (область III) не зависят от плотности тока, поэтому его называют квазиравновесным [24,129]. У левой границы области II плотность пространственного заряда имеет локальный максимум. Левая граница расширенной ОПЗ существенно зависит от типа краевой задачи. Квазиравновесный погранслой является половиной классического двойного электрического слоя [129], ширина которого асимптотически стремится при  $t \rightarrow \infty$  к Дебаевской длине.

Для обоснования этих результатов с помощью численного анализа краевой задачи используются графики функции  $\frac{1}{F} \rho(t, x) = z_1 C_1(t, x) + z_2 C_2(t, x)$  (плотность распределения зарядов нормированная, для удобства, на число Фарадея). Более подробно, но менее наглядно, это можно сделать, используя сечение сечения графика нормированной плотности тока. Определено, что в квазиравновесной ОПЗ концентрация анионов равна нулю с большой точностью, а концентрация катионов быстро выходит на стационарный режим. Максимальная толщина квазиравновесной ОПЗ соответствует длине Дебая для данного случая. Распределение концентрации вне ОПЗ со временем становится линейным и концентрация катионов равна концентрации анионов с большой точностью ( $C_1(t, x) \approx C_2(t, x)$ ). В расширенной ОПЗ концентрации катионов и анионов медленно меняются, причем  $C_1(t, x) \gg C_2(t, x)$ . Итак, можно сделать вывод, что в квазиравновесной ОПЗ около мембраны, концентрация катионов меняется быстро по координате  $x$ , а концентрация анионов равна нулю (если ток больше

предельного). В расширенной ОПЗ концентрация катионов медленно убывает, оставаясь больше концентрации анионов. В ОЭН концентрации катионов и анионов меняются достаточно медленно, постепенно приближаясь к стационарному линейному распределению. Отметим, что во всех случаях в расширенной ОПЗ электромиграционный поток на порядок больше диффузионного. В соответствии с этим расширенную область можно назвать областью электромиграции [106].

Проведем численное исследование устойчивости сверхпредельного режима относительно колебаний скачка потенциала. Для этого зададим колебания скачка потенциала в виде  $\varphi(t, H) = \varphi_0 + A \cdot \sin(\omega t)$ , где  $\varphi_0, A, \omega$  – скачок потенциала, соответствующий сверхпредельному режиму, амплитуда и частота колебаний. Рассчитаем соответствующие колебания плотности тока Фарадея (проводимости). Ниже в таблице 2 приведены результаты расчета при  $\varphi_0 = -1.5$ ,  $\omega = 1$  и различных значениях амплитуды  $A$ .

Таблица 2 – Зависимость колебания плотности тока от колебаний скачка потенциала

Амплитуда скачка потенциалов, $B$	0.05	0.01	0.005	0.001
Амплитуда колебаний скачка потенциалов, %	4.8	1	0.5	0.1
Амплитуда колебаний плотности тока $I_{av}$ , %	6.5	1.3	0.7	0.1

Как видно из таблицы 2, уменьшение амплитуды (колебаний скорости развертки скачка потенциала) приводит к уменьшению колебаний плотности тока. Отсюда можно сделать вывод об устойчивости нестационарного сверхпредельного переноса относительно колебаний скорости развертки скачка потенциала.

### 3.1.2. Особенности нестационарного сверхпредельного переноса и алгоритм приближенного аналитического решения

Проведенный выше численный анализ позволил выявить особенности нестационарного сверхпредельного переноса и предложить алгоритм приближенного аналитического решения задачи нестационарного сверхпредельного переноса:

1) Диффузионный слой разбивается на следующие области: ОЭН, расширенная ОПЗ, квазиравновесная ОПЗ и промежуточный слой между ОЭН и расширенной ОПЗ, в каждой из которых уравнения упрощаются. Такое же разбиение использовалось в [74] для приближенного асимптотического решения стационарной краевой задачи. В отличие от него здесь границы областей меняются во времени;

2) В ОЭН задача значительно упрощается и ее решение известно [24,129];

3) В квазиравновесной ОПЗ, как было показано выше, решение практически не зависит от времени и потоков, поэтому можно использовать решение Дебая-Гюккеля задачи стационарного двойного электрического слоя (ДЭС). ДЭС определяется как тонкий слой из пространственно-разделенных электрических зарядов противоположного знака [146].

4) В расширенной ОПЗ потоки практически не зависят от координаты  $x$ , а концентрации от времени  $t$ . Электромиграция превалирует над диффузионным переносом, поэтому можно в первом приближении использовать систему

$$\text{уравнений } j_i = j_i(t), \quad i = 1, 2; \quad j_i = -\frac{F}{RT_0} z_i D_i C_i E, \quad i = 1, 2; \quad \frac{\partial E}{\partial x} = \frac{F}{\varepsilon_a} (C_1 - C_2),$$

$$\text{которая легко интегрируется: } E = \sqrt{-\frac{2RT_0}{\varepsilon_a} \left( \frac{j_1}{D_1} + \frac{j_2}{D_2} \right) x + \theta(t)}; \quad C_i = -\frac{j_i}{z_i D_i} \frac{RT_0}{F} \frac{1}{E},$$

$$i = 1, 2.$$

5) Промежуточная область, ограниченная на рисунке 4 пунктиром, мала и в первом приближении может не учитываться;

6) Основная проблема, таким образом, заключается в аналитическом определении границ областей, путем сращивания решений из соседних областей, либо с использованием численного решения.

### **3.1.3. Стрoение диффузионного слоя и основные закономерности процесса переноса ионов в допредельном режиме**

Следующим шагом исследования краевой задачи (2.1–2.3, 2.5) является построение асимптотического решения. Ранее авторы в работах [17,22,130] получили асимптотические решения задачи при использовании допредельных токов в стационарном случае. В данном исследовании предлагается асимптотическое решение нестационарной краевой задачи, которое основано не только на асимптотических упрощениях в уравнениях, но и на замене точного строения диффузионного слоя приближенным, что является оригинальной особенностью. Такой подход для решения данной задачи позволяет значительно снизить вычислительную сложность решения, причем для произвольного значения малого параметра [106].

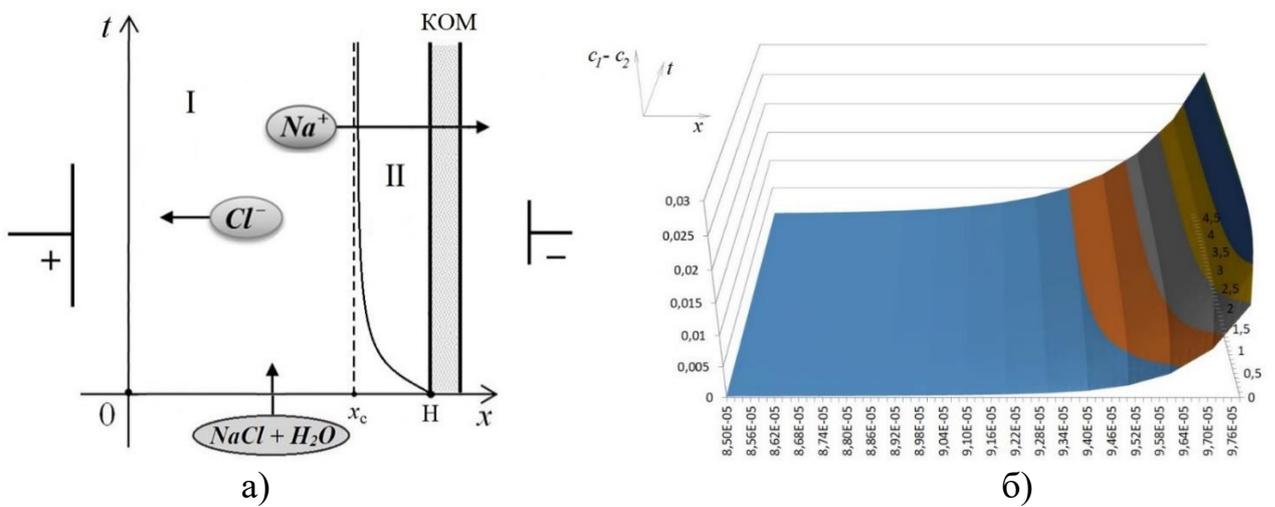
Для этого определим краевую задачу переноса ионов в диффузионном слое у катионообменной мембраны (2.1–2.3, 2.5) с начальными и граничными условиями, определяющими допредельное состояние системы в потенциостатическом режиме:

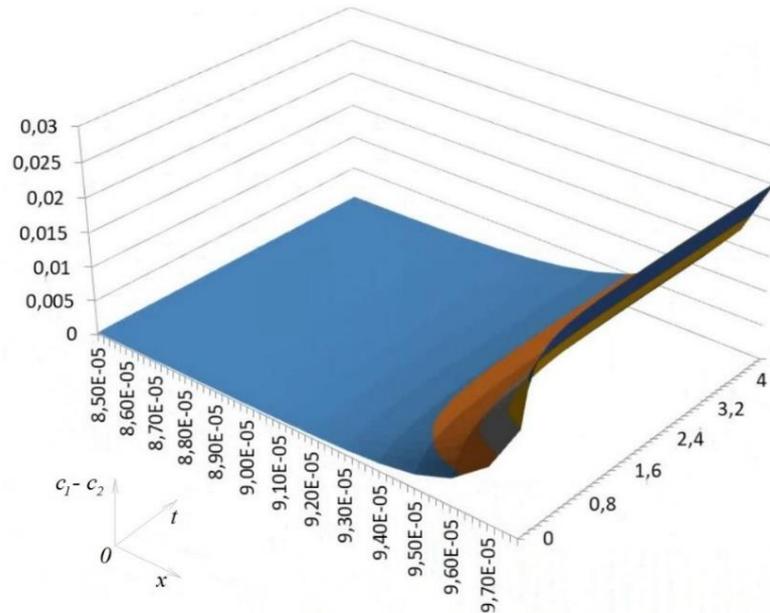
$$\text{При } x = 0: C_1(t,0) = C_0, \quad C_2(t,0) = C_0, \quad \varphi(t,0) = 0.$$

При  $x = H$ :  $C_1(t, H) = C_{1m}$ ,  $\left( \frac{\partial C_2}{\partial x} - \frac{F}{RT_0} z_2 C_2 E \right)(t, H) = 0$ ,  $\varphi(H, t) = \Delta\varphi$ .

Начальные условия (при  $t = 0$ ):  $C_1(0, x) = C_0$ ,  $C_2(0, x) = C_0$ ,  $\varphi(0, x) = 0$ .

Таким образом, численное исследование нестационарной задачи проведено для допредельного режима ( $\Delta\varphi = -0.1B$ ) при тех же параметрах ( $C_0 = 0.1 \text{ моль/м}^3$ ). Схема диффузионного слоя и графики функции плотности распределения зарядов, нормированных, для удобства, на число Фарадея, для этой краевой задачи отображены на рисунке 15:





в)

Рисунок 15 – а) схема диффузионного слоя (масштаб не соблюден), б) и в)

$$\text{графики функции } \frac{1}{F} \rho(t, x) = C_1(t, x) - C_2(t, x)$$

Аналогично схемам рисунка 14, на рисунке 15а область I – область электронейтральности, область II – погранслой у катионообменной мембраны. Ширина области II при  $t = 0$  равна нулю и растет с течением времени до величины  $H - x_c$ , где  $x_c = H + H\sqrt{\varepsilon} \ln \varepsilon$ . Криволинейная граница области между областями I и II для построения асимптотического решения в дальнейшем аппроксимируется прямой  $x = x_c$ , которая на рисунке 15а изображена пунктиром.

На рисунках 15б и 15в изображены графики  $\frac{1}{F} \rho(t, x) = C_1(t, x) - C_2(t, x)$  вблизи диффузионного слоя, которые подтверждают схему рисунка 15а.

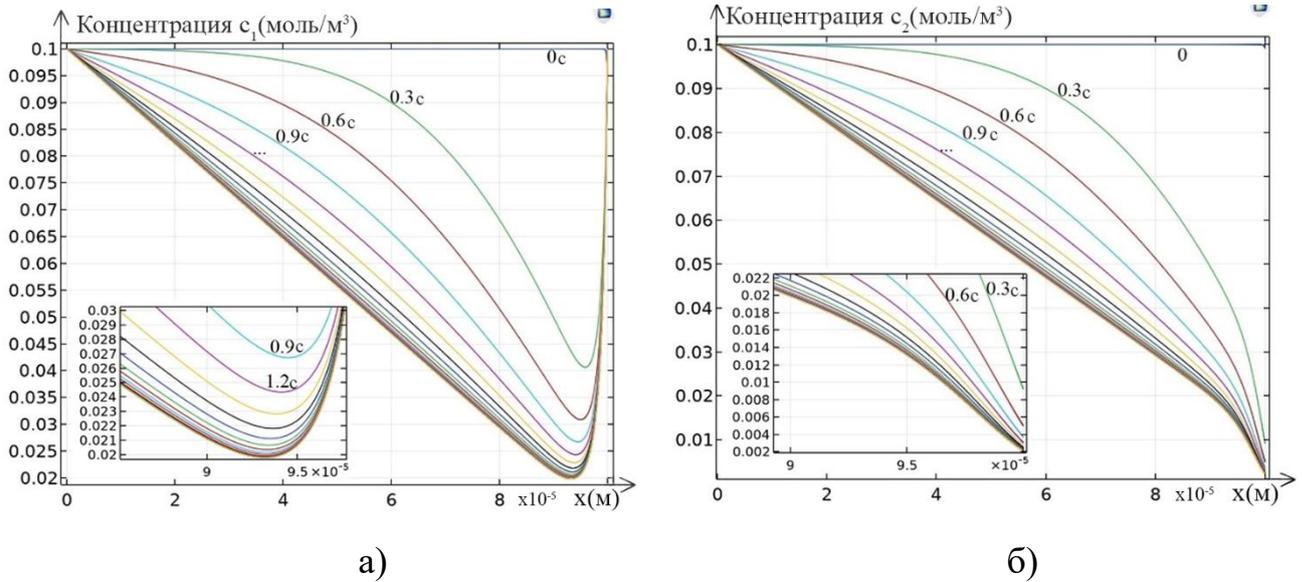


Рисунок 16 – Изменение концентраций катионов и анионов по координате  $x$  в фиксированные моменты времени для модели с допредельными начальным состоянием и потенциостатическим скачком потенциала

Как видно из рисунка 16а – у КОМ присутствует область быстрого изменения концентрации, то есть образуется погранслоем возле границы  $x = H$ . Толщина погранслоя увеличивается и со временем стабилизируется, что связано с выходом процесса переноса катионов на стационарный режим. Время выхода на стационарный режим с погрешностью 1% составляет для выбранных параметров 4 секунды. Максимальная толщина погранслоя равна примерно  $5 \cdot 10^{-6}$  м. Распределение концентрации вне погранслоя достаточно быстро, а именно в течение 4 секунд, становится линейным. Распределение концентраций анионов (рисунок 10б) также со временем становится линейным, постоянно оставаясь равным концентрации катионов с большой точностью всюду ( $C_1(t, x) = C_2(t, x)$ ), за исключением погранслоя, где  $C_1(t, x) \gg C_2(t, x)$ . Следовательно, погранслоем является область пространственного заряда, а вне погранслоя выполняется условие локальной электронейтральности с большой точностью.

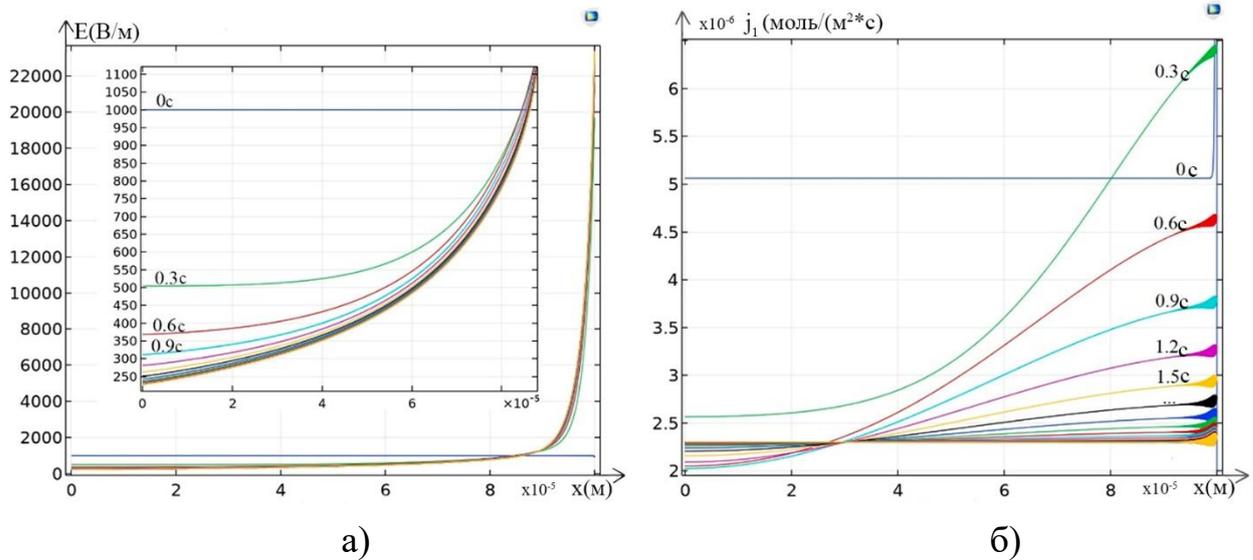


Рисунок 17 – а) напряженность электрического поля  $E$ , б) график потока  $j_1$

График напряженности электрического поля (рисунок 17а) является выпуклым, даже в расширенной области пространственного заряда (ОПЗ), что отличает его от графика напряженности для «модели с эскалацией» в запредельном состоянии. Значения напряженности с увеличением времени медленно возрастают в области электронейтральности. Поток  $j_1$  (рисунок 17б) является возрастающей функцией, которая постепенно приближается к постоянному значению. С увеличением времени значения потока  $j_1$  постепенно становятся равными нулю.

### 3.1.4. Построение асимптотического решения. Применение метода погранслойных функций

Для построения асимптотического решения перейдем к безразмерному виду краевой задачи, используя следующие характерные величины:  $H$  – толщина

диффузионного слоя, которая может меняться от  $0.1 \cdot 10^{-3}$  м до  $5 \cdot 10^{-3}$  м,

$\varphi_0 = \frac{RT}{F}$  – тепловой потенциал,  $C_0$  – концентрация, которая может меняться от

$10^{-3}$  моль / м<sup>3</sup> до 10 моль / м<sup>3</sup>,  $I_{\text{lim}} = \frac{2D_0C_0F}{H}$  – предельный диффузионный

ток [76],  $l_D$  – Дебаевская длина. Используя следующие формулы перехода к

безразмерному виду [66]:  $x^{(u)} = \frac{x}{H}$ ,  $E^{(u)} = \frac{HF}{RT} E$ ,  $C_i^{(u)} = \frac{C_i}{C_0}$ ,  $t^{(u)} = \frac{t}{t_0}$ ,  $t_0^{(u)} = \frac{D_0}{H^2}$ ,

$j_i^{(u)} = \frac{j_i H}{D_i C_0}$ ,  $D_i^{(u)} = \frac{D_i}{D_0}$ ,  $I_0 = \frac{D_0 C_0 F}{H}$ ,  $I^{(u)} = \frac{IH}{D_0 C_0 F} = \frac{I}{I_0}$ ,  $D_0 = \frac{2D_1 D_2}{D_1 + D_2}$ ,

$\varepsilon^{(u)} = \frac{RT\varepsilon_r}{C_0(F)^2 H^2} = \left[ \frac{l_D}{H} \right]^2$  получим систему одномерных нестационарных

уравнений Нернста-Планка и Пуассона в безразмерной форме (индекс «u» для простоты записи опущен):

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = -z_i C_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} - j_i, \quad i = 1, 2; \quad (3.1)$$

$$\varepsilon \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = C_1 - C_2, \quad x \in (0, 1) \quad (3.2)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \frac{\partial j_i}{\partial x}, \quad i = 1, 2 \quad (3.3)$$

Краевые условия в безразмерной форме имеют вид:

При  $x = 0$ :  $C_1(t, 0) = 1$ ,  $C_2(t, 0) = 1$ ,  $\varphi(t, 0) = 0$ .

При  $x = 1$ :  $C_1(t, 1) = C_{1m}$ ,  $\left( \frac{\partial C_2}{\partial x} - z_2 C_2 E \right)(t, 1) = 0$ ,  $\varphi(t, 1) = \Delta_r \varphi$ .

Начальное условие при  $t = 0$ :  $C_1(0, x) = 1$ ,  $C_2(0, x) = 1$ ,  $\varphi(0, x) = 0$ .

Структура диффузионного слоя у мембраны показана на рисунке 15. Из этого рисунка видно, что вся левая граница области пространственного заряда является криволинейной. Она должна определяться в ходе сращивания асимптотических решений. Однако, как видно из рисунков 16а и 17а, эта граница

с большой точностью может быть аппроксимирована вертикальной асимптотой. В связи с этим, за левую границу квазиравновесной области с большой точностью можно принять вертикальную асимптоту  $x = x_c$ . Таким образом, при асимптотическом решении будем считать, что область  $\Pi = \{(t, x) \in [0, +\infty] \times [0, 1]\}$  в допредельном случае приближенно разбивается после перехода к безразмерному виду на две прямоугольные подобласти. Из численного решения следует, что в области пограничного слоя (рисунок 15а, область II) решение не зависит от плотности тока, поэтому эту область можно считать квазиравновесной областью. В области I условие электронейтральности выполняется с большой точностью, поэтому эту область можно считать областью электронейтральности.

Из полученных численных результатов следует, что приближенное аналитическое решение можно находить методом погранслойных функций [9]. Очевидно, что этот метод будет давать плохое приближение к решению в окрестности криволинейной границы ОПЗ. В то же время, как будет показано ниже, в остальной области он будет давать достаточно точное приближение. Будем искать решение в виде суммы регулярной и погранслойной частей,

заметим, что  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq t \leq \infty$ ,  $\xi = \frac{1-x}{\sqrt{\varepsilon}}$ :

$$\begin{aligned} C_i(t, x, \varepsilon) &= \bar{C}_i(t, x) + PC_i(t, \xi) + O(\sqrt{\varepsilon}) \\ j_i(t, x, \varepsilon) &= \bar{j}_i(t, x) + Pj_i(t, \xi) + O(\sqrt{\varepsilon}) \\ \varphi(t, x, \varepsilon) &= \bar{\varphi}(t, x) + P\varphi(t, \xi) + O(\sqrt{\varepsilon}) \end{aligned} \quad (3.4)$$

где  $\bar{C}_i(t, x)$ ,  $\bar{j}_i(t, x)$ ,  $\bar{\varphi}(t, x)$  – регулярная часть, а  $PC_i(t, \xi)$ ,  $Pj_i(t, \xi)$ ,  $P\varphi(t, \xi)$  – погранслойные функции [9]. В дальнейшем подставим представление (3.4) в уравнения (3.1–3.3) и проделаем преобразования согласно методу погранслойных функций.

а) Преобразование уравнения (3.3) согласно методу погранслойных функций:

$$\frac{\partial(\bar{C}_i(t, x) + PC_i(t, \xi))}{\partial t} + O(\sqrt{\varepsilon}) = -D_i \frac{\partial(\bar{j}_i(t, x) + Pj_i(t, \xi))}{\partial x} + O(\sqrt{\varepsilon}), \quad i = 1, 2$$

$$\text{или } \frac{\partial \bar{C}_i(t, x)}{\partial t} + \frac{\partial PC_i(t, \xi)}{\partial t} + O(\sqrt{\varepsilon}) = -D_i \frac{\partial(\bar{j}_i(t, x))}{\partial x} - D_i \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{\partial \Pi j_i(t, \xi)}{\partial \xi} + O(\sqrt{\varepsilon}), \quad i = 1, 2.$$

Приравняем отдельно регулярные и погранслойные функции слева и справа при

$$\text{одинаковых степенях малого параметра: } \frac{\partial \bar{C}_i(t, x)}{\partial t} = -D_i \frac{\partial(\bar{j}_i(t, x))}{\partial x}, \quad i = 1, 2;$$

$$\frac{\partial \Pi j_i(t, \xi)}{\partial \xi} = 0, \quad i = 1, 2. \text{ Откуда, учитывая } \Pi j_i(t, \infty) = 0, \text{ получаем } \Pi j_i(t, \xi) \equiv 0$$

б) Преобразование уравнения (3.1) согласно методу погранслойных функций:

$$\frac{\partial \bar{C}_i(t, x)}{\partial x} = -z_i \bar{C}_i(t, x) \frac{\partial(\bar{\varphi}(t, x))}{\partial x} - \bar{j}_i(t, x), \quad i = 1, 2;$$

$$\frac{\partial PC_i(t, \xi)}{\partial \xi} = -z_i \bar{C}_i(t, 1) \frac{\partial \Pi \varphi(t, \xi)}{\partial \xi} - z_i PC_i(t, \xi) \frac{\partial \Pi \varphi(t, \xi)}{\partial \xi}, \quad i = 1, 2.$$

в) Преобразование уравнение Пуассона (3.2) согласно методу погранслойных

$$\text{функций: } \bar{C}_1(t, x) - \bar{C}_2(t, x) = 0; \quad \frac{\partial^2 \Pi \varphi(t, \xi)}{\partial \xi^2} = PC_1(t, \xi) - PC_2(t, \xi).$$

После проделанных преобразований выпишем уравнения для регулярных функций:

$$\frac{\partial \bar{C}_i(t, x)}{\partial x} = -z_i \bar{C}_i(t, x) \frac{\partial(\bar{\varphi}(t, x))}{\partial x} - \bar{j}_i(t, x), \quad i = 1, 2 \quad (3.5)$$

$$\bar{C}_1(t, x) - \bar{C}_2(t, x) = 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{\partial \bar{C}_i(t, x)}{\partial t} = -D_i \frac{\partial(\bar{j}_i(t, x))}{\partial x}, \quad i = 1, 2 \quad (3.7)$$

и для погранслойных функций:

$$\Pi j_i(t, \xi) \equiv 0, \quad i = 1, 2$$

$$\frac{\partial^2 \Pi \varphi(t, \xi)}{\partial \xi^2} = PC_1(t, \xi) - PC_2(t, \xi) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial PC_i(t, \xi)}{\partial \xi} = -(z_i PC_i(t, \xi) + z_i \bar{C}_i(t, 1)) \frac{\partial \Pi \varphi(t, \xi)}{\partial \xi}, \quad i = 1, 2 \quad (3.9)$$

### 3.1.5. Представление решения в виде суммы регулярной и погранслойной частей

Для решения системы уравнений (3.5–3.7) выразим из (3.5) поток и подставим в (3.7), тогда получим:

$$\frac{\partial \bar{C}_i(t, x)}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial x^2} + D_i z_i \frac{\partial}{\partial x} \left( \bar{C}_i \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x} \right), \quad i = 1, 2 \quad (3.10)$$

далее разделим первое уравнение (3.10) для  $i = 1$  на  $D_1$ , а второе, для  $i = 2$  на  $D_2$  и сложим их, тогда, с учетом (3.6) получим для  $C = C_1 = C_2$  известное уравнение конвективной диффузии [52]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.11)$$

где  $D = \frac{2D_1 D_2}{D_1 + D_2}$  – коэффициент диффузии электролита. Для дальнейших выкладок

введем новую функцию  $\alpha(t) = \bar{C}_1(t, 1) + \bar{C}_2(t, 1) = 2C(t, 1)$ . После математических преобразований получим уравнение переноса для напряженности электрического поля. Проинтегрировав это уравнение по  $x$ , получим

$$\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial x} = -\frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} \frac{\partial}{\partial x} (\ln C) + \frac{1}{C} \frac{\partial \bar{\varphi}(t, 0)}{\partial x}.$$

Полученное уравнение проинтегрируем еще раз от нуля до произвольной точки  $x$ , тогда с учетом граничных условий при  $x = 0$ ,

$$\text{получаем: } \bar{\varphi}(t, x) = -\frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} \ln C(t, x) + \frac{\partial \bar{\varphi}(t, 0)}{\partial x} \int_0^x \frac{dx}{C(t, x)}.$$

Аналогично получаем:  $\bar{j}_1(t, x) = -\frac{2D_2}{D_1 + D_2} \frac{\partial C}{\partial x} + \sigma_1(t);$

$\bar{j}_2(t, x) = -\frac{2D_2}{D_1 + D_2} \frac{\partial C}{\partial x} + \sigma_2(t),$  где  $\sigma_i(t), i=1,2$  – функции, возникающие

вследствие интегрирования по переменной  $x$ .

Используя граничные условия для  $j_2$ , несложно найти  $\sigma_2(t)$ . Далее найдем решение системы уравнений для погранслойных функций. Положим  $u_i(t, \xi) = PC_i(t, \xi) + \bar{C}_i(t, 1) i=1,2$  и  $y(t, \xi) = P\varphi(t, \xi)$ . Тогда из (3.8, 3.9) получим

систему уравнений:  $\frac{\partial u_i}{\partial \xi} = -z_i u_i \frac{\partial y}{\partial \xi}, \quad \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} = u_1 - u_2.$  Далее, после ряда

преобразований получим:  $u_1 = \frac{1}{2} \frac{\partial z}{\partial \xi} - \frac{1}{4} z^2 - \frac{1}{2} \alpha, \quad u_2 = -\frac{1}{2} \frac{\partial z}{\partial \xi} - \frac{1}{4} z^2 - \frac{1}{2} \alpha,$

$\frac{\partial^3 y}{\partial \xi^3} = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)^2 - \alpha\right) \frac{\partial y}{\partial \xi}.$  Положим  $z(\xi) = \frac{\partial y}{\partial \xi},$  тогда получим:  $\frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2} = \left(\frac{1}{2} z^2 - \alpha\right) z.$

Интегрируя это уравнение, найдем  $z(\xi) = -\frac{\sqrt{2\alpha}}{sh\left(\sqrt{\alpha} \frac{1-x}{\sqrt{\varepsilon}} + d\right)},$  где постоянная  $d$

определяется из граничного условия. Найдем функцию  $y$ , интегрируя это

уравнение:  $y(\xi) = \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1 + e^{\sqrt{\alpha}(\xi+d)}}{1 - e^{\sqrt{\alpha}(\xi+d)}} \right|,$  а затем найдем  $u_1$  и  $u_2$ :

$$u_1 = \frac{\alpha \sqrt{2} ch(\sqrt{\alpha} \xi + d) - \alpha}{2 sh^2(\sqrt{\alpha} \xi + d)} - \frac{1}{2} \alpha, \quad u_2 = -\frac{1}{2} \frac{\alpha \sqrt{2} ch(\sqrt{\alpha} \xi + d) - \alpha}{sh^2(\sqrt{\alpha} \xi + d)} - \frac{1}{2} \alpha.$$

Суммируя результаты, описанные выше, получим общий вид

асимптотического решения:  $C_1(t, x, \varepsilon) = C(t, x) + \frac{\alpha \sqrt{2} ch\left(\sqrt{\alpha} \frac{1-x}{\sqrt{\varepsilon}} + d\right) - \alpha}{2 sh^2\left(\sqrt{\alpha} \frac{1-x}{\sqrt{\varepsilon}} + d\right)} + O(\sqrt{\varepsilon});$

$$C_2(t, x, \varepsilon) = C(t, x) - \frac{\alpha \sqrt{2} ch(\sqrt{\alpha} \frac{1-x}{\sqrt{\varepsilon}} + d) + \alpha}{2sh^2(\sqrt{\alpha} \frac{1-x}{\sqrt{\varepsilon}} + d)} + O(\sqrt{\varepsilon});$$

$$\varphi(t, x, \varepsilon) = -\frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} \ln C(t, x) + \frac{\partial \bar{\varphi}(t, 0)}{\partial x} \int_0^x \frac{dx}{C(t, x)} + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1 + e^{\sqrt{\alpha}(\frac{1-x}{\sqrt{\varepsilon}} + d)}}{1 - e^{\sqrt{\alpha}(\frac{1-x}{\sqrt{\varepsilon}} + d)}} \right| + O(\sqrt{\varepsilon});$$

$$j_1(t, x, \varepsilon) = -\frac{2D_2}{D_1 + D_2} \frac{\partial C}{\partial x} + \sigma_1(t) + O(\sqrt{\varepsilon});$$

$$j_2(t, x, \varepsilon) = -\frac{2D_2}{D_1 + D_2} \left( \frac{\partial C(t, x)}{\partial x} - \frac{\partial C(t, 1)}{\partial x} \right) + O(\sqrt{\varepsilon}).$$

В полученных представлениях неизвестны  $d$ ,  $\sigma_1$  и граничное значение  $C(t, 1)$ . Для того, чтобы их найти, достаточно решить краевую задачу для  $C(t, x)$  и затем определить  $d$ ,  $\sigma_1$ . Для того, чтобы определить постоянные  $d$  и  $\sigma_1$ , воспользуемся краевыми условиями. Тогда, после ряда преобразований, получим:

$$C(t, 1) \frac{ch^2 d + \sqrt{2} ch d - 2}{sh^2 d} = C_{1m} \quad (3.12)$$

$$-\frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} \ln C(t, 1) + \frac{\partial \bar{\varphi}(t, 0)}{\partial x} \int_0^1 \frac{dx}{C(t, x)} + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1 + e^{\sqrt{\alpha} d}}{1 - e^{\sqrt{\alpha} d}} \right| = \Delta_r \varphi \quad (3.13)$$

Из этих уравнений следует, что если  $C_{1m}$  и  $\Delta_r \varphi$  не зависят от  $t$ , то и  $C(t, 1)$  не зависит от  $t$ .

