МЕХАНИКА

УДК 517.958:544.6

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА ИОНОВ ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА «ИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА/ СИЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ»

Каспаров М. А., Лебедев К. А.

MATHEMATICAL MODEL OF ION TRANSPORT ACROSS THE INTERFACE "ION-EXCHANGE MEMBRANE/STRONG ELECTROLYTE"

Kasparov M.A., Lebedev K.A.

Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia e-mail: shadow-venom@mail.ru

Abstract. Mathematical model of ion transfer across the interface ion-exchange membrane/restores formulated in the article. The border is seen as extended in space object with all the properties that are inherent physico-chemical phases for the first time. The dimensions of this object are estimated in the range of 1–300 nm by electron microscopy.

Concentration distribution of ions in the system, the charge density distribution and the dependence of the integral of the magnitude of the charge on the length of the nanolayer is presented. The hydrodynamic conditions of the flow solution using the Navier–Stokes equations are modeled.

Keywords: mathematical model, the boundary phases, the charge density, the Navier–Stokes equations

Введение

Проблема переноса частиц через границы, поверхности раздела фаз относится к фундаментальным задачам электрохимии, физики, физической химии, а также мембранным технологиям. Проблема состояния границы раздела фаз заряженная мембрана/раствор в условиях переноса через неё частиц является весьма непростой и плохо изученной [1, с. 132].

Данная граница рассматривается как реакционный слой (PC) и моделируется как объект, формируемый рельефом и морфологией мембраны. Свойства системы обуславливаются свойствами раствора и свойствами самой мембраны, находящихся в контакте. Для определения зависимости обменной ёмкости мембраны Q(x) предлагается процедура оценки доли твёрдой фазы в общем объёме, о котором можно судить по вертикальному микропрофилю неоднородностей по линии сечения поверхности мембраны. В рамках модели высота микро-неооднородностей определяет зону PC. Превышение предельного тока над диффузионным предельным током (i_{np}) в системах приводит к нескольким качественно новым явлениям

$$i_{\rm np} = \frac{FDc_0}{\delta(T_1 - t_1)},\tag{1}$$

где D — коэффициент диффузии электролита, c_0 — концентрация электролита в объеме перемешиваемого раствора, δ — толщина диффузионного пограничного слоя (ДПС), F — число Фарадея, t_1 — число переноса противоио-нов в растворе, T_1 — эффективное число переноса противоионов в мембране.

Важнейшими из них являются: формирование неравновесной области пространственного заряда на границе мембрана/раствор; диссоциация молекул воды; появление вторичных объёмных сил, ведущих к микроконвективным потокам (электроосмос, термо- и гравитационная конвекции). Все эти явления учитываются в представленной новой модели.

Каспаров Михаил Альфретович, аспирант кафедры вычислительной математики и информатики Кубанского государственного университета; e-mail: shadow-venom@mail.ru.

Лебедев Константин Андреевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры вычислительной математики и информатики Кубанского государственного университета; e-mail: klebedev.ya@yandex.ru.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ и администрации Краснодарского края №16-48-230433р_а.



Рис. 1. Трёхмерное изображение поверхности (*a*) и микропрофиль по линии сечения поверхности (б) катионнообменной мембраны МК-40, полученные методом атомно-силовой микроскопии. а) сканируемое поле 4 × 4 мкм²; б) прерывистая линия — образец после кондиционирования, сплошная линия — образец после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах [8]



Рис. 2. Микропрофиль мембраны (реакционный слой) с сечениями в которых рассчитывается долевой объем твёрдой фазы. Участок на котором проведён расчёт имеет размеры 144 × 10⁻¹² м². Масштаб по вертильной оси в 1000 раз меньше чем по горизонтальной

1. Физическая модель границы раздела

В набухшем состоянии поверхностные макропоры и дефекты структуры заполняются раствором. В элементарном объёме содержится вода, ионообменный и инертный материал, причём по мере углубления в объём мембраны, увеличения координаты x, количество раствора в процентном отношении уменьшается, а твёрдой фазы — увеличивается. Соответственно увеличению доли твёрдой фазы в элементарном объёме увеличивается и обменная ёмкость Q(x), которая в мембране имеет значение $Q(x) = Q_o$, определяемое экспериментально. В объёме раствора

электролита Q(x) = 0 и только в промежутке реакционного слоя зависит от координаты. Изменение обменной ёмкости моделируется функцией Q(x), вид которой можно с некоторой степенью достоверности оценить по данным, полученным с помощью экспериментов атомно-силовой микроскопии.

