



РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Научная статья
05.17.08 Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК 544.62
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.03.023

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА ИОНОВ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Мохаммед Кадер Джубари ¹, Надежда Вячеславовна Алексеева ²

^{1,2} Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

¹ mohammedqader1983@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8070-9647>

² alexejewa.nadja@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9335-0477>

Аннотация. Электродиализ (ЭД) – это метод электрохимического разделения, при котором ионы избирательно переносятся через ионоселективные мембраны под действием электрического поля. В данной работе основное внимание уделяется математической модели переноса ионов в процессе ЭД, включающей граничные условия, силу тока, потоки ионов, числа переноса ионов и проницаемость мембраны. Математические модели переноса ионов в процессе электродиализа на ионообменных мембранах рассмотрены на основе уравнения Нернста–Планка. Известно множество работ, в которых используется это уравнение, поскольку его относительно легко связать с другими уравнениями, описывающими гидродинамические условия и перенос ионов в окружающих растворах, граничные и другие условия. Из соотношения плотности тока с потоками выводится корреляционная связь для нелинейного градиента потенциала. Граничные условия определяются равновесием Доннана на поверхности «мембрана–раствор» с учетом конвективного течения. Модель предсказывает влияние увеличения плотности тока на концентрацию ионов внутри мембраны и соотносится с ранее опубликованными экспериментальными данными. Кроме того, изучено влияние плотности тока на увеличение падения напряжения и снижение проницаемости ионообменных мембран. Отмечено, что структура мембраны, то есть размер каналов и пористость, оказывают большое влияние на эффективность переноса ионов через ионообменную мембрану.

Ключевые слова: перенос ионов, уравнение Нернста–Планка, равновесие Доннана, селективность мембраны, высокая плотность тока.

Для цитирования: Джубари, М. К., Алексеева, Н. В. Математическая модель переноса ионов в процессе электродиализа // Ползуновский вестник. 2021. № 3. С.170-178. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.03.023.

Original article

MATHEMATICAL MODEL OF ION TRANSFER IN ELECTRODIALYSIS PROCESS

Mohammed Q. Gubari¹, Nadezda V. Alekseeva³^{1,2} Tambov State Technical University, Tambov, Russia¹ mohammedqader1983@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8070-9647>² alexejewa.nadja@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9335-0477>

Abstract. *Electrodialysis (ED) is an electrochemical separation process in which charged membranes are used to separate ions under the action of an electrical potential difference. This review focuses on a mathematical model of ion transport in the electrodialysis process, including boundary conditions, electric current, ion fluxes, ion transport number, and membrane permeability. Mathematical models of ion transport in electrodialysis process are reviewed and their basics concept is discussed using an ion-exchange membrane based on the Nernst–Planck equation. There are many studies carried out in the past implemented using Nernst–Planck equations, since they are relatively easy to associate with other equations describing hydrodynamic conditions and ion transport in surrounding solutions, boundary conditions, and other conditions. A correlation for the non-linear potential gradient is derived from current density relation with fluxes. The boundary conditions are determined with the Donnan equilibrium at the membrane– solution interface, taking into account the convective flow. The model predicts the effect of an increase in current density on the ion concentrations inside the membrane. The model is fitted to the previously published experimental data. Moreover, the effect of current density on the observed increase in voltage drop and the decrease in permselectivity has been studied for the available ion exchange membrane. To conclude, the membrane structure, i.e., channel size and porosity, has a high impact on the performance of ion transport through ion exchange membrane.*

Keywords: *Ion transport, Nernst–Planck, Donnan equilibrium, Membrane selectivity, High current density.*

For citation: Gubari, M. Q. & Alekseeva, N. V. (2021). Mathematical model of ion transfer in electrodialysis process. *Polzunovskiy vestnik*, (3), 170-178. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.03.023.