### 3.1.6. Алгоритм численной реализации асимптотического решения и оценка его точности

Для того чтобы найти асимптотическое решение, необходимо сначала решить систему уравнений (3.12–3.13) относительно  $C(t,1)$  и  $d$ . Эта система уравнений не имеет точного аналитического решения, поэтому необходимо использовать для ее решения приближенные методы, устойчивые относительно ошибок округления. В качестве такого метода предлагается сочетание метода деления отрезка пополам и последовательных приближений, аналогичное методу [73]. Алгоритм численного решения можно разделить на следующие этапы:

1) Выберем отрезок  $[a_1; b_1]$  так, что  $d \in [a_1; b_1]$ ;

2) Полагаем  $d^{(0)} = \frac{a_1 + b_1}{2}$ ;

3) Из уравнения (30) определяем  $C(t,1)$ :  $C^{(0)}(t,1) = k_c C_{1m}$ , где  $k_c = \frac{sh^2 d^{(0)}}{ch^2 d^{(0)} + \sqrt{2chd^{(0)}} - 2}$  – коэффициент относительного уменьшения граничной концентрации с учетом пространственного заряда к граничной концентрации с условием электронейтральности;

4) Решаем краевую задачу:  $\frac{\partial C^{(0)}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C^{(0)}}{\partial x^2}$ ,  $C^{(0)}(t,0) = 1$ ,  $C^{(0)}(t,1) = k_c C_{1m}$ ,  $C^{(0)}(0,x) = 1$ . Эту задачу можно решить методом Фурье или численно, например, методом конечных разностей. На данном этапе ищется начальное приближение  $C^{(0)}(t,x)$ , поэтому достаточно вычислить первое приближение, в крайнем случае – первые два приближения;

5) Рассчитываем все функции текущего приближения  $\bar{\varphi}^{(0)}(t,x)$ ,  $j_i^{(0)}(t,x), \dots$ ;

6) Рассчитываем скачок потенциала для полученной концентрации  $C^{(0)}(t, x)$  и числа  $d^{(0)}$  по формуле

$$(3.11): \Delta_r \varphi^{(0)} = -\frac{D_1 - D_2}{D_1 + D_2} \ln C^{(0)}(t, 1) + \frac{\partial \bar{\varphi}^{(0)}(t, 0)}{\partial x} \int_0^1 \frac{dx}{C^{(0)}(t, x)} + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{1 + e^{\sqrt{\alpha} d^{(0)}}}{1 - e^{\sqrt{\alpha} d^{(0)}}} \right|.$$

7) Сравниваем вычисленное значение  $\Delta_r \varphi^{(0)}$  с заданным  $\Delta_r \varphi$ . Если они совпадают с заданной точностью, то считаем, что получили решение, в противном случае переходим к пункту 8;

8) Определяем, на каком из интервалов  $[a_1; d^{(0)})$  или  $(d^{(0)}; b_1]$  находится решение, затем обозначим отрезок с решением как  $[a_1; b_1]$  и переходим к пункту 2.

В качестве примера рассмотрим один шаг метода при  $C_{1m} = 1$  и сравним численное и асимптотическое решения для концентрации катионов. Пусть  $d^{(0)} = 0.35$ , тогда из  $C^{(0)}(t, 1) = k_c C_{1m}$  получаем  $k_c \approx 0.2$ . Следовательно,  $C^{(0)}(t, 1) = 0.2$ . Начальное приближение  $C^{(0)}(t, x)$  получим, решая краевую задачу методом Фурье, оставляя в полученном решении первые два члена ряда  $C^{(0)}(t, x) \approx 1 - 0.8x + \frac{1.6}{\pi} e^{-\pi^2 D t} \sin(\pi x) - \frac{0.8}{\pi} e^{-4\pi^2 D t} \sin(2\pi x)$ .

Таким образом,

$$C_1(t, x, \varepsilon) \approx 1 - 0.8x + \frac{1.6}{\pi} e^{-\pi^2 D t} \sin(\pi x) + \frac{0.2\sqrt{2}ch(\sqrt{0.2} \frac{1-x}{\sqrt{\varepsilon}} + 0.35) - 0.2}{2sh^2(\sqrt{0.2} \frac{1-x}{\sqrt{\varepsilon}} + 0.35)}.$$

Аналогично  $C_1(t, x, \varepsilon)$  можно найти и сравнить другие искомые функции.

Чтобы оценить точность построенного асимптотического решения и оценить границы его применимости, была проанализирована относительная погрешность полученного решения. Относительная погрешность вычислялась для

функции  $C_1(t, x, \varepsilon)$  согласно формуле  $\delta = \frac{|C_1' - C_1''|}{C_1'}$ , где  $C_1'$  и  $C_1''$  результаты

численного и асимптотического решений. Относительная погрешность численных и асимптотических решений приведена в таблице 3:

Таблица 3 – Относительная погрешность численных и асимптотических решений  $C_1(t, x, \varepsilon)$

$t \backslash x$	0	0.1	1	2	4	6	7	8	10
0.1	0.072	0.024	0.080	0.07	0.061	0.049	0.031	0.022	0.01
0.2	0.102	0.053	0.159	0.151	0.125	0.081	0.066	0.053	0.023
0.3	0.07	0.091	0.232	0.232	0.182	0.142	0.095	0.062	0.037
0.4	0.014	0.142	0.296	0.293	0.235	0.182	0.116	0.067	0.055
0.5	0.109	0.21	<b>0.393</b>	<b>0.583</b>	<b>0.363</b>	0.298	0.277	0.153	0.062
0.6	0.154	0.296	<b>0.474</b>	<b>0.422</b>	<b>0.306</b>	0.243	0.147	0.096	0.054
0.7	0.094	<b>0.401</b>	<b>0.546</b>	<b>0.456</b>	<b>0.312</b>	0.229	0.137	0.082	0.022
0.8	0.098	<b>0.523</b>	<b>0.599</b>	<b>0.470</b>	0.294	0.125	0.076	0.056	0.028
0.9	<b>0.412</b>	<b>0.658</b>	<b>0.626</b>	<b>0.428</b>	0.222	0.107	0.001	0.012	0.012

Как видно из таблицы 3 имеется достаточно хорошее совпадение численного и асимптотического решений всюду, за исключением окрестности левой границы квазиравновесной области пространственного заряда (в таблице 3 выделена жирным шрифтом). Это связано с приближением криволинейной границы (на рисунке 15а – сплошная линия, разделяющая области I и II) линейной границей  $x = x_c$  (на рисунке 15а – пунктир). Видно, что с течением времени в результате выхода процесса переноса на стационарный режим (рисунок 16а), стабилизируется и относительная погрешность асимптотического решения. Она уменьшается и при  $t = 10$  с не превышает 6% .

Таким образом, сравнение численного и асимптотического решения краевой задачи нестационарного переноса 1:1 электролита в отдающем слое у катионообменной мембраны показывает совпадение решений с хорошей

точностью за исключением небольшой окрестности криволинейной границы квазиравновесной области пространственного заряда.

### **3.2. Анализ переноса ионов бинарной соли в сечении канала обессоливания с учетом некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды**

Существуют различные мнения о влиянии реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос ионов соли. Ряд авторов считают, что именно реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды ответственны за сверхпредельный массоперенос, другие же считают, что появление новых носителей электрического заряда в виде ионов водорода и гидроксила может практически полностью уничтожить пространственный заряд, возникающий у ионообменных мембран и существенно изменить процесс переноса [161]. В частности, подавить электроконвективный механизм сверхпредельного переноса. В то же время известно, что при сверхпредельных плотностях тока происходит некаталитическая реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды. Эти два явления теоретически исследованы каждая по отдельности. В то же время на практике они, происходят одновременно и влияют друг на друга. Таким образом, возникает проблема теоретического исследования этих явлений совместно с учетом их взаимного влияния. Для ее решения теоретически исследуется перенос ионов соли с учетом как пространственного заряда, так и реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. В расширенной области пространственного заряда напряженность электрического поля достигает таких больших значений, что она растаскивает ионы водорода и гидроксила в этой области, и происходит некаталитическая

реакция диссоциации молекул воды с максимально возможной скоростью [34,68]. Исследование всех этих явлений одновременно представляет собой сложную проблему. Поэтому появление расширенной области пространственного заряда (ОПЗ), электроконвекции и влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос ионов соли теоретически исследованы каждая по отдельности. В то же время эти явления взаимно влияют друг на друга, поэтому при исследовании необходимо учитывать их совместное влияние на перенос ионов соли в сечении канала обессоливания.

В работе [148] показано, что используя гели можно добиться подавления электроконвекции, несмотря на наличие расширенной ОПЗ. В то же время модификация поверхности мембран позволяет снизить каталитическую диссоциацию молекул воды вплоть до практически полного исчезновения [77]. Таким образом, остается два неразрывно связанных явления, а именно: реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды и появление, развитие расширенной области пространственного заряда и их влияние на перенос ионов соли, которые необходимо изучать вместе.

Краевая задача одномерного стационарного переноса бинарного электролита в сечении канала обессоливания для 4 сортов ионов с учетом реакции диссоциации/рекомбинации описывается системой уравнений Нернста-Планка-Пуассона (2.1–2.5) и краевыми условиями (2.6–2.11). Поскольку в данной задаче рассматривается некаталитическая реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды, то граничные условия (2.7а, 2.10б) для концентраций водорода и гидроксила равны нулю.

При отсутствии реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды краевая задача с соответствующими краевыми условиями имеет решение лишь для нулевого тока. Полученная задача является классической для диффузионного слоя и ее решение общеизвестно [129]. Ее обобщение на случай сечения канала несложно (рисунок 18):

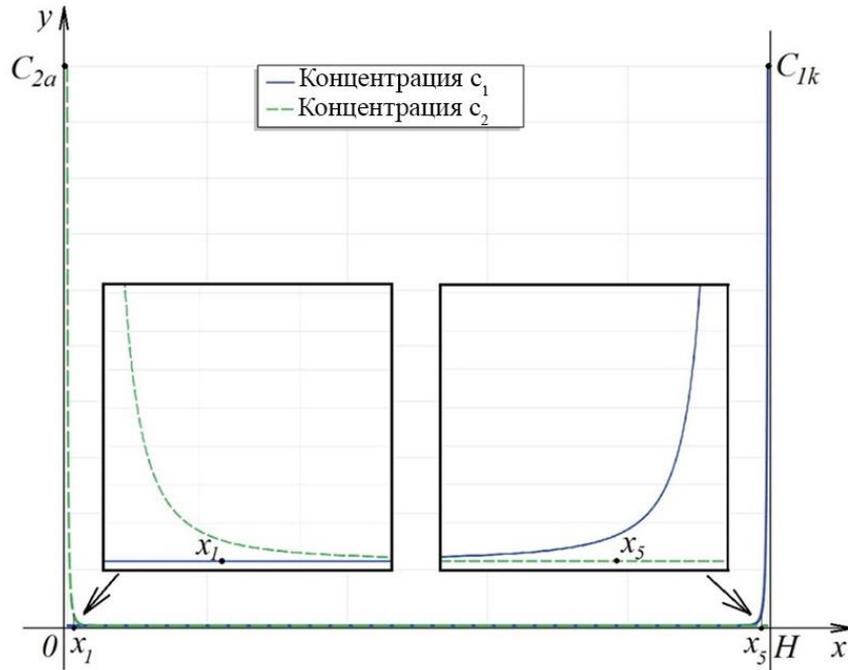


Рисунок 18 – Распределение концентрационных профилей  $K^+$  и  $Cl^-$  в сечении канала обессоливания в стационарном случае при  $j_1 = j_2 \equiv 0$ :  $x_1$  и  $x_5$  – границы квазиравновесных областей пространственного заряда возле анионообменной и катионообменной мембранами соответственно. Между точками  $x_1$  и  $x_5$  значение концентраций очень мало

Как будет видно ниже, учет реакции диссоциации/рекомбинации качественно меняет решение. Очевидно, что соотношение  $j_1 = j_2 \equiv 0$  выполняется и в основной задаче (2.1–2.5) и ток  $I_F$  полностью определяется продуктами диссоциации молекул воды.

Проведем численный анализ переноса ионов соли в электромембранных системах с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. В расчетах были использованы стандартные значения общеизвестных параметров модели:  $H = 1 \text{ мм}$ , скачок потенциала  $\Delta\varphi$  меняется в численных экспериментах от  $0.001 \text{ В}$  до  $2.5 \text{ В}$ ,  $C_{2a} = C_{1k} = 0.1 \text{ моль/м}^3$  [161]. Численные расчеты показывают, что при скачках потенциала меньше  $0.1 \text{ В}$  влияние диссоциации на

перенос ионов соли практически незаметно, так как концентрации ионов водорода и гидроксила в сотни раз меньше. Начиная со скачка потенциала  $0.3\text{ В}$  концентрация ионов гидроксила и ионов соли становятся одного порядка, следовательно, необходимо учитывать реакцию диссоциации/рекомбинации, хотя этот скачок потенциала соответствует еще допредельному току [161].

Численный анализ проведен с использованием функции плотности распределения зарядов, нормированной, для удобства, на число Фарадея

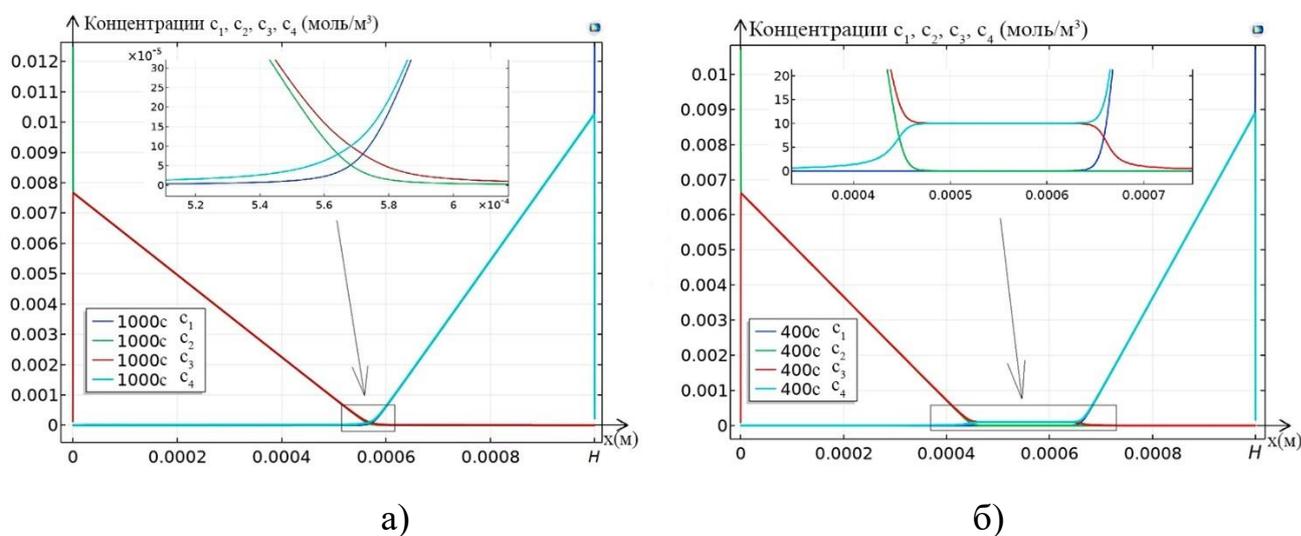
$$\frac{1}{F} \rho(t, x) = z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4; \quad \text{функции равновесия реакции}$$

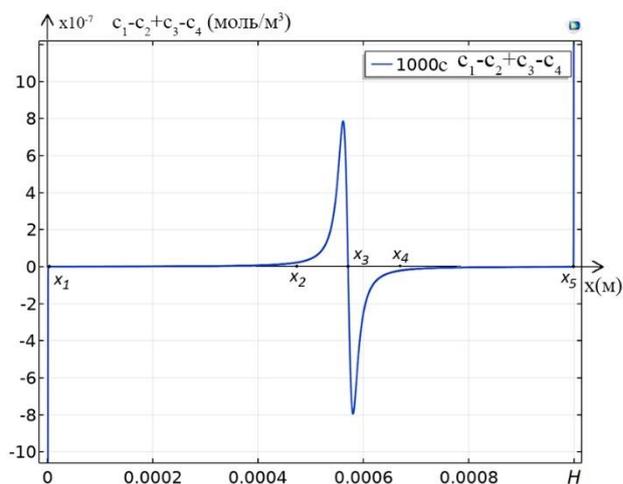
диссоциации/рекомбинации молекул воды  $p(t, x) = k_w - C_3 C_4$ , где  $k_w$  –

константа равновесия; и напряженности электрического поля  $E(t, x) = -\frac{d\varphi(t, x)}{dx}$

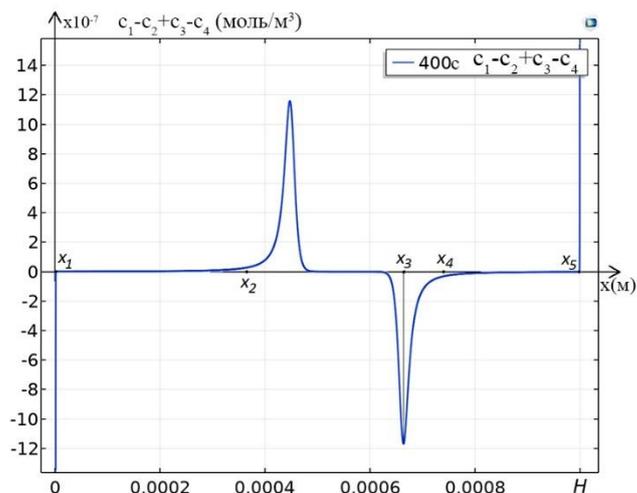
[68].

В дальнейшем проанализируем процесс переноса при двух разных скачках потенциала:  $\Delta_r \varphi = 0.5\text{ В}$ , когда у анионообменной мембраны наблюдается еще допредельный режим, а у катионообменной мембраны – сверхпредельный режим, а также  $\Delta_r \varphi = 1.5\text{ В}$ , когда сверхпредельный режим устанавливается у обеих мембран (рисунок 19):

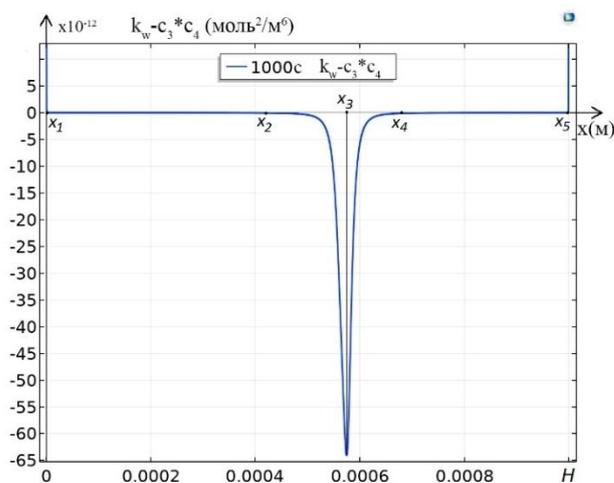




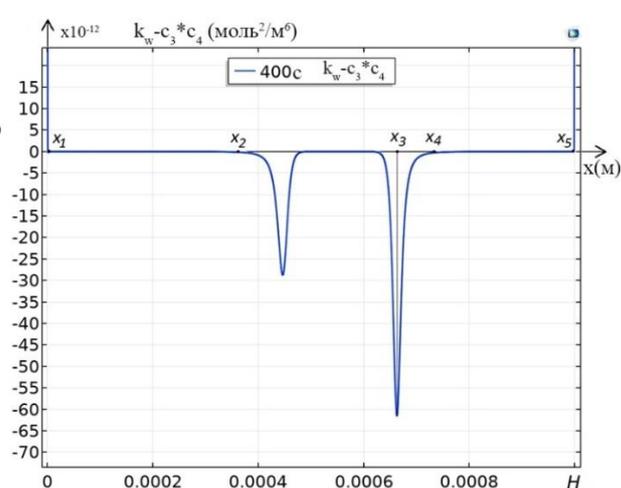
В)



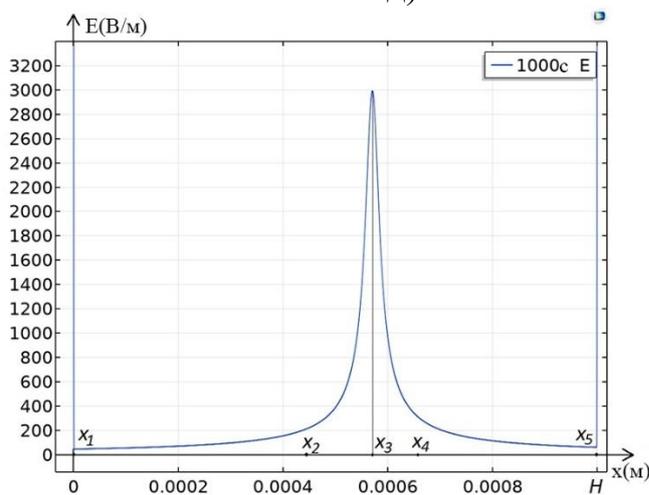
Г)



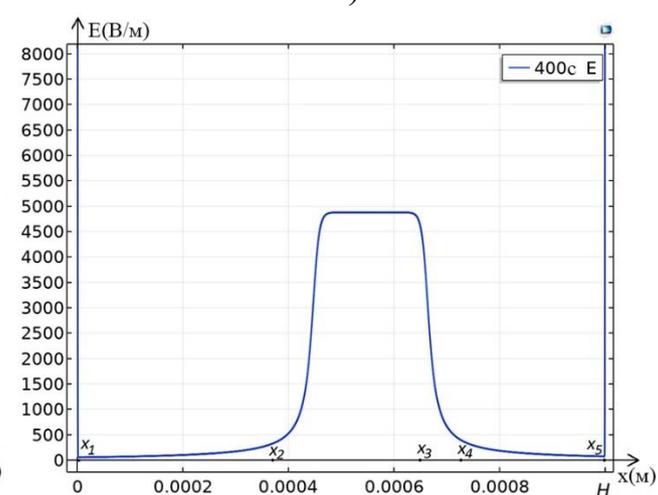
Д)



е)



Ж)



з)

Рисунок 19 – Графики функций концентраций (а,б), плотность распределения заряда (в,г), равновесия (д,е), напряженности электрического поля (ж,з). Левый столбец соответствует  $\Delta_r \varphi = 0.5 \text{ В}$ , а правый –  $\Delta_r \varphi = 1.5 \text{ В}$  Точки  $x_1, \dots, x_5$  определяют границы областей, описанных ниже

Из анализа рисунка 19 видно, что сечение канала обессоливания можно разбить на несколько областей: квазиравновесная область пространственного заряда (ОПЗ), область рекомбинации (ОР) и область электронейтральности (ОЭН).

Две области, прилегающие к ионообменным мембранам, а именно,  $[0, x_1)$  и  $(x_5, H]$  являются областями пространственного заряда (рисунок 19в, г). В этих областях напряженность электрического поля принимает очень большие значения (рисунок 19ж, з), что приводит к интенсивной диссоциации молекул воды (рисунок 19д, е). В  $[0, x_1)$  ионы  $OH^-$  полностью переносятся через анионообменную мембрану (краевое условие 2.10а), поэтому концентрация этих ионов практически равно нулю. В то же время концентрация ионов  $H^+$ , быстро растет. Концентрация ионов  $Cl^-$  экспоненциально падает от  $C_{2a}$ , а концентрация  $K^+$  практически равно нулю. Аналогично, с соответствующими уточнениями, идет перенос ионов и в области  $(x_5, H]$ . Сравнивая рисунки 19, можно сделать вывод, что все характеристики этих областей практически не зависят от скачка потенциала, поэтому они являются квазиравновесными областями пространственного заряда.

В области  $(x_2, x_4)$  рекомбинация доминирует над диссоциацией (согласно рисунку 19д, е), поэтому будем называть ее областью рекомбинации. При скачке потенциала  $\Delta\varphi = 0.5 \text{ В}$  строение области рекомбинации почти симметрично относительно середины канала, с небольшим сдвигом вправо, поскольку коэффициенты диффузии ионов калия и хлора почти одинаковы. Характерной особенностью является наличие глубокого одиночного локального минимума функции равновесия, обусловленного доминированием рекомбинации над диссоциацией (рисунок 19д). Точка минимума определяется тем, что в этой точке концентрация ионов водорода равна концентрации ионов гидроксила (рисунок 19а) и именно поэтому в этой точке рекомбинация происходит максимально. Левее точки минимума концентрация ионов водорода больше концентрации

ионов гидроксила (рисунок 19а). Так как в области рекомбинации концентрация ионов калия и хлора значительно меньше концентрации ионов водорода и гидроксила (рисунок 19а), то левее точки минимума образуется избыток ионов водорода, т. е. возникает область положительного пространственного заряда (рисунок 19в). Аналогично, правее точки минимума возникает область отрицательного пространственного заряда, образованного избытком ионов гидроксила.

При скачке потенциала  $\Delta_r \varphi = 1.5 B$  разница в коэффициентах диффузии ионов калия и хлора сказывается уже значительно больше. Область пространственного заряда более расширена, хотя максимальные и минимальные значения не сильно отличаются (рисунок 19г). Особенностью является также наличие двух локальных минимумов функции равновесия (рисунок 19е), что связано с тем, что напряженность электрического поля между этими точками является очень высокой. Это приводит к тому, что диссоциация настолько усиливается, что почти достигается равновесие в точке локального максимума функции равновесия, находящегося между двух локальных минимумов.

В областях  $(x_1, x_2)$  и  $(x_4, x_5)$  выполняются условие локальной электронейтральности (согласно рисункам 19в–19е) и равновесия (поэтому потоки ионов водорода и гидроксила постоянны). В этих областях распределение концентраций практически линейное, причем в  $(x_1, x_2)$  локальная электронейтральность выполняется за счет равенства концентраций ионов хлора и

водорода  $C_2(x) = C_3(x) = -\frac{j_3}{2D_3}x + C_2(x_1)$ , а в  $(x_4, x_5)$  – ионов калия и

гидроксила  $C_1(x) = C_4(x) = \frac{j_4}{2D_4}x + C_1(x_4)$ .

### 3.3. Анализ переноса ионов бинарной соли с учетом тепловых эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды

Как показано в [68], может существовать два разных механизма реакции диссоциации молекул воды: некаталитический в расширенной области пространственного заряда (ОПЗ) и каталитический в тонком поверхностном слое ионообменной мембраны. В обоих случаях реакция диссоциации молекул воды происходит вблизи ионообменной мембраны и сопровождается поглощением тепла. Коэффициент диссоциации воды  $k_d$ , и соответственно коэффициент равновесия  $k_w$ , существенно зависят от локальной температуры [14].

Зависимость коэффициента равновесия  $k_w$  от температуры можно задать, например, функцией  $k_w(T) = \bar{k}_w e^{b(T-T_0)}$ ,  $T \geq T_0$ , где  $T_0 = 298K$  – комнатная температура, причем  $k_w(T_0) = \bar{k}_w = 10^{-8} \text{ моль}^2 \cdot \text{м}^{-6}$ ,  $b \approx 0.05$ .

Вблизи межфазной границы, в расширенной ОПЗ концентрация ионов соли резко падает, из-за чего сопротивление раствора резко растет. Это приводит к джоулевому нагреву раствора при прохождении тока.

Если не учитывать температурных эффектов, связанных с реакцией диссоциации молекул воды, то оценка количества тепла  $Q_j$ , выделяемого при джоулевом нагреве раствора при типичных значениях плотности тока  $I_F$  и скачка потенциала  $\Delta\varphi$ , имеем:  $Q_j = I \cdot \Delta\varphi = 10 \frac{\text{мА}}{\text{см}^2} \cdot 1\text{В} = 10^{-2} \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$ .

Это показывает, что  $Q_j$  может быть на два порядка больше, чем поглощается из-за реакции диссоциации молекул воды. Однако локальное повышение температуры раствора в расширенной ОПЗ приводит к тому, что коэффициент диссоциации воды  $k_d$  перестает быть постоянным, становится зависимым от координаты, и существенно увеличивается. При этом поглощается

часть джоулевого тепла, и некаталитическая диссоциации молекул воды усиливается. Усиленная генерация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  в свою очередь уменьшает сопротивление раствора, и соответственно, джоулев нагрев раствора уменьшается. В результате может сложиться определенное равновесие.

Каталитическую реакцию диссоциации воды будем учитывать в виде граничного условия, задавая потоки ионов  $H^+$  и  $OH^-$  на межфазной границе раствор/ионообменная мембрана, предполагая, что при этом температурные эффекты такие же, что и при некаталитической реакции [32].

Рекомбинация ионов  $H^+$  и  $OH^-$  происходит, в основном, в глубине раствора в области электронейтральности (ОЭН) [37] и при этом выделяется тепло в узком реакционном слое. В сочетании с джоулевым нагревом раствора и поглощением тепла при диссоциации воды, может привести к ощутимому неравномерному локальному разогреву раствора и изменению температуры. Неравномерное распределение температуры, в свою очередь, может привести к изменению физических свойств раствора, а именно, к изменению его удельной теплоемкости и плотности, а также коэффициента теплопроводности, и диэлектрической проницаемости. Анализ зависимости физических свойств раствора от температуры показывает, что наиболее существенно от локальной температуры зависит коэффициент равновесия  $k_w$ . В дальнейшем ограничимся исследованием влияния изменения коэффициента равновесия  $k_w$  от температуры, полагая при этом, что удельная теплоемкость и плотность, а также коэффициент теплопроводности воды, постоянны, т. е. не зависят от изменения температуры. Тогда температура  $T$  определяется решением уравнения

$$k \frac{d^2 T}{dx^2} + G + Q = 0 \quad (3.14)$$

где  $k$  – коэффициент теплопроводности,  $G = E \cdot I$  – плотность источников тепла, связанного с прохождением электрического тока через раствор (джоулев нагрев раствора),  $Q$  – плотность источников и стоков тепла, связанного с реакциями рекомбинации и диссоциации молекул воды.

Выведем формулу для  $Q$ . Количество тепла, выделяющегося при образовании 1 моль воды равно  $56.6 \text{ кДж / моль}$  [14]. Следовательно, плотность  $Q$  тепла, выделяющегося в каждой точке  $x$ , пропорционально количеству молей образующихся молекул воды  $k_r C_3 C_4$ , за вычетом количества диссоциирующих молекул  $k_d C_{H_2O}$ . С учетом коэффициента пропорциональности

$$q = 56.6 \text{ кДж / моль} \text{ получаем: } Q = qk_r (C_3 C_4 - \frac{k_d C_{H_2O}}{k_r}) = qk_r (C_3 C_4 - k_w).$$

Таким образом, одномерный стационарный процесс переноса для однозарядных ионов соли в диффузионном слое Нернста с учетом реакции диссоциации/рекомбинации воды и температурных эффектов, связанных с Джоулевым разогревом раствора описывается системой уравнений Нернста-Планка-Пуассона (2.2–2.4, 2.13) с учетом уравнения для теплопроводности [37]:

$$k \frac{d^2 T}{dx^2} + E \cdot I + qk_r (C_3 C_4 - k_w) = 0 \quad (3.15)$$

Плотность тока Фарадея  $I_F = I_S + I_W$ , причем  $I_S = F(j_1 - j_2)$  – плотность парциального тока по ионам соли, а  $I_W = F(j_3 - j_4)$  – плотность парциального тока по ионам воды.

Из уравнений (2.4, 2.13) следует, что потоки  $j_1 = const$ ,  $j_2 = const$ ,  $I_S = F(j_1 - j_2) = const$ , причем для идеально селективной мембраны  $j_2 = 0$ . Кроме того,  $I_W = const$ , но  $j_3 \neq const$ ,  $j_4 \neq const$ . Таким образом, плотность тока Фарадея  $I_F$  является постоянной величиной и этот факт используется ниже для оценки точности расчетов [34].



электрического слоя, ДЭС)  $(x_q, H]$ . Температура в глубине раствора считается неизменной, т. е.  $T(0) = T_0$ . В объеме раствора ( $x \leq 0$ ) условие локальной электронейтральности и условие равновесия реакции диссоциации/рекомбинации выполняется с большой точностью. Будем считать, что в объеме раствора заданы концентрации всех ионов, причем  $pH < 7$ , так что  $C_3(0) \gg C_4(0)$ , причем

$$C_4(0) = \frac{\bar{k}_w}{C_3(0)}. \text{ Таким образом, можно положить } C_3(0) = C_{30}, \quad C_4(0) = \frac{\bar{k}_w}{C_3(0)},$$

$$C_1(0) = C_{10}, \quad C_2(0) = C_{20}, \text{ причем } C_{10} + C_{30} = C_{20}.$$

При сверхпределных токовых режимах вблизи  $x = H$  появляется ОПЗ, где уже не выполняется условие локальной электронейтральности и для описания процесса переноса необходимо использовать уравнение Пуассона (2.3). А это, в свою очередь, требует задания граничных условий при  $x = H$ . В качестве таких условий задаются значения концентрации катионов  $C_1(H) = C_{1m}$ ,  $C_3(H) = C_{3m}$ , сумма которых  $C_{1m} + C_{3m}$  имеет порядок обменной емкости катионообменной мембраны.

Как отмечалось выше, в тонком пограничном поверхностном слое катионообменной мембраны возможно разложение воды по каталитическому механизму. При этом на границе мембрана/раствор формируется поток ионов  $OH^-$ , направленный в объем обедненного раствора, поэтому каталитическую реакцию диссоциации воды можно учесть путем задания плотности потока ионов  $OH^-$  в точке  $x = H$ :  $j_4(H) = j_{4m}$ . Если игнорировать взаимодействие каталитической и некаталитической реакций и сосредоточиться на исследовании температурных эффектов, связанных с некаталитической реакцией диссоциации молекул воды, то нужно полагать  $j_{4m} = 0$ .

Постановка граничного условия для температуры при  $x = H$  затруднено тем, что  $x = H$  является межфазной границей, в которой происходят сложные тепловые процессы. Ниже рассматриваются два варианта граничного условия: достаточного сложного, но общего условия и простого, но частного. Для вывода

общего граничного условия рассмотрим тепловые потоки в точке  $x = H$ . В этой точке встречаются три разных тепловых потока.

В результате некаталитической и каталитической эндотермических реакций диссоциации молекул воды в мембране на границе раствор/мембрана поглощается тепло (то же количество, что выделяется при рекомбинации) и поэтому формируются два тепловых потока  $Q(H)H + q \frac{\partial j_4(H)}{\partial x}$ . Третий тепловой поток

$G(H)H$ , направленный из раствора в мембрану, формируется в результате джоулевого нагрева раствора. Следовательно, на границе  $x = H$  граничное условие имеет вид:  $-k \frac{dT(H)}{dx} = G(H)H + Q(H)H - q \frac{dj_4}{dx}$ . Это граничное условие

имеет достаточно общий характер, но вызывает определенные трудности при численном решении. Кроме того, в этом условии перенос тепла через мембрану не учитывается, а в качестве  $k$  взят коэффициент теплопроводности воды, поскольку каталитическая реакция происходит в тонком поверхностном слое катионообменной мембраны, погруженной в раствор.