Поверхность мембраны имеет сложный микропрофиль (рис. 1). Микропрофиль в выделенном элементарном объёме состоит из раствора сильного электролита и твердой фазы. По мере увеличения номера слоя доля ионита в элементарном объёме будет увеличиваться, что и приводит к зависимости обменной ёмкости Q(x) от координаты x, отсчитываемой от нулевого уровня (рис. 2). Непре-



Таблица 1

Рис. 3. Доля объёма твёрдой фазы в зависимости от номера слоя (1), слоя толщиной 300 нм: 1 — интерполирование с помощью сплайнов; 2 — приближение полиномом $Q(x) = -4.45x^4 + 8.28x^3 - 3.397x^2 + 0.569x; 3 - функция Q(x) = x^4$

рывное распределение получено путём интерполирования с помощью сплайнов 3-й степени. ские предпосылки, поставим краевую задачу в реакционной слое $0 \le x \le \delta$ от верхнего пика в нулевом сечении до сплошной твёрдой

Способ экспериментального определения функциональной зависимости Q(x) состоит в том, что по микропрофилю линии сечения мебраны можно получить искомую зависимость (рис. 2). Отсчёт толщины реакционного слоя от нулевого уровня x = 0 начинается с верхнего пика неоднородности (рис. 2), цена деления уровней составляет 43 нм/дел. (вертикальная шкала справа). В каждом уровне подсчитывается доля твёрдой фазы как отношение суммарной протяжённости зачернённых участков к общей протяжённости рассматриваемого участка вдоль горизотальной поверхности мембраны. Твёрдую фазу микропрофиля будем рассматривать как ионообменный материал. Расчёты сведены в табл. 1 и представлены на рис. 3.

Это теоретическое распределение используем в математической модели. В то же время для аналитических оценок рационально использовать и более простые приближения с помощью полиномов вида $Q(x) = x^n$.

2. Математическая модель

Для численного моделирования переноса ионов через границу раздела сформулируем математическую модель. Используя физические предпосылки, поставим краевую задачу в реакционной слое $0 \leq x \leq \delta$ от верхнего пика в нулевом сечении до сплошной твёрдой фазы мембраны в седьмом сечении (рис. 2). Рассмотрим перенос ионов сильного электролита типа NaCl через этот тонкий реакционный слой, учитывая, что при достижении предельного состояния ($i > i_{np}$) начинается разложение молекул воды. Для учёта этого явления используем формулу потоков ионов (1), возникающих в ходе реакции разложения молекул H₂O. Для сильного электролита NaCl потоки ионов реакции очевидно равны нулю. Тогда для всех четырёх сортов ионов Na, Cl, H, OH используем формулу

$$j_i^R = k_{\Sigma} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{F\beta} \left[\exp\left(-\beta \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\right) \right], \qquad (2.1)$$
$$i = \mathrm{OH}, \mathrm{H},$$

$$j_i^R = 0, \quad i = \operatorname{Na}, \operatorname{Cl}, \tag{2.2}$$

где $k_j = k_{\Sigma}$ суммарная эффективная константа скорости псевдомономо-лекулярной реакции диссоциации молекул воды в отсутствие электрического поля; β — слабо изменяющийся с температурой (энтропийный) фактор; $\varepsilon_0 \varepsilon_r$ — диэлектрическая постоянная воды; φ потенциал в системе; F — константа Фарадея.