ВВЕДЕНИЕ

Универсальными методами обработки жидких отходов, а также разделения и концентрирования ценных минеральных и органических компонентов являются мембранные методы. Их разнообразие и преимущества позволяют использовать эти методы для обработки различных жидких смесей. Растворы, в которых концентрация минеральных веществ достигает 10 мг/л, обычно подвергают электродиализу [1]. ЭД получил широкое применение не только при опреснении природных вод, солевых растворов и в производстве поваренной соли, но и при биоразделении органических кислот и их солей. Эффективность переноса ионов через мембраны существенно зависит от таких факторов, как физико-химические свойства используемых мембран, гидродинамические условия и взаимосвязь между

переносом вещества в мембрану и из нее [2]. Следует отметить, что электродиализ основан на способности мембран избирательно пропускать под действием электрического тока только катионы или анионы. Неоспоримым преимуществом метода является то, что он может быть использован в качестве основы для разработки экологически безопасных технологий замкнутого цикла за счет удаления минеральных примесей с одновременным получением деминерализованной воды [1].

Электродиализатор состоит из ряда камер, разделенных чередующимися катионо- и анионообменными мембранами. Движущей силой электромембранных процессов является градиент электрического потенциала. Из каждой камеры катионы и анионы мигрируют к соответствующим электродам через проницаемые катионо- и анионообменные мембраны

соответственно [1]. Для выбора наиболее эффективных условий электродиализной обработки необходимо изучить влияние различных факторов на этот процесс. Однако такие исследования требуют много времени. Поэтому более целесообразно подбирать условия процесса, анализируя математическую модель удаления примесей из растворов методом электродиализа.

В промышленности ионообменные мембраны применяются, например, в топливных элементах, хлор-щелочном процессе и при электролизе воды. Для объяснения массопереноса в мембране при больших плотностях тока требуется соответствующая математическая модель. Существуют различные подходы к описанию переноса ионов внутри мембраны. Модели переноса при электродиализе описаны, например, Rohman и Aziz. Они предложили три феноменологических уравнения, учитывающих подходы неравновесной термодинамики: (1) уравнение Максвелла–Стефана (МС), которое учитывает взаимодействие между каждой парой компонентов; (2) уравнение Кедема–Качальского (КК), которое рассматривает мембрану как геометрическую переходную область между двумя однородными камерами; (3) уравнение Нернста–Планка (НП), которое описывает диффузию и электромиграцию при переносе ионов без учета взаимодействия между ионами. Последнее уравнение широко используют из-за его простоты [2].

Psaltis и др. сравнили подходы Нернста–Планка и Максвелла–Стефана для предсказания переноса трехкомпонентных электролитов. Они пришли к выводу, что использование бинарных коэффициентов диффузии (не учитывая взаимодействие между растворенными веществами) и полной модели Максвелла–Стефана не влияет на конечные значения равновесных концентраций в многокомпонентном растворе электролита. Показано, что использование эффективных коэффициентов диффузии в уравнении Нернста–Планка дает относительно высокую точность результатов [3]. Кроме того, Graham и др. показали, что уравнение Нернста–Планка справедливо при моделировании диффузии ионов в ионообменных смолах высоких концентраций (3-4 М) с учетом эффективных коэффициентов диффузии [4].

При моделировании процесса переноса в объеме пор мембраны также важна её морфологическая структура. Это связано с тем, что любое изменение морфологии, то есть количества и размера пор, может изменить эффективный коэффициент диффузии внутри пор и, как следствие, процесс переноса. Проведен

комплекс исследований морфологической структуры ионообменных мембран [5].

Кластерно-сетевая модель, предложенная Mauritz и др. [6], является одной из самых ранних моделей, широко используемых для понимания свойств нафионовых мембран. Schmidt и др. создали модели параллельных гидроканалов для структуры нафионовых мембран с диаметрами гидроканалов 1,8 и 3,5 нм в среднем 2,4 нм при 20 об. % воды [7]. Gebel и др. исследовали с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния (SAXS) структурную эволюцию перфторсульфонатных иономерных мембран от сухого до сильно разбухшего состояния [8].

Подход Нернста–Планка применялся для объяснения переноса ионов в мембране и другими авторами. Verbrugge с сотр. [9] рассматривали транспорт ионов и растворителей в мембране типа «серная кислота / перфторсульфокислота». Bouzek и др. [10, 11] смоделировали перенос ионов внутри мембраны с учетом и без учета конвекции в диффузионном слое. Они предсказали перенос ионов в мембране до $2,5 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$.