Выведем упрощенное граничное условие. В зависимости от соотношения этих потоков температура при  $x = H$  может быть либо примерно равной  $T_0$ , тогда можно положить  $T(H) = T_0$ , либо значительно отличаться от  $T_0$ , тогда полагаем

$$T(H) = T_1 \tag{3.16}$$

где  $T_1$  некоторая заданная температура. Такое граничное условие удобно при численном решении. Однако значение  $T_1$  сложно определить с необходимой точностью, но можно указать, что поскольку тепловой поток, вызванный джоулевым нагревом раствора, преобладает, то  $T_1 > T_0$ . В диссертации разработаны формулы для оценки  $T_1$ . Граничное условие (36) удобно использовать для предварительного исследования, а также для нахождения

начального приближения при численном решении краевой задачи с условием  $-k \frac{dT(H)}{dx} = G(H)H + Q(H)H - q \frac{dj_4}{dx}$ .

Уравнения (6, 17) имеют первый порядок. Для них ставятся краевые условия, поэтому они для численного решения неудобны. Кроме того, в уравнении для потенциала электрического поля правая часть не зависит от потенциала. Это при численном решении дискретизированной системы уравнений методом Ньютона-Канторовича вызывает проблемы с устойчивостью [34]. В связи с этим, приведем краевую задачу математической модели к виду, удобному для численного решения, переходя к системе уравнений второго порядка. Решение и переход для размерного вида системы уравнений подробно представлены в нашей работе [34]. Переход к безразмерному виду в системе уравнений (2.2–2.4, 2.13, 3.15) аналогичен осуществленному в работе [34].

### 3.3.2. Основные закономерности процесса переноса ионов с учетом тепловых эффектов

Для анализа результатов численного решения рассмотрим наряду с графиками искомых функций  $C_i$ ,  $E$ ,  $j_3$ ,  $j_4$ ,  $T$ , также и графики функций

$$\frac{1}{F} \rho(x) = z_1 C_1 + z_2 C_2 - z_3 C_3 + z_4 C_4, \quad p(x) = C_3 C_4 - \gamma e^{b(T-1)}. \quad \text{Функция } \rho(x)$$

характеризует распределение плотности зарядов (нормирована на число Фарадея), а  $p(x)$  – отклонение от равновесия реакции диссоциации/рекомбинации:

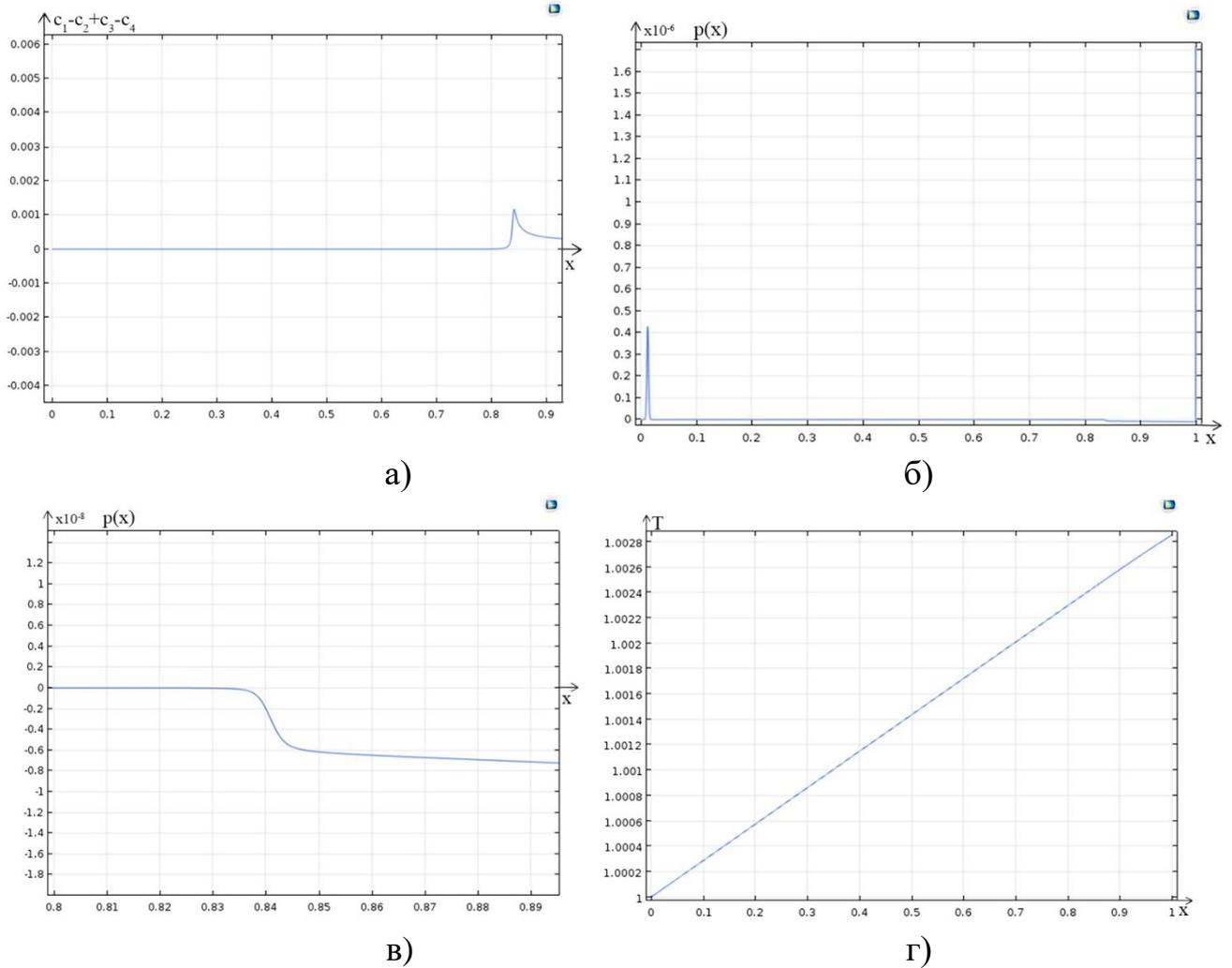


Рисунок 21 – а) график функции  $\frac{1}{F} \rho(x) = C_1 - C_2 + C_3 - C_4$  ( $[0, 0.93\text{Н}]$ ), б) график функции  $\rho(x) = C_3 C_4 - \gamma e^{b(T-1)}$ , в) график функции  $\rho(x) = C_3 C_4 - \gamma e^{b(T-1)}$  в области пространственного заряда, г) график температуры

Из рисунка 21а следует, что диффузионный слой делится на три области: первая область электронейтральности (ОЭН), где  $\rho(x) = 0$ , вторая область пространственного заряда (ОПЗ,  $\rho(x) > 0$ ) и промежуточный слой между ними, где плотность распределения зарядов имеет ярко выраженный локальный максимум. Саму ОПЗ можно разделить на расширенную ОПЗ [46,52,54,151] и квазиравновесную часть ОПЗ (имеющую очень маленькие размеры и примыкающие к межфазной границе). В квазиравновесную часть ОПЗ

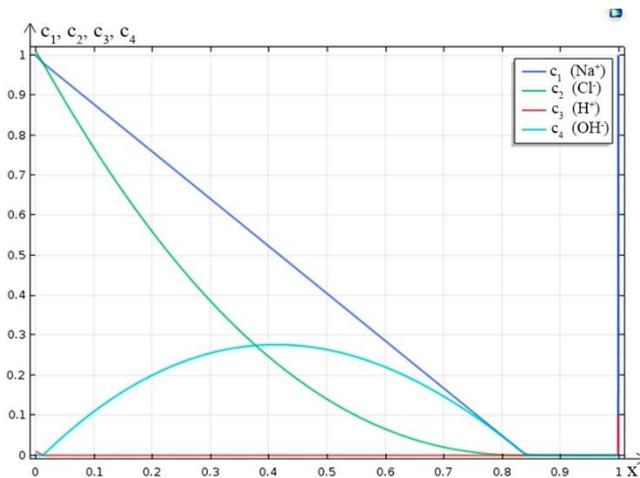
распределение плотности зарядов подчиняется к экспоненциальному закону (на рисунке 21 не приведено). Такое строение диффузионного слоя характерно для задач с пространственным зарядом [30,46,52,151].

Важное значение имеет постоянная  $b$ , поскольку она определяет влияние температуры на равновесие реакции диссоциации/рекомбинации. Новым является то, что размеры областей существенно зависят от значения  $b$ , что показано в нашей работе [34]. Увеличение константы равновесия приводит к усилению генерации ионов водорода  $H^+$  и гидроксила  $OH^-$ , а появление новых носителей заряда – к уменьшению ОПЗ и, соответственно, к увеличению ОЭН [63,144,145]. Поскольку температура меняется по координате (рисунок 21г), то и  $k_w(T)$  меняется по координате, причем достаточно существенно [34]. А это оказывает существенное влияние на весь процесс переноса ионов соли [67,112].

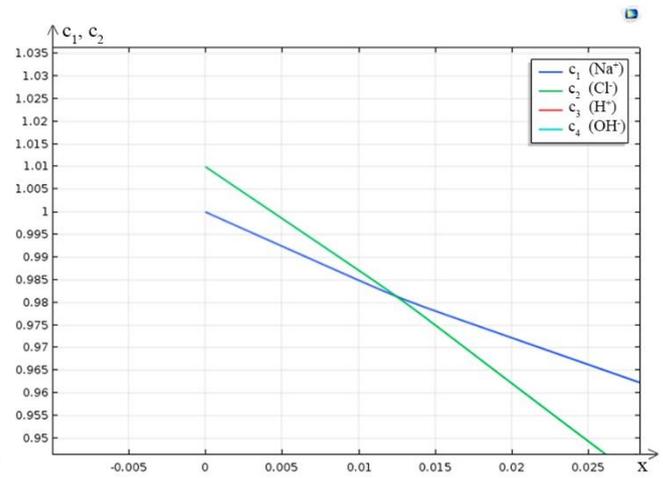
Общий вид графика функции  $p(x)$  (рисунок 21б) показывает, что отклонение от равновесия происходит в узкой области рекомбинации, которая находится внутри ОЭН [34] и в области пространственного заряда (рисунок 21в), причем в первом случае  $p(x) > 0$ , то есть рекомбинация преобладает над диссоциацией  $C_3C_4 \gg \gamma e^{b(T-1)}$ . Во втором случае наоборот  $p(x) < 0$  и диссоциация преобладает над рекомбинацией везде в ОПЗ, а также в промежуточном слое. Температура (рисунок 21г) увеличивается линейно на величину 0.0028 в безразмерном виде или  $0.0028 \cdot 298 K = 0.83 K$ . Это увеличение зависит от общей плотности тока или скачка потенциала, прилагаемого в диффузионном слое, и может составить от нескольких градусов до десятков. В работе [34], где осуществлен переход уравнений (2.2–2.4, 2.13, 3.15) к системе уравнений второго порядка в размерном виде, показано, что увеличение парциальной плотности тока  $I_s$  примерно в 1.13 раз приводит к увеличению температуры на межфазной границе более чем на один градус, в итоге температура раствора на межфазной границе увеличивается на  $2.15^\circ C$ . Увеличение температуры при малых скоростях прокачки раствора и относительно

широких каналов приводит к развитию достаточно интенсивной гравитационной конвекции [163]. Показано, что джоулевый нагрев существенен только в ОПЗ, где он на два порядка больше охлаждающего эффекта реакции диссоциации воды. В ОЭН, за исключением ОР, температурные эффекты малозаметны. В каждой точке ОР из-за рекомбинации выделяется примерно столько же тепла, сколько при джоулевом нагреве в расширенной ОПЗ. Однако из-за малости ОР локальное изменение температуры незаметно [34].

Оценка членов уравнения (3.15) показывает, что все члены уравнения по сравнению с первым малы, то есть вторая производная  $\frac{d^2T}{dx} \approx 0$ , откуда и следует, что температура является линейной и определяется краевыми условиями:



а)



б)

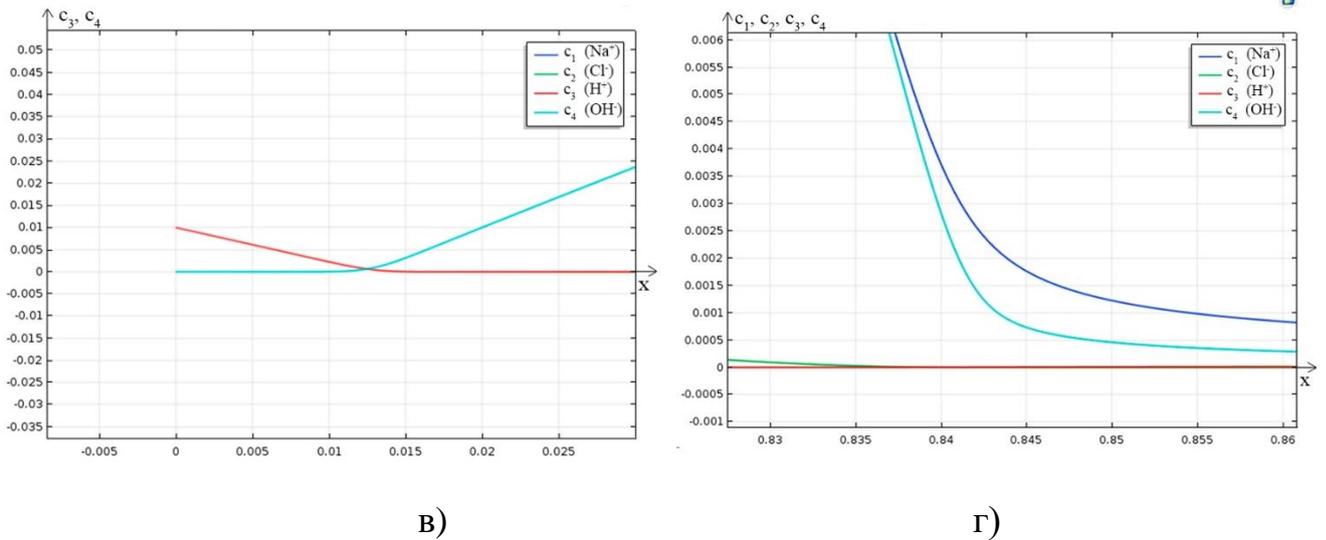


Рисунок 22 – а) общий вид графиков функций  $C_1, C_2, C_3, C_4$ , б) графики функций  $C_1, C_2$  в окрестности  $x = 0$ , в) графики функций  $C_3, C_4$  в окрестности  $x = 0$ , г) график функций  $C_1, C_2, C_3, C_4$  в области пространственного заряда

Как следует из рисунка 22а концентрация натрия линейно падает в ОЭН и становится малой в ОПЗ, но больше, чем концентрация остальных ионов (рисунок 22г). Центром области рекомбинации является точка пересечения графиков концентрации  $Na^+$ ,  $Cl^-$  и  $H^+$ ,  $OH^-$ . Правее центра концентрация  $Cl^-$  убывает быстрее, чем концентрация  $Na^+$ , и возникающий из-за этого дефицит отрицательно заряженных ионов компенсируется быстрым ростом ионов гидроксила так, что продолжает выполняться условие электронейтральности (рисунок 22а).

Из рисунка 23а следует, что в ОЭН напряженность электрического поля быстро растет и увеличивается в десятки раз, особенно быстро напряженность электрического поля растет в ОПЗ, достигая величин порядка  $\frac{1}{\sqrt{\epsilon}}$ :

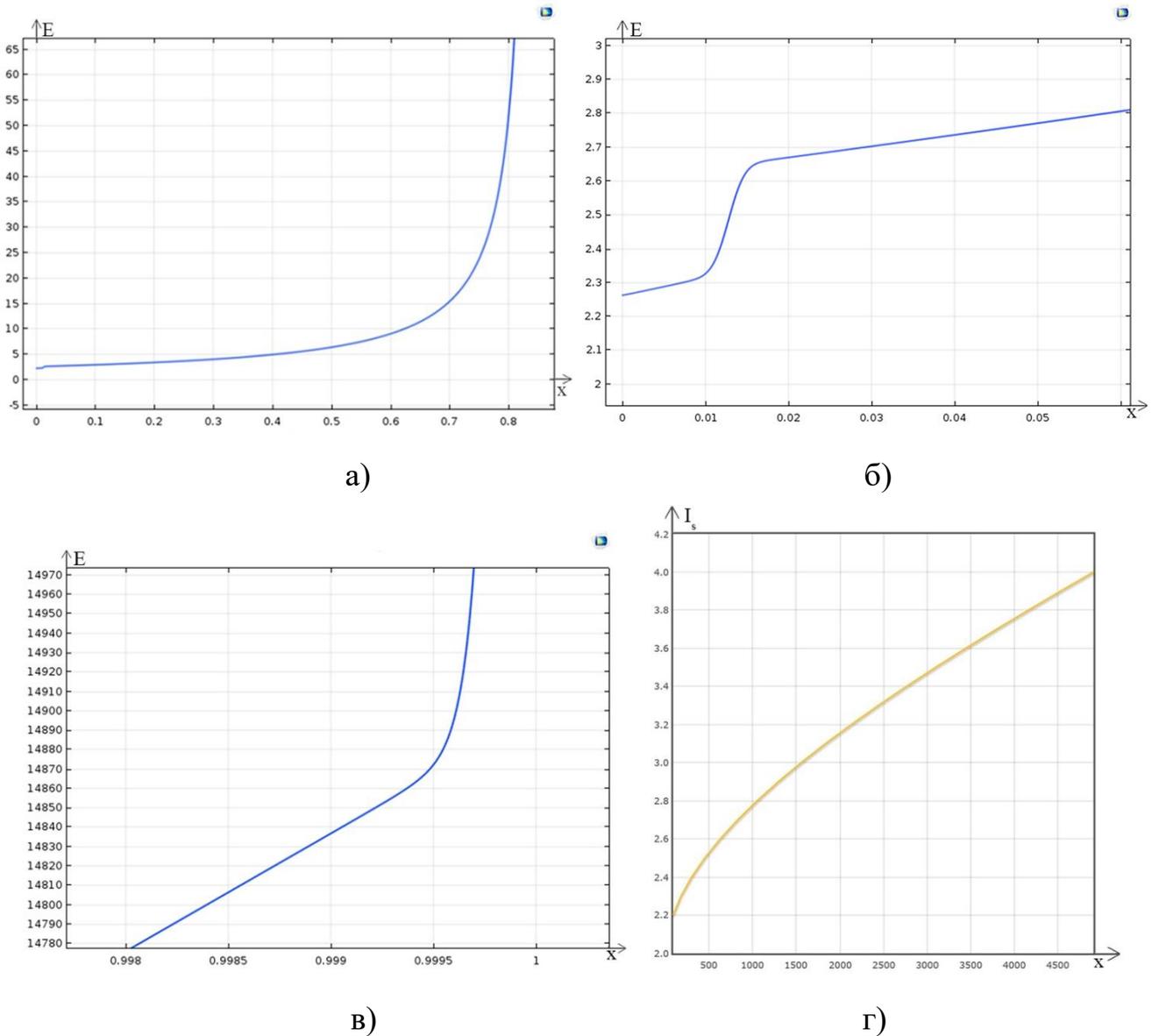


Рисунок 23 – а) общий вид графика функции  $E$  за исключением межфазной границы, б) общий вид графика функции  $E$  вблизи области рекомбинации, в) график функции  $E$  вблизи межфазной границы, г) вольтамперная характеристика

Как следует из рисунка 23б в области рекомбинации имеется внутренний погранслой по напряженности электрического поля  $E$ . Это связано с тем, что меняются носители заряда: до области рекомбинации заряд определяется ионами  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $H^+$ , а после ионами  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ . Появление «ступеньки» связано с тем, что коэффициент диффузии у водорода примерно в два раза больше коэффициента диффузии гидроксила. Из рисунка 23г следует, что в запредельном

режиме  $I_s > 2$  вольтамперная характеристика неограниченно растет с увеличением скачка потенциала. Этот рост значительно медленнее, чем экспериментально наблюдаемый. Так, например, для достижения  $I_s > 2I_{lim}$  в данной модели требуется в сотни раз больше, чем требуется на практике. Это говорит о том, что наряду с реакциями диссоциации/рекомбинации воды существует и другой механизм сверхпредельного переноса. Как известно, в настоящее время принято считать, что таким механизмом является электроконвекция [42,68]. В связи с этим возникает проблема оценки и взаимодействия реакции диссоциации/рекомбинации и электроконвекции.

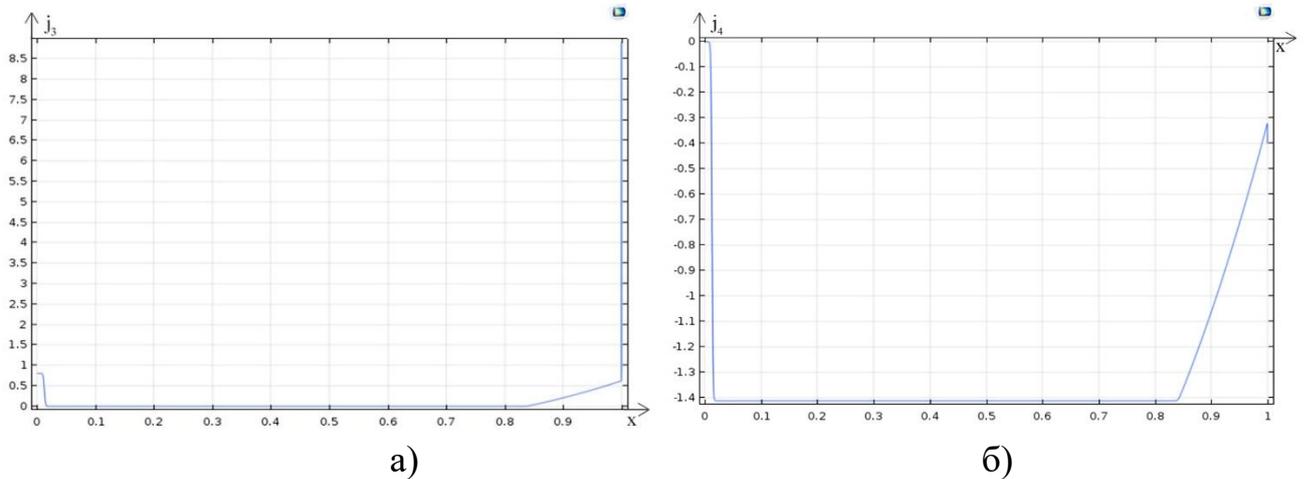


Рисунок 24 – Графики потоков: а) водорода  $j_3$ , б) гидроксила  $j_4$

На рисунке 24 видно, что поток ионов водорода положительный и постоянен слева от области рекомбинации (ОР), и практически равен нулю справа от этой области, вплоть до области пространственного заряда (ОПЗ). В ОПЗ ионы водорода линейно увеличиваются в связи с интенсивной диссоциацией воды. Ионы гидроксила левее ОР практически равны нулю, а правее отрицательны и постоянны до ОПЗ. В ОПЗ поток ионов гидроксила так же, как поток ионов водорода линейно растет. В квазиравновесной ОПЗ поток ионов гидроксила резко меняется и удовлетворяет граничному условию  $j_4(1) = 0$ . Область рекомбинации является внутренним погранслоем для потоков водорода и гидроксила, где они резко меняются.

В работах [68,165] было показано, что в расширенной ОПЗ происходит интенсивная некаталитическая диссоциация воды, вызванная высокой напряженностью электрического поля. В некоторых случаях некаталитическая диссоциация воды происходит практически с максимально возможной постоянной скоростью, при этом потоки ионов водорода и гидроксидов распределены практически линейно. В нашей работе [34] показано, что некаталитическая диссоциация воды происходит практически с максимально возможной постоянной скоростью. Так как эта скорость существенно зависит от температуры, то и потоки ионов водорода и гидроксидов существенно зависят от температуры. Показано, что температурные эффекты практически не влияют на максимальные значения потоков водорода и гидроксидов, поскольку при увеличении температуры уменьшение длины расширенной ОПЗ компенсируется увеличением коэффициента равновесия. Решение в работе [34] размерной системы уравнений второго порядка, полученной в результате упрощения системы (2.2–2.4, 2.13, 3.15), определило значения потоков водорода и гидроксидов, сопоставимых с экспериментально определенными потоками [54,65].

Для контроля точности численных результатов может быть использован тот факт, что парциальные плотности тока, как ионов соли, так и ионов водорода и гидроксидов, следовательно, и общая плотность тока должны быть постоянными, в то время как потоки ионов водорода и гидроксидов – переменные [29]. В работе [34] проведен анализ графика общей плотности тока, которая рассчитывается в размерном виде для идеально селективной катионообменной мембраны

$$[26]: I = I_s + \frac{F^2}{RT_0} (D_3 C_3 + D_4 C_4) E - F D_3 \frac{dC_3}{dx} + F D_4 \frac{dC_4}{dx}, \text{ где } I_s = F j_1 - \text{ парциальная}$$

плотность тока по ионам соли, которая задается как константа. Анализ графика общей плотности тока показывает, что она с высокой точностью является постоянной величиной. Эта точность характеризует и итоговую точность почти всех вычислений [34].

### **3.4. Анализ переноса ионов бинарной соли с учетом некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, электроконвекции и пробоя пространственного заряда в двумерном случае**

Электроконвекция – это движение раствора, вызванное воздействием электрического поля на пространственный заряд, локализованный вблизи межфазной ионоселективной границы [61]. Явление электроконвекции имеет значение в большом количестве практических приложений в ЭМС [132]. Экономическая целесообразность функционирования таких систем проявляется при использовании сверхпределных токовых режимов [132]. Электроконвекция считается основной причиной сверхпределного переноса ионов в ЭМС [31]. Это подтверждают экспериментальные [11,152] и теоретические исследования [116,147,162].

Для описания электроконвекции Духин и Мишук ввели понятия электроосмоса первого и второго родов [19,98]. Электроосмос первого рода возникает в результате действия внешнего электрического поля на равновесный двойной электрический слой, который существует даже при отсутствии электрического тока. Существенной частью этой теории является учет поляризации двойного электрического слоя приложенным тангенциальным электрическим полем. Теория электроосмоса второго рода развита в работах Рубинштейна, Зальцмана [56,145,146,152] и др. В этих работах предложена математическая модель электроконвекции, причем рассматривается раствор в канале обессоливания в условиях отсутствия вынужденной конвекции. Решается система уравнений Нернста-Планка и Навье-Стокса с условием электронейтральности. Используется специальное граничное условие (условие скольжения) [62]. Электроосмос второго рода вызван действием электрического поля на расширенную область пространственного заряда, возникающую при сверхпределных плотностях тока [61]. В электромембранных системах (ЭМС)

без вынужденного течения (в непроточной ячейке) существует два режима электроконвекции. Если поверхность мембраны электрически неоднородная (при допредельных токах), то тангенциальное электрическое поле вызывает стабильный электроосмотический перенос [98,126]. В случае однородной идеально селективной поверхности мембран в непроточной ячейке такой режим не реализуется: электроконвекция появляется в результате гидродинамической неустойчивости при сверхпредельных токах [147].

В ЭМС с вынужденным течением, например, в электродиализных каналах, концентрация распределяется неравномерно по длине канала, поскольку по мере движения раствора концентрация электролита уменьшается, а толщина диффузионного слоя увеличивается. В отличие от механизма, описанного Духиным и Мишук, тангенциальная сила, необходимая для электроосмоса первого рода, возникает вследствие неоднородности продольного распределения концентрации [164]. В этом режиме при использовании допредельных токов объемная сила локализуется на сравнительно небольшом расстоянии от мембраны, где из-за условия прилипания вязкостные силы играют важную роль. Вклад электроконвекции в повышение массопереноса становится значительным только при токах, выше предельного, когда развивается электроосмос второго рода. В этом случае толщина области пространственного заряда резко возрастает по сравнению с равновесным двойным слоем и становится порядка сотен нанометров [162]. На таких расстояниях роль вязкостных сил снижается. Поэтому основной вклад в развитие сверхпредельного переноса принадлежит электроосмосу второго рода [61].

Работы [20,90,116,122,125,126,147,151] посвящены математическому моделированию переноса ионов в ЭМС с учетом электроконвекции. В этих работах электроконвекция рассматривается как результат взаимодействия электрического поля с индуцированным этим полем пространственным зарядом, локализованным на межфазной границе раствор/мембрана в неподвижном обессоленном растворе бинарного электролита. В этих моделях используются условия скольжения. В работе [164] для моделирования электроконвекции

использованы общие законы сохранения, выраженные в виде уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, а в качестве краевых условий – фундаментальные условия прилипания вместо условия скольжения. Преимуществом такого фундаментального подхода является отсутствие каких-либо подгоночных параметров. Однако в этих работах не учитываются реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Но появление продуктов диссоциации воды – ионов водорода и гидроксила – может уменьшить пространственный заряд и предотвратить электроконвекцию [31].

В данной главе сформулирована и численно решена математическая модель нестационарного переноса 1:1 электролита в потенциодинамическом режиме с учетом электроконвекции и некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в канале обессоливания электродиализного аппарата. Использование этой модели теоретически позволяет установить основные закономерности распределения концентраций ионов соли и продуктов диссоциации молекул воды, а также компонентов напряженности электрического поля. В частности, определить зависимость от входных параметров: начальной концентрации, скорости развертки скачка потенциала и т. д., влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на электроконвекцию. С помощью 2D-моделей исследуется как возникновение вихрей и вынужденная конвекция влияют на явление пробоя, и наоборот, как пробой влияет на вихревые структуры [114].

2D-модель, используемая в диссертации, соответствует особенностям модели, подробно описанным в [114,164]. Солевой раствор протекает между анионообменной и катионообменной мембранами. Плотность электростатической силы, действующая на область пространственного заряда и вызывающая связанный конвективный перенос раствора (электроконвекцию), учитывается в уравнении Навье-Стокса. Граничные условия предполагают непрерывность потоков через границы раздела раствор/мембрана, потоки ионов через границы раздела равны нулю. Как и в случае модели 1D и в соответствии с другими авторами [88,118,139], концентрации противоионов на поверхности мембраны

задаются как параметры. Применяется условие отсутствия скольжения. Указана входная концентрация электролита (предполагаемая электрически нейтральная). Разность потенциалов между  $x = 0$  и  $x = H$  устанавливается как известная функция времени.

Рассмотрим схему двумерной модели переноса ионов бинарной соли с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в камере обессоливания электродиализного аппарата, ограниченной анионообменной (АОМ) и катионообменной (КОМ) мембранами:

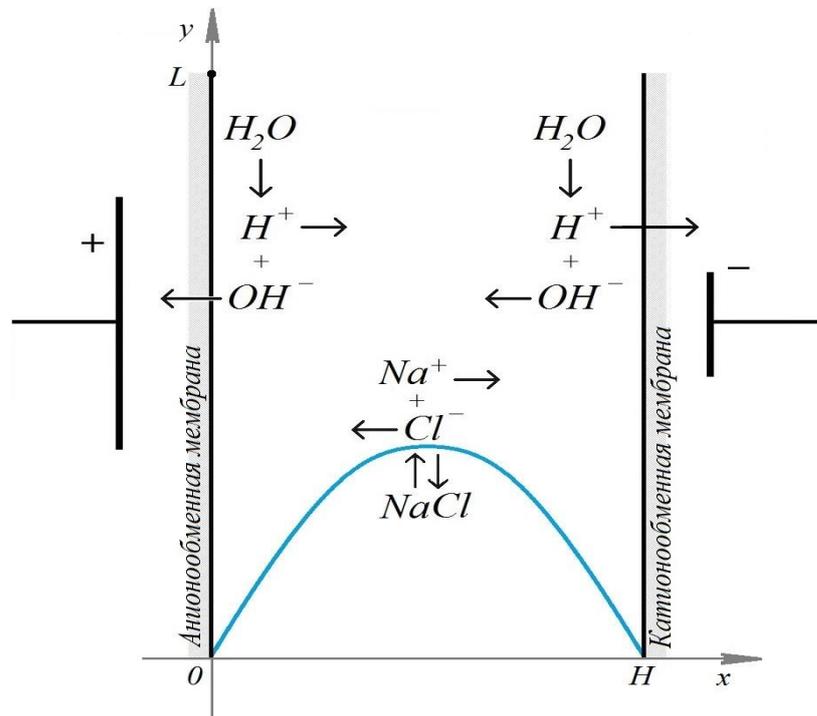


Рисунок 25 – Схема области и моделируемых явлений. Ионы  $OH^-$  и  $H^+$ , образовавшиеся у анионообменной и катионообменной мембран соответственно, переносятся через эти мембраны и в дальнейшем не учитываются

Здесь  $x$  – поперечная в отношении вынужденного течения раствора координата, изменяющаяся от 0 (граница с АОМ) до  $H$  (граница с КОМ);  $y$  – продольная координата, изменяющаяся от 0 (вход в канал) до  $L$  (выход из канала). Как и ранее, ионообменные мембраны будем считать идеально селективными. Математическая модель включает систему сопряженных

уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса, которая для бинарного электролита записывается следующим образом [164]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_i + R_i, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (3.17)$$

$$\vec{j}_i = -z_i \frac{F}{RT_0} D_i C_i \nabla \varphi - D_i \nabla C_i + C_i \vec{V}, \quad i = 1, \dots, 4 \quad (3.18)$$

$$\Delta \varphi = -\frac{F}{\varepsilon_r} (z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4) \quad (3.19)$$

$$R_1 = R_2 = 0, \quad R_3 = R_4 = k_d C_{H_2O} - k_r C_3 C_4 = k_r (k_w - C_3 C_4) \quad (3.20)$$

$$\vec{I}_c = F \sum_{i=1}^4 z_i \vec{j}_i \quad (3.21)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f} \quad (3.22)$$

$$\nabla \cdot \vec{V} = 0 \quad (3.23)$$

где  $z_1 = 1$ ,  $z_2 = -1$ ,  $z_3 = 1$ ,  $z_4 = -1$ ,  $\Delta$  – оператор Лапласа,  $\nabla$  – градиент,  $\vec{V}$  – скорость течения раствора (векторное поле скорости),  $\rho_0$  – характерная плотность раствора,  $P$  – давление,  $C_i$ ,  $D_i$ ,  $\vec{j}_i$ ,  $z_i$  – концентрации, коэффициенты диффузии, потоки и зарядовые числа катионов, анионов, водорода и гидроксила в растворе соответственно,  $\vec{I}$  – плотность тока,  $\varphi$  – потенциал электрического поля,  $\varepsilon_r$  – диэлектрическая проницаемость электролита,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура раствора,  $t$  – время,  $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости,  $\vec{f}$  – плотность силы электрического поля:  $\vec{f} = \rho \vec{E} = -\varepsilon_r \Delta \varphi \vec{E} = \varepsilon_r \Delta \varphi \nabla \varphi$ , где  $\rho = F \sum_{i=1}^4 z_i C_i = -\varepsilon_r \Delta \varphi$  плотность распределения пространственного заряда, а

$\vec{E} = -\nabla\varphi$  – напряженность электрического поля. Неизвестные функции являются функциями от времени  $t$  и координат  $x, y$ .

