УДК 517.958:544.654.4

Математическое моделирование влияния зависимости константы скорости диссоциации/рекомбинации на перенос ионов соли в диффузионном слое у ионообменной мембраны



*Р. Р. Назаров*¹, *А. В. Коваленко*¹, *Р. А. Бостанов*², *М. Х. Уртенов*¹

 Кубанский государственный университет, Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149.
 Карачаево-Черкесский государственный университет имени У. Д. Алиева,

Карачаево-Черкесскии государственный университет имени У. Д. Алиева, Россия, 369202, Карачаевск, ул. Ленина, 29.

Аннотация

Представлена новая теоретическая модель стационарного переноса ионных компонентов соли через катионообменную мембранную систему. В отличие от существующих теоретических подходов, в предложенной модели модификация константы равновесия обусловлена не только градиентом электрического потенциала, но и пространственным распределением заряда. Анализ уравнения Пуассона подтверждает существенную зависимость кинетики диссоциации ионов от локальной плотности пространственного заряда в мембранной структуре.

Разработанная математическая модель, учитывающая указанную зависимость, позволяет достичь более точного описания диффузионномиграционных процессов в катионообменных мембранах. Полученные результаты обеспечивают более корректное описание поведения ионных компонентов в стационарных условиях переноса, что имеет существенное значение для разработки перспективных мембранных материалов и технологических процессов. Предлагаемая модель может быть применена в различных технологических областях, использующих ионообменные мембранные системы, включая процессы водоочистки и энергетические преобразователи.

Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ Научная статья

© Коллектив авторов, 2025

© СамГТУ, 2025 (составление, дизайн, макет)

∂ @● Контент публикуется на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru)

Образец для цитирования

Назаров Р. Р., Коваленко А. В., Бостанов Р. А., Уртенов М. Х. Математическое моделирование влияния зависимости константы скорости диссоциации/рекомбинации на перенос ионов соли в диффузионном слое у ионообменной мембраны // *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*, 2025. Т. 29, № 1. С. 109–128. EDN: AZCCRJ. DOI: 10.14498/vsgtu2101.

Сведения об авторах

Роман Равшанович Назаров https://orcid.org/0009-0001-7280-0563 аспирант; каф. анализа данных и искусственного интеллекта¹; e-mail:r.nazarov1998@mail.ru

Анна Владимировна Коваленко 🖄 🕒 https://orcid.org/0000-0002-3991-3953 доктор технических наук, доцент; заведующий кафедрой; каф. анализа данных и искусственного интеллекта¹; e-mail: savanna-05@mail.ru Важным преимуществом предложенной модели является возможность комплексного учета ключевых параметров ионного транспорта, включая ионную силу раствора, температурные условия и структурнофункциональные характеристики мембраны. Это обеспечивает более точное прогнозирование эксплуатационных характеристик мембранных систем в реальных технологических процессах.

В частности, применение данной модели в системах мембранной очистки воды позволяет оптимизировать процессы деминерализации, что способствует повышению эффективности очистки водных сред и снижению энергетических затрат технологического цикла.

Таким образом, разработанная модель предоставляет новые возможности для фундаментального исследования и практической оптимизации процессов массопереноса в системах с ионообменными мембранами.

Ключевые слова: диссоциация, рекомбинация, скорость диссоциации, сильные электрические поля, изменение константы диссоциации, пространственный заряд, диффузионный слой, уравнение Пуассона, неравновесная кинетика, перенос ионов, мембранный транспорт.

Получение: 1 июля 2024 г. / Исправление: 3 октября 2024 г. / Принятие: 16 октября 2024 г. / Публикация онлайн: 17 марта 2025 г.

Введение. Несмотря на существование точных решений уравнений термодиффузии для стационарных сдвиговых течений бинарной несжимаемой жидкости, которые применяются при моделировании различных процессов (включая течение в тонких слоях жидкости и процессы в аппаратах химической технологии [1,2]), остаются актуальными задачи, связанные с анализом сопряженных конвективных и диффузионных эффектов [3–5].

Построение точных и численных решений уравнений массопереноса и гидродинамики с учетом реакций диссоциации и рекомбинации молекул воды представляет собой сложную и актуальную задачу. Диссоциация воды на межфазных границах и изменение константы скорости реакции крайне важны для понимания процессов переноса вещества через селективные ионообменные мембраны. Известно, что изменение константы скорости диссоциации молекул воды на границах раздела фаз (мембрана/раствор или мембрана/мембрана) может быть обусловлено несколькими факторами, как отмечается в работах [6,7]. В данной работе исследуется влияние электрического поля на константу равновесия реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды.

В настоящее время установлено, что скорость этой реакции экспоненциально зависит от приложенного напряжения [8–11] в системах с биполярными мембранами, что объясняется следующими причинами:

Рамазан Алиевич Бостанов https://orcid.org/0000-0002-8502-7653 кандидат физико-математических наук, доцент; каф. математического анализа²; e-mail:bost-rasul@yandex.ru

Maxamem Хусеевич Уртенов bhttps://orcid.org/0000-0002-0252-6247 доктор физико-математических наук, профессор; профессор; каф. прикладной математики¹; e-mail:urtenovmax@mail.ru

- 1) ослаблением связи H–OH в молекуле воды под действием электрического поля;
- 2) кооперативным переносом протона через цепочку благоприятно ориентированных молекул воды.

Согласно представлениям, разработанным С. Ф. Тимашевым, Н. В. Шельдешовым и др. [8, 10, 11] для биполярных мембран, плотность тока ионов H⁺/OH⁻, генерируемых в мембранной системе, определяется эмпирической формулой [11]

$$i_{\mathrm{H}^+,\mathrm{OH}^-} = k_{\Sigma} \frac{\varepsilon_r}{\beta} \left[e^{\beta E_m} - e^{\beta E_0} \right],\tag{1}$$

где k_{Σ} — суммарная эффективная константа скорости псевдомономолекулярной реакции диссоциации воды в тонкой пограничной области толщиной 2–4 нм в отсутствие электрического поля; E_m — напряженность электрического поля в некоторой точке реакционной зоны вблизи границы раздела фаз, зависящая от внешнего приложенного напряжения; E_0 — напряженность электрического поля в этой точке при нулевом токе в мембранной системе; β — слабо изменяющийся с температурой (энтропийный) фактор [10] (подгоночный параметр); ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; ε — относительная диэлектрическая проницаемость раствора; $i_{\rm H^+,OH^-}$ — парциальные токи по H⁺ и OH⁻ соответственно.

Как видно из формулы (1), константа равновесия зависит не от конкретного значения экспоненты от напряженности электрического поля, а от разности значений экспонент при заданном и нулевом токах.