Большой интерес представляют характеристики мембраны с точки зрения падения напряжения и снижения пермиселективности при высоких плотностях тока, поскольку мембрана вносит наибольший вклад в напряжение ячейки. Вообще, крайне важно учитывать характеристики мембран при оценке производительности электрохимических элементов и себестоимости процесса. В данной работе рассмотрен транспорт частиц в порах мембраны с учетом эффективного коэффициента диффузии. Морфологическая структура мембраны в исследовании описывается моделями Schmidt с сотр. и Gebel, потому что они дают представление о размерах диаметров каналов в сухом и гидратированном состояниях.

ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В МЕМБРАНЕ

В процессе ЭД заслуживают внимания и перенос раствора, циркулирующего в пространстве между мембранами, и перенос ионов в мембранах. Однако производительность электродиализа преимущественно определяется переносом ионов. Целесообразно трактовать перенос ионов и воды через мембрану с точки зрения неравновесной термодинамики, которая рассматривает мембрану как "черный ящик" и полностью учитывает перекрестные эффекты всех потоков через мембрану. Другой вид модели – математическая модель, учитывающая геометрическую

структуру мембраны, и как следствие, позволяющая установить связь между структурой, локальными физико-химическими параметрами и общими физико-химическими свойствами мембраны [2].

Расчеты при проектировании установки ЭД включают входные параметры, связанные с геометрией камеры, свойствами раствора и стратегиями эксплуатации [12].

Кроме того, существует множество фактов, прямо или косвенно доказывающих, что ионообменные материалы, в том числе гомогенные мембраны и гелевые ионообменники, пространственно неоднородны. Неоднородность ионообменных мембран оказывает большое влияние на многие физико-химические свойства ионообменных систем и их эксплуатационные характеристики. Равновесное соотношение между количеством ионов в растворе и в мембране может быть описано уравнением Доннана, которое зависит от обменной емкости и средних коэффициентов активности раствора [2]. В принципе кажущаяся подвижность ионов зависит не только от валентности иона и мембранного потенциала, но и от неоднородности мембраны. Коэффициент самодиффузии в мембране зависит от размера сольватированных ионов и соответствует подвижностям ионов, наблюдаемым в водном растворе.

МОДЕЛЬ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Массоперенос при электродиализе определяется движущими силами, действующими на отдельные компоненты раствора, и трением, которое компоненты должны преодолевать при перемещении в растворе и ионообменных мембранах. Движущие силы, действующие на компоненты системы, могут быть выражены градиентами их электрохимических потенциалов. Трение или сопротивление, которое должно быть преодолено движущей силой для переноса компонента, можно выразить через подвижность, т. е. через коэффициент диффузии или электрическое сопротивление электролита и мембран. Для описания явлений массопереноса при электродиализе может быть применено расширенное уравнение Нернста–Планка [1].

Уравнение Нернста–Планка для моделирования переноса ионов в ионообменной мембране можно записать в виде уравнения (1) [13, 14]:

$$J_i = -D_i \nabla C_i - z_i D_i C_i \frac{F}{RT} \nabla \varphi + C_i v, \quad (1)$$

где J_i – поток; D_i – коэффициент диффузии; C_i – концентрация, φ – электрический потенциал; v – объем конвективного потока, z – заряд иона; F – постоянная Фарадея; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура, а индекс i относится к компоненте.

Уравнение Нернста–Планка включает три транспортных составляющих: диффузию, электропотенциал и конвекцию. Конвекция зависит от осмотического давления и электроосмотических эффектов, и ее можно определить по уравнению (2) (уравнение Schlögl) [9, 15].

$$v = d_h (z_m C_m F \nabla \varphi - \nabla P), \quad (2)$$

где d_h – гидродинамическая проницаемость; z_m – безразмерная длина мембраны; C_m – католит-мембрана; φ – электрический потенциал; ∇P – градиент давления.

Предполагается, что мембрана электронейтральна как внутри, так и на границе раздела мембраны и раствора (уравнение (3)).

$$\sum_i C_i z_i = 0, \quad (3)$$

Schlögl определил гидродинамическую проницаемость мембраны на основе уравнения Хагена–Пуазейля (уравнение (4)) [16]:

$$d_h = \frac{d_p^2 \varepsilon_m}{32 \eta}, \quad (4)$$

где d_h – диаметр пор; ε_m – пористость мембраны; η – динамическая вязкость.