Здесь (3.17) – уравнение материального баланса, (3.18) – уравнения Нернста-Планка, которые описывают поток растворенных компонентов, обусловленный миграцией в электрическом поле, диффузией и конвекцией, (3.19) – уравнение Пуассона для потенциала электрического поля, (3.20) – формулы, описывающие реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, (3.21) – плотность тока в растворе электролита, которая обусловлена движением заряженных компонент, (3.22) – уравнения Навье-Стокса и неразрывности для несжимаемой жидкости (3.23) описывают поле скоростей, формируемое, в том числе, под действием вынужденного течения и пространственной электрической силы.

Уравнения Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса являются выражением общих законов сохранения, поэтому, модель переноса ионов соли с учетом электроконвекции, определяется наряду с формулой электрической силы в уравнении Навье-Стокса, краевыми условиями. Ниже описан один из вариантов краевых условий. В качестве граничных условий на входе в канал обессоливания  $y = 0, x \in [0, H], t \geq 0$  для концентраций задаются постоянные значения, удовлетворяющие условию электронейтральности. Скорость течения раствора имеет форму параболы Пуазейля [62]. Для потенциала используется условие, которое согласуется с постоянными концентрациями на входе в канал обессоливания, которое является следствием из условия, означающего отсутствие протекания тока через вход [35,38]:

$$V_x(t, x, 0) = 0, \quad V_y(t, 0, y) = 6V_0 \frac{x}{H} \left(1 - \frac{x}{H}\right) \quad (3.24)$$

$$C_i(t, x, 0) = C_{i0}, \quad i = 1, \dots, 4, \quad \sum_{i=1}^4 z_i C_{i0}(t, x, 0) = 0 \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial \varphi(t, x, 0)}{\partial y} = 0 \quad (3.26)$$

Граничные условия на выходе из канала обессоливания  $y = L$ ,  $x \in [0, H]$ ,  $t \geq 0$  аналогичны условиям на входе за исключением условий для концентраций, которые задаются в виде условия на поток ионов, предполагающего, что ионы соли выносятся из канала обессоливания только за счет течения раствора [31]:

$$-\vec{n} \cdot \vec{j}_i(t, x, L) = -V_y(t, x, L) \cdot C_i(t, x, L), \quad i = 1, \dots, 4 \quad (3.27)$$

В качестве граничных условий на поверхности анионообменной мембраны (АОМ) ( $x = 0$ ,  $y \in [0, L]$ ,  $t \geq 0$ ) концентрацию анионов хлора будем считать постоянной, равной обменной емкости мембраны. Для этого используется граничное условие первого рода (условие Дирихле), изначально использованное И. Рубинштейном и Л. Штильманом [151]. Для ионов натрия и водорода используется условие непроницаемости (идеальная селективность мембран) – условие второго рода (Неймана) [164]. В силу непрерывности потоков для концентрации ионов гидроксидла устанавливается условие, что образовавшиеся в результате диссоциации воды анионы гидроксидла полностью переносятся через АОМ. Скорость жидкости на границах раствор/мембрана принимается равной нулю (условие прилипания) [61]:

$$-\vec{n} \cdot \left( -\frac{F}{RT} C_1 D_1 \nabla \varphi - D_1 \nabla C_1 \right) \Big|_{x=0} = 0 \quad (3.28)$$

$$C_2(t, 0, y) = C_{2a} \quad (3.29)$$

$$-\vec{n} \cdot \left( -\frac{F}{RT} C_3 D_3 \nabla \varphi - D_3 \nabla C_3 \right) \Big|_{x=0} = 0 \quad (3.30)$$

$$-\vec{n} \cdot \nabla C_4(t, 0, y) = 0 \quad (3.31)$$

$$V_x(t, 0, y) = 0, \quad V_y(t, 0, y) = 0 \quad (3.32)$$

Электродиализные аппараты используют, как правило, в двух разных режимах работы: когда задается падение потенциала в цепи (потенциодинамический режим), и гальванодинамический режим, когда задается плотность тока в цепи. Далее будем изучать потенциодинамический режим, причем поверхности ионообменных мембран считать гомогенными и

эквипотенциальными [38]:  $\varphi(t, H, y) - \varphi(t, 0, y) = d_\varphi(t)$ ,  $t \geq 0$ ,  $y \in [0, L]$ , где  $d_\varphi(t)$  – известная функция, задающая скачок потенциала по времени, например,  $d_\varphi(t) = d_0 + \alpha \cdot t$ , где  $d_0$  – начальный скачок, а  $\alpha$  – скорость развертки скачка потенциала [29,31]. Таким образом, значение электрического потенциала на межфазной границе «анионообменная мембрана/раствор» задается в виде:

$$\varphi(t, 0, y) = d_\varphi(t) \quad (3.33)$$

Аналогично задаются граничные условия при  $x = H$ :

$$C_1(t, H, y) = C_{1k} \quad (3.34)$$

$$-\vec{n} \cdot \left( \frac{F}{RT} C_2 D_2 \nabla \varphi - D_2 \nabla C_2 \right) \Big|_{x=H} = 0 \quad (3.35)$$

$$-\vec{n} \cdot \nabla C_3(t, H, y) = 0 \quad (3.36)$$

$$-\vec{n} \cdot \left( \frac{F}{RT} C_4 D_4 \nabla \varphi - D_4 \nabla C_4 \right) \Big|_{x=H} = 0 \quad (3.37)$$

$$V_x(t, H, y) = 0, \quad V_y(t, H, y) = 0 \quad (3.38)$$

$$\varphi(t, H, y) = 0 \quad (3.39)$$

При использовании условий (3.29, 3.34), предполагается, что условная граница раствор/мембрана проходит между диффузной и компактной частями двойного электрического слоя, т. е. граница перемещается в положение, соответствующее минимальному значению концентрации противоионов в обедненном растворе [61,162].

Начальные условия (при  $t = 0$ ) в общем случае зависят от целей конкретного исследования и ставятся согласованными с остальными условиями. При численном решении несогласованность начальных и граничных условий достаточно быстро сглаживается. Условия постоянства концентраций на входе и условие идеальной селективности ионообменных мембран, используемые в данном исследовании, хотя и не согласованы в угловых точках входа в канал, но, как показывают численные расчеты, достаточно быстро сглаживается и не

приводят к каким-либо артефактам. Таким образом, начальные условия имеют вид:

$$C_i(0, x, y) = C_{i0}, \quad i=1, \dots, 4 \quad (3.40)$$

$$\varphi(0, x, y) = 0 \quad (3.41)$$

$$\vec{V}(0, x, y) = (0, 6V_0 \frac{x}{H} (1 - \frac{x}{H})) \quad (3.42)$$

Таким образом, краевая задача (3.17–3.42) является математической моделью нестационарного переноса 1:1 электролита в потенциодинамическом режиме с учетом электроконвекции и некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в канале обессоливания электродиализного аппарата.

Определим ширину канала  $H = 0.5 \text{ мм}$ , длину –  $L = 4H = 2 \text{ мм}$  (межмембранное расстояние является типичным для реальных каналов электродиализного аппарата [63]). Расчеты проведены для значений параметров: средняя скорость вынужденного течения раствора  $V_0 = 0.8 \text{ мм/с}$ , температура  $T = 298 \text{ К}$ , плотность раствора электролита  $\rho_0 = 1002 \text{ кг/м}^3$ , коэффициент динамической вязкости  $\eta = 0.8937 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ , коэффициенты диффузии катионов и анионов, соответственно  $D_1 = 1.33 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ ,  $D_2 = 2.05 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  [61], входная концентрация  $C_0 = 0.01 \text{ моль/м}^3$  [39], давление  $P = 10^5 \text{ Па}$ . Скачок потенциала задается в виде линейной функции  $d_\varphi(t) = d_0 + \alpha \cdot t$ , где  $d_0 = 0 \text{ В}$  – начальный скачок, а  $\alpha = 0.005 \text{ В/с}$  – скорость развертки скачка потенциала.

Соответствующая математическая модель разработана при следующих ограничениях: рассматривается некаталитическая реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды, исходный раствор является слабоконцентрированным ( $C_i < 0.2 \text{ моль/м}^3$ ), что позволяет принять скорость движения частиц равной скорости прокачки раствора (скорости жидкости и ионов совпадают). Кроме того, характерная плотность раствора задается константой,

поскольку раствор слабоконцентрированный, а учет гравитационной конвекции, которая зависит от функции плотности раствора, не оказывает существенного влияния на перенос ионов соли при низких концентрациях.

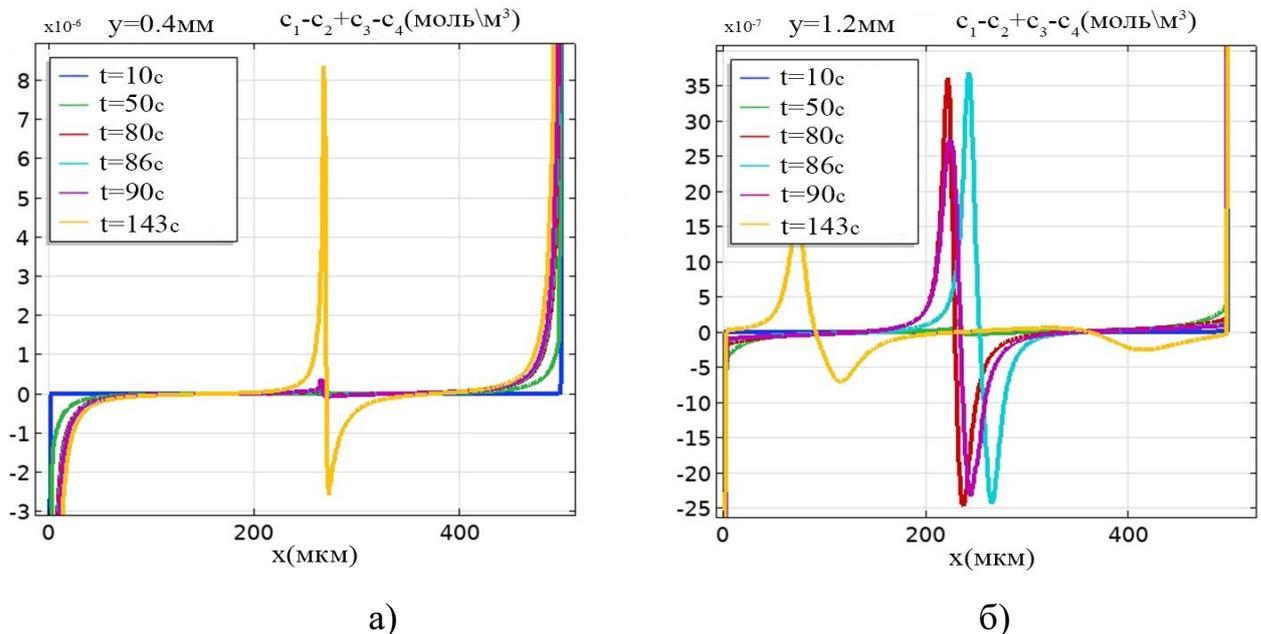
Для моделирования используется низкая входная концентрация –  $C_0 = 0.01 \text{ моль} / \text{м}^3$  – для облегчения вычислений, которые являются очень дорогостоящими для такого рода математических задач [96].

### 3.4.1. Структура области пространственного заряда

Для того чтобы достаточно полно изучить строение области пространственного заряда рассмотрим общий вид графика функции плотности распределения зарядов, нормированной, для удобства, на число Фарадея

$\frac{1}{F} \rho(t, x, y) = z_1 C_1 + z_2 C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4$ , в двух сечениях канала обессоливания (возле

входа в канал – 0.4 мм и возле выхода из него – 1.2 мм):



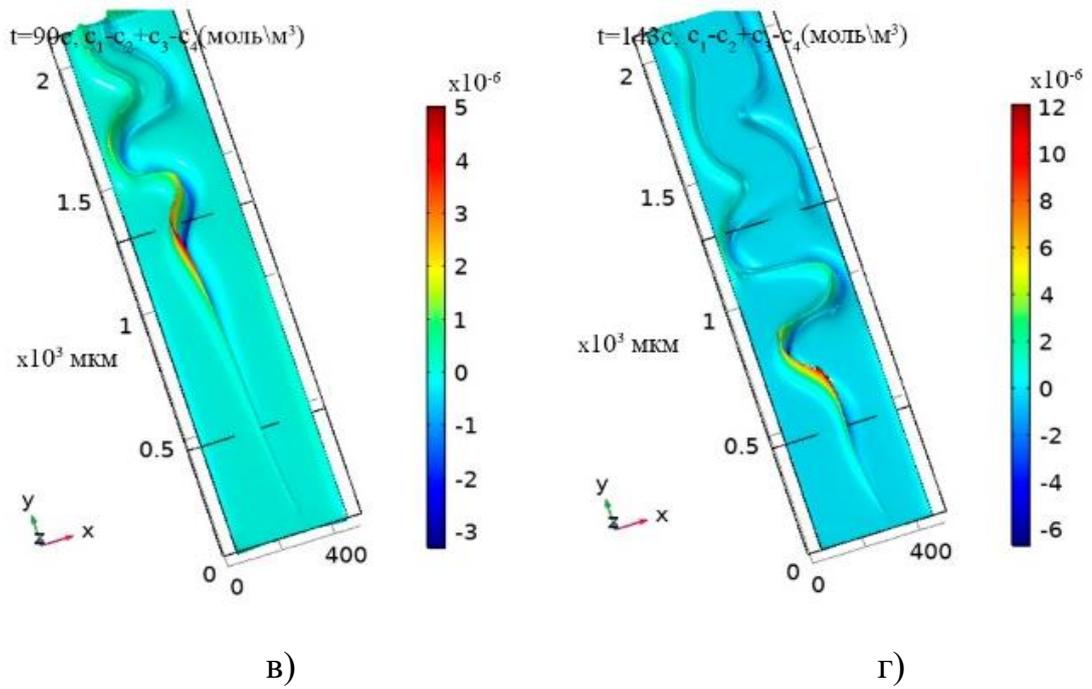


Рисунок 26 – Графики функции  $\frac{1}{F} \rho(t, x, y) = z_1 C_1 + z_1 C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4$ : а) динамика графика в сечении при  $y = 0.4$  мм ; б) динамика графика в сечении при  $y = 1.2$  мм ; в) и г) – общий вид поверхности графика при  $t = 90$  с и  $t = 143$  с соответственно, без погранслоев у мембран

Рассмотрим графики сечения функции  $\frac{1}{F} \rho(t, x, y) = z_1 C_1 + z_1 C_2 + z_3 C_3 + z_4 C_4$  при  $y = 0.4$  мм в разные моменты времени. Как видно из рисунка 26, область пространственного заряда состоит из нескольких подобластей: погранслоев у ионообменных мембран. Эти подобласти аналогичны межфазным погранслоям у ионообменных мембран при отсутствии реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды [145,151], так как числа переноса ионов соли в разных фазах отличаются (в растворе и в ионообменных мембранах).

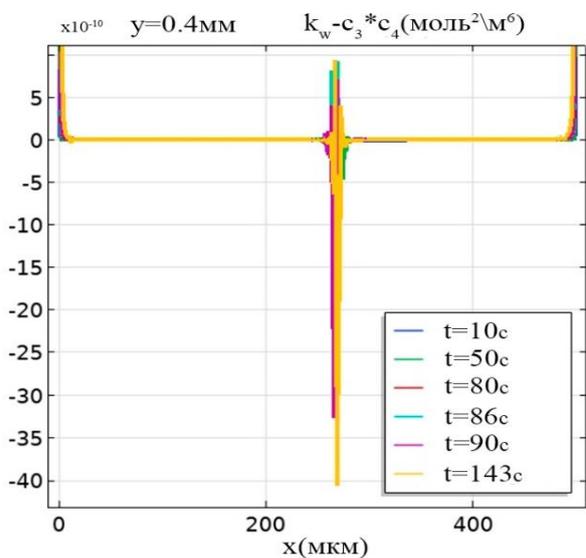
Принципиально новым является появление двойного электрического слоя во внутренней части сечения канала обессоливания (рисунки 26а и 26в), при  $x \approx 0.26$  мм. Величина пространственного заряда заметна уже при  $t = 50$  с и становится больше с течением времени, достигая значительных величин до конца

расчета при  $t = 143 \text{ с}$  (рисунок 26г), хотя и на много порядков меньше, чем в погранслоях у мембран. Тем не менее, при  $t = 143 \text{ с}$  четко видно положительные и отрицательные части двойного электрического слоя.

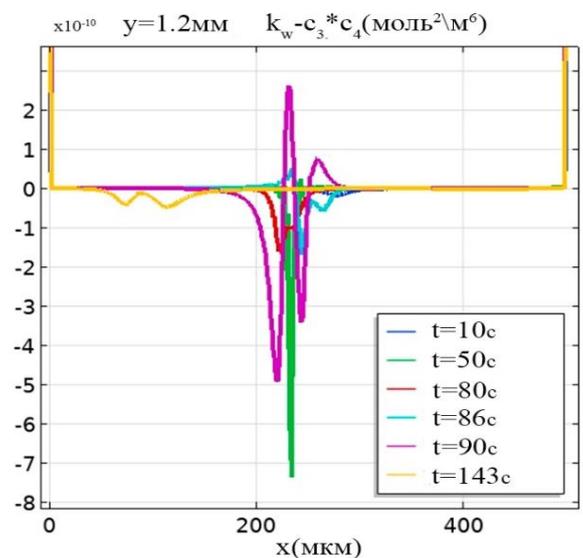
Сечение графика функции плотности распределения зарядов при  $y = 1.2 \text{ мм}$  (рисунок 26б) показывает более сложное строение области пространственного заряда. Расположение двойного электрического слоя меняется во времени  $t = 90 \text{ с}$ . Из анализа рисунка 26 видно существование областей электронейтральности между областями пространственного заряда, где условие локальной электронейтральности выполняется с высокой точностью.

### 3.4.2. Строение областей диссоциации, рекомбинации и равновесия

Рассмотрим график функции равновесия  $p(t, x, y) = k_w - C_3 C_4$  и определим области с преобладанием реакции диссоциации, рекомбинации и область равновесия, где эти реакции не происходят:



а)



б)

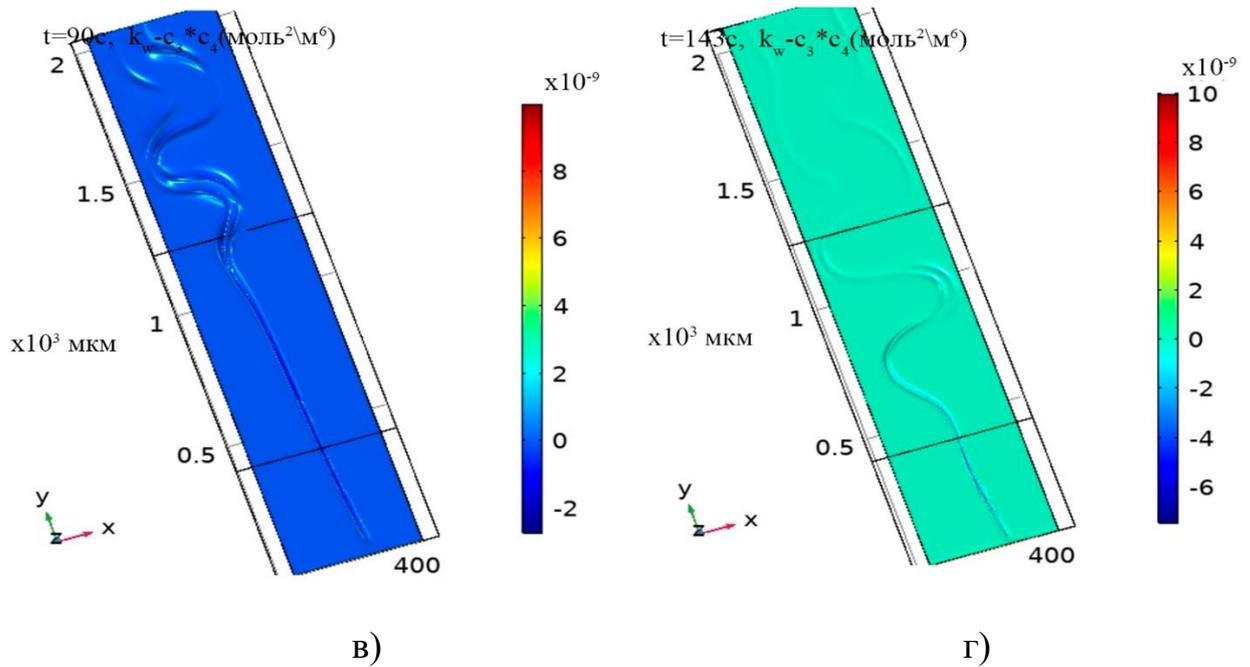


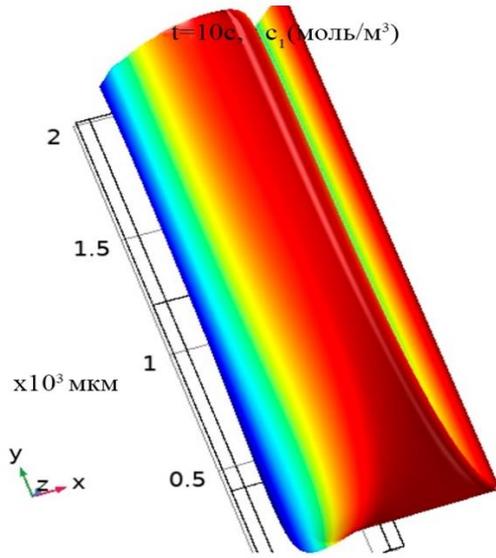
Рисунок 27 – Графики функции равновесия  $p(t, x, y) = k_w - C_3 C_4$  в различные моменты времени: а) динамика графика в сечении при  $y = 0.4 \text{ мм}$ ; б) динамика графика в сечении при  $y = 1.2 \text{ мм}$ ; в) и г) – общий вид поверхности графика при  $t = 90 \text{ с}$  и  $t = 143 \text{ с}$  соответственно, без погранслоев у мембран

Из рисунка 27 видно, что в погранслоях у ионообменных мембран реакция диссоциации преобладает над реакцией рекомбинацией (рисунки 27а и 27б). Связано это с тем, что в этих областях напряженность электрического поля принимает настолько большие значения, что электрическое поле «разрывает» молекулы воды и «растаскивает» образовавшиеся ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , не позволяя им рекомбинировать. В отличие от каталитической реакции диссоциации, которая происходит в поверхностных слоях ионообменных мембран и обусловлена каталитической активностью фиксированных групп, эту реакцию диссоциации можно назвать некаталитической. При этом ионы  $OH^-$ , образовавшиеся в погранслое у анионообменной мембраны (АОМ) переносятся через нее и в дальнейших процессах в канале обессоливания не участвуют. В то же время ионы  $H^+$ , образовавшиеся в этой же зоне, движутся вглубь раствора. Аналогично, ионы водорода  $H^+$ , образовавшиеся в погранслое у катионообменной мембраны

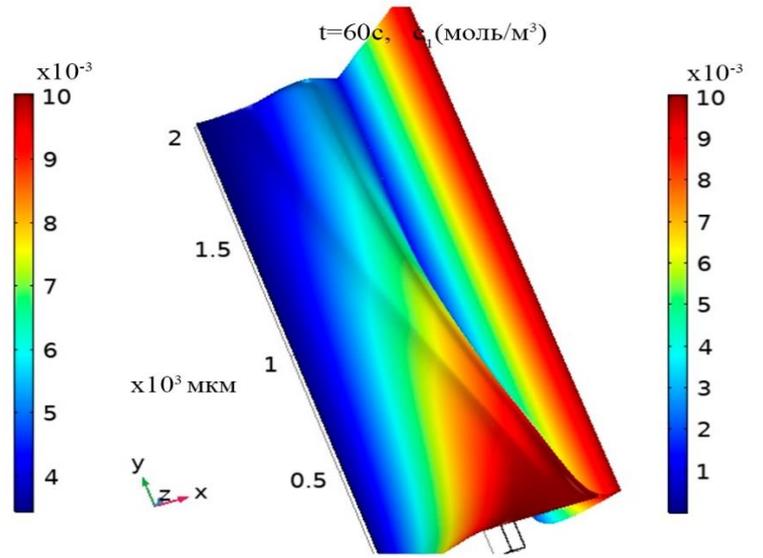
(КОМ), переносятся через него и в дальнейших процессах в канале обессоливания не участвуют. Ионы гидроксила  $OH^-$  из погранслоя у КОМ движутся в глубь раствора навстречу ионам водорода  $H^+$ , образовавшимся у АОМ. В результате в средней части канала обессоливания ( $x \approx 0.26$  мм) образуется область, где ионы  $H^+$  и  $OH^-$  при встрече рекомбинируют (рисунки 27а и 27б). Образуется область рекомбинации, где преобладает рекомбинация ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Характерной особенностью некаталитической реакции диссоциации молекул воды является то, что она происходит в каждой точке области пространственного заряда у ионообменных мембран (носит нелокальный характер). В то же 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. Как следствие, образуется двойной электрический слой в средней части канала обессоливания, причем область рекомбинации достаточно узкая (рисунки 27в, 27г).

### 3.4.3. Распределение концентраций

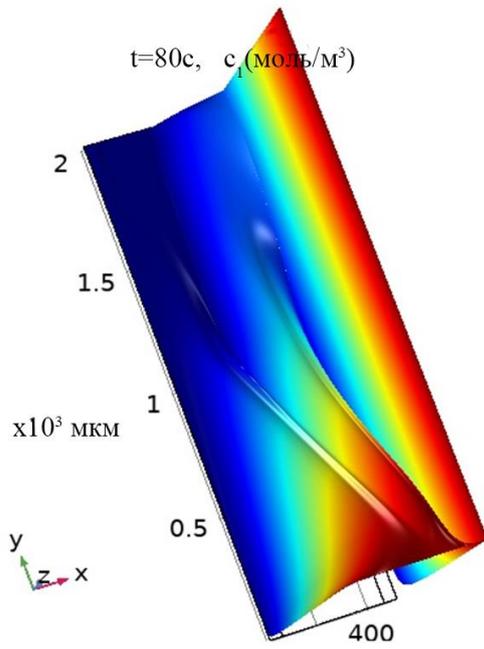
Распределения концентраций катионов соли в сечении канала обессоливания с течением времени изображены на рисунке 28:



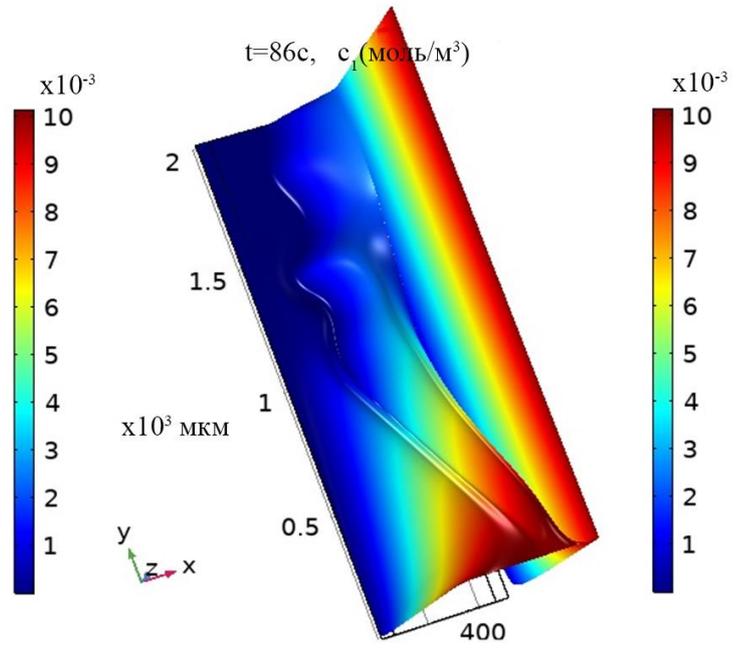
а)



б)



в)



г)

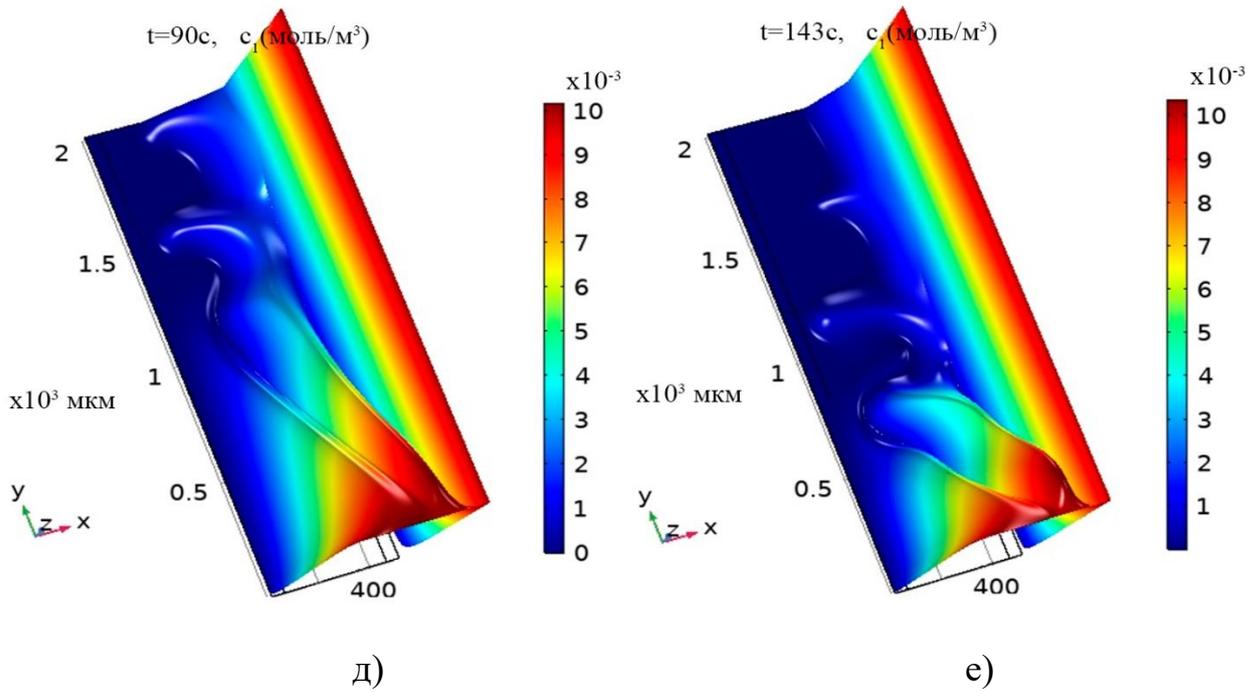
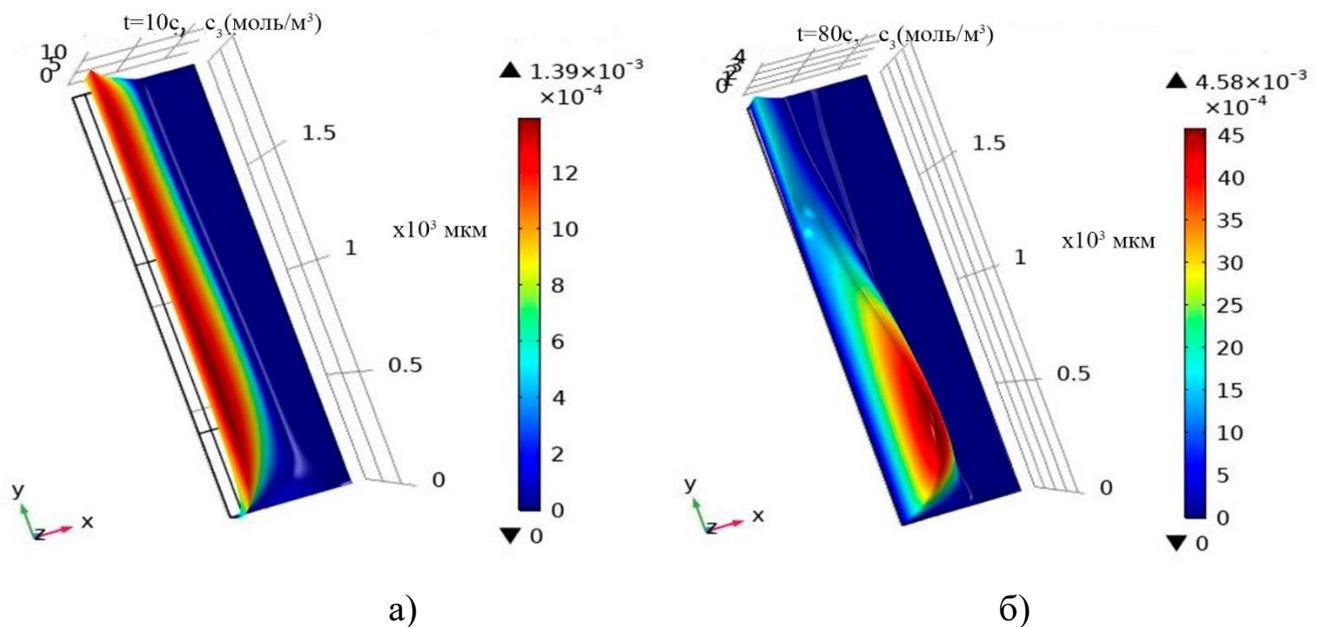


Рисунок 28 – Графики концентрации катионов соли в канале обессоливания электродиализного аппарата

Из анализа графиков катионов видно, что в начале исследования (при  $t = 10 \text{ с}$ , рисунок 28а) формируется погранслоем возле катионообменной мембраны и сохраняется плато в средней части канала. Концентрация катионов возле анионообменной мембраны достаточно быстро уменьшается (рисунок 28а). В дальнейшем в средней части канала обессоливания формируется несколько локальных минимумов по поперечному сечению канала. По продольному сечению канала локальных минимумов нет. В дальнейшем локальные минимумы становятся более выраженными (рисунки 28в–28е). На рисунке 28г видно начало образования электроконвективных вихрей в средней части канала, которые приводят к подводу концентрированного электролита из глубины раствора к поверхности мембраны. Поэтому распределение концентрации в этих областях изменяется. В дальнейшем электроконвективные вихри охватывают более половины канала, примыкающей к катионообменной мембране, что способствует интенсивному обессоливанию, т. е. уменьшению концентрации катионов (рисунки 28д–28е). Плато концентрации ионов с течением времени везде

разрушается, за исключением небольшой области у входа в канал, связанное тем, что в канал поступает раствор с постоянной концентрацией катионов.