Изучению этой зависимости в электродиализных системах с монополярными мембранами посвящено ограниченное число работ (см., например, [7]). В работе [7] аналог формулы (1) представлен в следующем виде:

$$i_{\rm H^+,OH^-} = A e^{\beta E_0} \left(e^{\beta (E_m - E_0)} - 1 \right), \tag{2}$$

где A — коэффициент, определяемый константой скорости диссоциации воды, структурой границы раздела мембрана/раствор и температурой T. В отличие от работ С. Ф. Тимашева и Н. В. Шельдешова, в формуле

В отличие от работ С. Ф. Тимашева и Н. В. Шельдешова, в формуле (2) величину E_0 предлагается относить не к нулевому току, а к некоторому критическому току i_{cr} , при котором начинается заметная диссоциация молекул воды. В [12–14] показано, что этот ток достаточно близок к предельному электродиффузионному току.

1. Зависимость константы равновесия от пространственного заряда. Ряд соображений позволяет предположить, что в отличие от рассмотренных выше работ, изменение константы равновесия следует связывать не просто с величиной напряженности электрического поля, а с величиной пространственного заряда.

Действительно, как следует из уравнения Пуассона

$$\varepsilon_r \frac{dE}{dx} = \rho(x),$$

если напряженность E велика, но постоянна (т.е. электрическое поле однородно), то выполняется условие локальной электронейтральности $\rho(x) \equiv 0$. Это означает, что в области электронейтральности не следует ожидать увеличения константы скорости диссоциации, так как она должна оставаться неизменной. С другой стороны, из уравнения Пуассона следует, что в области пространственного заряда, особенно в ее квазиравновесной части, электрическое поле становится неоднородным, а его напряженность — значительной.

В формуле (2) разность $E_m - E_0$ определяется приростом плотности пространственного заряда при увеличении тока от i_{cr} до заданного значения i [7]. Однако эту разность можно интерпретировать иначе — как разность напряженностей электрического поля E_m на поверхности мембраны и в некоторой точке объема E_0 . Если в формуле (2) показатель экспоненты умножить и разделить на величину h_0 , соответствующую разности абсцисс значений E_0 и E_m , то получим

$$i_{\mathrm{H^+,OH^-}} = Ae^{\beta E_0} \left(e^{\beta h_0 \frac{E_m - E_0}{h_0}} - 1 \right) \approx Ae^{\beta E_0} \left(e^{\beta h_0 \frac{dE}{dx}} - 1 \right).$$

Поскольку из уравнения Пуассона следует, что $\frac{dE}{dx} = \frac{1}{\varepsilon\varepsilon_0}\rho$, где ρ – плотность пространственного заряда, изменение $i_{\mathrm{H}^+,\mathrm{OH}^-}$ должно зависеть от величины пространственного заряда.¹ Следовательно, константа равновесия K_w должна зависеть от ρ , т.е. $K_w = K_w(\rho)$.

Дополнительным аргументом в пользу этого предположения служит анализ размерности уравнений реакции:

$$\frac{j_{\rm H^+}}{dx} = \frac{j_{\rm OH^-}}{dx} = K_r (K_w - C_{\rm H^+} C_{\rm OH^-}),$$

где $K_w = (k_d/k_r)C_{\rm H_2O}$ — константа равновесия; k_d и k_r — коэффициенты диссоциации и рекомбинации соответственно; $C_{\rm H_2O}$, $C_{\rm H^+}$, $C_{\rm OH^-}$ — концентрации воды и ионов H⁺ и OH⁻. Из формулы для K_w следует, что k_d/k_r имеет размерность концентрации: $[k_d/k_r] = [C_{\rm H_2O}]$, как и плотность пространственного заряда, нормированная на число Фарадея: ρ/F .

Разлагая $K_w(\rho)$ (или, что то же самое, $k_d(\rho)/k_r(\rho) = (k_d/k_r)(\rho))$ в ряд Тейлора по ρ в окрестности $\rho = 0$ и ограничиваясь первым приближением, получаем эмпирическую формулу

$$\frac{k_d}{k_r}(\rho) = \frac{k_d(0)}{k_r(0)} + b\rho$$

где b — константа, определяемая экспериментально. Умножив на $C_{\rm H_{2}O}$, получим

$$K_w(\rho) = \frac{k_d}{k_r}(\rho)C_{\rm H_2O} = \left(\frac{k_d(0)}{k_r(0)} + b\rho\right)C_{H_2O}$$

или

$$K_w(\rho) = \frac{k_d(0)}{k_r(0)} C_{\rm H_2O} + b\rho C_{\rm H_2O}.$$

Вводя обозначения

$$K_{w_0} = \frac{k_d(0)}{k_r(0)} C_{H_2O} \quad \text{if} \quad b_0 = bFC_{H_2O} = \lambda C_{H_2O}$$

¹Впервые о зависимости потоков ионов от величины пространственного заряда упомянуто в работе В. В. Никоненко и др. [7].

где $\lambda = bF$ — безразмерная величина, и учитывая, что

$$\rho = \sum_{i=1}^{n} z_i C_i$$

где z_i — зарядовые числа, C_i — концентрации ионов, получим

$$K_w(\rho) = K_{w_0} + b_0 \sum_{i=1}^n z_i C_i.$$
(3)

Таким образом, мы получаем всего один безразмерный подгоночный параметр λ , физический смысл которого заключается во влиянии величины пространственного заряда на скорость диссоциации молекул воды. Функция $K_w(\rho)$ линейно зависит от концентраций ионов, что позволяет исследовать ее изменение в разных частях диффузионного слоя (см. рис. 1). Например, в области электронейтральности эта функция постоянна ($K_w(\rho) = K_{w_0}$), а в квазиравновесной области пространственного заряда для 1:1 электролита, где концентрация катионов C_1 значительно превышает концентрации других ионов, формула упрощается до вида

$$K_w(\rho) = K_{w_0} + b_0 C_1$$

Этот результат согласуется с экспоненциальной зависимостью константы равновесия от напряженности поля, так как в квазиравновесной области согласно приближению Дебая—Больцмана

$$\frac{dC_1}{dx} = -C_1 \frac{d\varphi}{dx},$$

где φ — потенциал. Интегрируя от точки x_0 до x, получим

$$C_1 = C_{1x_0} e^{-h_0 \frac{\varphi - \varphi_0}{h_0}} = C_{1x_0} e^{-h_0 \frac{d\varphi}{dx}} = C_{1x_0} e^{h_0 E},$$



Рис. 1. Схема диффузионного слоя для постановки краевой задачи. Масштаб не соблюден из соображений наглядности

[Figure 1. Schematic of the diffusion layer for the boundary value problem formulation. Scale is not preserved for clarity] что дает экспоненциальную зависимость константы равновесия от напряженности поля:

$$K_w(\rho) = K_{w_0} + b_0 C_{1x_0} e^{h_0 E}.$$
(4)

Следует отметить, что данные работы [15, рис. 5] демонстрируют практически одинаковый характер изменения напряженности электрического поля E и модуля пространственного заряда ρ вблизи биполярной границы. Это наблюдение позволяет рассматривать зависимость от модуля пространственного заряда ρ вместо зависимости от напряженности поля E.