Уравнение Schlögl, по-видимому, способно описать скорость конвекции как постоянную величину. Кроме того, для завершения системы уравнений переноса требуется коэффициент корреляции непрерывности массы (уравнение (5)). Это означает, что скорость конвекции должна быть определена в каждой точке мембраны. Плотность изменяется с изменением концентрации внутри мембраны. Скорость конвекции вычисляется по уравнению (2) на левой стороне мембраны с начальным допущением падения напряжения на мембране. Соотношение между плотностью тока и потоком заряженных частиц показано в уравнении (6). Уравнение (7) получено путем объединения уравнений (1) и (6) как выражение для градиента потенциала. Падение напряжения в уравнении (7) повторяется с учетом начального допущения до тех пор, пока решение не будет сходиться.

Уравнение (8) описывает поток воды. рядом авторов [17, 8] было показано, что вода переносится не только в гидратированных оболочках положительных ионов, но и за счет конвекции и электродвижущей силы.

$$-\nabla(\rho v) = 0, \quad (5)$$

$$I = F \sum_{i=1}^n z_i J_i, \quad (6)$$

$$\nabla\varphi = \frac{\frac{l}{F} + \sum_{i=1}^n z_i D_i \nabla C_i - v \sum_{i=1}^n z_i C_i}{-\frac{F}{RT} \sum_{i=1}^n z_i^2 D_i C_i}, \quad (7)$$

$$\rho v = \sum_{i=1}^n M_i N_i + M_{\text{water}} N_{\text{water}}, \quad (8)$$

где ρ – плотность; l – плотность тока; N – число поровых каналов.

В литературе электропроводность мембраны была определена на основе закона Ома, $I = \kappa \frac{d\varphi}{dx}$, с использованием уравнения потока Нернста–Планка, без учета градиента концентрации и конвекции [13, 14, 19].

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

Граничное условие состоит в том, что поток частиц при установившемся равновесии должен быть равен на границе раздела мембраны и раствора, как показано в уравнении (9) для анодной границы раздела. Это аналогично и для катодной поверхности. Предполагается, что массоперенос на поверхности мембраны очень высок из-за очень значительного перемешивания электролита [17].

$$\frac{D_i^s}{\delta_{\text{diff}}} (C_i^{A,s} - C_i^{A,int}) + v C_i^{A,int} \varepsilon = \left(-D_i \frac{dC_i^{Am,int}}{dx} - z_i D_i C_i^{Am,int} \frac{F}{RT} \frac{d\varphi}{dx} + v C_i^{Am,int} \delta \right) \frac{1}{\delta} \varepsilon, \quad (9)$$

где δ – толщина мембраны; A – анод; A_m – анолит-мембрана; int – граница раздела; s – фаза раствора; x – длина.

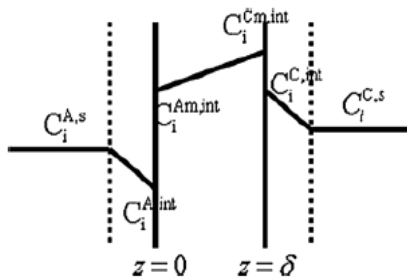


Рисунок 1 – Схематическое изображение концентрации ионов в объеме раствора, на поверхности раствора и на поверхности раздела мембран, как для анолита, так и для католита [5]

Figure 1 – Schematic representation of the concentration of ions in the volume of the solution, on the surface of the solution and on the surface of the membrane section for both anolyte and catholyte [5]

Таким образом, толщину пограничного слоя можно рассчитать по измеренному массопереносу в роторно-статорном вращающемся дисковом реакторе, который, как доказано, имеет очень высокий коэффициент массопереноса [20]. Скачки концентрации ионных частиц в растворе и на границе раздела мембран, как для анолита, так и для католита, изображены на рисунке 1 [5].

Концентрации на границе раздела определяются на основе равновесия Доннана, которое представляет собой электрохимическое равновесие между фазами мембраны и раствора (уравнение (10)). При установившемся равновесии электрохимические потенциалы всех ионов в мембране и растворе равны [13]:

$$\mu_i^m + z_i F \varphi^m = \mu_i^s + z_i F \varphi^s, \quad (10)$$

где μ – химический потенциал.

Потенциал Доннана может быть выражен уравнением (11):

$$\varphi^m - \varphi^s = \frac{1}{z_i F} \left[RT \ln \frac{a_i^s}{a_i^m} + \bar{V}_i (P^s - P^m) \right] = \varphi_{\text{Don}}, \quad (11)$$

где P^s – давление раствора; P^m – давление мембраны.