Аналогично формируется погранслои возле анионообменной мембраны. Плато в средней части канала по концентрации анионов сохраняется значительно дольше, чем по концентрации катионов. Концентрация анионов возле анионообменной мембраны уменьшается несколько медленнее, чем концентрация катионов возле катионообменной мембраны. Кроме того, участок с повышенной концентрацией анионов в начале канала более выражен, а линия локальных минимумов по продольному сечению канала практически не заметна. Эти отличия объясняются различием значений коэффициентов диффузии катионов и анионов. Концентрация ионов водорода быстро, в течение нескольких секунд, у анионообменной мембраны становится сопоставимой с концентрацией ионов хлора:



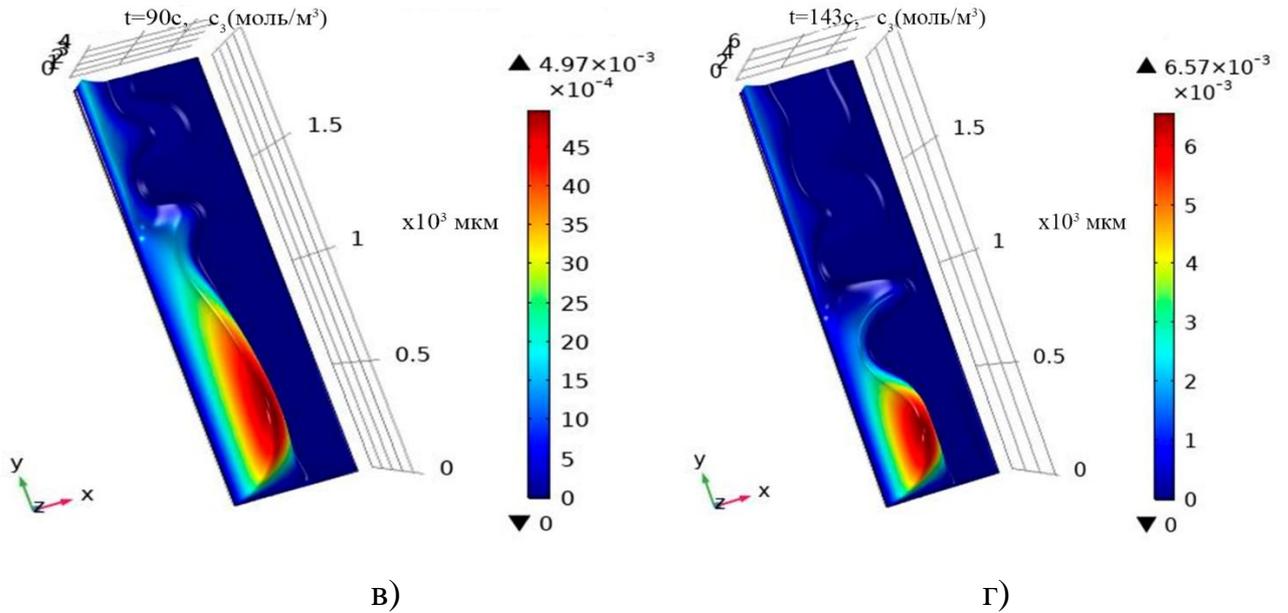
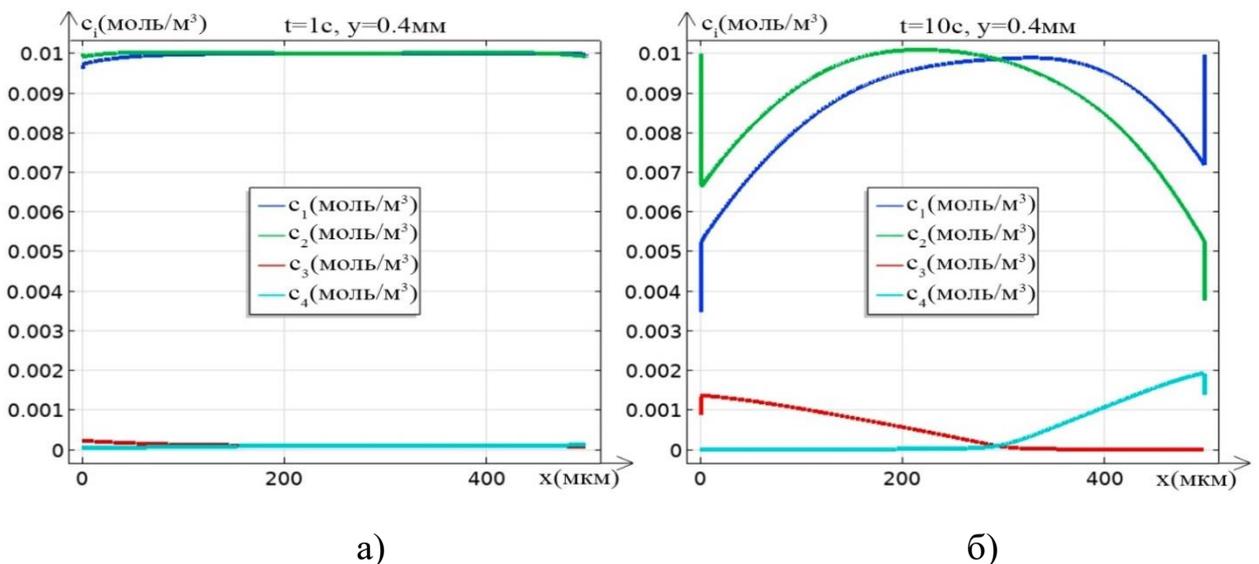


Рисунок 29 – Графики концентрации ионов водорода  $H^+$

В дальнейшем график концентрации ионов водорода сдвигается в сторону середины продольного сечения канала. Максимальное значение концентрации постепенно увеличивается (рисунки 29а–29г). Концентрации ионов гидроксила ведут себя аналогично концентрации ионов водорода, но возле катионообменной мембраны.

Для того чтобы более детально изучить сопоставление концентраций всех ионов рассмотрим графики концентрационных профилей в сечениях канала обессоливания при  $y = 0.4$  мм (рисунок 30) и  $y = 1.2$  мм (рисунок 31):



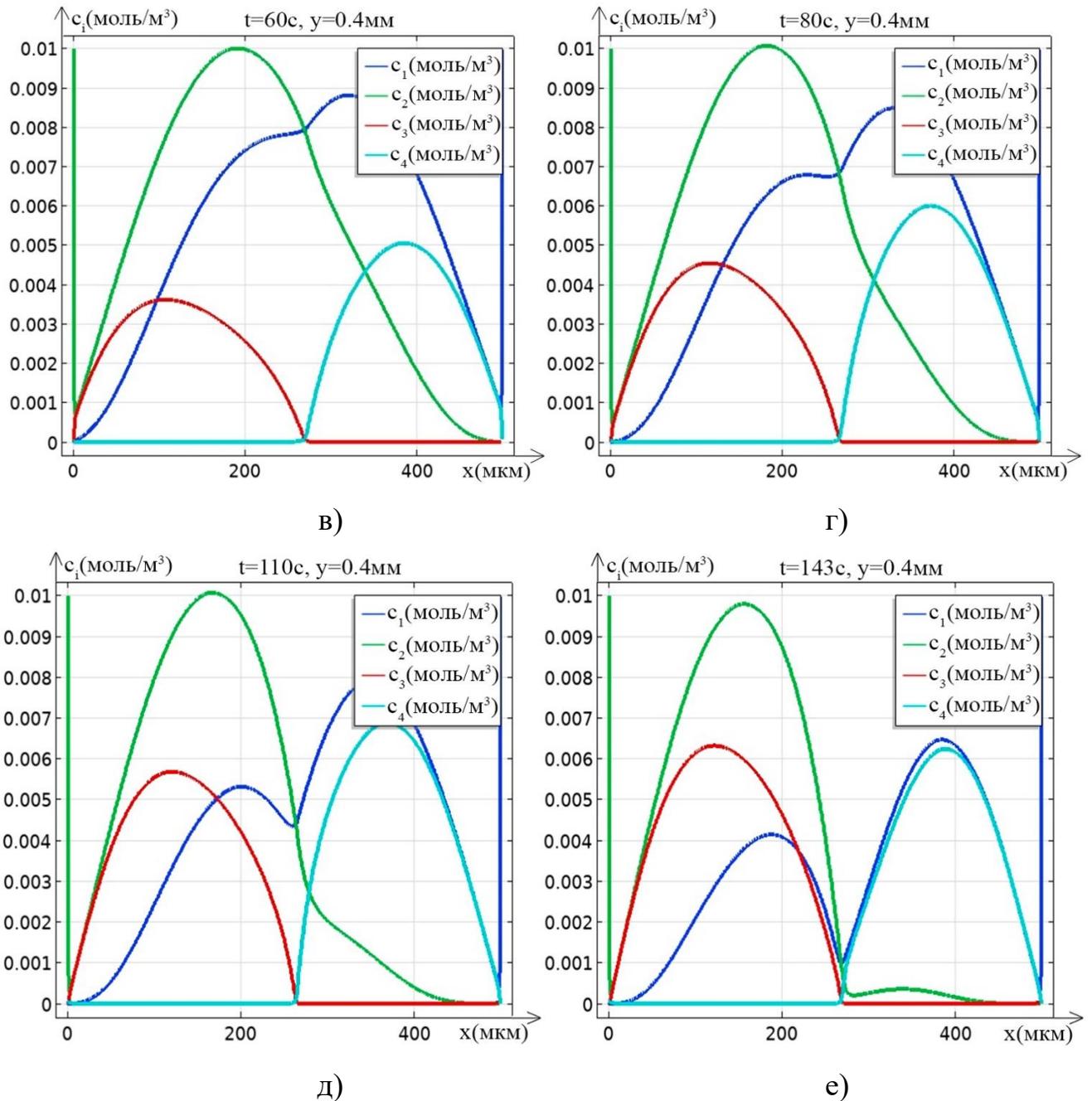
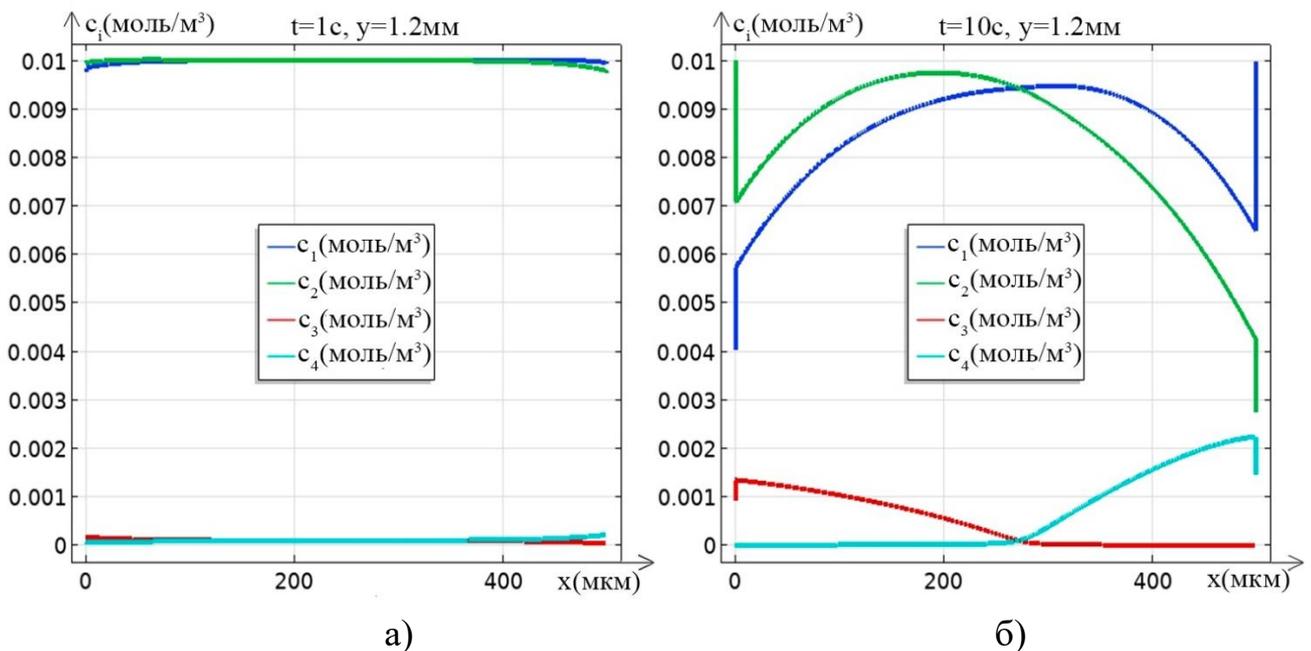


Рисунок 30 – Концентрационные профили в сечении канала обессоливания электродиализного аппарата при  $y = 0.4 \text{ мм}$

На рисунке 30а видно, что при  $t = 1 \text{ с}$  наблюдается обширное плато концентраций, но уже заметны диффузионные слои, особенно у анионообменной мембраны. Концентрации ионов водорода и гидроксила пренебрежимо малы по сравнению с ионами соли. Однако уже при  $t = 10 \text{ с}$  концентрации ионов  $H^+$  и  $OH^-$  становятся сопоставимыми с концентрациями соли (рисунок 30б).

Диффузионные слои перекрываются и плато практически исчезает. Наблюдается резкие (экспоненциальные) изменения концентраций в некоторых областях (погранслоях) у ионообменных мембран [105]. Эти погранслои аналогичны квазиравновесным слоям, определенным в работах И. Рубинштейна [151]. В момент времени  $t = 60$  с начинает формироваться локальный минимум у концентрации  $C_1$ , который в дальнейшем при  $t = 80$  с,  $t = 110$  с,  $t = 143$  с все больше углубляется. Это характерная особенность распределения концентрации катионов соли, которая вызвана реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды, поскольку при отсутствии учета этой реакции в одномерных моделях локального максимума у катионов не наблюдается.

В отличие от сечения канала при  $y = 0.4$  мм, концентрационные профили в сечении при  $y = 1.2$  мм распределены следующим образом (рисунок 31):



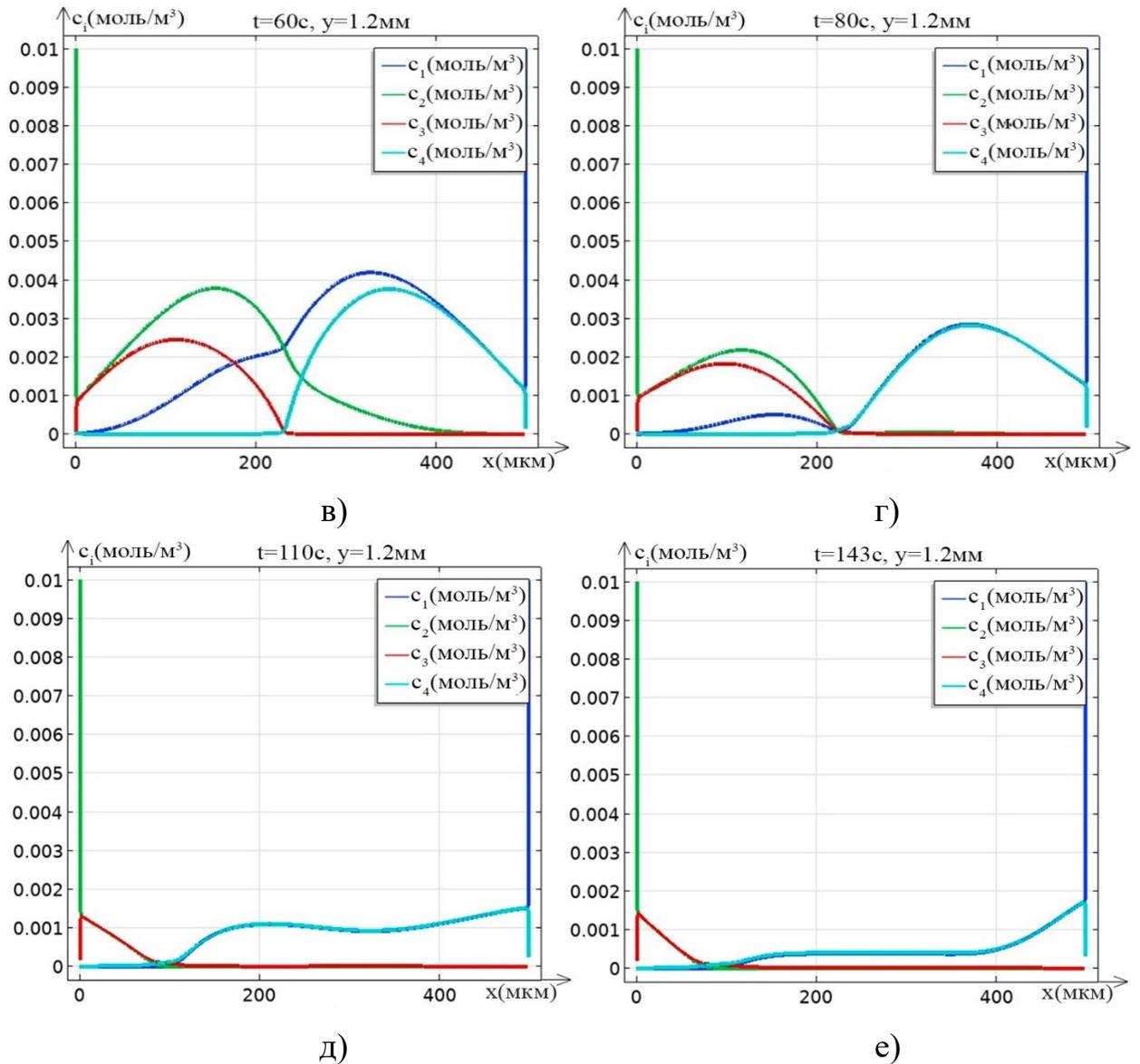


Рисунок 31 – Концентрационные профили в сечении канала обессоливания электродиализного аппарата при  $y = 1.2$  мм

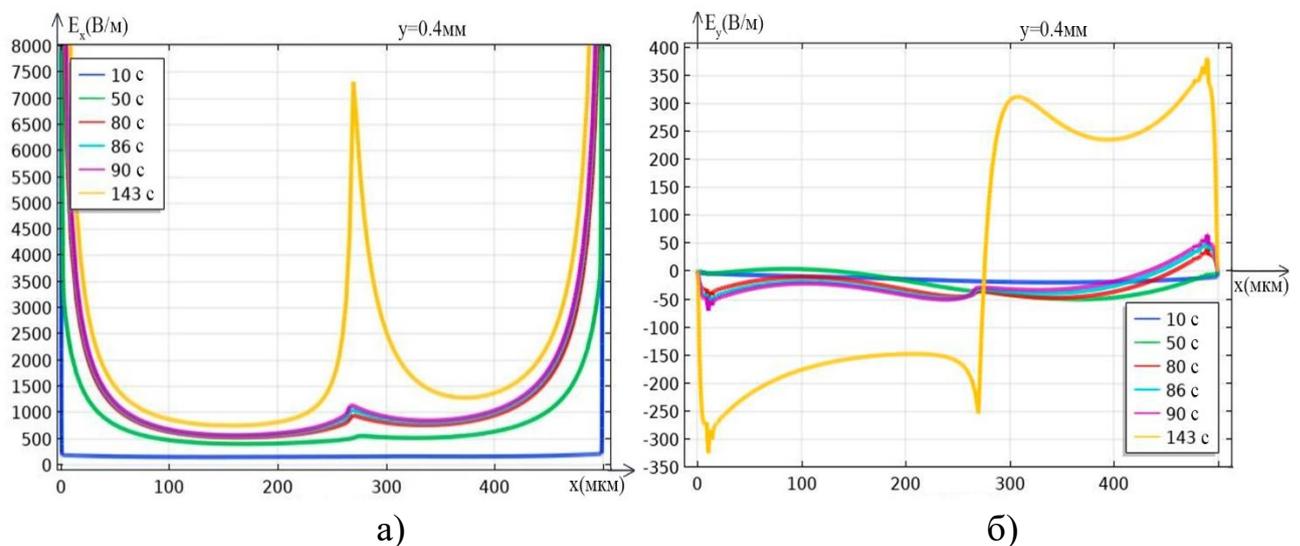
Как видно из сравнения рисунков 30 и 31 сначала распределение концентраций имеет одинаковую закономерность. Однако со временем определяется, что раствор в сечении  $y = 1.2$  мм является более обессоленным, чем в сечении  $y = 0.4$  мм, что приводит к заметному отличию в распределении концентраций. Так, например, на рисунке 31г при  $t = 80$  с локальный минимум концентрации ионов  $Na^+$  практически равен нулю. Правее точки локального минимума концентрации ионов  $Na^+$  и  $OH^-$  значительно больше концентраций

ионов  $Cl^-$  и  $H^+$ . Концентрации ионов  $Na^+$  и  $OH^-$  при  $t = 80$  с приблизительно равны между собой (рисунок 31г). Однако в дальнейшем концентрация ионов  $OH^-$  становится чуть больше концентрации ионов  $Na^+$  и появляется область отрицательного пространственного заряда вблизи катионообменной мембраны (например, при  $t = 143$  с, рисунок 31е). На отрезке левее точки локального минимума концентрации ионов  $Na^+$  наблюдается локальный максимум концентраций (при  $t = 80$  с, рисунок 31г), который с течением времени постепенно уменьшается и практически исчезает (рисунки 31д и 31е).

### 3.4.4. Распределение компонент напряженности электрического поля

Напряженность электрического поля  $\vec{E} = -\nabla\varphi$  является векторным полем, содержащим компоненты  $E_x(t, x, y) = -\frac{\partial\varphi(t, x, y)}{\partial x}$  и  $E_y(t, x, y) = -\frac{\partial\varphi(t, x, y)}{\partial y}$ .

Графики компонент представлены на рисунке 32:



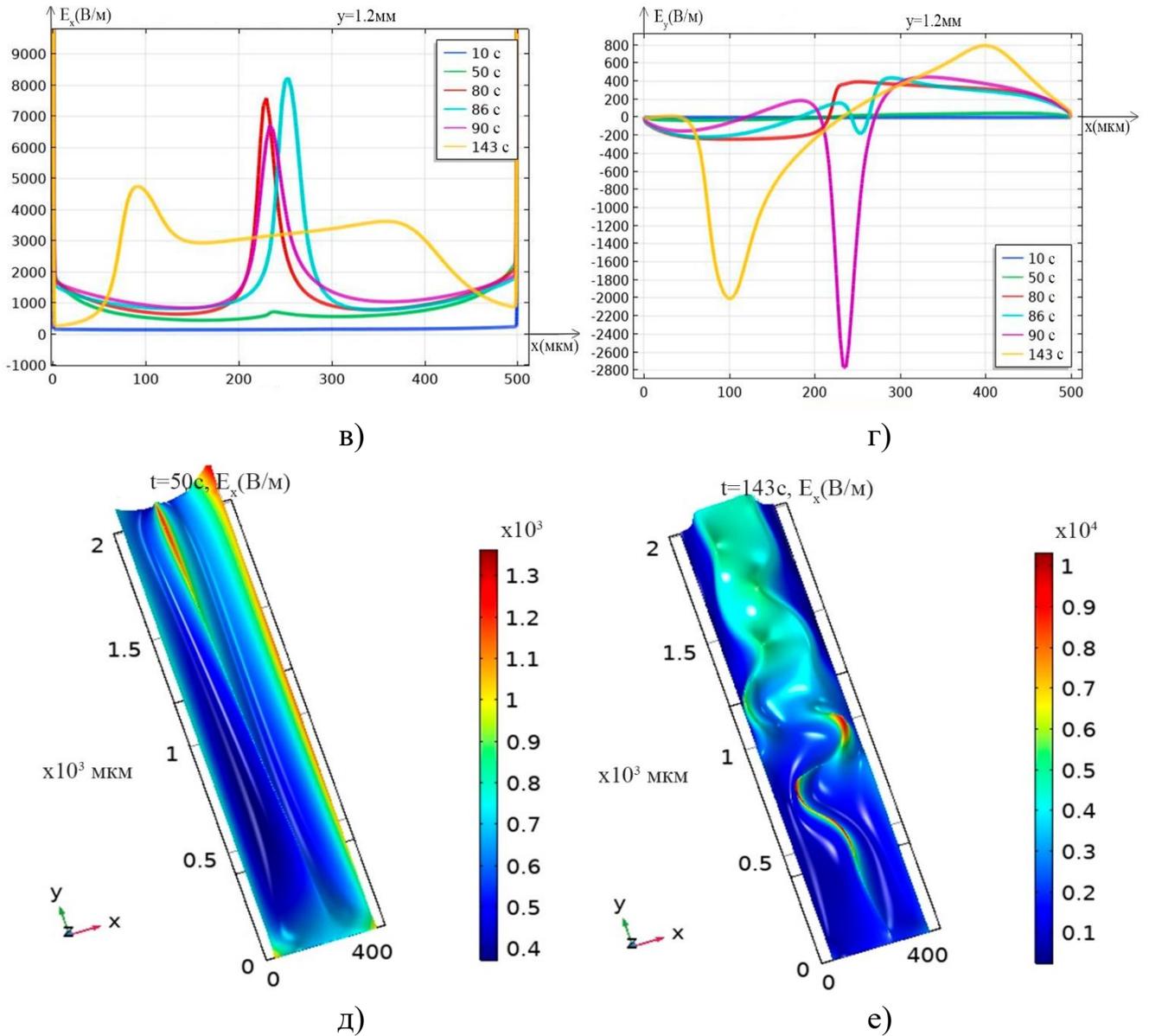


Рисунок 32 – Графики компонент напряженности электрического поля

$$E_x(t, x, y) = -\frac{\partial\varphi(t, x, y)}{\partial x} \text{ и } E_y(t, x, y) = -\frac{\partial\varphi(t, x, y)}{\partial y} : \text{ а) и б) – динамика}$$

графика в сечении канала обессоливания при  $y = 0.4 \text{ мм}$  ; в) и г) – динамика

графика в сечении канала обессоливания при  $y = 1.2 \text{ мм}$  ; д) и е) общий вид

$$\text{графика компоненты } E_x(t, x, y) = -\frac{\partial\varphi(t, x, y)}{\partial x} \text{ при } t = 50 \text{ с} \text{ и } t = 143 \text{ с} \text{ соответственно}$$

Как видно из рисунка 32, первая компонента напряженности электрического

поля  $E_x(t, x, y) = -\frac{\partial\varphi(t, x, y)}{\partial x}$  на порядок больше второй компоненты

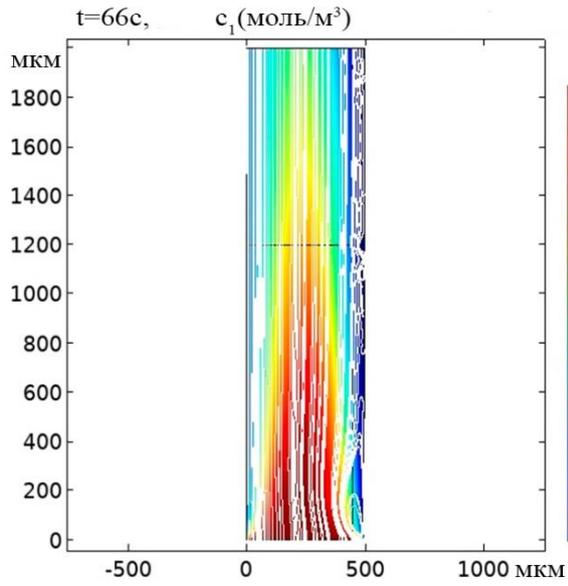
$E_y(t, x, y) = -\frac{\partial\varphi(t, x, y)}{\partial y}$ . Это связано с тем, что внешнее электрическое поле

направлено поперек канала. В связи с этим в первом приближении можно ограничиться исследованием первой компоненты. Из рисунка 32а следует, что напряженность электрического поля в сечении  $y = 0.4 \text{ мм}$  имеет локальный максимум в центральной части канала, причем с увеличением времени величина максимума увеличивается.

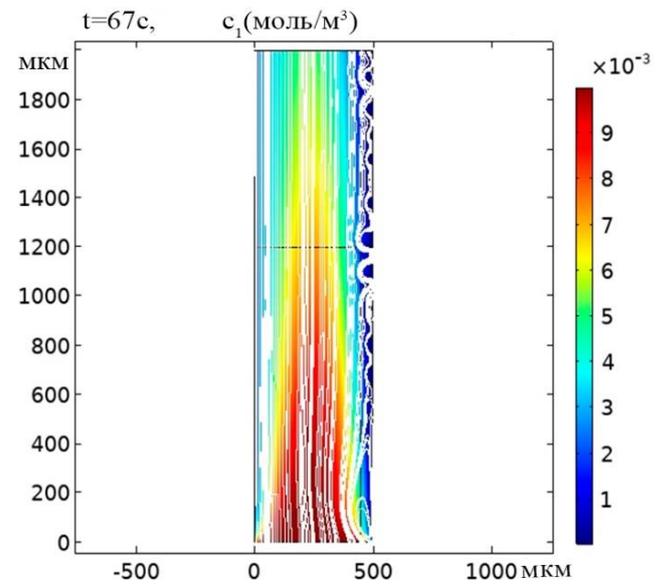
В сечении  $y = 1.2 \text{ мм}$  напряженность электрического поля устроена сложнее. А именно, начиная с некоторого момента времени появляется обширная область в средней части канала, где первая компонента напряженности  $E_x(t, x, y) = -\frac{\partial\varphi(t, x, y)}{\partial x}$  становится большой (рисунки 32в и 32е). Это приводит к усилению реакции диссоциации молекул воды и появлению локального максимума функции равновесия (рисунок 25б, при  $t = 143 \text{ с}$ ) в области рекомбинации, где реакция рекомбинации превалирует над реакцией диссоциации.