Таким образом, формула (3) представляет собой обобщение экспоненциальной зависимости константы равновесия от напряженности. Из формулы (4) также следует экспериментально установленная в работе [7] закономерность: в сверхпредельных токовых режимах числа переноса продуктов диссоциации воды при заданных скачках потенциала $\Delta \varphi$ растут с уменьшением концентрации соли.

Действительно, используя асимптотическое решение упрощенной модели [12, 13], можно показать, что при уменьшении концентрации соли и фиксированном $\Delta \varphi$ величина C_{1x_0} уменьшается как степенная функция, а Eувеличивается экспоненциально. Поскольку экспонента растет быстрее любой степени, произведение $C_{1x_0}e^{h_0E}$ и, следовательно, константа равновесия $K_w(\rho) = K_{w_0} + b_0 C_{1x_0}e^{h_0E}$ увеличиваются. Эту же закономерность подтверждают проведенные численные исследования.

2. Математическая модель. Рассмотрим диффузионный слой, где координата x = 0 соответствует границе с объемом раствора (с известными заданными концентрациями), а x = h — границе раздела раствор/катионообменная мембрана. Концентрации и потоки ионов 1:1 электролита (например, K^+ и Cl^-) обозначим через C_i , j_i (i = 1, 2), а для ионов H^+ и OH^- — через C_i , j_i (i = 3, 4) соответственно [16, 17].

2.1. Система уравнений. Используя выражение для константы равновесия $K_w(\rho) = K_{w_0} + b_0(C_1 - C_2 + C_3 - C_4)$, предложим следующую математическую модель стационарного переноса ионов 1:1 электролита в диффузионном слое у катионообменной мембраны с учетом пространственного заряда и реакции диссоциации/рекомбинации [18]:

$$-\frac{dj_i}{dx} + R_i = 0, \quad i = 1, \dots, 4;$$
 (5)

$$j_i = -z_i \frac{F}{RT} D_i C_i \frac{d\varphi}{dx} - D_i \frac{dC_i}{dx}, \quad i = 1, \dots, 4;$$
(6)

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_r};\tag{7}$$

$$R_{1} = R_{2} = 0,$$

$$R_{3} = R_{4} = k_{d}(\rho)C_{H_{2}O} - k_{r}C_{3}C_{4} = k_{r}(K_{w}(\rho) - C_{3}C_{4}),$$

$$z_{1} = 1, \quad z_{2} = -1, \quad z_{3} = 1, \quad z_{4} = -1;$$
(8)

$$I = F \sum_{i=1}^{4} z_i j_i.$$
 (9)

Математическая модель включает следующую систему уравнений:

- уравнения материального баланса для каждого ионного компонента (5), выражающие закон сохранения массы в стационарных условиях;
- уравнения переноса Нернста–Планка (6), описывающие потоки ионов под действием градиентов концентрации и электрического потенциала;
- уравнение Пуассона (7), связывающее распределение электрического потенциала с пространственным зарядом системы;
- кинетические уравнения (8) для реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, учитывающие зависимость скорости диссоциации от локальной плотности заряда;
- уравнение для плотности полного тока (9), представляющее сумму фарадеевских вкладов всех ионных потоков (током заряжения двойного электрического слоя пренебрегаем).

Параметры модели включают в себя следующие физические величины и константы:

- $-\varepsilon_r$ относительная диэлектрическая проницаемость раствора;
- $-R = 8.314 \ \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}) \text{универсальная газовая постоянная;}$
- $-\varphi(x)$ распределение электрического потенциала в диффузионном слое;
- $-E(x) = -d\varphi/dx$ напряженность электрического поля;
- $-C_{i}(x)$ объемная концентрация *i*-го иона, моль/м³;
- $-i_i(x)$ плотность потока *i*-го иона, моль/(м² · c);
- D_i коэффициент диффузии *i*-го иона, м $^2/c$;
- $-k_r = 1.1 \cdot 10^8 \text{ м}^3/(\text{с-моль}) \text{константа скорости рекомбинации ионов [19];} K_{w_0} = k_d C_{\text{H}_2\text{O}}/k_r = 1.0 \cdot 10^{-8} \text{ моль}^2/\text{м}^6$ ионное произведение воды в объеме раствора;
- $-k_d = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ константа скорости диссоциации воды [20–22]; $C_{
 m H_2O} \approx 55.5 \cdot 10^3$ моль/м³— концентрация воды.

2.2. Краевые условия. Наблюдается существенная асимметрия в генерации ионов H⁺ и OH⁻ на анионо- и катионообменных мембранах. На анионообменных мембранах (например, МА-40, МА-41) генерация протекает интенсивнее: ионы ОН- переносятся через мембрану и далее не участвуют в процессах переноса, а ионы H⁺ движутся в сторону катионообменной мембраны. Модификация анионообменных мембран позволяет снизить интенсивность генерации H⁺/OH⁻, приводя к подкислению раствора во всем объеме канала обессоливания, тогда как подщелачивание наблюдается только вблизи катионообменной мембраны. Эта асимметрия требует различных подходов к математическому моделированию процессов переноса в диффузионных слоях у разных мембран, что отражается в краевых условиях. В данной работе рассматривается перенос в диффузионном слое у катионообменной мембраны, что позволяет исследовать влияние электрического поля на скорость некаталитической диссоциации воды и рекомбинации ионов H⁺/OH⁻.

Граничные условия при x = 0 (объем раствора):

$$C_1(0) = C_{10}, \quad C_2(0) = C_{20}, \quad C_4(0) = \frac{K_{w_0}}{C_{30}},$$
 (10)

$$C_3(0) = C_{30}, \quad C_{30} \gg \sqrt{K_{w_0}},$$
 (11)

$$\varphi(0) = d. \tag{12}$$

Концентрации C_{10} , C_{20} и C_{30} в (10), (11) задаются как известные пара-

метры модели. Условие $C_{30} \gg \sqrt{K_{w_0}}$ в (11) соответствует сильному подкислению раствора в объеме.² Увеличение потока H⁺ за счет изменения константы равновесия в области пространственного заряда (ОПЗ) у анионообменной мембраны незначительно по сравнению с потоком от каталитической диссоциации воды на поверхности анионообменной мембраны и может быть проигнорировано.

Граничные условия на границе раствор/мембрана (x = h):

$$C_1(h) = C_{1k},$$
 (13)

$$\left[\frac{F}{RT}C_2D_2\frac{d\varphi}{dx} - D_2\frac{dC_2}{dx}\right]_{x=h} = 0,$$
(14)

$$\left. \frac{dC_3}{dx} \right|_{x=h} = 0,\tag{15}$$

$$\left[\frac{F}{RT}C_4 D_4 \frac{d\varphi}{dx} - D_4 \frac{dC_4}{dx}\right]_{x=h} = j_{4k},\tag{16}$$

$$\varphi(h) = 0. \tag{17}$$

Физическая интерпретация граничных условий при x = h:

- условие (13) определяет концентрацию катионов у поверхности мембраны C_{1k}, которая устанавливается равной ее обменной емкости;
- условие (14) отражает свойство идеальной селективности мембраны нулевой поток анионов через границу (отсутствие проникновения анионов в мембрану);
- условие (15) показывает, что ионы водорода H⁺ свободно проникают через мембрану (нулевой градиент концентрации на границе), что связано с их малой концентрацией по сравнению с основными катионами;
- условие (16) задает поток гидроксид-ионов $OH^-(j_{4k})$, инжектируемых с поверхности мембраны в раствор, что обусловлено менее интенсивной, но все же существующей генерацией H^+/OH^- -пар на катионообменной мембране;
- условие (17) фиксирует нулевое значение электрического потенциала на границе с мембраной.