Здесь используется предположение Хига и др. [21] о том, что поверхность мембраны всегда находится в состоянии равновесия Доннана с одинаковым коэффициентом разделения для всех ионов. Таким образом, равновесие Доннана устанавливается между мембраной и внешним раствором для всех ионов. Это показано в уравнении (12), в котором осмотическим давлением пренебрегают:

$$\frac{C_i^m}{C_i^s} = e^{\frac{-F z_i \Delta \varphi_{\text{Don}}}{RT}} = K^{z_i}, \quad (12)$$

где K – это константа равновесия Доннана.

Следует отметить, что условие электронейтральности в растворе используется для получения корреляционного уравнения (13), которое связывает концентрацию на границе раздела раствора и концентрацию на границе раздела мембраны [5].

$$C_{i,\text{pos}}^{A,int} = C_{i,\text{pos}}^{m,0} \sqrt{\frac{\sum_i^{N_{\text{ions}}} C_{i,\text{neg}}^{m,0}}{\sum_i^{N_{\text{ions}}} C_{i,\text{pos}}^{m,0}}} \quad (13)$$

$$C_{i,\text{neg}}^{A,int} = C_{i,\text{neg}}^{m,0} \sqrt{\frac{\sum_i^{N_{\text{ions}}} C_{i,\text{pos}}^{m,0}}{\sum_i^{N_{\text{ions}}} C_{i,\text{neg}}^{m,0}}}$$

Кроме того, можно определить концентрацию на поверхности раздела мембран на основе концентрации на поверхности раздела растворов, используя условие электронейтральности в мембране.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК И ПОТОК ИОНОВ

Предполагается, что при электродиализе полный ток через мембрану переносится только ионами, как показано в уравнении (14) [12]:

$$i = \frac{I}{A} = F \sum_i z_i J_i, \quad (14)$$

где i – плотность тока; I – сила тока; A – площадь поверхности мембраны; F – постоянная Фарадея; J – поток; z – заряд иона, индекс i относится к катионам и анионам.

Плотность тока i может быть связана с удельной проводимостью уравнением (15):

$$i = \kappa \frac{d\varphi}{dz}, \quad (15)$$

где κ – удельная проводимость; φ – электрический потенциал; z – координата направления.

Удельная проводимость κ может быть выражена через удельное электрическое сопротивление, эквивалентную проводимость, скорость миграции ионов или диффузионную способность ионов, как показано в уравнении (16):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \sum_i |z_i| C_i \lambda_i = F^2 \sum_i |z_i| C_i \frac{D_i}{RT}, \quad (16)$$

где ρ – удельное сопротивление; C – концентрация; F – постоянная Фарадея; λ – эквивалентная проводимость; D – коэффициент диффузии ионов; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; индекс i относится к анионам и катионам.

Введение уравнения Нернста–Планка в уравнение (14) и пренебрежение конвекцией приводит к уравнению (17):

$$i = F^2 \sum_i z_i^2 \frac{C_i D_i}{RT} \left(\frac{RT}{z_i C_i F} \frac{dC_i}{dz} + \frac{d\varphi}{dz} \right), \quad (17)$$

Однако использование уравнений 1 и 17 для определения потоков ионов или тока в растворах электролитов ограничено требованием электронейтральности и сохранения зарядов, которое должно выполняться постоянно в макроскопическом масштабе. В системе, состоящей из мембраны и растворов, необходимо условие электронейтральности для раствора, как показано в уравнении (18) [12]:

$$\sum_i z_i C_i = 0, \quad (18)$$

и для мембраны, как показано в уравнении (19):

$$\sum_i z_i C_i^m + z_{fix} C_{fix}^m = 0. \quad (19)$$

Здесь верхний индекс m относится к ионам в ионообменной мембране, нижний индекс fix относится к зарядам, закрепленным на матрице мембраны, нижний индекс i относится к катионам и анионам.