### 3.4.5. Влияние реакции диссоциации/рекомбинации на электроконвекцию

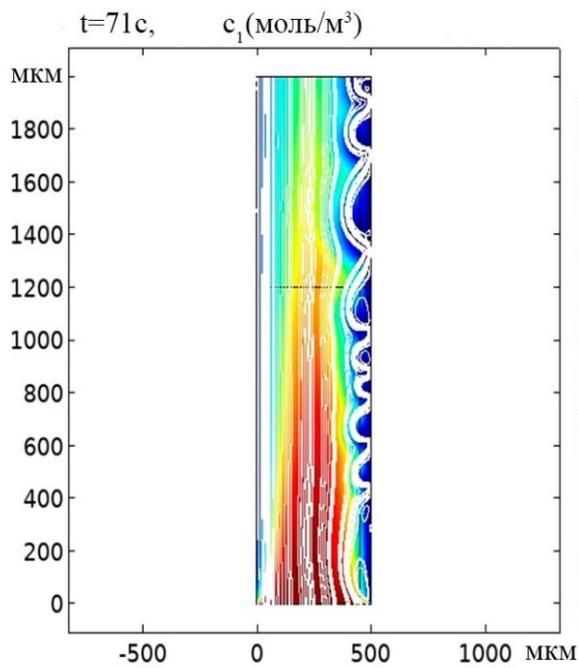
Рассмотрим сначала течение раствора с учетом электроконвекции, но без учета влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Как видно из рисунка 33, электроконвекция начинается с образования «стационарного вихря» на входе в канал у катионообменной мембраны достаточно быстро:



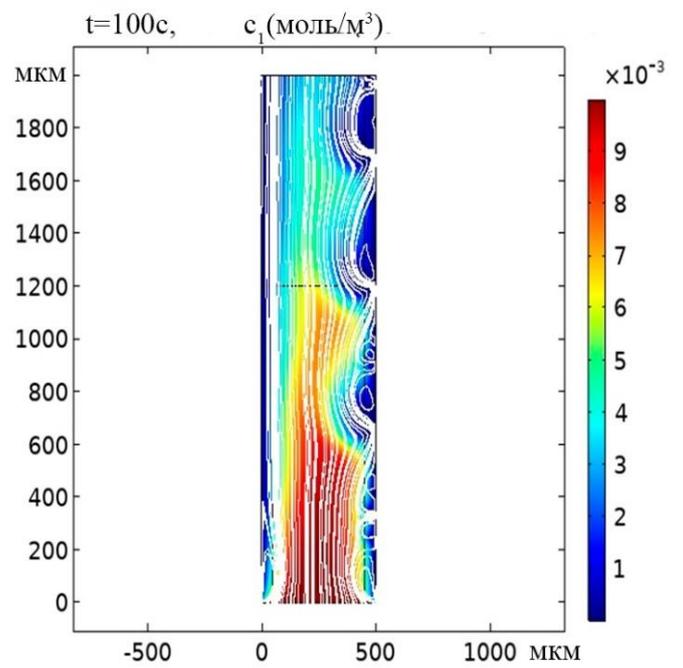
а)



б)



в)



г)

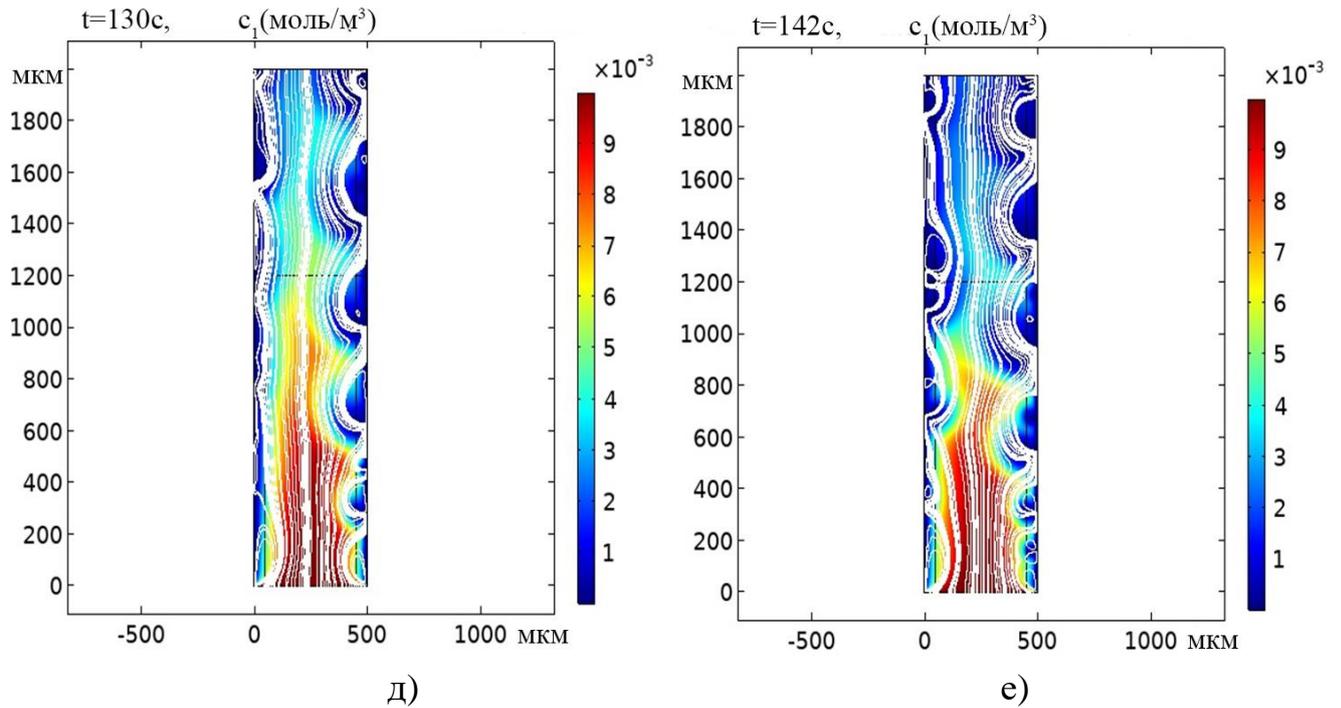
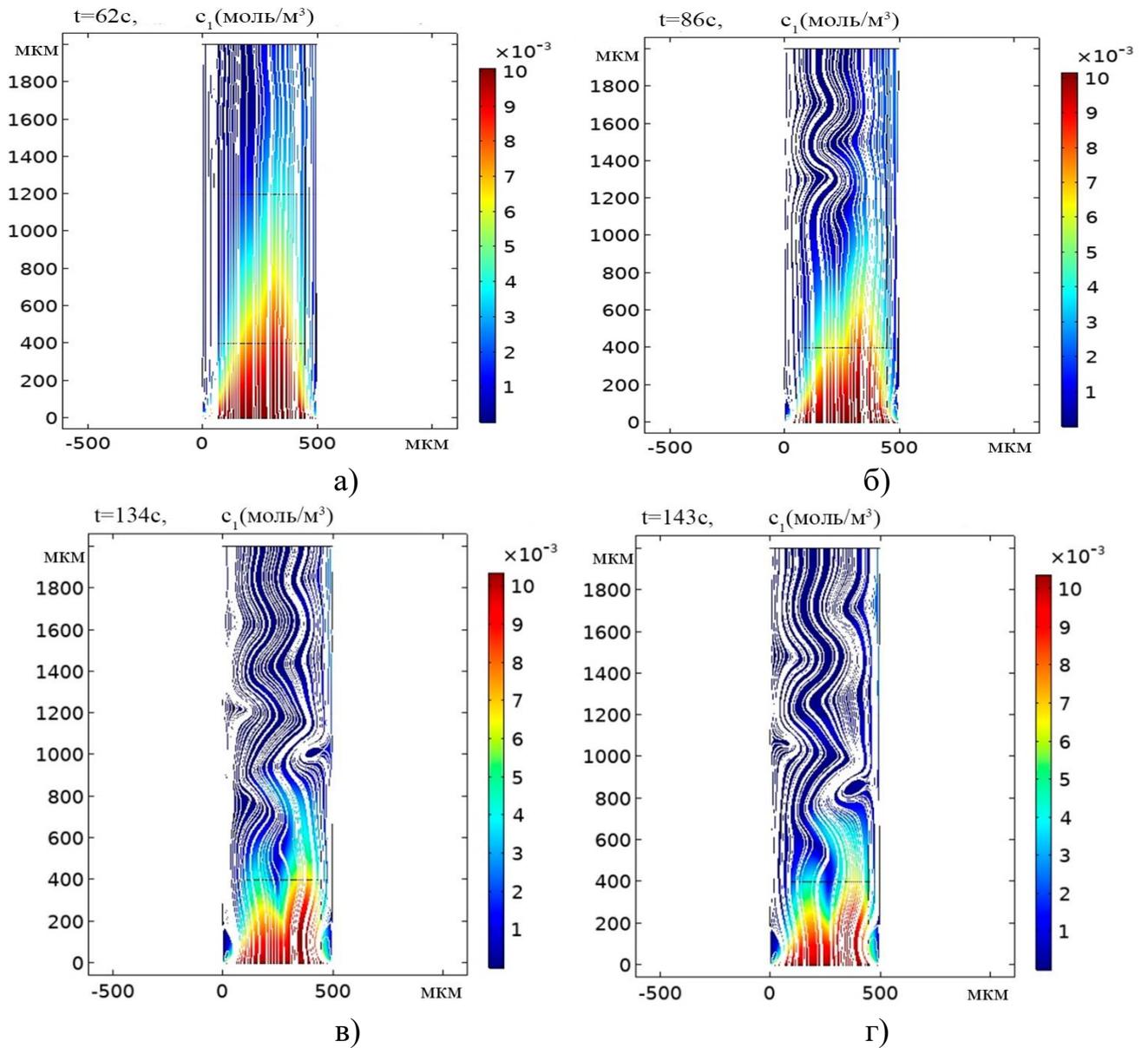


Рисунок 33 – Линии тока раствора с учетом электроконвекции, но без учета реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды

При указанных параметрах модели «стационарный вихрь» возникает в момент времени  $t=33$  с. С течением времени он начинает постепенно увеличиваться, расширяясь как поперек, так и в первую очередь вниз по течению. При  $t=64$  с от «стационарного вихря» «отрывается» маленький электроконвективный вихрь, который движется вниз по потоку, постепенно затухая. В это же время «стационарный вихрь» значительно расширяется вниз по течению. Постепенно развивается возмущение и в некоторый момент времени (рисунок 33а) начинается вихреобразование вдоль всей катионообменной мембраны. По-видимому, именно этот момент времени нужно считать началом электроконвекции возле катионообменной мембраны, поскольку, начиная с этого момента, появляются развитые вихри и вихревые кластеры, содержащие внутри себя несколько вихрей, бифуркации (рисунок 33б). В дальнейшем по такой же схеме начинается и развивается электроконвекция у анионообменной мембраны (рисунки 33в–33е).

Описанная выше схема электроконвекции (при отсутствии реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды) существенно зависит от скорости развертки скачка потенциала. Если эта скорость достаточно мала, то электроконвекция будет развиваться по другой схеме, а именно вихреобразование у ионообменных мембран начинается у выхода из канала, при этом «стационарный вихрь» у входа в канал отсутствует [164].

Рассмотрим теперь образование и развитие электроконвекции с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Эта реакция существенно изменяет как образование, так и развитие электроконвекции (рисунок 34):



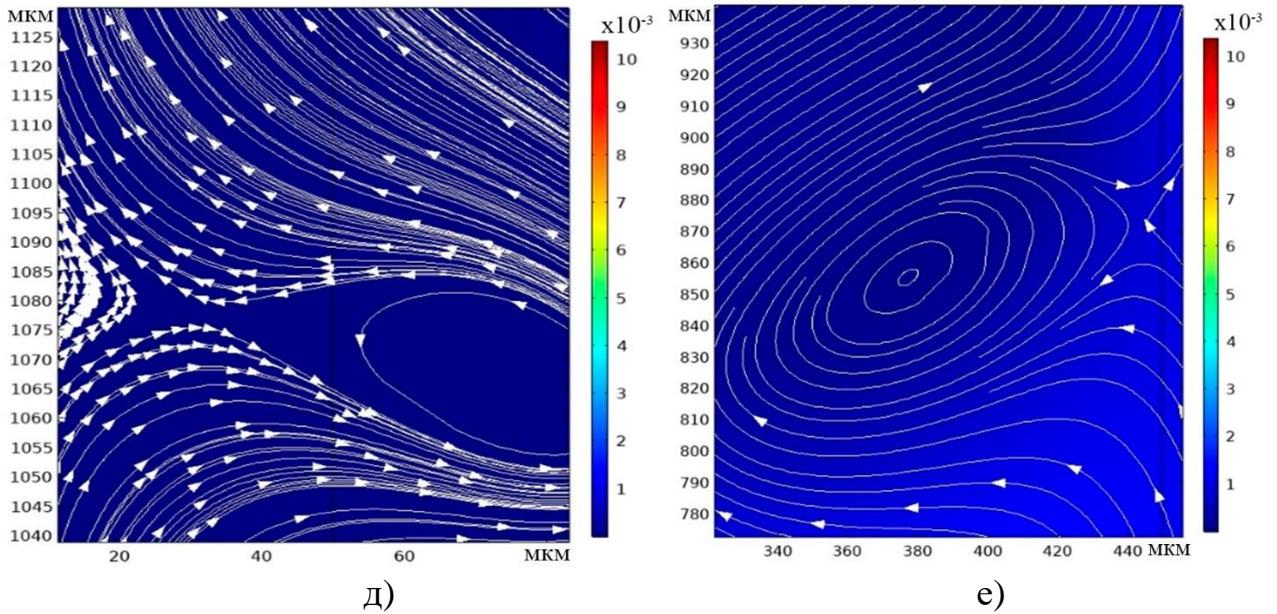


Рисунок 34 – а–г) линии тока раствора с учетом электроконвекции и реакции диссоциации /рекомбинации молекул воды; д–е) увеличение двух вихрей при  $t = 143$  с, имеющих центры с координатами д): (0.8 мм; 1.065 мм) и е): (0.38 мм; 0.855 мм). Стрелки показывают направление движения раствора

Образование электроконвективного вихря начинается примерно в средней части канала (смещен к анионообменной мембране) ближе к концу канала (это происходит примерно при  $t = 62$  с (рисунок 34а). Этот электроконвективный вихрь похож на «стационарный вихрь», описанный выше. Со временем он постепенно расширяется вверх по потоку. Начиная с некоторого момента времени (рисунок 34б, при  $t = 86$  с) линии тока раствора начинают сильно искривляться, начиная от анионообменной мембраны, исключая практически третью часть канала, примыкающую к входу в канал. При  $t = 88$  с начинается образование электроконвективных вихрей у анионообменной мембраны, которые «стекают» вниз по потоку. Каждый новый вихрь образуется все ближе к входу в канал, не достигая его. В это время у катионообменной мембраны электроконвекции нет. Однако при  $t = 95$  с возникает электроконвективный вихрь в средней части канала обессоливания, который затем «стекает» вниз по потоку. Постепенно часть таких вихрей образуется все ближе к катионообменной мембране. Далее эти

процессы становятся ярко выраженными (рисунки 34в, 34г). Такой непростой процесс образования и развития электроконвективных вихрей связан со сложной структурой области пространственного заряда, вызванный влиянием реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на распределение пространственного заряда в канале обессоливания.

### 3.4.6. Влияние явления пробоя пространственного заряда на перенос ионов соли в электромембранных системах

Явление пробоя пространственного заряда также было подтверждено в 2D канале обессоливания с помощью математической модели (3.17–3.42) для двух сортов ионов соли (без учета реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды). Фундаментальные закономерности этого явления идентичны как в одномерном, так и в двумерном случае (рисунок 35):

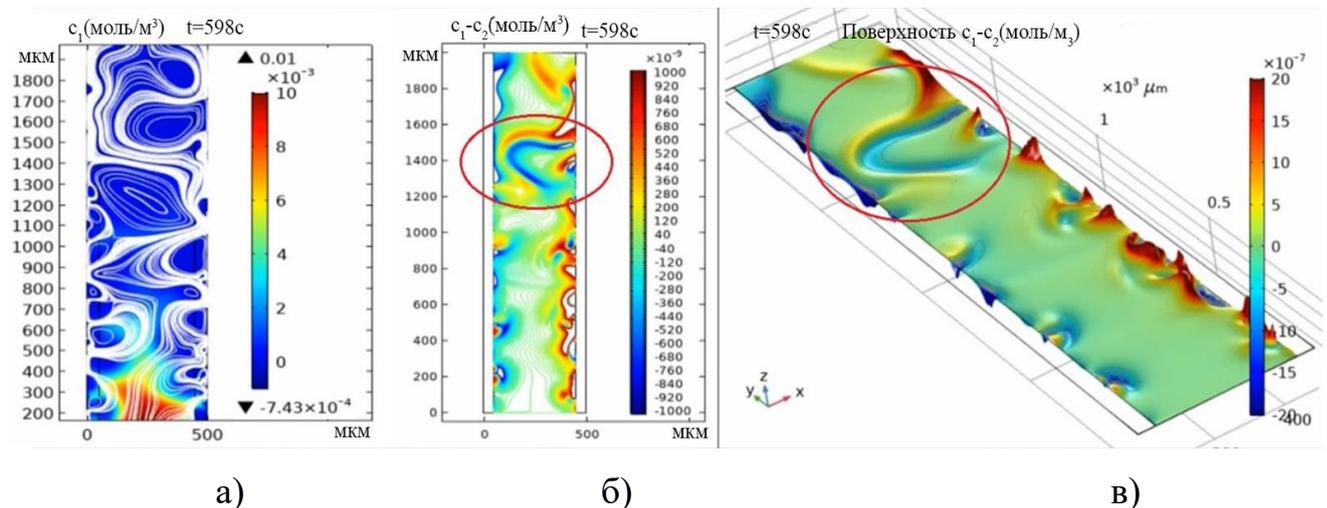


Рисунок 35 – Графики функций при  $t = 598 \text{ c}$  (2.9В): а) концентрационный профиль и линии тока  $C_1$ ; б) изометрические линии  $C_1 - C_2$ ; в) поверхность  $C_1 - C_2$ .

Пробой пространственного заряда отмечен овалом

Проведена оценка влияния пробоя пространственного заряда на перенос ионов соли. Показано, что в сверхпредельном токовом режиме появление пробоев пространственного заряда в канале обессоливания ухудшает массоперенос ионов соли: в области II (1.4–2.7В) на 31%, в области III (2.7–3В) на 42% (рисунок 36):

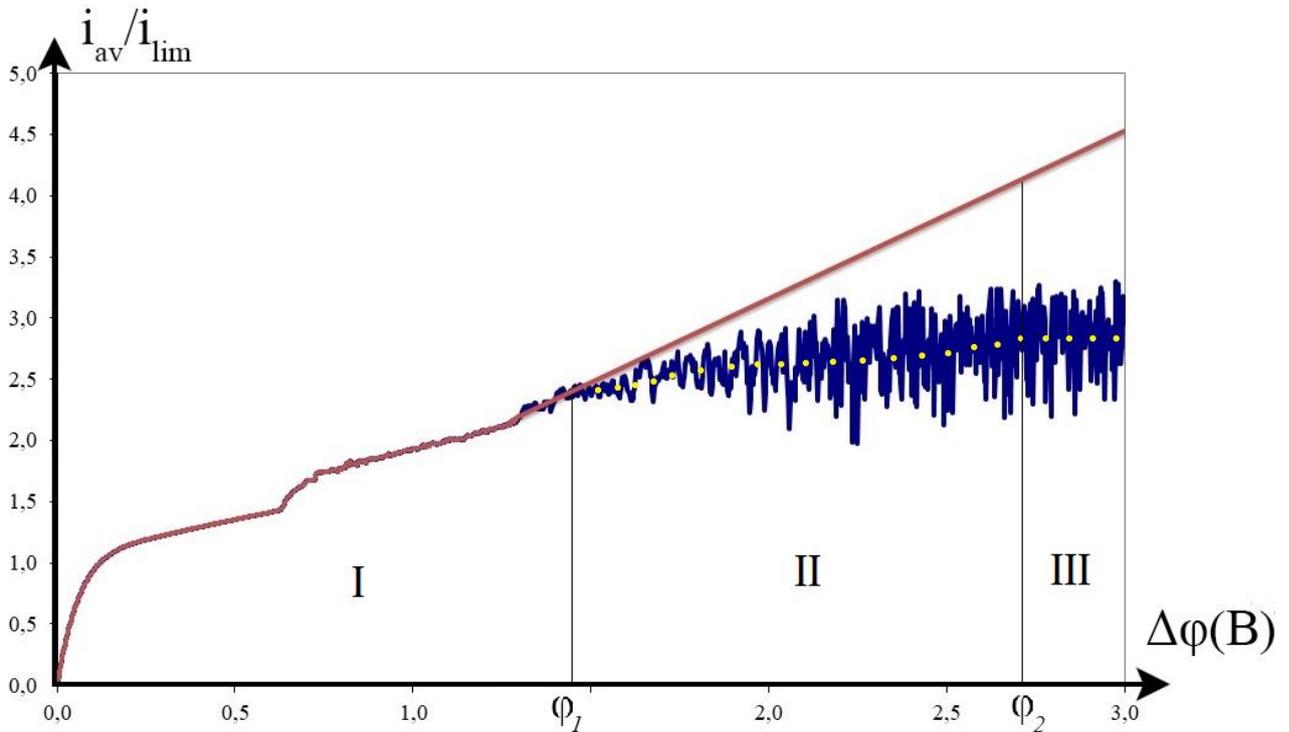


Рисунок 36 – Сравнение вольтамперных характеристик: без учета пробоя (красная линия) и с учетом пробоя (синяя линия). Желтыми точками обозначена линия тренда графика ВАХ с учетом пробоя.

Учитывая результаты расчетов модели, можно сделать вывод о том, что использование токов, выше  $\phi_1$  является нецелесообразным, поскольку ведет к избыточному расходу электроэнергии, при этом незначительно повышая (область II) либо фиксируя уровень массопереноса (область III).

Во время электролиза разбавленных растворов при достаточно высоких напряжениях и низких скоростях движения раствора возникает явление пробоя пространственного заряда через раствор в камере обессоливания. При вышеуказанных условиях вблизи анионообменной мембраны образуется отрицательный пространственный заряд, а вблизи катионообменной мембраны – положительный (рисунок 26а, 26б). Кривые графика плотности распределения

заряда в межмембранном растворе имеют характерные экстремумы на некотором расстоянии от поверхности мембраны (рисунок 35б, 35в). С увеличением напряжения и уменьшением концентрации эти экстремумы, первоначально образовавшиеся вблизи поверхностей мембраны, приближаются друг к другу. В конечном счете это заканчивается разрядом двух пространственных зарядов противоположных знаков. Моменту пробоя предшествует высокая степень неустойчивости вихревого движения электроконвекции, что приводит к высокой степени случайности в распределении концентрации, скоростей потока раствора и плотности пространственного заряда. Сразу после пробоя плотность пространственного заряда вблизи обеих мембран падает почти до нуля локально вдоль линии пробоя. Соответственно, это приводит к резкому уменьшению вихревого движения электроконвекции в области разряда и к уменьшению локальной плотности тока. Таким образом, пробой пространственного заряда является деструктивным явлением, ухудшающим производительность электромембранных систем.

С увеличением модельного времени в канале опреснения, как и в случае системы 1D, напряжение увеличивается, а концентрация уменьшается. Оба изменения приводят к увеличению расстояния экстремумов концентрации противоионов от соответствующей мембраны. Поэтому с увеличением времени два экстремума плотности пространственного заряда, положительный и отрицательный, движутся навстречу друг другу, как в случае 1D-процесса. Разница заключается в наличии вынужденной конвекции и электроконвекции в 2D-канале. Оба вида конвекции, особенно их взаимодействия, добавляют фактор случайности, который усиливается неустойчивостью области пространственного заряда с экстремумом плотности пространственного заряда в объеме канала.

К аналогичным выводам, что и в диссертации пришли авторы статьи [114]. Как показывает приведенное выше исследование, относительно высокие значения пространственного заряда, образующихся вблизи противоположно заряженных мембран, и небольшое расстояние между мембранами создают условия для их «аннигиляции»: сближение центров этих противоположно заряженных

пространственных зарядов неизменно заканчивается их взаимным устранением. Как следствие, скорость электроконвекции и массопереноса вблизи пробоя пространственного заряда уменьшается. Хотя плотность тока может локально увеличиваться в секции, где произошел пробой заряда, это явление повторяется в другой секции. Следовательно, явление пробоя пространственного заряда определяет верхний предел увеличения скорости массопереноса за счет электроконвекции.

В отличие от «базовой» математической модели, описанной в работе [164], представленная отличается наличием четырех сортов ионов и учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Базовая модель дает новое представление об общих чертах и некоторых важных деталях электроконвективного усиления переноса ионов в проточных каналах электродиализных аппаратов. Модель не содержит регулируемых параметров и рассматривает использование идеально селективной ионообменной мембраны. Однако существует большое разнообразие свойств мембран: мембраны различаются степенью электрической/геометрической неоднородности, степенью гидрофобности, способностью катализировать или не катализировать реакцию диссоциации/рекомбинации молекул воды, природой фиксированных заряженных участков и другими. Существует ряд рычагов для воздействия на электроконвекцию и усиления переноса ионов: использование профилированной поверхности [137], ионопроводящих прокладок [94], мембран с подавленным расщеплением воды [140] и других, в том числе новых типов устройств для очистки воды [122]. «Базовая» модель может быть применена для описания этих эффектов, если будут добавлены соответствующие новые условия с соответствующими параметрами. Рассмотренные выше модели могут служить основой для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований для обработки явлений, происходящих в режимах интенсивного тока.

Разработанная 2D математическая модель позволила определить влияние пробоя пространственного заряда на массоперенос (производительность работы электромембранных систем). Полученные знания можно использовать для

проектирования реальных технических устройств, предотвращая процессы, ухудшающие массоперенос.

### 3.4.7. Влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос ионов соли в электромембранных системах

Произведены расчеты 2D математической модели (3.17–3.42) с учетом диссоциации/рекомбинации молекул воды и без нее (только по ионам соли, без учета ионов водорода и гидроксидов в модели). Вольтамперные характеристики этой модели представлены на рисунке 37:

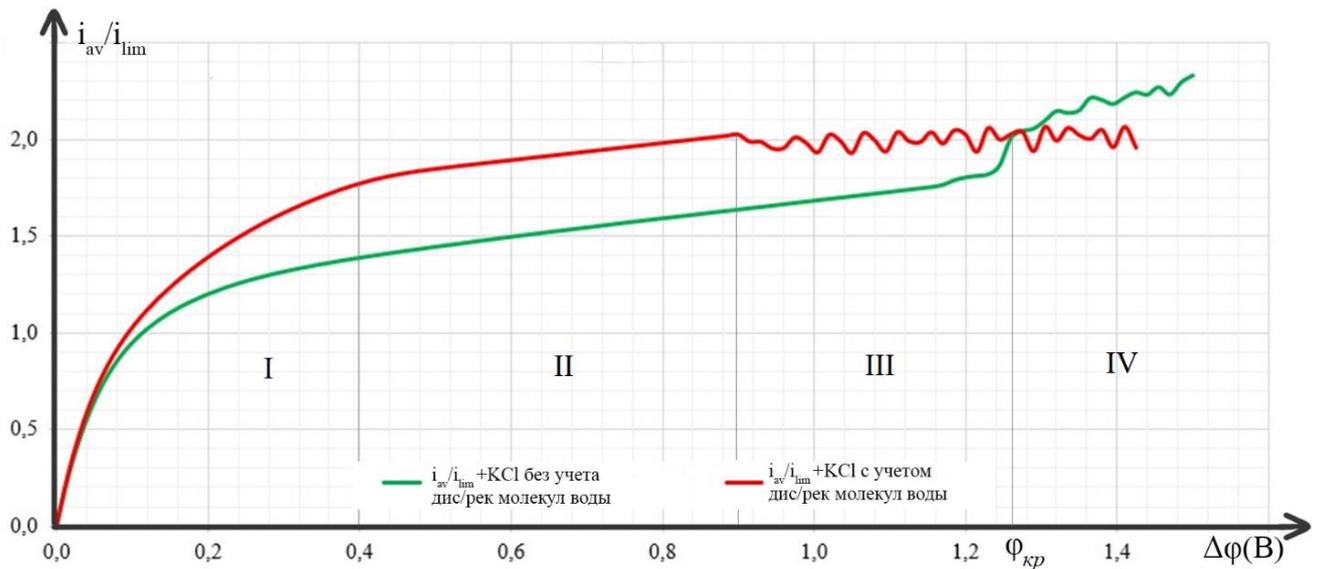


Рисунок 37 – Сравнение ВАХ с учетом (красная линия) и без учета реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды (зеленая линия)

В диапазоне скачка потенциала до 0.9В отсутствуют электроконвективные вихри. Как следует из рисунка 36, реакция диссоциации/рекомбинации увеличивает ток для ионов соли до 1.25В. Это связано с хорошо известным

фактом повышения предельного тока, исследованным Харкацем и др. в работе [59], где показано, что ток (поток) ионов соли увеличивается, когда начинается реакция диссоциации. Этот ток увеличивается на определенную величину, называемую током экзальтации, которая пропорциональна потоку продуктов диссоциации воды. Разница между вольтамперными характеристиками (на рисунке 36) — это ток возбуждения, нормированный к предельному диффузионному току. Увеличение потоков катионов, в свою очередь, приводит к увеличению плотности тока ионов соли, следовательно, и к уменьшению концентрации катионов.

Электроконвективные вихри начинаются, как показано выше, с 0.9В, что приводит к колебанию ВАХ (рисунок 36, красная кривая) с небольшой, почти линейной тенденцией к росту. Как только начинается электроконвекция без учета реакции диссоциации/рекомбинации, соответствующая ВАХ становится значительно больше, чем в задаче с учетом этой реакции. Это связано с тем, что объемный заряд премебранных областей из-за реакции некаталитической диссоциации становится намного меньше, и, следовательно, электроконвективные вихри будут меньше. Из-за этого доставка свежего раствора из глубины канала в задачах без диссоциации намного выше, чем в задачах с учетом. Соответственно, собственные потоки и ток будут больше.

Реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды приводит к тому, что электроконвекция начинается раньше (рис.37: области III, IV для красной линии – колебание ВАХ их-за образования и развития электроконвективных вихрей). Несмотря на то, что при небольших скачках потенциала, меньших  $\varphi_{кр} = 1.28 В$ , это приводит к увеличению переноса ионов соли (в области I (0–0.4В) на 14%, в области II (0.4–0.9В) – на 26%, в области III (0.9–1.28В) – на 14%), дальнейшее увеличение скачка потенциала (превышая  $\varphi_{кр} = 1.28 В$ ) ухудшает массоперенос и производительность ЭМС (область IV) из-за реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды.

Таким образом, впервые показано, что из-за появления двойного электрического слоя даже при небольших скачках потенциала возникают сильные искривления линий тока раствора электролита, приводящие обогащенный раствор из средней части канала в обедненную часть раствора вблизи ионообменных мембран, в результате чего перенос ионов соли увеличивается по сравнению со случаем без учета реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Кроме того, участие ионов водорода и гидроксила приводит к увеличению переноса ионов соли, в том числе к увеличению предельного тока. Реакция диссоциации/рекомбинации воды приводит к тому, что электроконвекция начинается раньше, что приводит к увеличению переноса ионов соли. Однако при увеличении скачка потенциала, как показывает характеристика парциального напряжения по ионам соли, реакция диссоциации/рекомбинации воды уменьшает перенос ионов соли.

### **3.4.8. Качественное подтверждение теоретических результатов**

До недавнего времени единственным способом изучения вольтамперных характеристик (ВАХ) был анализ данных, полученных в ходе эксперимента. В связи со сложностью и неустойчивым поведением ВАХ для теоретического исследования требуется использовать специальные математические методы и модели. С помощью методов [38,166] становится возможным построить теоретические ВАХ [164]. Расчетная ВАХ «базовой» модели, описанной в [164], качественно сопоставима с экспериментальными [164] (рисунок 38):

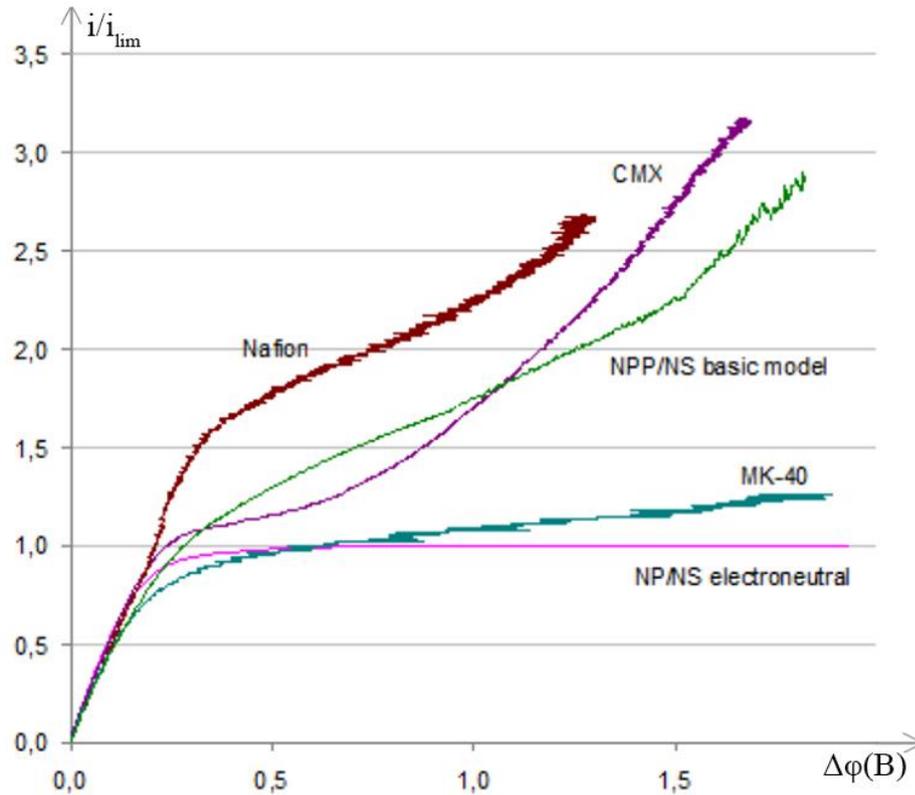


Рисунок 38 – Сравнение расчетных ВАХ (NP/NS electroneutral и NPP/NS basic model) и экспериментальных ВАХ (Nafion, CMX и МК-40) [164]

На основе «базовой» модели была построена 2D модель (3.17–3.42) в данной диссертации, особенностью которой является учет диссоциации/рекомбинации молекул воды. «Базовая» модель не учитывала эту реакцию.

В теоретико-экспериментальной работе [113] авторы на основе «базовой» математической модели подтвердили наличие пробоя пространственного заряда в электромембранных системах. Формирование вихрей представляет особый интерес для этой 2D-модели. Показано [168], что пробоем пространственного заряда приводит к уменьшению размера и количества электроконвективных вихрей в области пробоя, что приводит к уменьшению локальной плотности тока. Авторы подтверждают, что это явление определяет верхний предел возможного увеличения скорости массопереноса за счет электроконвекции.

Таким образом, полученные результаты, основанные на общих и известных законах сохранения, качественно совпадающих с экспериментальными данными, следует считать достоверными.

### **3.5. Рекомендации по использованию полученных результатов для повышения производительности электромембранных систем**

Как было показано выше, основной расход энергии электродиализного аппарата приходится на создание градиента концентрации ионов (концентрационная поляризация). Несмотря на это, использование сверхпредельных токов сокращает затраты на реализацию электродиализных установок (уменьшение площади поверхности дорогих мембран), а также повышает эффективность этих установок [2,3]. Но, с другой стороны, повышение скачка потенциала приводит к появлению явлений, ухудшающих производительность электромембранных систем (пробой). Поэтому возникает проблема выбора оптимальных режимов работы, конструкции и других технических параметров электромембранных систем.

Разработанные математические модели могут использоваться для теоретической оценки производительности электромембранных систем при различных параметрах с помощью вольтамперных характеристик. Кроме того, в диссертации определены и исследованы явления, увеличивающие и затормаживающие массоперенос при различных условиях. В связи с этим, полученные результаты могут быть использованы для теоретических расчетов и оптимизации режимов работы электромембранных аппаратов в инженерной практике и в научных исследованиях.

Важно отметить, что модели в диссертации предполагают использование идеально селективной ионообменной мембраны (пропускает только анионы/катионы), хотя на практике существует большое разнообразие видов мембран. Но разработанные модели могут быть расширены с учетом влияния этих типов мембран на процесс электродиализа.

Таблица 4 – Описание явлений, происходящих при электродиализе, и рекомендации по повышению производительности ЭМС. Курсивом выделены результаты, полученные в диссертации

Явление	Влияние на перенос ионов соли	Эффект	Рекомендации по повышению производительности электромембранных систем
1	2	3	4
пространственный заряд	положительно	– формирует объемную электрическую силу, вызывающую электроконвекцию и оказывает существенное влияние на условия диссоциации воды на границе раствор/мембрана [55]; – <i>почти полностью разряжается после «пробоя»</i>	применение сверхпредельных токовых режимов, <i>не приводящих к пробоям пространственного заряда</i> . Увеличение пространственного заряда приводит к интенсификации массопереноса в канале обессоливания за счет электроконвекции [23,50]
диссоциация и рекомбинация молекул воды	отрицательно	– снижает выход по току вследствие конкуренции протонов (ионов гидроксила) с ионами соли [15]; – возможно появление осадка на поверхности и/или в объеме мембраны при переработке растворов, содержащих ионы жесткости [82,97]; – <i>с увеличением потенциала начиная с некоторого значения диссоциация уменьшает пространственный заряд, что приводит к уменьшению электроконвекции и соответственно к снижению массопереноса</i>	– применение сверхпредельного токового режима для обессоливания <i>до некоторого значения скачка потенциала, при котором возможно появление осадка на поверхности мембран или начинается отрицательное влияние диссоциации на электроконвекцию</i> ; – <i>требуются дополнительные исследования влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на пробой пространственного заряда</i>

Продолжение таблицы 4

Явление	Влияние на перенос ионов соли	Эффект	Рекомендации по повышению производительности электромембранных систем
1	2	3	4
	положительно	<p>– диссоциация может интенсифицировать массоперенос электролита через мембрану за счет роста концентрации противоиона на поверхности мембраны со стороны диффузионного слоя (увеличение миграционного тока). Образующиеся на границе с мембраной ионы <math>OH^-</math> притягивают катионы из объема раствора к поверхности мембраны (эффект экзальтации) [70,71];</p> <p>– в области рекомбинации возникает двойной электрический слой из ионов водорода и гидроксила, из-за чего даже при небольших скачках потенциала в средней части канала возникает сильное искривление линий тока раствора электролита. Это приводит к подаче обогащенного раствора из средней части канала в обедненную часть раствора вблизи ионообменных мембран, что приводит к увеличению переноса ионов</p>	
электроконвекция	положительно	<p>– электроконвекция снижает скорость диссоциации воды, уменьшает образование накипи и загрязнения на мембране, но увеличивает скорость массопереноса за счет вихрей, доставляющих обогащенный раствор из средней части канала в обедненную часть раствора вблизи ионообменных мембран [82,117,131]</p>	<p>применение сверхпредельных токовых режимов, поскольку вклад электроконвекции в повышение массопереноса становится значительным только при токах, выше предельного, когда развивается электроосмос второго рода [125]</p>

Продолжение таблицы 4

Явление	Влияние на перенос ионов соли	Эффект	Рекомендации по повышению производительности электромембранных систем
1	2	3	4
<i>пробой пространственного заряда</i>	<i>отрицательно</i>	<i>– во время электродиализа разбавленных растворов при достаточно высоких напряжениях и низких скоростях движения раствора возникает явление пробоя пространственного заряда через раствор в камере обессоливания. Высокие значения пространственного заряда, образующихся вблизи противоположно заряженных мембран, и небольшое расстояние между мембранами создают условия для их «аннигиляции». Это приводит к уменьшению скорости электроконвекции и массопереноса.</i>	<i>– применение сверхпределных токовых режимов, которые не приведут к пробоям пространственного заряда. Определить такие режимы можно с помощью разработанных в диссертации математических моделей. Необходимо остановить процесс электродиализа при появлении признаков пробоя пространственного заряда. К таким признакам можно отнести образование волн заряда у ионообменных мембран из-за тока смещения, который используется для формирования пространственного заряда. Этот ток образует локальные максимумы, которые формируются после образования диффузионных слоев у</i>
	<i>отрицательно</i>		<i>ионообменных мембран и расширяются по направлению друг к другу. Другим признаком является изменение поведения ВАХ (числа Херста). Но, с другой стороны, ограничение токов приводит к понижению эффективности переноса ионов соли, следовательно на выходе ЭДА будет частично очищенный раствор. Решением этой проблемы может стать изменение технологии очистки водных растворов – производить несколько циклов прогона одного и того же раствора через ЭДА или же использование каскада ЭДА при прямоточном обессоливании.</i>

### **3.6. Комплексы программ ЭВМ для математического моделирования влияния реакции диссоциации/рекомбинации на перенос ионов соли**

В ходе выполнения диссертационного исследования разработаны две программы для ЭВМ, прошедших государственную регистрацию в «Роспатенте», получены соответствующие свидетельства:

1. «Моделирование переноса ионов в диффузионном слое у ионообменной мембраны»;
2. «Программный комплекс для моделирования переноса ионов соли в сечении канала обессоливания».