Реакционный слой может рассматриваться как изолированная мембранная система, основным отличием которой от рассматриваемых обычно систем мембрана/раствор является то, что параметры модели зависят от координаты х. В предлагаемой модели все параметры являются распределёнными по толщине слоя характеристиками. В рамках модели принято допущение, что параметры $Q(x), k_{\Sigma}, D_j(x), \mu_j^0(x)$ — обменная ёмкость, константа скорости псевдомономолекулярной реакции диссоциации воды, коэффициенты диффузии и стандартный химический потенциал соответственно, зависят от координаты, хотя сам характер этой зависимости может быть разным. Однако результаты по измерению размаха высот R_{μ} косвенно дают возможность сделать некоторые предположения. Важнейшее из них касается константы скорости реакции $k_{\Sigma} = k_{\Sigma}(Q(x))$, которая зависит от ёмкости мембраны. Для k_{Σ} зависимость принята линейной, так как экспериментальные данные которые давали бы возможность судить об этой зависимости, неизвестны.

Скорость реакции ω_i (i = 1-4) разложения молекул воды, равная производной от потока ионов, согласно закону сохранения массы равна производной от потока реакции. После дифференцирования (2.1) получим формулу для источников ионов

$$\omega_{i} = \frac{\partial j_{i}^{R}}{\partial x} = k_{\Sigma} \left[\exp\left(-\beta \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}\right) \right] \times \\ \times \left(\sum_{i=1}^{4} z_{i}c_{i} + Q(x) \right), \quad (2.3)$$
$$i = \mathrm{OH}, \ \mathrm{H}.$$

Для ионов соли, очевидно, аналогичные величины равны нулю

$$\omega_i = 0, \quad i = \text{Na}, \text{ Cl}, \tag{2.4}$$

где ω_i скорость реакции разложения молекул (моль/см³/с).

Перенос ионов подчиняется уравнению переноса

$$j_j = -L_j \frac{\mathrm{d}\mu_j}{\mathrm{d}x}, \quad j = \mathrm{Na}, \ \mathrm{Cl}, \ \mathrm{H}, \ \mathrm{OH}, \quad (2.5)$$

где

$$L_j = \frac{D_j(x)c_j(x)}{RT},$$
$$\mu_j = RT\ln(c_j(x)) + zF\varphi(x) + \mu_j^0(x).$$

Подставляя (2.3) в (2.5) получим уравнения Нернста–Планка без конвективного слагаемого

$$j_j = -D_j \frac{\mathrm{d}c_j}{\mathrm{d}x} - z_j D_j c_j \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} - \frac{D_j c_j}{RT} \frac{\mathrm{d}\mu_j^0}{\mathrm{d}x}.$$
 (2.6)

В стационарном состоянии действует формула

$$\frac{\mathrm{d}j_j}{\mathrm{d}x} = \omega_j. \tag{2.7}$$

Для учёта возникающего пространственного заряда используется уравнение Пуассона с ёмкостью, зависящей от координаты,

$$\varepsilon \varepsilon_0 \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \rho = F \sum_{i=1}^4 z_i c_i + z_0 Q(x). \qquad (2.8)$$

Связь потенциала и напряжённости задаётся известной формулой

$$\frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x} = -E. \tag{2.9}$$

Краевые условия по количеству имеющихся дифференциальных уравнений первого порядка (2.6)–(2.9) зададим в виде условий Дирихле

$$\begin{aligned} x &= 0: c_{\rm Na} = c_{\rm Na}^{I}, \ c_{\rm Cl} = c_{\rm Cl}^{I}, \\ c_{\rm OH} &= c_{\rm OH}^{I}, \ c_{\rm H} = c_{\rm H}^{I}, \ \varphi(0) = 0, \quad (2.10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x = d : c_{\mathrm{Na}} &= c_{\mathrm{Na}}^{I}, \ c_{\mathrm{Cl}} = c_{\mathrm{Cl}}^{I}, \ c_{\mathrm{OH}} = c_{\mathrm{OH}}^{I}, \\ c_{\mathrm{H}} &= c_{\mathrm{H}}^{I}, \ \varphi(d) = \varphi^{II}. \end{aligned} \tag{2.11}$$

Дифференциальные уравнения (2.6)–(2.9)и краевые условия (2.10)–(2.11) представляют собой краевую двухточечную задачу, неизвестными в которой являются распределение концентраций, напряжённость и потенциал. Протекающий ток *i* можно вычислить после решения краевой задачи, он равен алгебраической сумме потоков всех ионов как соли, так и продуктов разложения молекул воды

$$i = F \sum_{k=1}^{4} z_k j_k.$$

Место разработанной наномодели в структуре трёхслойной мембранной системы показано на рис. 4.