Следует отметить, что интенсивность генерации $\rm H^+/OH^-$ -пар на катионообменных мембранах существенно ниже, чем на анионообменных, что приводит к асимметрии в распределении этих ионов в системе.

В данной работе при фиксированном скачке потенциала (12), (17) плотность тока определяется по формуле (9) [19–22].

3. Результаты и обсуждение. Реакция диссоциации молекул воды в мембранных системах может протекать двумя принципиально различными путями: каталитическим, обусловленным присутствием функциональных групп мембраны, и некаталитическим (электролитическим), связанным с влиянием пространственного заряда. Следует подчеркнуть, что некаталитическая диссоциация характеризуется максимально достижимой скоростью, лимитируемой фундаментальной константой диссоциации.

В области малых скачков потенциала или при плотностях тока ниже предельных значений (допредельный режим) пространственный заряд локали-

²Концентрация ионов Н⁺ превышает равновесное значение в десятки и сотни раз.

зован в непосредственной близости от ионообменной мембраны и в первом приближении демонстрирует независимость от величины плотности тока, что соответствует его квазиравновесному состоянию. В данных условиях некаталитическая реакция диссоциации, протекающая исключительно в пределах малой квазиравновесной ОПЗ и характеризующаяся постоянством константы скорости диссоциации, оказывает пренебрежимо малое влияние на процессы переноса ионов соли. Однако при учете зависимости константы скорости диссоциации, а следовательно, и константы равновесия от величины пространственного заряда наблюдается выраженный сверхлинейный рост потоков ионов H⁺ и OH⁻, что приводит к существенному влиянию некаталитической реакции диссоциации на перенос ионов соли.

При превышении предельных значений скачка потенциала или плотности тока (сверхпредельный режим), согласно данным работ [12, 13], формируется расширенная ОПЗ, размеры которой, оставаясь меньшими, становятся сопоставимыми с толщиной диффузионного слоя, в то время как квазиравновесная ОПЗ сохраняет свои характеристики. В сверхпредельном режиме некаталитическая реакция диссоциации протекает как в квазиравновесной, так и в расширенной ОПЗ, оказывая существенное влияние на перенос ионов соли. Для конкретизации дальнейшего изложения определим значения пара-метров модели: $C_0 = 1$ моль/м³, $b_0 = 0.1$. Поскольку настоящее исследование сосредоточено на изучении влияния пространственного заряда на константу равновесия некаталитической реакции диссоциации, принято $j_{4k} = 0$.

3.1. Структура диффузионного слоя. Для детального анализа пространственной организации диффузионного слоя введем функцию распределения пространственного заряда:

$$\rho(x) = F(C_1 - C_2 + C_3 - C_4),$$

где *F* — число Фарадея, *C_i* — концентрации соответствующих ионов. Важно отметить, что модифицированная константа равновесия диссоциации воды

$$K_w(\rho) = K_{w_0} + b_0(C_1 - C_2 + C_3 - C_4)$$

демонстрирует пространственное распределение, аналогичное распределению $\rho(x)$. Ключевую роль в анализе играет функция равновесия

$$P_w(x) = K_w(\rho)C_{\rm H_2O} - C_3C_4 = (K_{w_0} + b_0\rho/F)C_{\rm H_2O} - C_3C_4,$$

которая характеризует баланс между процессами диссоциации и рекомбинации. Физический смысл функции $P_w(x)$ заключается в следующем: — при $P_w(x) = 0$ система находится в состоянии динамического равнове-

- сия;

- при $P_w(x) > 0$ преобладает процесс диссоциации молекул воды; - при $P_w(x) < 0$ доминирует процесс рекомбинации ионов. Численное решение краевой задачи математической модели позволило выявить сложную гетерогенную структуру диффузионного слоя, схематиче-ски представленную на рис. 1. Установлено, что диффузионный слой включает следующие характерные области:

область рекомбинации ионов;

- область пространственного заряда (ОПЗ);
- область электронейтральности (OЭH);
- переходные слои между указанными областями.

На рис. 1 схематически представлены ключевые характеристические точки структуры диффузионного слоя:

- $-x_r$ центр области рекомбинации ионов; $-x_c$ центр переходного (промежуточного) слоя между ОЭН и расширенной ОПЗ:
- x_a левая граница квазиравновесной ОПЗ, примыкающей к поверхности катионообменной мембраны.

Область рекомбинации представляет собой симметричную (с большой степенью точности) окрестность точки x_r размером $(x_r - \delta_1, x_r + \delta_1)$. Образование области рекомбинации обусловлено взаимодействием ионов водорода Н⁺. генерируемых как в результате каталитической реакции на поверхности анионообменной мембраны, так и за счет некаталитической диссоциации воды в ОПЗ у анионообменной мембраны (см. граничные условия), с гидроксидионами ОН-, образующимися при некаталитической диссоциации в ОПЗ у катионообменной мембраны, включая их дополнительное образование, связанное с зависимостью константы равновесия от величины пространственного заряда. Хотя константа скорости рекомбинации имеет высокое значение, ее конечная величина приводит к двум взаимосвязанным эффектам: во-первых, к малому размеру области рекомбинации по сравнению с другими структурными элементами диффузионного слоя, а во-вторых, к возникновению пространственного заряда в данной области вследствие конечного времени рекомбинации. Существенная асимметрия в интенсивности каталитической генерации ионов H^+/OH^- на анионообменной $(j_{H^+} \gg 0)$ и катионообменной $(j_{4k} \approx 0)$ мембранах приводит к формированию избыточной концентрации ионов водорода и, как следствие, к появлению положительного пространственного заряда в области рекомбинации (см. рис. 1). Центр области рекомбинации и величина пространственного заряда определяются балансом потоков ионов H⁺/OH⁻, что демонстрируется на примере увеличения потока гидроксид-ионов при фиксированном значении $b_0 = 0.1$ и неизменном граничном условии (11), приводящего к уменьшению величины положительного пространственного заряда и смещению положения области рекомбинации в направлении катионообменной мембраны.