ЧИСЛА ПЕРЕНОСА И ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕМБРАНЫ

В растворе электролита ток переносится обоими типами ионов. Однако катионы и анионы обычно несут разные части общего тока. В ионообменных мембранах ток переносится преимущественно противоионами. Доля тока, переносимого определенным ионом, выражается числом переноса ионов [22], которое задается уравнением (20):

$$T_i = \frac{|z_i| J_i}{\sum_j |z_j| J_j}, \quad (20)$$

где T_i – число переноса компонента i ; J_i – поток компонента i ; z_i – валентность компонента i , индекс j относится ко всем ионам, участвующим в переносе заряда.

Число переноса T_i указывает на долю общего тока, которая переносится ионом i , сумма чисел переноса всех ионов в растворе равна 1.

В процессе ионообменного мембранного разделения для определения производительности мембраны важным параметром является ее проницаемость. Она описывает степень пропускания мембраной иона одного заряда и удерживания иона противоположного заряда. Проницаемость катионо- и анионообменных мембран может быть определена следующим уравнением (21) [13]:

$$\Psi^{cm} = \frac{T_c^{cm} - T_c}{T_a} \quad \text{и} \quad \Psi^{am} = \frac{T_a^{am} - T_a}{T_c}, \quad (21)$$

где Ψ – проницаемость мембраны; T – число переноса; верхние индексы cm и am относятся к катионо- и анионообменным мембранам, а нижние индексы c и a относятся к катиону и аниону соответственно.

Проницаемость ионообменной мембраны связывает перенос электрических зарядов конкретным противоионом с общим переносом электрических зарядов через мембрану и числом переноса иона в растворе. Идеальная пермселективная катионообменная мембрана пропускала бы только положительно заряженные ионы, т. е. число переноса противоиона в катионообменной мембране $T_c^{cm} = 1$

и пермиселективность $\Psi^{cm} = 1$. Проницаемость приближается к нулю, когда число переноса внутри мембраны равно числу переноса в растворе электролита, то есть для $T_c^{cm} = T_c$ и $\Psi^{cm} = 0$. Для анионообменной мембраны имеет место аналогичное соотношение.

Число переноса определенного иона в мембране пропорционально его концентрации в мембране, а также является функцией его концентрации в растворах, находящихся в равновесии с мембраной, вследствие исключения Доннана [13]. Для одновалентной соли и разбавленного раствора соли и при условии, что коэффициенты активности соли в мембране и растворе равны 1, концентрация со-ионов задается в первом приближении уравнением (22):

$${}^m C_{co} = \frac{{}^s C_s^2}{C_{fix}}, \quad (22)$$

где C – концентрация, нижние индексы co , s и fix относятся к со-ионам, соли и фиксированным в мембране ионам соответственно, верхние индексы s и m относятся к раствору и мембране соответственно.

Уравнение 22 показывает, что концентрация со-ионов в мембране уменьшается с увеличением концентрации соли в растворе и исчезнет, когда концентрация соли в растворе станет равна концентрации ионов, фиксированных в мембране.

ВЫВОДЫ

Обобщая вышесказанное, можно сделать ряд выводов. Существует большое количество работ, использовавших уравнение Нернста–Планка, поскольку оно относительно легко связывается с другими уравнениями, описывающими гидродинамические условия и перенос ионов в окружающих растворах, химические реакции в растворах и мембране, граничные и другие условия. Кроме того, для описания граничного условия используется общее равновесие Доннана.

Уравнение потока Нернста–Планка является удобным инструментом для описания переноса ионов в ионообменных мембранах. Необходимо, однако, понимать, что сделан ряд допущений, таких как коэффициенты активности, которые в практических процессах разделения ионообменных мембран не всегда применимы. Также модель очень чувствительна к диаметру пор и количеству активных пор. Это может быть связано с тем, что данные параметры являются функцией плотности

тока. В настоящее время нет другой очевидной причины для объяснения наблюдаемого поведения. С увеличением плотности тока в мембрану устремляется все больше заряженных ионов, поэтому увеличивается и проводимость мембраны. Изменение диаметра пор и количества активных пор не может быть измерено в условиях переноса. Поведение кластеров пор мембраны при высокой плотности тока может объяснить качественная модель набухания.