Рис. 4. Схематический рисунок трёхслойной ионообменной мембранной системы, состоящей из диффузионных слоёв и мембраны: диффузионный слой I имеет квазиэлектронейтральную область и область пространственного заряда χ_{δ} ; мембрана имеет электронейтральную область и область пространственного заряда χ_m ; диффузионный слой II электронейтрален б) микропрофиль поверхности катионообменной мембраны МК-40, полученный методом атомно-силовой микроскопии (реальная структура реакционного слоя) в) часть диффузионного слоя, реакционный слой и часть мембраны г) модель рассматриваемого нанослоя в увеличенном масштабе



Рис. 5. Безразмерные концентрационные профили (1–4) и профиль обменной ёмкости (5) в нанослое при различной толщине слоя (nm): 1–50; 2–100; 3–200; 4–300; 5 — $Q(x) = x^4$. Максимальная величина концентрации ионов Na⁺ достигает 1,05

Краевая задача решалась при следующих значениях исходных параметров: $\varepsilon_0 =$ = 8,85 · 10⁻¹², A · c/(B · M); $\varepsilon = 80$; $\beta = 5 \cdot 10^{-9}$, M/B; $k_{\sigma} = 10$, 1/c; $D_1 = 10^{-9}$; $D_2 = 2 \cdot 10^{-9}$; $D_3 = 5 \cdot 10^{-9}$; $D_4 = 8 \cdot 10^{-9}$; $\overline{D}_1 = 1, 4 \cdot 10^{-10}$; $\overline{D}_2 = 2 \cdot 10^{-10}$; $\overline{D}_3 = 5 \cdot 10^{-10}$; $\overline{D}_4 =$ = 8 · 10⁻¹⁰ M²/c; $\varphi(\delta) = -0,025$, B, Q == -1, моль/см³; $c_0 = 1$, моль/м³.

Для решения краевой задачи и анализа решения все параметры модели стандартным образом приводились к безразмерному виду. Задача решалась с помощью метода конечных элементов.

3. Анализ численных результатов

В точке x = 0 условие электронейтральности в области предельного тока может как соблюдаться, так и не соблюдаться (при более интенсивных токах). Эта проблема может быть решена путём согласования с решением по модели Рубинштейна и не является принципиальной. Далее будем полагать соблюдение электронейтральности при X = 0.

3.1. Распределение концентраций

Концентрация катионов натрия C_{Na} увеличивается, достигая ёмкости мембраны при X = 1 и несколько превосходя её в окрестности X = 1, тогда как концентрация отрицательных ионов C_{Cl} достигает нулевого значения (рис. 5).

Концентрация катионов Na⁺ по величине сопоставима с обменной ёмкостью мембраны, тогда как концентрации ионов продуктов разложения молекул воды на четыре порядка меньше, тем не менее их доля в суммарном потоке значительна, так как их коэффициенты диффузии приблизительно на порядок больше ионов соли. На границах слоя выполняются равновесные краевые условия с соблюдением электронейтральности, однако возможно согласование с моделями, описывающими нарушение электронейтральности в диффузионном слое, например [1,9–15].

Из сравнения распределения концентраций ионов, величин обменной ёмкости и пространственного заряда можно заметить, что основной вклад в возникновение пространственного заряда вносят именно ионы сильного электролита NaCl положительно заряженных частиц, достигая значений порядка 1, тогда как ионы продуктов разложения молекул воды по величине не превосходят 10^{-4} .