В интервале $(0, x_r - \delta_1)$ наблюдается значительное смещение кислотноосновного равновесия в сторону подкисления раствора, что обусловлено генерацией ионов H⁺ на поверхности анионообменной мембраны (см. граничные условия). В данной области концентрация гидроксид-ионов OH⁻ пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией ионов водорода Н⁺. Анализ показывает, что концентрации катионов и анионов сохраняют равенство с высокой точностью даже при искусственном нарушении этого условия в точке x = 0 для выполнения требования электронейтральности. В последнем случае возникающий пограничный слой (рис. 1) компенсирует это неравенство. При отсутствии требования строгой электронейтральности в точке x = 0пограничный слой не формируется, и во всей подкисленной области возникает положительный пространственный заряд, величина которого определяется потоком ионов H⁺ с анионообменной мембраны. Таким образом, область

 $[0, x_r - \delta_1)$ формально представляет собой объемную зону с равномерно распределенным пространственным зарядом (рис. 2), однако в силу его малой величины в первом приближении данную область можно считать практически электронейтральной.

Точка x_c определяет центр узкого переходного слоя $(x_c - \delta_2, x_c + \delta_2)$, разделяющего область электронейтральности $(x_r + \delta_1, x_c - \delta_2)$ и область про-странственного заряда $(x_c + \delta_2, h]$. Последняя, в свою очередь, состоит из двух подобластей: расширенной ОПЗ $(x_c + \delta_2, x_q)$ и квазиравновесной ОПЗ $(x_a, h]$. Важно отметить, что в точке x_c наблюдается локальный максимум пространственного заряда, что свидетельствует о переходном характере данной области.

В пределах ОЭН величина пространственного заряда $\rho(x)$, хотя и возрастает, остается настолько незначительной, что в рамках первого приближения можно пренебречь ее влиянием и считать выполненными следующие условия:

- условие локальной электронейтральности ($\rho(x) \approx 0$);

– условие динамического равновесия реакций $(P_w(x) \approx 0)$. Расширенная ОПЗ характеризуется следующими ключевыми особенностями:

- интенсивная некаталитическая диссоциация молекул воды;
- существенная модификация эффективной константы равновесия $K_w(\rho)$;
- увеличение скорости некаталитического процесса диссоциации (см. рис. 3).

Наиболее выраженные эффекты наблюдаются в квазиравновесной ОПЗ:

- экспоненциальный рост модифицированной константы равновесия;
- соответствующий экспоненциальный рост потоков ионов H⁺/OH⁻;
- формирование сильного градиента электрического потенциала.

3.2. Влияние вариаций константы равновесия на ионные потоки H⁺/OH⁻. В области электронейтральности, где устанавливается динамическое равновесие между процессами диссоциации и рекомбинации, наблюдаются следующие особенности ионных потоков:

- поток ионов H⁺ (j₃) практически нулевой;
- поток ионов $OH^{-}(j_4)$ сохраняет постоянное отрицательное значение;
- величина потока ОН- демонстрирует выраженную зависимость от вариаций константы равновесия $K_w(\rho)$.

В пределах внутренней области пространственного заряда ($[0, x_r - \delta_1)$) распределение потоков имеет обратную картину:

- поток ОН⁻ (j_4) стремится к нулю; поток H⁺ (j_3) сохраняет положительное постоянное значение; интенсивность потока H⁺ существенно зависит от изменений $K_w(\rho)$.

В расширенной области пространственного заряда (ОПЗ) $[x_c + \delta_2, x_q]$ экс-периментальные данные и численное моделирование демонстрируют следующие характерные особенности:

- линейное нарастание величин потоков $H^+(j_3)$ и $OH^-(j_4)$ по мере при-ближения к мембране, что обусловлено нарушением баланса между процессами диссоциации и рекомбинации;
- существенное преобладание некаталитической диссоциации молекул воды над процессом рекомбинации ионов, что количественно выражается в положительных значениях функции равновесия $P_w(x) > 0;$
- явно выраженная зависимость ионных потоков от модифицированной



Рис. 2. Пространственное распределение (а) плотности пространственного заряда $\rho(x)$ и (b) функции равновесия $P_w(x)$ в диффузионном слое. Вставки демонстрируют увеличенные участки вблизи граничных областей при x = 0 (объем раствора) и x = h (граница мембраны). Синие кривые соответствуют базовой модели (b = 0), зеленые кривые отражают модифицированную модель с учетом зависимости константы равновесия от пространственного заряда ($b = 10^{-6}$) (онлайн в цвете)

[Figure 2. (color online) Spatial distributions of (a) space charge density $\rho(x)$ and (b) equilibrium function $P_w(x)$ in the diffusion layer. Insets show magnified regions near the boundary areas at x = 0 (solution bulk) and x = h (membrane interface). Blue curves correspond to the base model (b = 0), while green curves represent the modified model accounting for the dependence of the equilibrium constant on space charge $(b = 10^{-6})$]



Рис. 3. Пространственное распределение модифицированной константы равновесия $K_w(x) = K_{w_0} + b\rho(x)$ в диффузионном слое, где K_{w_0} — константа равновесия в объеме раствора, а $\rho(x)$ — плотность пространственного заряда. На вставках показаны увеличенные области вблизи границ при x = 0 (объем раствора) и x = h (граница мембраны). Синяя кривая — $b = 10^{-6}$ (учет зависимости от пространственного заряда); зеленая кривая — b = 0 (базовый случай с постоянной K_w). Зависимость от $\rho(x)$ приводит к значительным изменениям вблизи границы мембраны (онлайн в цвете)

[Figure 3. (color online) Spatial distribution of the modified equilibrium constant $K_w(x) = K_{w_0} + b\rho(x)$ in the diffusion layer, where K_{w_0} is the bulk equilibrium constant and $\rho(x)$ is the space charge density. Insets show magnified regions near the boundaries at x = 0 (solution bulk) and x = h (membrane interface). Blue curve $-b = 10^{-6}$ (space-charge-dependent case); green curve -b = 0 (reference case with constant K_w). The dependence on $\rho(x)$ leads to significant variations near the membrane interface]

константы равновесия $K_w(\rho)$, проявляющаяся в увеличении их абсолютных значений при $b = 10^{-6}$ по сравнению с базовым случаем (b = 0).

Наиболее существенные изменения физико-химических параметров системы наблюдаются в квазиравновесной ОПЗ ($[x_q, h]$), что количественно проявляется в следующих эффектах:

- экспоненциальный рост эффективной константы равновесия $K_w(x) = K_{w_0} + b\rho(x)$, где параметр *b* отражает степень влияния пространственного заряда на равновесные характеристики;
- согласованный экспоненциальный рост потоков ионов H^+ (j_3) и OH^- (j_4), что подтверждается результатами численного моделирования, представленными на рис. 4;
- формирование значительного по величине пространственного заряда $\rho(x) = F(C_1 C_2 + C_3 C_4)$, достигающего максимальных значений в непосредственной близости от поверхности мембраны $(x \to h)$.