При высоких плотностях тока диаметр поровых каналов, вероятно, будет увеличиваться из-за набухания мембраны. Это приводит к увеличению числа активных пор, участвующих в транспорте ионов через мембрану. Считается, что структура мембраны, то есть размер каналов и пористость, оказывает большое влияние на производительность этой мембраны. Следовательно, более глубокое понимание структуры мембран на молекулярном уровне поможет лучше понять перенос ионов в экстремальных условиях эксплуатации, таких как высокая плотность тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mathematical Modeling of Electrodialysis Demineralization Using a Stochastic Model / V.P. Yustratov [et al.] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2005. № 39 (3). P. 259–262.
2. Rohman F.S., Aziz N. Mathematical model of ion transport in electrodialysis process // Chem. React. Eng. Catal. 2008. № 3 (1–3). P. 3–8.
3. Psaltis S.T.P., Farrell T.W. Comparing charge transport predictions for a ternary electrolyte using the Maxwell-Stefan and Nernst-Planck equations // Journal of The Electrochemical Society. 2011. № 158 (1). P. A33–A42.
4. Graham E.E., Dranoff, J.S. Application of the Stefan-Maxwell equations to diffusion in ion exchangers. 1. Theory // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1982. № 21 (4). P. 360–365.
5. Nernst–Planck modeling of multicomponent ion transport in a Nafion membrane at high current density / S. Moshtarihah [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. 2016. № 47 (1). P. 51–62.
6. Mauritz K.A. State of understanding of Nafion / K.A. Mauritz, R.B. Moore // Chemical Reviews. 2004. № 104 (10). P. 4535–4586.
7. Schmidt-Rohr K., Chen Q. Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes // Nature Materials. 2008. № 7 (1). P. 75–83.
8. Gebel G. Structural evolution of water swollen perfluorosulfonatedionomers from dry membrane to solution // Polymer. 2000. № 41 (15). P. 5829–5838.
9. Verbrugge M.W., Hill R.F. Ion and solvent transport in ionexchange membranes I. A macrohomogeneous mathematical model. // Journal of The Electrochemical Society. 1990. № 137. P. 886–893.