Программы созданы авторами в результате их творческой деятельности при выполнении научно-исследовательской работы в рамках научного проекта (гранта) «Математическое моделирование влияния реакции диссоциации/рекомбинации на перенос ионов соли» РФФИ №19-38-90314 «Аспиранты».

Данные программы для 1D математического моделирования представляют собой разработанные приложения на языке программирования Java. Каждая программа имеет графический интерфейс пользователя. Для разработки использовались модели краевых задач, подготовленных авторами в среде численного моделирования Comsol Multiphysics 5.5. Подробный процесс создания подобных приложений описан в книге Коваленко А.В. и соавт. [39].

Разработанные программы активно использовались при расчете некоторых результатов, описанных в диссертации. Приложения могут быть использованы для расчетов и оптимизации режимов работы электромембранных аппаратов в инженерной практике, в научных исследованиях и при обучении студентов.

Программа «Моделирование переноса ионов в диффузионном слое у ионообменной мембраны» предназначена для моделирования переноса ионов в диффузионном слое у катионообменной мембраны в ячейке электродиализного

аппарата. Изменяя условия краевой задачи, а также параметры раствора, пользователь получает точную информацию о распределении концентрационных профилей, напряженности электрического поля, функции равновесия и потоков, информацию о плотности распределения зарядов. Осуществлена возможность импорта изображений, получаемых результатов в виде графиков исследуемых функций в исследуемой области диффузионного слоя катионообменной мембраны.

Для описания процессов используется 1D размерная, стационарная математическая модель переноса однозарядных ионов соли в диффузионном слое Нернста с учетом реакции диссоциации/рекомбинации [165]. Данная система уравнений была преобразована к безразмерному виду и использована в приложении.

Приложение «Программный комплекс для моделирования переноса ионов соли в сечении канала обессоливания» предназначено для математического моделирования процесса переноса ионов в сечении канала обессоливания электродиализного аппарата. Он включает подробное описание исследуемых краевых задач и информацию об интерпретации результатов. По результатам моделирования пользователь получает точную информацию о распределении концентрационных профилей, напряженности электрического поля, функции равновесия и потоков, информацию о плотности распределения зарядов и других функций. Осуществлена возможность экспорта изображений получаемых результатов в виде графиков исследуемых функций в исследуемой области в выбранный момент времени расчета.

Для описания процессов используется 1D размерная, нестационарная математическая модель переноса однозарядных ионов соли в сечении канала обессоливания с учетом реакции диссоциации/рекомбинации [105,161]. Кроме того, программный комплекс включает возможность выбрать для расчета модель, состоящую из двух сортов ионов соли [160]. Приложение имеет возможность учитывать в модели как некаталитическую, так и каталитическую реакцию диссоциации/рекомбинации воды. Результаты расчета нестационарной модели

могут быть представлены для любого рассчитанного времени  $t$ . Разработанные приложения могут быть использованы как в научных исследованиях, так и в учебном процессе.

При запуске программы «Моделирование переноса ионов в диффузионном слое у ионообменной мембраны» открывается главное окно, которое содержит краткое описание краевой задачи и ссылку на статью [165], в которой подробно описана физическая постановка задачи. Интерфейс главного окна содержит элемент Collection (коллекция вкладок) и кнопки управления: «расчет», «печать», «очистка всех решений», «выход». Вкладки расположены, для удобства, в порядке использования функционала программы. Вкладка «Входные данные» содержит поля для ввода начальных и граничных условий как для глубины раствора при  $x = 0$ , так и на межфазной границе «раствор/КОМ» при  $x = H$ . Кроме того, можно изменить некоторые параметры модели, такие, как абсолютная температура, константа равновесия и другие (рисунок 39).

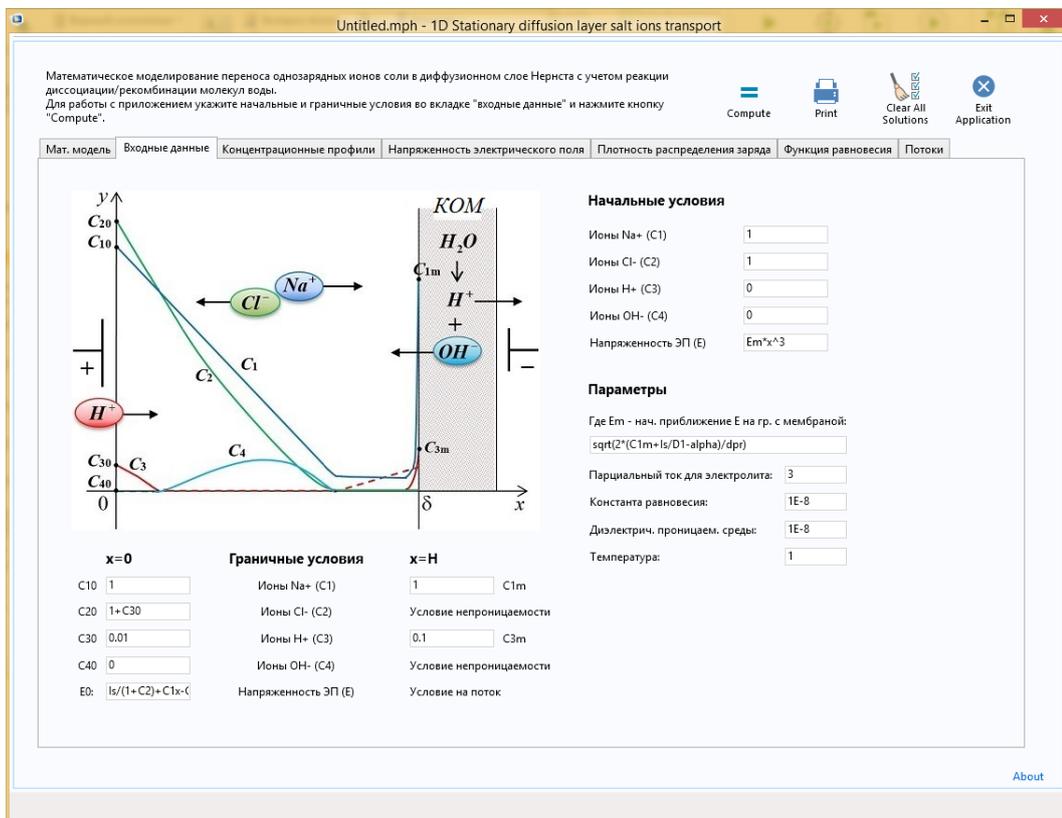


Рисунок 39 – Интерфейс приложения «Моделирование переноса ионов в диффузионном слое у ионообменной мембраны» с активной вкладкой «Входные данные»

Когда все необходимые данные заполнены, пользователь производит расчет математической модели. Результаты отображаются в виде графиков концентрационных профилей, напряженности электрического поля, функций равновесия и плотности распределения зарядов, а также графики потоков. Полученные результаты можно исследовать в программе, масштабируя графики; распечатать или сохранить их в виде картинки. При сохранении можно выбрать размеры и разрешение (DPI) для картинки, а также выбрать, какие подписи на рисунке нужно отобразить и указать размер шрифта для них.

При запуске приложения «Программный комплекс для моделирования переноса ионов соли в сечении канала обессоливания» открывается главное окно, с активной вкладкой «Уравнения», которая содержит краткое описание краевой задачи. Интерфейс главного окна программного комплекса содержит элемент Collection (коллекция вкладок) и кнопки управления: «сохранить», «сохранить как», «очистка всех решений», «выход». Вкладки расположены, для удобства, в порядке использования программы. Вкладка «Модель» содержит еще один элемент Collection, содержащий описание модели и краевые условия [105,160,161]. Пользователю доступна настройка модели по количеству сортов ионов в исследуемой модели: два и четыре сорта ионов. При выборе режима «два сорта ионов» исследуется нестационарный перенос ионов бинарной соли в сечении канала обессоливания. Выбор режима «четыре сорта ионов» позволяет настроить программу и добавить к системе уравнений Нернста-Планка-Пуассона (для двух ионов соли) еще два уравнения – для концентраций водорода и гидроксидов. Программный комплекс содержит гибкую систему настройки параметров. Дополнительно, учет количества сортов ионов можно выбрать не только на вкладке «Модель», но и на вкладке «Параметры». Эта вкладка содержит поля для ввода начальных и граничных условий для межфазных границ (при  $x = 0$  – граница «раствор/АОМ» и при  $x = H$  – «раствор/КОМ»). При выборе модели с четырьмя сортами ионов становится возможным включить в модели формулы, описывающие реакцию диссоциации/рекомбинации молекул воды. По умолчанию эта реакция – некаталитическая. Программный комплекс

предоставляет возможность проводить моделирование краевой задачи и с учетом каталитической реакции, задавая ее в виде ненулевых граничных условий на потоки ионов водорода и гидроксидов на соответствующих межфазных границах с мембранами [85,161]. В приложении можно использовать как потенциостатический, так и потенциодинамический режимы. Для этого на интерфейсе расположена группа элементов RadioButton (переключатели), которые показывают/скрывают поля для ввода, исходя из выбранного пользователем режима. Кроме того, в программном комплексе можно изменить параметры модели, такие как ширина сечения канала, коэффициенты диффузии ионов и другие (рисунок 40).

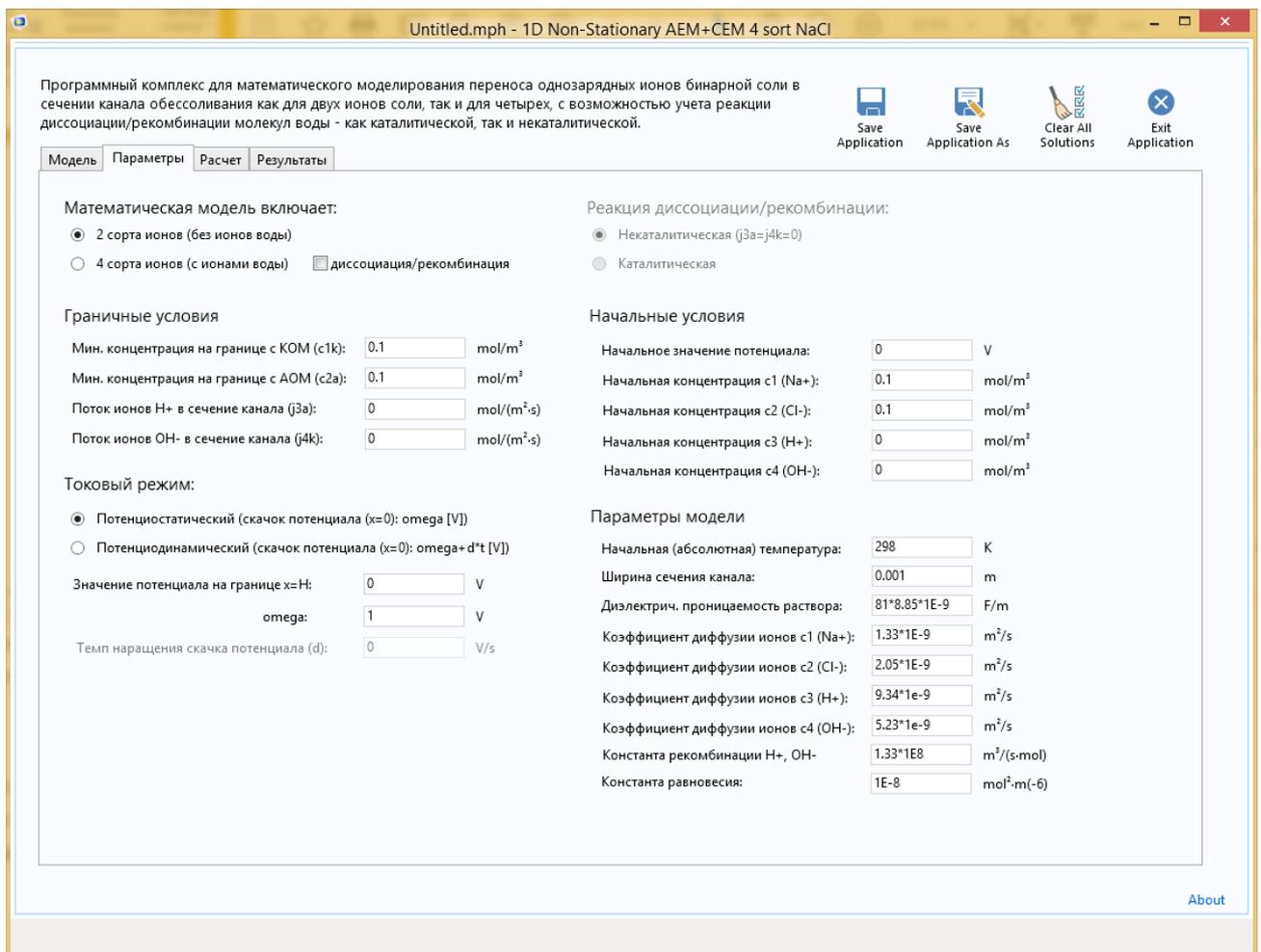


Рисунок 40 – Интерфейс приложения «Программный комплекс для моделирования переноса ионов соли в сечении канала обессоливания» с активной вкладкой «Параметры»

Когда все необходимые данные заполнены, пользователь производит расчет нестационарной математической модели, указывая настройки времени расчета, такие как время начала расчета, шаг сохранения результатов, время завершения расчета. Техническая информация о процессе расчета отображается, для удобства, в соответствующих полях. Результаты отображаются в виде графиков концентраций, потоков, функций распределения потенциала, напряженности электрического поля, функций равновесия и плотности распределения зарядов, а также графики по плотности тока, обусловленного потоком ионов. Полученные результаты для определенного расчетного времени (которое, естественно, меняется пользователем) можно исследовать в программе, масштабируя графики; распечатать или сохранить их в виде картинки. При сохранении можно выбрать размеры и разрешение (DPI) для картинки, а также выбрать, какие подписи на рисунке нужно отобразить и указать размер шрифта для них.

Ниже приведены примеры оконных форм разработанных комплексов программ.

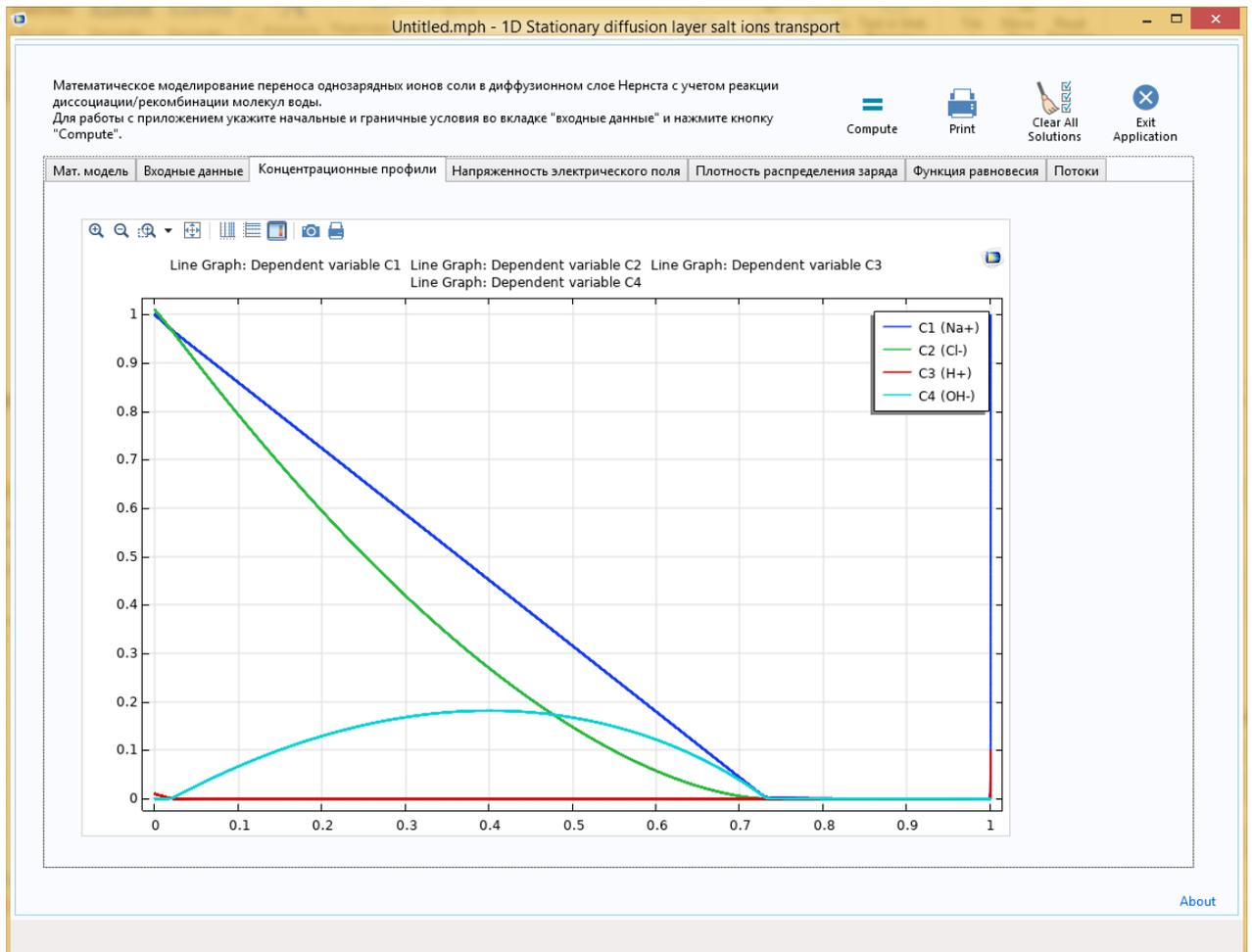


Рисунок 41 – Интерфейс приложения «Моделирование переноса ионов в диффузионном слое у ионообменной мембраны» с активной вкладкой «Концентрационные профили»

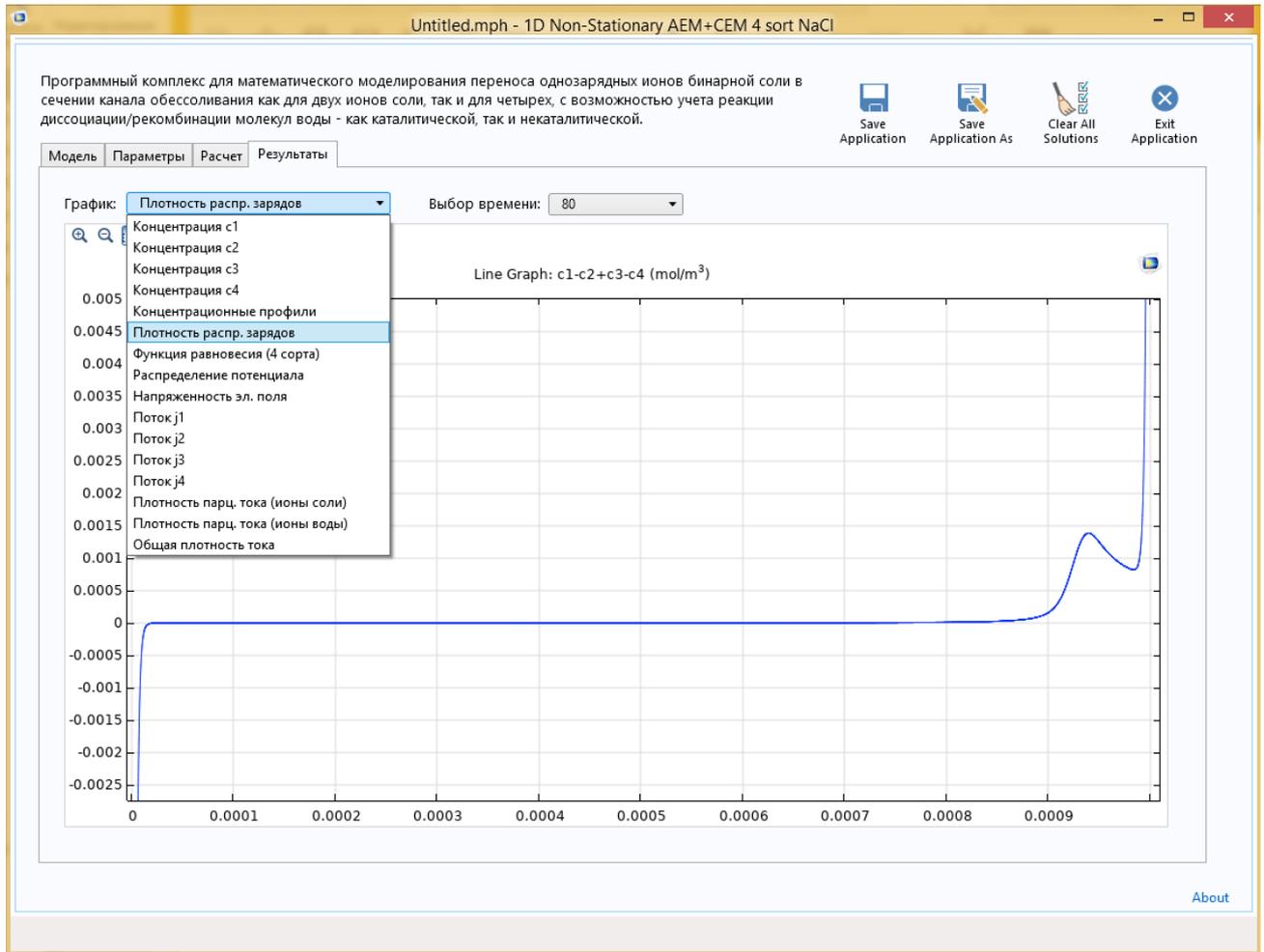


Рисунок 42 – Интерфейс приложения «Программный комплекс для моделирования переноса ионов соли в сечении канала обессоливания» с активной вкладкой «Результаты» и открытым выпадающим списком графиков

Вывод графиков в одной вкладке, как показала практика, является более удобным способом отображения результатов. Разработанные программы активно применялись при получении новых научных результатов в ходе выполнения диссертационного исследования. Эти приложения могут быть использованы для расчетов и оптимизации режимов работы электромембранных аппаратов в инженерной практике, в научных исследованиях и при обучении студентов.

### 3.7. Выводы по третьей главе

Проведен анализ процесса переноса ионов бинарной соли в диффузионном слое при различных токовых режимах электродиализного аппарата. Определена структура диффузионного слоя у катионообменной мембраны, в том числе область, где возникает область пространственного заряда. Впервые показано, что левая граница области пространственного заряда достаточно быстро устанавливается, приближаясь асимптотически к некоторой прямой  $x_c = const$ . С использованием этого факта построено асимптотическое решение, имеющее хорошую точность, оригинальной особенностью которого является то, что он основан не только на асимптотических упрощениях в уравнениях, но и на замене точного строения диффузионного слоя приближенным.

Впервые проведен анализ процесса переноса ионов бинарной соли в сечении канала обессоливания. Установлены основные закономерности, а именно, показано, что сечение канала обессоливания состоит из узких квазиравновесных областей пространственного заряда, примыкающих к ионообменным мембранам, в центральной части расположена достаточно обширная область рекомбинации, где рекомбинация доминирует над диссоциацией. Установлено, что пространственный заряд и реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды существенно влияют друг на друга и одновременно на перенос ионов соли.

Установлены фундаментальные закономерности переноса ионов бинарной соли при запредельных токовых режимах в диффузионном слое с учетом тепловых эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды и джоулевым нагревом. Таким образом, можно считать, что есть только один источник тепла на межфазной границе в области пространственного заряда, приводящий из-за заметных его размеров к значительному повышению температуры во всем диффузионном слое. Отсюда следует, что возможно возникновение и развитие гравитационной конвекции.

Впервые проанализирован нестационарный перенос ионов бинарной соли в канале обессоливания 2D с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Установлены основные закономерности, а именно, показано, что сечение канала обессоливания состоит из узких квазиравновесных областей пространственного заряда, примыкающих к ионообменным мембранам, в центральной части расположена достаточно обширная область рекомбинации, где рекомбинация доминирует над диссоциацией. Впервые показано, что в области рекомбинации возникает двойной электрический слой из ионов водорода и гидроксила, что подтверждают результаты в одномерном случае. Установлено, что при допредельных, но достаточно близких к предельному току режимах, некаталитическая диссоциация молекул воды, в квазиравновесной области пространственного заряда происходит настолько интенсивно, что концентрация ионов водорода и гидроксила становится сопоставимой с концентрацией ионов натрия и хлора. Таким образом, пространственный заряд и реакция диссоциации/рекомбинации молекул воды существенно влияют друг на друга и одновременно на перенос ионов соли.

Показано, что из-за появления двойного электрического слоя в средней части канала даже при небольших скачках потенциала в средней части канала возникает сильное искривление линии тока раствора электролита. Это приводит к подаче обогащенного раствора из средней части канала в обедненную часть раствора вблизи ионообменных мембран. Что, в свою очередь, приводит к увеличению переноса ионов соли по сравнению с переносом ионов соли без учета реакции диссоциации/рекомбинации.

Показано, что электроконвекция происходит при меньших значениях скачка потенциала за счет влияния ионов водорода и гидроксила, появившихся в результате диссоциации молекул воды в примембранных областях. Более того, электроконвекция начинается сначала на катионообменной мембране и только затем на анионообменной мембране. Эти закономерности зависят от состава раствора, скорости потенциальной развертки и других параметров задачи и требуют дополнительных исследований.

По результатам работы приведены рекомендации по эксплуатации электромембранных систем в соответствии с влиянием новых явлений (пробой пространственного заряда) на производительность этих установок. Разработанная 2D модель может служить основой для теоретического исследования воздействия этих явлений на перенос ионов соли с помощью вольтамперных характеристик, формулы которых представлены в диссертации.

Разработаны комплексы программ ЭВМ для 1D моделирования переноса ионов бинарной соли как в диффузионном слое, так и в сечении канала обессоливания. Для работы с программой не требуется специальных навыков численного решения краевых задач на основе уравнений Нернста-Планка-Пуассона. Программы обладают простым и понятным графическим интерфейсом, кратким описанием решаемой задачи, удобным инструментарием настройки параметров модели и импорта результатов. Разработанные программы активно применялись при получении новых научных результатов в ходе выполнения диссертационного исследования. Эти приложения могут быть использованы для расчетов и оптимизации режимов работы электромембранных аппаратов в инженерной практике, в научных исследованиях и при обучении студентов.

## Заключение

В исследовании с целью развития научно-методологического аппарата сложных явлений электродиализа, влияющих на производительность электромембранных систем (ЭМС), решена научная задача по разработке математических моделей, численного метода и комплекса программ для выбора рациональных характеристик эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности (соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли).

В процессе исследования научная задача была декомпозирована на совокупность частных научных задач, итогом решения которых являются защищаемые положения, которые соответствуют научным результатам, обладающим научной новизной, теоретической значимостью и являющиеся вкладом в развитие научно-методологического аппарата повышения производительности электромембранных систем.

1. Разработана математическая модель переноса ионов бинарной соли с учетом пробоя пространственного заряда. На основе расчетов показано, что при повышении скачка потенциала при сверхпредельных токовых режимах пробой ухудшает массоперенос на 31–42% в зависимости от параметров модели.

2. Разработана математическая модель переноса ионов бинарной соли с учетом некаталитической реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. Показано, что при небольших скачках потенциала, меньших 1.28 В, эта реакция приводит к увеличению переноса ионов соли (на 14%–26%), но дальнейшее увеличение скачка потенциала ухудшает массоперенос и производительность ЭМС в зависимости от параметров модели.

3. Разработан численный метод решения краевых задач для системы нелинейных уравнений с частными производными, описывающих перенос ионов бинарной соли в электромембранных системах с учетом деструктивных явлений.

Новизна метода заключается в том, что после дискретизации по времени задача на каждом временном слое расщепляется на гидродинамическую и электрохимическую, каждая из которых решается методом последовательных приближений до полного взаимосогласования.

4. Разработан комплекс программ для выбора рациональных параметров эксплуатации ЭМС по критерию максимальной производительности (соотношение расхода электроэнергии и уровня массопереноса ионов соли). Эти приложения могут быть использованы для расчетов и оптимизации режимов работы электромембранных аппаратов в инженерной практике, в научных исследованиях и при обучении студентов.

Полученные решения частных научных задач позволило сформулировать прикладной результат, обладающий практической значимостью и являющийся вкладом в развитие технико-прикладного инструментария задачи повышения производительности ЭМС.

Основным элементом научной новизны данной диссертационной работы является исследование научно-методологического аппарата процессов переноса ионов бинарного электролита в электромембранных системах водоочистки и водоподготовки, в том числе при сверхпредельных токовых режимах. А именно – результаты полученные при исследовании влияния деструктивных явлений – пробоя пространственного заряда, впервые обнаруженного и исследованного в ЭМС, а также реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос ионов соли.

Основным научным направлением дальнейшего развития диссертационного исследования является исследование влияния пробоя на реакцию диссоциации/рекомбинации молекул воды, а также учет температурных эффектов, связанных с пробоем, учет гравитационной конвекции и подтверждение полученных в диссертации результатов с помощью 3D математических моделей.

*Автор выражает искреннюю благодарность доктору физико-математических наук, профессору М.А.Х. Уртену за оказанную помощь и постоянное внимание к настоящей работе.*

**Список сокращений и условных обозначений**

АОМ	анионообменная мембрана
ВАХ	вольтамперная характеристика
ГДР	гальванодинамический режим
ДЭС	двойной электрический слой
ИОМ	ионообменная мембрана
КОМ	катионообменная мембрана
КК	канал концентрирования
КО	канал обессоливания
КП	концентрационная поляризация
КРЗ	квазиравномерное распределение заряда
ОПЗ	область пространственного заряда
ОЭН	область электронейтральности
ПДР	потенциодинамический режим
ПСР	потенциостатический режим
ЭДА	электродиализный аппарат
ЭД	электродиализ
ЭК	электроконвекция
ЭМС	электромембранная система

## Список литературы

1. Бабешко, В.А. Декомпозиционные уравнения для стационарного переноса электролита в одномерном случае / В.А. Бабешко, В.И. Заболоцкий, М.Х. Уртенев и др. // Электрохимия. – 1997. – Т. 33. – № 8. – С. 855–862.
2. Белобаба, А.Г. Интенсификация массопереноса при электродиализе разбавленных растворов / А.Г. Белобаба, М.В. Певницкая // Мембранно-сорбционные процессы разделения веществ и их применение в народном хозяйстве: Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции. – Черкассы, 1988. – С. 24–26.
3. Белобров, И.А. Работа электродиализного аппарата при токах, превышающих предельный / И.А. Белобров, Н.П. Гнусин, С.Н. Харченко и др. // Жур. физ. химия. – 1976. – Т. 50. – № 7. – С. 1890–1892.
4. Будников, Е.Ю. Анализ флуктуационных явлений в области запредельных токов в электромембранной системе: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 05.17.18 / Егор Юрьевич Будников. – Москва, 2000. – 115 с.
5. Будников, Е.Ю. Вейвлет и Фурье-анализ электрических флуктуаций в полупроводниковых и электрохимических системах / Е.Ю. Будников // Измерительная техника. – 1999. – № 11. – С. 40–44.
6. Бурчу, М.П. Извлечение сульфата натрия из раствора мономера в электромембранном аппарате: дис. ... канд. тех. наук: 05.17.08 / Михаил Петрович Бурчу. – Иваново, 2015. – 131 с.
7. Варенцов, В.К. Переносионов через ионообменные мембраны при электродиализе / В.К. Варенцов, М.В. Певницкая // Изв. СО АН СССР. Сер.хим. наук. – 1973. – Т. 4. – № 9. – С. 134–138.
8. Варенцов, В.К. Физико – химические свойства ионообменных мембран и особенности их строения: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Валерий Константинович Варенцов. – Новосибирск, 1971. – 135 с.

9. Васильева, А.Б. Асимптотические методы в теории сингулярных возмущений / А.Б. Васильева, В.Ф. Бутузов – Москва: Высшая школа, 1990. – 208 с.

10. Васильева, В.И. Влияние неоднородности поверхности на вольтамперные характеристики гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Васильева, А.В. Жильцова, Э.М. Акберова и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. – № 3. – С. 257–261.

11. Васильева, В.И. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах / В.И. Васильева, А.В. Жильцова, М.Д. Малыхин и др. // Электрохимия. – 2014. – Т. 50. – № 2. – С. 134–143.