Рис. 4. Пространственное распределение потоков ионов H⁺ (j_3) и OH⁻ (j_4) в диффузионном слое. На вставках показано увеличение областей вблизи границ x = 0 (объем раствора) и x = h (граница мембраны). Обозначения: синяя кривая — поток ионов H⁺ при b = 0; зеленая кривая — поток ионов H⁺ при $b = 10^{-6}$; красная кривая — поток ионов OH⁻ при b = 0; голубая кривая — поток ионов OH⁻ при $b = 10^{-6}$ (онлайн в цвете)

[Figure 4. (color online) Spatial distribution of ion fluxes for H^+ (j_3) and $OH^ (j_4)$ in the diffusion layer. Insets display magnified regions adjacent to the boundaries at x = 0 (solution bulk) and x = h (membrane interface). Legend: blue curve - H^+ ion flux at b = 0; green curve - H^+ ion flux at $b = 10^{-6}$; red curve - OH^- ion flux at b = 0; cyan curve - OH^- ion flux at $b = 10^{-6}$]

Заключение. Предложена новая теоретическая модель, описывающая влияние внешнего электрического поля на константу равновесия K_w реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды. В отличие от существующих подходов, в разработанной модели изменение константы равновесия обусловлено не напряженностью электрического поля E, а величиной пространственного заряда ρ , что представляет собой принципиально новое концептуальное решение.

Основные достижения работы:

- разработана математическая модель переноса ионов бинарного электролита в диффузионном слое у поверхности катионообменной мембраны, учитывающая зависимость $K_w(\rho)$;
- установлено, что предложенная модель приводит к значительному (на порядок величины) росту потоков ионов H⁺/OH⁻;
- показано, что в квазиравновесном примембранном слое наблюдается увеличение константы равновесия в 5–10 раз, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [7].

Полученные результаты открывают новые возможности для управления ионным транспортом в мембранных системах за счет контроля пространственного заряда. Конкурирующие интересы. Заявляем, что в отношении авторства и публикации этой статьи конфликта интересов не имеем.

Авторский вклад и ответственность. Р.Р. Назаров — разработка численно-аналитического метода и программы для численных экспериментов; компьютерное и математическое моделирование; интерпретация результатов; подготовка первоначального варианта рукописи; доработка текста. А.В. Коваленко — компьютерное моделирование; обработка и анализ экспериментальных данных; написание первоначального варианта рукописи. Р.А. Бостанов — обработка и анализ экспериментальных данных; интерпретация результатов. М.Х. Уртенов — инициация исследования; математическое моделирование; разработка численно-аналитического метода; интерпретация результатов; подготовка первоначального варианта рукописи; доработка текста. Все авторы участвовали в утверждении окончательной версии рукописи. Авторы несут ответственность за содержание статьи.

Финансирование. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24–19–00648, https://rscf.ru/project/24-19-00648/.

Благодарность. Авторы благодарны рецензентам за тщательное прочтение статьи, ценные предложения и комментарии.

Библиографический список

- Ershkov S., Burmasheva N. V., Leshchenko D. D., Prosviryakov E. Yu. Exact solutions of the Oberbeck-Boussinesq equations for the description of shear thermal diffusion of Newtonian fluid flows // Symmetry, 2023. vol. 15, no. 9, 1730. EDN: UXUKDI. DOI: https://doi.org/10. 3390/sym15091730.
- Burmasheva N. V., Prosviryakov E. Yu. Exact solutions to the Oberbeck-Boussinesq equations for shear flows of a viscous binary fluid with allowance made for the Soret effect // Bulletin Irkutsk State Univ., Ser. Mathematics, 2021. vol. 37. pp. 17-30. EDN: NTNSFJ. DOI: https://doi.org/10.26516/1997-7670.2021.37.17.
- Бурмашева Н. В., Просвиряков Е. Ю. Точное решение типа Куэтта-Пуазейля для установившихся концентрационных течений // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.матем. науки, 2022. Т. 164, №4. С. 285-301. EDN: FXLLHT. DOI: https://doi.org/10. 26907/2541-7746.2022.4.285-301.
- Bashurov V. V., Prosviryakov E. Yu. Steady thermo-diffusive shear Couette flow of incompressible fluid. Velocity field analysis // Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.], 2021. vol. 25, no. 4. pp. 763-775. EDN: AXCZUX. DOI: https://doi.org/10.14498/vsgtu1878.
- Burmasheva N. V., Prosviryakov E. Yu. Influence of the Dufour effect on shear thermal diffusion flows // Dynamics, 2022. vol. 2, no. 4. pp. 367-379. EDN: NGVOBP. DOI: https:// doi.org/10.3390/dynamics2040021.
- 6. Шельдешов Н. В. Процессы с участием ионов водорода и гидроксила в системах с ионообменными мембранами : Дис.... докт. хим. наук: 02.00.05 электрохимия. Краснодар: КубГУ, 2002. 405 с. EDN: NNNGQN.
- 7. Никоненко В. В., Письменская Н. Д., Володина Е. И. Зависимость скорости генерации Н⁺- и ОН⁻-ионов на границе ионообменная мембрана/разбавленный раствор от плотности тока // Электрохимия, 2005. Т. 41, № 11. С. 1351–1357. EDN: HSIUHJ.
- 8. Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Коварский Н. Я. [и др.] Биполярная ионообменная мембрана : Авторское свидетельство № 745193 А1 СССР, МПК С25В 13/04. № 2665517 : заявл. 18.09.1978 : опубл. 15.04.1990. EDN: VNZYHP.
- Головня В.А., Капустин А. Ф., Смирнова Н. М. [и др.] Способ регенерации неорганических кислот : Авторское свидетельство № 865321 А1 СССР, МПК В01D 13/00.
 № 2867388 : заявл. 04.01.1980 : опубл. 23.09.1981. EDN: GSAAWG.