10. Fila V., Bouzek K. A mathematical model of multiple ion transport across an ion-selective membrane under current load conditions // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2003. № 33 (8). P. 675–684.
11. Fila V., Bouzek K. The effect of convection in the external diffusion layer on the results of a mathematical model of multiple ion transport across an ion-selective membrane // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008. № 38 (9). P. 1241–1252.
12. Strathmann H. Assessment of Electrodialysis Water Desalination Process Costs // *Proceedings of the International Conference on Desalination Costing, Limassol, Cyprus*. 2004. P. 32–54.
13. Strathmann H. Ion-exchange membrane separation processes // 1st edn. Elsevier, Amsterdam. 2004. 360 p.
14. Sata T. Ion exchange membranes; preparation, characterization, modification and application // *The Royal Society of Chemistry, Cambridge*. 2004. 314 p.
15. Schlögl R. Membrane permeation in systems far from equilibrium // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1966. № 70 (4). P. 400–414.
16. Schlögl R. Stoff transport durch Membranen (Steinkopff, Darmstadt, 1964) // *Google Scholar Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1966. № 70. 400 p.
17. Multicomponent ion transport in a mono- and bilayer cation-exchange membrane at high current density / S. Moshtarikhah [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. 2016. № 47. P. 213–221.
18. Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes / T. Okada [et al.] // *Electrochimica Acta*. 1998. № 43 (24). P. 3741–3747.
19. O'Brien T.F., Bommaraju T.V., Hine F. *Handbook of Chlor-Alkali Technology: Volume I: Fundamentals* // Springer Science & Business Media. 2007. 1580 p.
20. Meeuwse M. Rotor-stator spinning disc reactor // *Eindhoven University of Technology*. 2011. 128 p.
21. Higa M., Tanioka A., Miyasaka K. Simulation of the transport of ions against their concentration gradient across charged membranes // *Journal of Membrane Science*. 1988. № 37 (3). P. 251–266.
22. Spiegler K., Laird S. A.D.K. *Principles of desalination* // 2nd edition, Academic Press, New York. 1980. 475 p.
- model. Theoretical foundations of chemical engineering, 39(3), 259-262.
2. Rohman, F. S., & Aziz, N. (2008). Mathematical model of ion transport in electro dialysis process. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 3(1-3), 3–8.
3. Psaltis, S. T. P., & Farrell, T. W. (2010). Comparing charge transport predictions for a ternary electrolyte using the Maxwell–Stefan and Nernst–Planck equations. *Journal of The Electrochemical Society*, 158(1), A33–A42.
4. Graham, E. E., & Dranoff, J. S. (1982). Application of the Stefan-Maxwell equations to diffusion in ion exchangers. 1. Theory. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 21(4), 360-365.
5. Moshtarikhah, S., Oppers, N. A. W., de Groot, M. T., Keurentjes, J. T. F., Schouten, J. C., & van der Schaaf, J. (2017). Nernst–Planck modeling of multi-component ion transport in a Nafion membrane at high current density. *Journal of Applied Electrochemistry*, 47(1), 51-62.
6. Mauritz, K. A., & Moore, R. B. (2004). State of understanding of Nafion. *Chemical reviews*, 104(10), 4535-4586.
7. Schmidt-Rohr, K., & Chen, Q. (2008). Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes. *Nature materials*, 7(1), 75-83.
8. Gebel, G. (2000). Structural evolution of water swollen perfluorosulfonated ionomers from dry membrane to solution. *polymer*, 41(15), 5829-5838.
9. Verbrugge, M. W., & Hill, R. F. (1990). Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes: I. A Macrohomogeneous Mathematical Model. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(3), 886–893.
10. Fila, V., & Bouzek, K. (2003). A mathematical model of multiple ion transport across an ion-selective membrane under current load conditions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(8), 675-684.
11. Fila, V., & Bouzek, K. (2008). The effect of convection in the external diffusion layer on the results of a mathematical model of multiple ion transport across an ion-selective membrane. *Journal of Applied Electrochemistry*, 38(9), 1241-1252.
12. Strathmann, H. (2004, December). Assessment of electro dialysis water desalination process costs. In *Proceedings of the International Conference on Desalination Costing, Limassol, Cyprus* (pp. 32-54).
13. Strathmann, H. (2004). Ion-exchange membrane separation processes. Elsevier. 1st edn., Amsterdam, 360 p.
14. Sata, T. (2007). Ion exchange membranes: preparation, characterization, modification and application. *Royal Society of chemistry, Cambridge*, 314 p.
15. Schlögl, R. (1966). Membrane permeation in systems far from equilibrium. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 70(4), 400-414.
16. Schlögl, R. (1966). Stofftransport durch Membranen (Steinkopff, Darmstadt, 1964). *Google Scholar Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, 70, 400 p.
17. Moshtarikhah, S., Oppers, N. A. W., De Groot, M. T., Keurentjes, J. T. F., Schouten, J. C., & Van der Schaaf, J. (2017). Multicomponent ion transport in a mono-and bilayer cation-exchange membrane at high

Информация об авторах

М. К. Джубари – аспирант кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность».

Н. В. Алексеева – доцент кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность».

REFERENCES

1. Yustratov, V. P., Pavskii, V. A., Krasnova, T. A., & Ivanova, S. A. (2005). Mathematical modeling of electro dialysis demineralization using a stochastic

current density. Journal of Applied Electrochemistry, 47(2), 213-221.

18. Okada, T., Xie, G., Gorseth, O., Kjelstrup, S., Nakamura, N., & Arimura, T. (1998). Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes. *Electrochimica Acta*, 43(24), 3741-3747.

19. O'Brien, T. F., Bommaraju, T. V., & Hine, F. (2007). *Handbook of Chlor-Alkali Technology: Volume I: Fundamentals*, Springer Science & Business Media, 1580 p.

20. Meeuwse, M. (2011). Rotor-stator spinning disc reactor, Eindhoven University of Technology, 128 p.

21. Higa, M., Tanioka, A., & Miyasaka, K. (1988). Simulation of the transport of ions against their concentration gradient across charged membranes. *Journal of membrane science*, 37(3), 251-266.

22. Spiegler, K.S., Laird A.D.K. (1980). *Principles of desalination*, 2nd edition, Academic Press, New York, 475 p.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 22.06.2021; одобрена после рецензирования 10.09.2021; принята к публикации 17.09.2021.

The article was received by the editorial board on 22 June 21; approved after editing on 10 Sep 21; accepted for publication on 17 Sep 21.

Information about the authors

M. Q. Gubari – PhD student, Technological processes devices and technosphere safety department, Tambov State Technical University.

N. V. Alekseeva – Associate Professor, Technological processes devices and technosphere safety department, Tambov State Technical University.