12. Васильева, В.И. Концентрационное поле в растворе на границе с ионообменными мембранами при нестационарном электродиализе / В.И. Васильева, В.А. Шапошник, Э.М. Акберова и др. // Вестник ВГУ. – 2011. – № 1. – С. 15–20.

13. Васильева, В.И. Концентрационные поля и явления переноса в электромембранных системах: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.05 / Вера Ивановна Васильева. – Воронеж, 2008. – 475 с.

14. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 604 с.

15. Гиль, В.В. Влияние природы электролита на электроконвективный перенос ионов в системах, содержащих ионообменные мембраны с гетерогенной и гомогенизированной поверхностями: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Виолета Валерьевна Гиль. – Краснодар, 2018. – 100 с.

16. Гнусин, Н.П. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Предельный ток и диффузионный слой / Н.П. Гнусин, В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко и др. // Электрохимия. – 1986. – Т. 22. – № 3. – С. 298–302.

17. Григин, А.П. Кулоновская конвекция в электрохимии их систем (обзор) / А.П. Григин // Электрохимия. – 1992. – Т. 28. – № 3. – С. 307–332.
18. Дамаскин, Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина – Москва: Химия, 2001. – 624 р.
19. Духин, С.С. Исчезновение феномена предельного тока в случае гранулы ионита / С.С. Духин, Н.А. Мищук // Коллоидн. журн. – 1989. – Т. 51. – № 46. – С. 659–671.
20. Духин, С.С. Концентрационная поляризация двойного слоя дисперсной частицы при больших числах Пекле / С.С. Духин, Н.А. Мищук, Э.К. Жолковский // Коллоидн. журн. – 1987. – Т. 49. – № 5. – С. 865–874.
21. Духин, С.С. Электроповерхностные явления и электрофильтрование / С.С. Духин, В.Р. Эстрела-Льопис, Э.К. Жолковский. – Киев : Наук. думка, 1985. – 287 с.
22. Духин, С.С. Электрофорез: монография / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – Москва: Наука, 1976. – 1976 с.
23. Заболоцкий, В.И. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Распределение концентраций и плотности тока / В.И. Заболоцкий, Н.П. Гнусин, В.В. Никоненко и др. // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – № 3. – С. 296–302.
24. Заболоцкий, В.И. Перенос ионов в мембранах / В.И. Заболоцкий, В.В. Никоненко. – Москва: Наука, 1996. – 392 с.
25. Ильина, С.И. Электромембранные процессы: учебное пособие / С.И. Ильина. – Москва: РХТУ им. Менделеева, 2013. – 57 с.
26. Казаковцева, Е.В. Перенос ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском с учетом электроконвекции. Зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала / Е.В. Казаковцева, Н.О. Чубырь, А.В. Коваленко и др. // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета [Электронный ресурс]. – 2016. – № 117. Ч. 3. – С. 269–280. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2016/03/pdf/15.pdf>

27. Калиновский, Е.А. Электроды в техническом электролизе: учебное пособие / Е.А. Калиновский. – Краснодар: Электрохимия ионитов, 1979. – С. 146–152.
28. Ким, К.Б. Электролиз аммоний- и нитратсодержащих водных растворов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Ксения Борисовна Ким. – Воронеж, 2016. – 140 с.
29. Коваленко, А.В. 2D Моделирование влияния основных сопряженных эффектов на перенос ионов бинарной соли в электромембранных системах / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, А.В. Письменский // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета [Электронный ресурс]. – 2016. – Т. 123. – № 09. – С. 1711–1726. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2016/09/pdf/117.pdf>
30. Коваленко, А.В. Анализ краевой задачи модели переноса бинарного электролита в приближении закона Ома / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, А.М. Узденова и др. // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2012. – № 77. – С. 137–150.
31. Коваленко, А.В. Влияние диссоциации воды на развитие электроконвекции в мембранных системах / А.В. Коваленко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. – № 3. – С. 288–293.
32. Коваленко, А.В. Влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита в мембранных системах в диффузионном слое / А. В. Коваленко, М. Х. Уртенев, Н. М. Сеидова и др. // Научный журнал КубГАУ. – 2016. – Т. 121. – Ч. 1. – № 7. – С. 241–254.
33. Коваленко, А.В. Влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита в мембранных системах в диффузионном слое / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, А.В. Письменский // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета [Электронный ресурс]. – 2016. – Ч. 3. – № 123. – С. 283–297. – Режим доступа: <http://ej.kubagro.ru/2016/09/pdf/18.pdf>

34. Коваленко, А.В. Влияние температурных эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды и джоулевым нагревом раствора на стационарный перенос ионов соли в диффузионном слое / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, Н.О. Чубырь и др. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2018. – Т. 15. – № 4. – С. 67–84.

35. Коваленко, А.В. Краевые задачи для системы электродиффузионных уравнений: учебное пособие / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев. – Саарбрюккен: ДжмбХ и Ко. КГ., 2011. – Ч. 1. – 281 с.

36. Коваленко, А.В. Математическая классификация электроконвекции в электромембранных системах / А.В. Коваленко // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2016. – № 4. – С. 61–68.

37. Коваленко, А.В. Математическое моделирование влияния основных температурных эффектов на стационарный перенос ионов соли в диффузионном слое / А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев, Н.О. Чубырь и др. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2018. – Т. 15. – № 3. – С. 78–86.

38. Коваленко, А.В. Математическое моделирование процессов переноса в электромембранных системах: дис. ... д-ра техн. наук: 05.13.18 / Анна Владимировна Коваленко. – Краснодар, 2019. – 507 с.

39. Коваленко, А.В. Математическое моделирование физико-химических процессов в среде Comsol Multiphysics 5.2: учебное пособие / А.В. Коваленко, А.М. Узденова, М.Х. Уртенев. – Санкт-Петербург: Лань, 2017. – 228 с.

40. Кононов, Ю.А. Роль продуктов диссоциации воды в переносе электрического тока через ионитовые мембраны / Ю.А. Кононов, Б.М. Вревский // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т. 44. – № 4. – С. 929–932.

41. Коробов, В.Б. Предельная плотность тока на ионитовых мембранах при электродиализе одно- и двухкомпонентных растворов электролитов / В.Б. Коробов, С.В. Мукин // Вестник ТГУ. – 1998. – Т. 3. – № 2. – С. 123–126.

42. Лаврентьев, А.В. Численное и асимптотическое решения неоднородной системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона / А.В. Лаврентьев // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. – 2010. – Т. 5. – № 159. – С. 17–22.

43. Листовничий, А.В. Влияние диссоциации воды на строение области пространственного заряда вблизи поверхности мембраны / А.В. Листовничий // Докл. АН УССР Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки. – 1989. – № 2. – С. 43–46.

44. Листовничий, А.В. Возникновение области пространственного заряда в процессе электродиализа / А.В. Листовничий // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12. – № 8. – С. 675–680.

45. Листовничий, А.В. Концентрационная поляризация системы ионитовая мембрана-раствор электролита в запредельном режиме / А.В. Листовничий // Электрохимия. – 1991. – Т. 27. – № 3. – С. 316–323.

46. Листовничий, А.В. Концентрационная поляризация системы электрод-раствор электролита в режиме нарушенной электронной нейтральности / А.В. Листовничий // Докл. АН УССР: Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки. – 1988. – С. 39–41.

47. Листовничий, А.В. Прохождение токов больше предельного через систему электрод-раствор электролита / А.В. Листовничий // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – № 12. – С. 1651–1654.

48. Лоза, Н.В. Характеризация мембранных материалов методом вольтамперометрии: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Наталья Владимировна Лоза. – Краснодар, 2006. – 142 с.

49. Никоненко, В.В. Анализ электродиффузионных уравнений в декомпозиционной форме / В.В. Никоненко, М.Х. Уртенев // Электрохимия. – 1996. – Т. 32. – № 2. – С. 207–214.

50. Никоненко, В.В. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания. Вольтамперная характеристика / В.В. Никоненко, Н.П. Гнусин, В.И. Заболоцкий и др. // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – № 3. – С. 377–380.

51. Никоненко, В.В. Негидродинамическая интенсификация электродиализа разбавленных растворов / В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская, В.И. Заболоцкий // Электрохимия. – 1991. – Т. 2. – № 10. – С. 1236–1244.
52. Никоненко, В.В. Электроперенос ионов через диффузионный слой с нарушенной электронейтральностью / В.В. Никоненко, В.И. Заболоцкий, Н.П. Гнусин // Электрохимия. – 1989. – Т. 25. – № 3. – С. 301–306.
53. Ньюмен, Д. Электрохимические системы / Д. Ньюмен. – Москва: Мир, 1977. – 436 с.
54. Письменская, Н.Д. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменной мембраны при интенсивных токовых режимах / Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, Е.И. Белова и др. // Электрохимия. – 2007. – Т. 47. – № 3. – С. 1–21.
55. Письменская, Н.Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.05 / Наталья Дмитриевна Письменская. – Краснодар, 2004. – 405 с.
56. Рубинштейн, И. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной / И. Рубинштейн, Б. Зальцман, И. Прец и др. // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. – № 8. – С. 956–967.
57. Сеидова, Н.М. Математические модели электромембранных процессов очистки воды с учетом реакции диссоциации - рекомбинации воды и пространственного заряда: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 03.00.16 / Наталья Михайловна Сеидова. – Краснодар, 2004. – 165 с.
58. Сивухин, Д.В. Общий курс физики: учебник / Д.В. Сивухин. – Москва: Физматлит, 2004. – 656 с.
59. Сокирко, А.В. К теории эффекта экзальтации миграционного тока с учетом диссоциации воды / А.В. Сокирко, Ю.И. Харкац // Электрохимия. – 1988. – Т. 24. – № 12. – С. 1657–1663.
60. Тимашев, С.Ф. Физикохимия мембранных процессов / С.Ф. Тимашев. – Москва: Химия, 1988. – 240 с.

61. Узденова, А.М. Моделирование электроконвекции в мембранных системах: анализ граничных условий у поверхности / А.М. Узденова // *Фундаментальные исследования*. – 2016. – Т. 12. – № 5. – С. 1010–1017.

62. Узденова, А.М. Причины возникновения электроконвекции в электромембранных системах / А.М. Узденова, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев и др. // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. – 2011. – № 73. – С. 1–14.

63. Узденова, А.М. Теоретический анализ влияния концентрации ионов в объеме раствора и у поверхности мембраны на массоперенос при сверхпредельных токах / А.М. Узденова, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев и др. // *Электрохимия*. – 2017. – Т. 53. – № 11. – С. 1421–1433.

64. Уртенев, М.Х. Анализ решения краевой задачи для уравнений Нернста–Планка–Пуассона. Случай 1:1 электролита / М.Х. Уртенев, В.В. Никоненко // *Электрохимия*. – 1993. – Т. 29. – № 2. – С. 239–245.

65. Уртенев, М.Х. Краевая задача для плотности тока в области пространственного заряда / М.Х. Уртенев, А.В. Коваленко, Н.О. Чубырь и др. // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. – 2010. – № 1. – С. 70–73.

66. Уртенев, М.Х. Краевые задачи для системы уравнений Нернста–Планка–Пуассон / М.Х. Уртенев. – Краснодар: Изд-во КубГУ, 1998. – 126 с.

67. Уртенев, М.Х. Математическое моделирование влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита / М.Х. Уртенев, А.В. Коваленко, Н.М. Сеидова и др. // *Современные методы в теории обратных задач и смежные вопросы: Тезисы докладов Всероссийской научной конференции*. – Теберда: КЧГУ им. У.Д. Алиева, 2017. – С. 110–112.

68. Уртенев, М.Х. Математическое моделирование переноса ионов соли и диссоциации воды у границы ионообменная мембрана/раствор в интенсивных токовых режимах / М.Х. Уртенев, А.В. Письменский, В.В. Никоненко и др. // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2018. – Т. 8. – № 1. – С. 24–33.

69. Феттер, К. Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – Москва: Химия, 1967. – 848 с.
70. Харкац, Ю.И. К теории эффекта экзальтации миграционного тока / Ю.И. Харкац // Электрохимия. – 1978. – Т. 14. – № 12. – С. 1840–1844.
71. Харкац, Ю.И. О механизме возникновения запредельных токов на границе ионообменная мембрана/электролит / Ю.И. Харкац // Электрохимия. – 1985. – Т. 21. – № 7. – С. 974–977.
72. Харкац, Ю.И. Эффект корреляционной экзальтации токов при протекании параллельных электрохимических процессов в отсутствии фонового электролита / Ю.И. Харкац // Электрохимия. – 1978. – Т. 14. – № 11. – С. 1716–1720.
73. Чубырь, Н.О. Двумерные математические модели переноса бинарного электролита в мембранных системах. (численный и асимптотический анализ) / Н.О. Чубырь, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев. – Краснодар: Изд-во КубГТУ, 2012. – 132 с.
74. Чубырь, Н.О. Численные и асимптотические методы анализа переноса 1:1 электролита в мембранных системах: учебное пособие / Н.О. Чубырь, А.В. Коваленко, М.Х. Уртенев – Краснодар: КубГУ, 2018. – 106 с.
75. Шапошник, В.А. Мембранная электрохимия / В.А. Шапошник // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – Т. 2. – С. 71–77.
76. Шапошник, В.А. Явление переноса в ионообменных мембранах / В.А. Шапошник, В.И. Васильева, О.В. Григорчук. – Москва: МФТИ, 2001. – 200 с.
77. Шарафан, М.Ф. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно-модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны на установке с вращающимся мембранным диском / М.Ф. Шарафан, В.И. Заболоцкий, В.В. Бугаков // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 10. – С. 1252–1260.
78. Шельдешов, Н.В. Числа переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды через катионообменные и анионообменные мембраны / Н.В.

Шельдешов, В.В. Ганыч, В.И. Заболоцкий // *Электрохимия*. – 1991. – Т. 27. – № 1. – С. 15–19.

79. Якименко, Л.М. *Электродные материалы в прикладной электрохимии: учебное пособие* / Л.М. Якименко. – Москва: Химия, 1977. – 264 с.

80. Abdu, S. Layer-by-layer modification of cation exchange membranes controls ion selectivity and water splitting / S. Abdu, M.C. Martí-Calatayud, J.E. Wong et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – № 3. – P. 1843–1854.

81. Andersen, M.B. Confinement effects on electroconvective instability / M. B. Andersen, K. M. Wang, J. Schiffbauer et al. // *Electrophoresis*. Wiley-VCH Verlag. – 2017. – Vol. 38. – № 5. – P. 702–711.

82. Andreeva, M.A. Mitigation of membrane scaling in electro dialysis by electroconvection enhancement, pH adjustment and pulsed electric field application / M.A. Andreeva, V.V. Gil, N.D. Pismenskaya et al. // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 549. – P. 129–140.

83. Balster, J. Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current / J. Balster, M. H. Yildirim, D. F. Stamatialis et al. // *J. Phys. Chem. B*. American Chemical Society. – 2007. – Vol. 111. – № 9. – P. 2152–2165.

84. Carolin, C.F. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review / C.F. Carolin, P.S. Kumar, A. Saravanan et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* Elsevier Ltd – 2017. – Vol. 5. – № 3. – P. 2782–2799.

85. Choi, J.H. Effects of electrolytes on the transport phenomena in a cation-exchange membrane / J.H. Choi, H.J. Lee, S.H. Moon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 238. – № 1. – P. 188–195.

86. Chubyr, N.O. Analysis of Nonstationary Transfer of 1:1 Electrolyte in Intensive Current Regimes / N.O. Chubyr, V.A. Gudza, M.K. Urtenov // *Int. J. Emerg. Trends Eng. Res.* – 2020. – Vol. 8. – № 8. – P. 4337–4345.

87. Chubyr, N.O. Prediction and analysis of current–voltage characteristic of transfer of binary salt ions in diffusion layer / N. O. Chubyr, V.A. Gudza, M.K. Urtenov et al. // *Int. J. Mech. Prod. Eng. Res. Dev.* – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 4757–4764.

88. Davidson, S.M. Chaotic induced-charge electro-osmosis / S.M. Davidson, M.B. Andersen, A. Mani // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – Vol. 112. – № 128302.
89. Davidson, S.M. On the Dynamical Regimes of Pattern-Accelerated Electroconvection / S.M. Davidson, M. Wessling, A. Mani // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6.
90. De Jong, J. Membranes and microfluidics: A review / J. De Jong, R.G.H. Lammertink, M. Wessling // *Lab Chip. Royal Society of Chemistry.* – 2006. – Vol. 6. – № 9. – P. 1125–1139.
91. De Valença, J. Confined Electroconvective Vortices at Structured Ion Exchange Membranes / J. De Valença, J. Morten, R.M. Wagterveld et al. // *Langmuir.* – 2018. – Vol. 34. – № 7. – P. 2455–2463.
92. Demekhin, E.A. Linear and nonlinear evolution and diffusion layer selection in electrokinetic instability / E.A. Demekhin, V.S. Shelistov, S.V. Polyanskikh // *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. American Physical Society.* – 2011. – Vol. 84. – № 3. – P. 036318.
93. Deng, D. Water purification by shock electro dialysis: Deionization, filtration, separation, and disinfection / D. Deng, W. Aouad, W.A. Braff et al. // *Desalination.* – 2015. – Vol. 357. – P. 77–83.
94. Długołęcki, P. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electro dialysis / P. Długołęcki, J. Dabrowska, K. Nijmeijer et al. // *J. Memb. Sci.* – 2010. – Vol. 347. – № 101.
95. Druzgalski, C. Statistical analysis of electroconvection near an ion-selective membrane in the highly chaotic regime / C. Druzgalski, A. Mani // *Phys. Rev. Fluids. American Physical Society.* – 2016. – Vol. 1. – № 7. – P. 073601.
96. Druzgalski, C.L. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hydrodynamic chaos near an ion-selective surface / C.L. Druzgalski, M.B. Andersen, A. Mani // *Phys. Fluids. American Institute of Physics Inc.* – 2013. – Vol. 25. – № 11. – P. 110804.
97. Dufton, G. Positive Impact of Pulsed Electric Field on Lactic Acid Removal, Demineralization and Membrane Scaling during Acid Whey Electro dialysis /

G. Dufton, S. Mikhaylin, S. Gaaloul et al. // *Int. J. Mol. Sci.* MDPI AG. – 2019. – Vol. 20. – № 4. – P. 797.

98. Dukhin, S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications / S.S. Dukhin // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 1991. – Vol. 35. – P. 173–196.

99. Dukhin, S.S. Intensification of electrodialysis based on electroosmosis of the second kind / S.S. Dukhin, N.A. Mishchuk // *J. Membr. Sci.* – 1993. – Vol. 79. – P. 199–210.

100. Dzyazko, Y.S. Electro-deionization of Cr (VI)-containing solution. Part i: chromium transport through granulated inorganic ion-exchanger / Y.S. Dzyazko, L.M. Rozhdestvenskaya, S.L. Vasilyuk et al. // *Chem. Eng. Commun.* Taylor & Francis Group. –2008. – Vol. 196. – № 1–2. – P. 3–21.

101. Femmer, R. Ion transport through electrolyte/polyelectrolyte multi-layers / R. Femmer, A. Mani, M. Wessling // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group. – 2015. – Vol. 5. – № 1. – P. 11583.

102. Forgacs, C. Polarization at ion-exchange membranes in electrodialysis / C. Forgacs, N. Ishibashi, J. Leibovitz et al. // *Desalination.* Elsevier. – 1972. – Vol. 10. – № 2. – P. 181–214.

103. Frilette, V.J. Preparation and characterization of bipolar ion-exchange membranes / V.J. Frilette // *J. Phys. Chem.* American Chemical Society. – 1956. – Vol. 60. – № 4. – P. 435–439.

104. Ganchenko, G.S. Modes of electrokinetic instability for imperfect electric membranes / G.S. Ganchenko, E.N. Kalaydin, J. Schiffbauer et al. // *Phys. Rev. E.* American Physical Society. – 2016. – Vol. 94. – № 6. – P.063106

105. Gudza, V. Mathematical modelling of space charge breakdown in membrane systems taking into account the non-catalytic dissociation/recombination reaction of water molecules / V. Gudza, M. Urtenov, N. Chubyr et al. // *E3S Web Conf.* – ed. EDP Sciences, 2020. – Vol. 224. – P. 02009.

106. Gudza, V.A. Numerical and asymptotic study of non-stationary mass transport of binary salt ions in the diffusion layer near the cation exchange membrane at

prelimiting currents / V.A. Gudza, N. Chubyr, E. Kirillova et al. // *Appl. Math. Inf. Sci.* – 2021. – Vol. 15. – № 4. – P. 411–422.

107. Gudza, V.A. One-dimensional mathematical models of salt ion transport in electromembrane systems / V.A. Gudza // *Laplace em Rev.* – 2021. – Vol. 7. – № 3A. – P. 253–267.

108. Hoek, E.M.V. Membrane terminology / E.M.V. Hoek, V.V. Tarabara, M. Guiver et al. // *Encycl. Membr. Sci. Technol.* – 2013. – Vol. 3. – P. 2219–2228.

109. Hwang, S.-T. Membranes in separations/ S.-T. Hwang, K. Kammermeyer // New York: John Wiley & Sons. – 1975. – P. 1–559.

110. Karatay, E. Simulation of chaotic electrokinetic transport: Performance of commercial software versus custom-built direct numerical simulation codes / E. Karatay, C.L. Druzgalski, A. Mani // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – Vol. 446. – P. 67–76.

111. Kodým, R. Poisson–Nernst–Planck model of multiple ion transport across an ion-selective membrane under conditions close to chlor-alkali electrolysis / R. Kodým, V. Fíla, D. Šnita et al. // *J. Appl. Electrochem.* – 2016. – Vol. 46. – № 6. – P. 679–694.

112. Kovalenko, A.V. Influence of dissociation/recombination of water molecules on the transport of binary salt ions in membrane systems / A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov, N.M. Seidova et al. // *Ion Transp. Org. Inorg. Membr. Int. Conf. Conf. Proc.* –Sochi, 2017. – P. 191–192.

113. Kovalenko, A.V. Space-Charge breakdown phenomenon and spatio-temporal ion concentration and fluid flow patterns in overlimiting current electro dialysis / A.V. Kovalenko, M. Wessling, V.V. Nikonenko et al. // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 636. – 119538.

114. Kovalenko, A.V. Space-Charge breakdown phenomenon and spatio-temporal ion concentration and fluid flow patterns in overlimiting current electro dialysis / A.V. Kovalenko, M. Wessling, V. Nikonenko et al. // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 636. – 119583.

115. Kressman, T.R.E. The effect of current density on the transport of ions through ion-selective membranes / T.R.E. Kressman, F.L. Tye // *Discuss. Faraday Soc. The Royal Society of Chemistry.* – 1956. – Vol. 21. – P. 185–192.
116. Kwak, R. Microscale electro dialysis: Concentration profiling and vortex visualization / R. Kwak, G. Guan, W.K. Peng et al. // *Desalination.* – 2013. – Vol. 308. – P. 138–146.
117. Lemay, N. Voltage spike and electroconvective vortices generation during electro dialysis under pulsed electric field: Impact on demineralization process efficiency and energy consumption / N. Lemay, S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Innov. Food Sci. Emerg. Technol. Elsevier Ltd.* – 2019. – Vol. 52. – P. 221–231.
118. Liu, W. Shear electroconvective instability in electro dialysis channel under extreme depletion and its scaling laws / W. Liu, Y. Zhou, P. Shi // *Phys. Rev. E.* – 2020. – Vol. 101. – 43105.
119. Lu, J. Numerical simulation of the electrodeionization (EDI) process with layered resin bed for deeply separating salt ions / J. Lu, X.Y. Ma, Y.X. Wang // *Desalin. Water Treat. Taylor and Francis Inc.* – 2016. – Vol. 57. – № 23. – P. 10546–10559.
120. Macdonald, D.D. *Transient Techniques in Electrochemistry* / Macdonald D.D. – New York: Plenum Press, 1977. – 193 p.
121. Mafé, S. Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane / S. Mafé, P. Ramírez, A. Alcaraz // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 294. – № 4–5. – P. 406–412.
122. Mani, A. Deionization shocks in microstructures / A. Mani, M.Z. Bazant // *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* – 2011. – Vol. 84. – № 6. – P. 1–13.
123. Manzanares, J.A. Numerical simulation of the nonequilibrium diffuse double layer in ion-exchange membranes / J. A. Manzanares, W. D. Murphy, S. Mafe et al. // *J. Phys. Chem. American Chemical Society.* – 1993. – Vol. 97. – № 32. – P. 8524–8530.
124. Martí-Calatayud, M.C. Tracking homogeneous reactions during electro dialysis of organic acids via EIS / M.C. Martí-Calatayud, E. Evdochenko, J. Bär et al. // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 595. – P. 117592.

125. Mishchuk, N.A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena / N.A. Mishchuk // *Adv. Colloid Interface Sci.* Elsevier B.V. – 2010. – Vol. 160. – № 1–2. – P. 16–39.
126. Mishchuk, N.A. Electroosmosis of the second kind / N.A. Mishchuk, P.V. Takhistov // *Colloids Surf. A.* – 1995. – Vol. 95. – P. 119–131.
127. Moya, A.A. Electrochemical Impedance of Ion-Exchange Membranes with Interfacial Charge Transfer Resistances / A.A. Moya // *J. Phys. Chem.* – 2016. – Vol. 120. – № 12. – P. 6543–6552.
128. Moya, A.A. Reaching the limiting current regime by linear sweep voltammetry in ion-exchange membrane systems / A.A. Moya, P. Sistat // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 555. – P. 134–145.
129. Newman, J. *Electrochemical Systems* / J. Newman, K.E. Thomas-Alyea. – 3rd ed. – Hoboken:Wiley-Interscience, 2004. – 647 p.
130. Newman, J. The polarized diffuse double layer / J. Newman // *Trans. Faraday Soc.* – 1965. – Vol. 61. – P. 2229–2237.
131. Nikonenko, V. Mathematical Modeling of the Effect of Water Splitting on Ion Transfer in the Depleted Diffusion Layer Near an Ion-Exchange Membrane / V. Nikonenko, M. Urtenov, S. Mareev et al. // *Membranes (Basel)*. – 2020. – Vol. 10. – № 2. – P. 22.
132. Nikonenko, V. V. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives / V.V. Nikonenko, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov et al. // *Desalination.* Elsevier. – 2014. – Vol. 342. – P. 85–106.
133. Nikonenko, V.V. Analysis of electro dialysis water desalination costs by convection-diffusion model / V.V. Nikonenko, A.G. Istoshin, M.Kh. Urtenov et al. // *Desalination.* – 1999. – Vol. 126. – P. 207–211.
134. Nikonenko, V.V. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes / V.V. Nikonenko, V.I. Vasil'eva, E.M. Akberova et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 235. – P. 233–246.
135. Nikonenko, V.V. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electro dialysis (Review) / V.V. Nikonenko, S.A. Mareev, N.D.

Pismenskaya et al. // Russ. J. Electrochem. Maik Nauka Publishing. – 2017. – Vol. 53. – № 10. – P. 1122–1144.

136. Nikonenko, V.V. Electrical equivalent circuit of an ion-exchange membrane system / V.V. Nikonenko, A.E. Kozmai // Electrochim. Acta. – 2011. – Vol. 56. – P. 1262–1269.

137. Nikonenko, V.V. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis / V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, E.I. Belova et al. // Adv. Colloid Interface Sci. Elsevier B.V. – 2010. – Vol. 160. – № 1–2. – P. 101–123.

138. Pham, S.V. Helical vortex formation in three-dimensional electrochemical systems with ion-selective membranes / S.V. Pham, H.J. Kwon, B. Kim et al. // Phys. Rev. E. – 2016. – Vol. 93. – № 3. – P. 1–5.

139. Pham, V.S. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane / V.S. Pham, Z. Li, K.M. Lim et al. // Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys. – 2012. – Vol. 86. – № 4. – P. 1–11.

140. Pismenskaya, N.D. Coupled convection of solution near the surface of ion-exchange membranes in intensive current regimes / N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, E.I. Belova et al. // Russ. J. Electrochem. – 2007. – Vol. 43. – № 3. – P. 307–327.

141. Pismenskiy, A. Mathematical modelling of gravitational convection in electrodialysis processes / A. Pismenskiy, V. Nikonenko, M. Urtenov et al. // Desalination. 2006. – Vol. 192. – № 1–3. – P. 374–379.

142. Roghmans, F. 2D Patterned Ion-Exchange Membranes Induce Electroconvection / F. Roghmans, E. Evdochenko, F. Stockmeier et al. // Adv. Mater. Interfaces. – 2019. – Vol. 6. – № 1. – P. 1801309.

143. Rosenberg, N.W. Limiting Currents in Membrane Cells / N.W. Rosenberg, C.E. Tirrell // Ind. Eng. Chem. American Chemical Society. – 1957. – Vol. 49. – № 4. – P. 780–784.

144. Rubinstein, I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F. Maletzki // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. The Royal Society of Chemistry*. – 1991. – Vol. 87. – № 13. – P. 2079–2087.

145. Rubinstein, I. Electroconvective instability in concentration polarization and nonequilibrium electro-osmotic slip / I. Rubinstein, B. Zaltzman, I. Lerman // *Phys. Rev. E*. 2005. – Vol. 72. – № 011505. – P. 1–19.

146. Rubinstein, I. Electro-osmotic slip and electroconvective instability / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *J. Fluid Mech.* – 2007. – Vol. 579. – P. 173–226.

147. Rubinstein, I. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.* – 2000. – Vol. 62. – № 2. – P. 2238–2251.

148. Rubinstein, I. Elimination of acid-base generation ('water-splitting') in electro dialysis / I. Rubinstein, A. Warshawsky, L. Schechtman et al. // *Desalination*. – 1984. – Vol. 51. – № 1. – P. 55–60.

149. Rubinstein, I. Equilibrium electro-osmotic instability in concentration polarization at a perfectly charge-selective interface / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Phys. Rev. Fluids*. – 2017. – Vol. 2. – № 9. – P. 093702.

150. Rubinstein, I. Theory of concentration polarization effects in electro dialysis on counter-ion selectivity of ion-exchange membranes with differing counter-ion distribution coefficients / I. Rubinstein // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. The Royal Society of Chemistry*. – 1990. – Vol. 86. – № 10. – P. 1857–1861.

151. Rubinstein, I. Voltage against current curves of cation exchange membranes / I. Rubinstein, L. Shtilman // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry*. – 1979. – Vol. 75. – P. 231–246.

152. Rubinstein, S.M. Direct observation of a nonequilibrium electro-osmotic instability / S.M. Rubinstein, G. Manukyan, A. Staicu et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 101. – № 23. – P. 1–4.

153. Simons, R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochim.* – 1984. – Vol. 29. – № 2. – P. 151–158.

154. Simons, R. The origin and elimination of water splitting in ion exchange membranes during water demineralization by electrodialysis / R. Simons // *Desalination*. – 1979. – Vol. 28. – № 1. – P. 41–42.
155. Slouka, Z. Charge inversion, water splitting, and vortex suppression due to DNA sorption on ion-selective membranes and their ion-current signatures / Z. Slouka, S. Senapati, Y. Yan et al. // *Langmuir*. – 2013. – Vol. 29. – № 26. – P. 8275–8283.
156. Strathmann, H. Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes / H. Strathmann, J.J. Krol, H.J. Rapp et al. // *J. Memb. Sci.* – 1997. – Vol. 125. – № 1. – P. 123–142.
157. Suzuki, Y. 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 / Y. Suzuki, K. Seki // *Chem. Phys.* – 2018. – Vol. 502. – P. 39–49.
158. Tanaka, Y. Mass transport in a boundary layer and in an ion exchange membrane: Mechanism of concentration polarization and water dissociation / Y. Tanaka // *Russ. J. Electrochem. Springer*. – 2012. – Vol. 48. – № 7. – P. 665–681.
159. Tanaka, Y. Water dissociation in ion-exchange membrane electrodialysis / Y. Tanaka // *J. Memb. Sci. Elsevier*. – 2002. – Vol. 203. – № 1–2. – P. 227–244.
160. Urtenov, M. Reasons for the Formation and Properties of Soliton-Like Charge Waves in Membrane Systems When Using Overlimiting Current Modes / M. Urtenov, N. Chubyr, V. Gudza // *Membranes (Basel)*. – 2020. – Vol. 10. – № 8. – P. 189.
161. Urtenov, M. 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 Molecule / M. Urtenov, V. Gudza, N. Chubyr et al. // *Membranes (Basel)*. – 2020. – Vol. 10. – № 11. – P. 342.
162. Urtenov, M.A.K. Decoupling of the Nernst-Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents / M.A.K. Urtenov, E.V. Kirillova, N.M. Seidova et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – Vol. 111. – № 51. – P. 14208–14222.

163. Urtenov, M.A.K. Evaluation of the possibility of the emergence of gravitational convection due to the recombination of hydrogen ions and hydroxyl / M.A.K. Urtenov, A.V. Kovalenko, A.V. Pismensky // *Ion Transp. Org. Inorg. Membr. Int. Conf. Conf. Proc.* – Sochi, 2017. – P. 189–190.

164. Urtenov, M.K. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells / M.K. Urtenov, A. Uzdenova, A.V. Kovalenko et al. // *J. Memb. Sci. Elsevier.* – 2013. – Vol. 447. – P. 190–202.

165. Urtenov, M.K. Mathematical modeling of ion transport and water dissociation at the ion-exchange membrane/solution interface in intense current regimes / M.K. Urtenov, A.V. Pismensky, V.V. Nikonenko et al. // *Pet. Chem. Pleiades Publishing.* – 2018. – Vol. 58. – № 2. – P. 121–129.

166. Urtenov, M.K. Model and numerical experiment for calculating the theoretical current-voltage characteristic in electro-membrane systems / M.K. Urtenov, A.V. Kovalenko, A.I. Sukhinov et al. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* – Sochi:IOP Publishing Ltd, 2019. – Vol. 680. – № 1. – P. 012030.

167. Uzdenova, A. 1D mathematical modelling of non-stationary ion transfer in the diffusion layer adjacent to an ion-exchange membrane in galvanostatic mode / A. Uzdenova, A. Kovalenko, M. Urtenov et al. // *Membranes (Basel).* – 2018. – Vol. 8. – № 3. – P. 84.

168. Uzdenova, A. Potentiodynamic and Galvanodynamic Regimes of Mass Transfer in Flow-Through Electrodialysis Membrane Systems: Numerical Simulation of Electroconvection and Current-Voltage Curve / A. Uzdenova, M. Urtenov // *Membranes (Basel).* – 2020. – Vol. 10. – № 3. – P. 49.