- Смагин В. Н., Чухин В. А., Медведев И. Н., Щекотов П. Д. Электродиализатор для обессоливания воды : Авторское свидетельство № 971403 А1 СССР, МПК В01D 13/02.
 № 3275226 : заявл. 10.04.1981 : опубл. 07.11.1982. EDN: STKKOM.
- 11. Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Лацков В. Л. [и др.] Биполярная ионообменная мембрана : Авторское свидетельство № 1150989 А1 СССР, МПК С25В 13/00, В01D 69/00. № 3634930 : заявл. 22.07.1983 : опубл. 15.11.1990. EDN: UYAFXH.
- Rubinshtein I., Maletzki F. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface // J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1991. vol. 87, no. 13. pp. 2079–2087. DOI: https://doi.org/10.1039/FT9918702079.
- Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования "запредельного" тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной // Электрохимия, 2002. Т. 38, № 8. С. 956–967. EDN: RSNSYP.
- Гребень В. П., Пивоваров Н. Я. Лацков В. Л. [и др.]. Электродиализатор : Авторское свидетельство № 1237230 СССР, МПК В01D 13/02. № 3736135 : заявл. 04.05.1984 : опубл. 15.06.1986. EDN: LHEPGD.
- Mareev S. A., Evdochenko E., Wessling M., et al. A comprehensive mathematical model of water splitting in bipolar membranes: Impact of the spatial distribution of fixed charges and catalyst at bipolar junction // J. Membr. Sci., 2020. T. 603, 118010. EDN: AJNNIW. DOI: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118010.
- 16. Коваленко А. В., Узденова А. М., Овсянникова А. В. [и др.] Математическое моделирование влияния спейсеров на массоперенос в электромембранных системах // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки, 2022. Т. 26, № 3. С. 520–543. EDN: JWREJU. DOI: https://doi.org/10.14498/vsgtu1944.
- 17. Казаковцева Е. В., Коваленко А. В., Письменский А. В., Уртенов М. Х. Гибридный численно-аналитический метод решения задач переноса ионов соли в мембранных системах с осевой симметрией // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки, 2024. Т. 28, № 1. С. 130–151. EDN: B0XTTX. DOI: https://doi.org/10.14498/vsgtu2043.
- Newman J. S. *Electrochemical Systems*. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc., 2004. xx+647 pp.
- Urtenov M. K., Kovalenko A. V., Sukhinov A. I., et al. Model and numerical experiment for calculating the theoretical current-voltage characteristic in electro-membrane systems // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019. vol. 680. pp. 012030. EDN: AUNMRR. DOI: https:// doi.org/10.1088/1757-899X/680/1/012030.
- Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Chubyr N. O., Urtenov M. Kh. Mathematical modeling of electrodialysis of a dilute solution with accounting for water dissociation-recombination reactions // Desalination, 2023. vol. 550, 116398. EDN: UCCTJU. DOI: https://doi.org/10. 1016/j.desal.2023.116398.
- 21. Узденова А. М., Коваленко А. В., Уртенов М. Х., Никоненко В. В. Теоретический анализ влияния концентрации ионов в объеме раствора и у поверхности мембраны на массоперенос при сверхпредельных токах // Электрохимия, 2017. Т. 53, № 11. С. 1421– 1433. EDN: JVMTDS. DOI: https://doi.org/10.7868/S0424857017110032.
- Kovalenko A. V., Yzdenova A. M., Sukhinov A. I., et al. Simulation of galvanic dynamic mode in membrane hydrocleaning systems taking into account space charg // AIP Conf. Proc., 2019. vol. 2188, 050021. EDN: YHCGZX. DOI: https://doi.org/10.1063/1.5138448.

MSC: 76W05, 92E20, 65Z05

Mathematical modeling of the influence of dissociation/recombination rate constant dependence on salt ion transport in the diffusion layer near an ion-exchange membrane

R. R. Nazarov¹, A. V. Kovalenko¹, R. A. Bostanov², M. Kh. $Urtenov^1$

¹ Kuban State University, 149, Stavropolskaya st., Krasnodar, 350040, Russian Federation.

² Umar Aliev Karachay–Cherkess State University,

29, Lenina st., Karachayevsk, 369202, Russian Federation.

Abstract

This study presents a novel theoretical model of steady-state ion transport through cation-exchange membrane systems. Unlike existing theoretical approaches, the proposed model relates modifications in the equilibrium constant not only to the electric potential gradient, but also to spatial charge distribution. Analysis of the Poisson equation confirms the significant dependence of ion dissociation kinetics on local space charge density within the membrane structure.

The developed mathematical model, incorporating this dependence, enables a more accurate description of diffusion-migration processes in cationexchange membranes. The obtained results provide a more precise description of ion behavior under steady-state transport conditions — a crucial factor for developing advanced membrane materials and technological processes. The proposed model can be applied in various technological fields employing ion-exchange membrane systems, including water treatment processes and energy converters.

A key advantage of the proposed model is its capability for comprehensive consideration of critical ion transport parameters: solution ionic strength, temperature conditions, and membrane structural-functional characteristics.

Mathematical Modeling, Numerical Methods and Software Complexes **Research Article**

© Authors, 2025

© Samara State Technical University, 2025 (Compilation, Design, and Layout) a common Attribution 4.0 International License (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Please cite this article in press as:

Nazarov R. R., Kovalenko A. V., Bostanov R. A., Urtenov M. Kh. Mathematical modeling of the influence of dissociation/recombination rate constant dependence on salt ion transport in the diffusion layer near an ion-exchange membrane, Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.], 2025, vol. 29, no. 1, pp. 109-128. EDN: AZCCRJ. DOI: 10.14498/vsgtu2101 (In Russian).

Authors' Details:

Roman R. Nazarov D https://orcid.org/0009-0001-7280-0563 Postgraduate Research Student; Dept. of Data Analysis and Artificial Intelligence¹; e-mail: r.nazarov1998@mail.ru

Anna V. Kovalenko 🖄 🗅 https://orcid.org/0000-0002-3991-3953 Dr. Techn. Sci., Associate Professor; Head of Department; Dept. of Data Analysis and Artificial Intelligence¹; e-mail: savanna-05@mail.ru

This enables more accurate prediction of membrane system performance in actual technological processes.

In particular, application of this model in membrane water purification systems allows optimization of demineralization processes, thereby enhancing water treatment efficiency while reducing energy consumption in the technological cycle.

Thus, the developed model offers new opportunities for both fundamental research and practical optimization of mass transfer processes in ionexchange membrane systems.

Keywords: dissociation, recombination, dissociation rate, strong electric fields, dissociation constant modification, space charge, diffusion layer, Poisson equation, non-equilibrium kinetics, ion transport, membrane transport.

Received: 1st July, 2024 / Revised: 3rd October, 2024 / Accepted: 16th October, 2024 / First online: 17th March, 2025

Competing interests. We declare that we have no conflict of interest regarding the authorship and publication of this article.

Authors' contributions and responsibilities. R.R. Nazarov: Development of the numerical-analytical method and software for numerical experiments; Computer and mathematical modeling; Interpretation of results; Drafting the initial manuscript; Manuscript revision. A.V. Kovalenko: Computer modeling; Processing and analysis of experimental data; Drafting the initial manuscript. R.A. Bostanov: Data processing and analysis; Interpretation of results. M.Kh. Urtenov: Research initiation; Mathematical modeling; Development of the numerical-analytical method; Interpretation of results; Drafting the initial manuscript revision. All authors reviewed and approved the final version of the manuscript. The authors take full responsibility for the content of the article.

Funding. The research was funded by the Russian Science Foundation (project no. 24–19–00648), https://rscf.ru/en/project/24-19-00648/.

Acknowledgments. The authors are grateful to the reviewers for the careful reading of the article, valuable suggestions, and comments.