3.2. Распределение пространственного заряда

Исследуем закономерности поведения объёмного заряда от толщины слоя. Пространственный заряд находится как алгебраическая сумма катионов и анионов а размерном виде

$$\rho = F\left(\sum_{i=1}^{4} z_i c_i + z_0 Q(x)\right).$$
 (3.1)

Численные расчёты выполнены для толщин нанослоя в пределах от 1 до 300 нм. Зависимость обменной ёмкости от безразмерной координаты выбиралась для всех случаев одинаковой. Исследуем, как меняется при этом



Рис. 6. а) Распределение пространственного объёмного заряда ρ, Кл/м³ по безразмерной толщине реакционного слоя (PC) при разной длине слоя: 1–10; 2–50; 3–100; 4–200; 5–300 нм;
б) Распределение безразмерной плотности заряда по толщине диффузионного слоя (ДС), модель Рубинштейна [1, стр. 325]

форма пространственного заряда и его интегральная величина. Распределение заряда ρ определяется распределением потенциала мембраны и концентрации ионов и может быть различным в зависимости от распределения ёмкости ионобменного материала, морфологии поверхности, заданного мембранного потенциала на системе.

Полученные численные расчёты представлены на рис. 6.

Модель позволяет исследовать также зависимости потоков ионов через слой, вольтамперные кривые для заданных входных параметров модели. Потоки ионов продуктов разложения воды меняют свою величину по толщине слоя, однако плотность тока по толщине слоя остаётся постоянной.

Интересно сравнить величину поверхностносто заряда с широко известной моделью Рубинштейна. В [1] представлено распределение объёмного заряда по толщине диффузионного слоя при токе превышающем предельный в два раза. Интегральную величину безразмерного заряда приблизительно можно оценить по рис. 6 как площадь под кривой (~ 0.02). Переходя к размерным величинам,

получим

$$\overline{
ho} = F c_0 \delta \int\limits_0^L
ho \, \mathrm{d}x pprox 0,002 \, \mathrm{K} \pi/\mathrm{m}^2.$$

Сопоставляя эту величину с вычисленным значением пространственного заряда при x = 50 нм, легко видеть, что модели по порядку дают одинаковые значения (~0,0014), но отличие состоит в том, что заряд в модели Рубинштейна распределён по толщине диффузионного слоя протяжённости (1–100)·10⁻⁶ м, а в представленной модели в реакционном слое порядка (10–300)·10⁻⁹ м, т.е. их отношение находится в пределах 30–1000.

Поскольку локализация пространственного заряда происходит в тонком реакционном слое, то возникает проблема оценки его влияния на электроконвекцию. Непосредственное использование наноразмерной области пространственного заряда в гидродинамической модели электродиализа [3] не представляется возможным. Размеры области пространственного заряда в модели Рубинштейна оцениваются порядками 10⁻⁴–10⁻⁶ м. Пространственный заряд расположен в диффузионном слое,



Рис. 7. Линии тока и вектора скорости течения жидкости в части мембранного канала шириной H = 400 мкм и длиной L = 2200 мкм (на рисунках показана половина длины канала ячейки), максимальная скорость течения раствора в канале обессоливания $V_{max} = 500$ мкм/с. Объёмная сила выбиралась согласно расчётам и использовалась методика, описанная в [3]

на некотором расстоянии от поверхности мембраны.

Если использовать модель [3] с микронеоднородностями и полученые в данной работе и в работе [1] оценки заряда, которые по порядку одинаковы, можно получить предварительную гидродинамическую картину течения раствора через канал электродиализной ячейки (рис. 7).

Заключение

В данной работе впервые поставлена задача переноса ионов через границу раздела раствор/ионообменная мембрана, которая рассматривается не как математическая плоскость, а как объект, имеющий наноразмеры в пределах 1-300 нм и наделённый физикохимическими характеристиками. Для описа- 4. ния геометрических и электрических неоднородностей на поверхности мембраны разработана новая математическая модель нанослоя, которая создаёт необходимые предпосылки для математического моделирования процессов переноса ионов через границу раздела фаз, а также подтверждает оценки пространственного заряда, полученные в других известных из литературы моделях для уравнений Нернста-Планка-Пуассона.