References

- Ershkov S., Burmasheva N. V., Leshchenko D. D., Prosviryakov E. Yu. Exact solutions of the Oberbeck-Boussinesq equations for the description of shear thermal diffusion of Newtonian fluid flows, *Symmetry*, 2023, vol. 15, no. 9, 1730. EDN: UXUKDI. DOI: https://doi.org/10. 3390/sym15091730.
- Burmasheva N. V., Prosviryakov E. Yu. Exact solutions to the Oberbeck-Boussinesq equations for shear flows of a viscous binary fluid with allowance made for the Soret effect, *Bulletin Irkutsk State Univ., Ser. Mathematics*, 2021, vol. 37, pp. 17-30. EDN: NTNSFJ. DOI: https://doi.org/10.26516/1997-7670.2021.37.17.
- Burmasheva N. V., Prosviryakov E. Yu. Exact solution of the Couette-Poiseuille type for steady concentration flows, Uchen. Zap. Kazan. Univ., Ser. Fiziko-Matem. Nauki, 2022,

Cand. Phys. & Math. Sci., Associate Professor; Dept. of Mathematical Analysis²; e-mail: bost-rasul@yandex.ru

Makhamet Kh. Urtenov D https://orcid.org/0000-0002-0252-6247 Dr. Phys. & Math. Sci., Professor; Dept. of Applied Mathematics¹; e-mail:urtenovmax@mail.ru

Ramazan A. Bostanov D https://orcid.org/0000-0002-8502-7653

vol.164, no.4, pp. 285-301 (In Russian). EDN: FXLLHT. DOI: https://doi.org/10.26907/2541-7746.2022.4.285-301.

- Bashurov V. V., Prosviryakov E. Yu. Steady thermo-diffusive shear Couette flow of incompressible fluid. Velocity field analysis, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki* [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.], 2021, vol. 25, no. 4, pp. 763-775. EDN: AXCZUX. DOI: https://doi.org/10.14498/vsgtu1878.
- Burmasheva N. V., Prosviryakov E. Yu. Influence of the Dufour effect on shear thermal diffusion flows, *Dynamics*, 2022, vol. 2, no. 4, pp. 367-379. EDN: NGVOBP. DOI: https://doi. org/10.3390/dynamics2040021.
- Shel'deshov N. V. Processes of Hydrogen and Hydroxyl Ions in Ion-Exchange Membrane Systems, Doctoral dissertation in Chemical Sciences (Specialty: 02.00.05 Electrochemistry). Krasnodar, Kuban State Univ., 2002, 405 pp. (In Russian). EDN: NNNGQN.
- Nikonenko V. V., Pis'menskaya N. D., Volodina E. I. Rate of generation of ions H⁺- and OH⁻ at the ion-exchange membrane/dilute solution interface as a function of the current density, *Russ. J. Electrochem.*, 2005, vol. 41, no. 11, pp. 1205–1210. EDN: LJAQQR. DOI: https://doi. org/10.1007/s11175-005-0203-z.
- Grebennikov V. P., Pivovarov N. Ya., Kovarsky N. Ya., et al. *Bipolar Ion-Exchange Membrane*, USSR Patent SU 745193 A1, IPC C25B 13/04. Appl. 2665517, 1978-09-18; publ. 1990-04-15 (In Russian). EDN: VNZYHP.
- Golovnya V. A., Kapustin A. F., Smirnova N. M., et al. Process for Inorganic Acid Regeneration, USSR Patent SU 865321 A1, IPC B01D 13/00. Appl. 2867388, 1980-01-04; publ. 1981-09-23 (In Russian). EDN: GSAAWG.
- Smagin V. N., Chukhin V. A., Medvedev I. N., Shchekotov P. D. Water Desalination Electrodialyzer, USSR Patent SU 971403 A1, IPC B01D 13/02. Appl. 3275226, 1981-04-10; publ. 1982-11-07 (In Russian). EDN: STKKOM.
- Grebennikov V. P., Pivovarov N. Ya., Latskov V. L., et al. *Bipolar Ion-Exchange Membrane*, USSR Patent SU 1150989 A1, IPC C25B 13/00, B01D 69/00. Appl. 3634930, 1983-07-22; publ. 1990-11-15 (In Russian). EDN: UYAFXH.
- Rubinshtein I., Maletzki F. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1991, vol. 87, no. 13, pp. 2079–2087. DOI: https://doi.org/10.1039/FT9918702079.
- Rubinshtein I., Zaltzman B., Pretz J., Linder C. Experimental verification of the electroosmotic mechanism of overlimiting conductance through a cation exchange electrodialysis membrane, *Rus. J. Electrochem.*, 2002, vol. 38, no. 8, pp. 853–863. EDN: VBRMLJ. DOI: https://doi.org/10.1023/A:1016861711744.
- Grebennikov V. P., Pivovarov N. Ya., Latckov V. L., et al. *Electrodialyzer*, USSR Patent SU 1237230 A1, IPC B01D 13/02. Appl. 3736135, 1984-05-04; publ. 1986-06-15 (In Russian). EDN: LHEPGD.
- Mareev S. A., Evdochenko E., Wessling M., et al. A comprehensive mathematical model of water splitting in bipolar membranes: Impact of the spatial distribution of fixed charges and catalyst at bipolar junction, *J. Membr. Sci.*, 2020, vol. 603, 118010. EDN: AJNNIW. DOI: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118010.
- Kovalenko A. V., Uzdenova A. M., Ovsyannikova A. V., et al. Mathematical modeling of the effect of spacers on mass transfer in electromembrane systems, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki* [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.], 2022, vol. 26, no. 3, pp. 520–543 (In Russian). EDN: JWREJU. DOI: https://doi.org/ 10.14498/vsgtu1944.
- Kazakovtseva E. V., Kovalenko A. V., Pismenskiy A. V., Urtenov M. Kh. Hybrid numericalanalytical method for solving the problems of salt ion transport in membrane systems with axial symmetry, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ., Ser. Fiz.-Mat. Nauki* [J. Samara State Tech. Univ., Ser. Phys. Math. Sci.], 2024, vol. 28, no. 1, pp. 130–151 (In Russian). EDN: BOXTTX. DOI: https://doi.org/10.14498/vsgtu2043.
- 18. Newman J. S. *Electrochemical Systems*. Hoboken, N.J., John Wiley & Sons, Inc., 2004, xx+647 pp.

- Urtenov M. K., Kovalenko A. V., Sukhinov A. I., et al. Model and numerical experiment for calculating the theoretical current-voltage characteristic in electro-membrane systems, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, vol. 680, pp. 012030. EDN: AUNMRR. DOI: https:// doi.org/10.1088/1757-899X/680/1/012030.
- Kovalenko A. V., Nikonenko V. V., Chubyr N. O., Urtenov M. Kh. Mathematical modeling of electrodialysis of a dilute solution with accounting for water dissociation-recombination reactions, *Desalination*, 2023, vol. 550, 116398. EDN: UCCTJU. DOI: https://doi.org/10.1016/ j.desal.2023.116398.
- Uzdenova A. M., Kovalenko A. V., Urtenov M. K., Nikonenko V. V. Theoretical analysis of the effect of ion concentration in solution bulk and at membrane surface on the mass transfer at overlimiting currents, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 11, pp. 1254–1265. EDN: XXDDNZ. DOI: https://doi.org/10.1134/S1023193517110179.
- Kovalenko A. V., Yzdenova A. M., Sukhinov A. I., et al. Simulation of galvanic dynamic mode in membrane hydrocleaning systems taking into account space charg, *AIP Conf. Proc.*, 2019, vol. 2188, 050021. EDN: YHCGZX DOI: https://doi.org/10.1063/1.5138448.