Следует отметить, что нижняя граница размеров рассматриваемых объектов составляет 1 нм. Один порядок отделяет явления кинетики переноса ионов от механизмов элементарных электрохимических процессов, описываемых квантово-механической теорией, которая позволяет рассматривать в рамках единых физических представлений реакции как в объёме фаз, так и на границе фаз, в том числе и в биологических системах.

Литература

- 1. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов. М.: Наука, 1996. 392 с.
- Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линdep К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 956–967.
- Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Уртенов М.Х., Лебедев К.А., Бугаков В.В. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 7. С. 766–777.
- Nikonenko V.V., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D., Han J., Sistat P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State of the art and perspectives // Desalination. 2014. Vol. 342. P. 85–106.
- Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., Sistat P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells // J. Memb. Sci. 2013. Vol. 447. P. 190–202.
- Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Чермит Р.Х., Шарафан М.В. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной нестабильности при высокоинтенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 2. С. 134–143.

- Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Петруня И.П. Диффузионные пограничные слои на границе ионообменная мембрана/раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 1. С. 111–127.
- Васильева В.И., Григорчук О.В., Ботова Т.С., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. Колебательная неустойчивость стратефицированных электромембранных систем при высокоинтнсивных токовых режимах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 3. С. 359–379.
- Писъменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Систат Ф., Пурсели Ж., Ларше К. Сопряжённая конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 3. С. 325–343.
- Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. Vol. 75. P. 231–246.
- Уртенов М.Х. Краевые задачи для системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона. Краснодар. КубГУ. 1998. 126 с.
- Rubinstein I., Maletzki F. Elektroconvection at an electrically inhomoheneous permselective membrane // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1991. Vol. 87. № 13. P. 2079–2087.
- Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. Electric Fields in around ion-exchange membranes // J. Memb. Sci. 1997. Vol. 125. P. 17–21.
- 14. Коваленко А.В., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Уртенов М.Х. Математическое моделирование влияния морфологии поверхности гетерогенных ионообменных мембран на электроконвекцию // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. Т. 104. № 10. http://ej.kubagro.ru/2014/10/pdf/46.pdf
- Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенов М.Х. Математические модели электроконвекции в электромембранных системах. Карачаевск: КЧГУ, 2011. 156 с.

References

- Zabolotskiy V.I., Nikonenko V.V. Perenos ionov [Transfer of ions]. Moscow, Nauka Pub., 1992, 392 p.
- 2. Rubinshtein I., Zaltzman B., Pretz J., Linder K. Eksperimentalnay proverka electroosmoticheskogo mechanizma formirovania 'zapredelnogo" toka v sisteme c kationoobmennoy electrodializnoy membranoy [Experimental verification of the electroosmotic mechanism of overlimiting currency through a system with cation exchange electrodialysis membrane]. *Electrochimiy* [Russ.

J. Electrochem.], 2002, vol. 38, no. 8, pp. 956–967.

- Zabolotskiy V.I., Nikonenko V.V., Urtenov M.Kh., Lebedev K.A., Bugakov V. V. Electroconveczia v sistemach s geterogennwmi ionoobmennwmi membranami [Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes], *Electrochemiy* [Russ. J. Electrochem.], 2012, vol. 48, no. 7, pp. 766–777.
- Nikonenko V.V., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D., Han J., Sistat P., Pourcelly G. Obessolivanie pri sverchpredelnwch regimach: Sostoianie i perespektivw [Desalination at overlimiting currents: State of the art and perspectives]. *Desalination* [Desalination], 2014, vol. 342, pp. 85–106.
- Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., Sistat P., Pourcelly G. Fyndamentalnaia matematicheskay model sverchpredelnogo perenosa vwzvannogo electrokonvekzciee v potokach cherez membrannwe elektrodializnwe iacheiki [Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells]. *Zhurnal membrannoy nayky* [J. Memb. Sci.], 2013, vol. 447, pp. 190–202.
- Vasil'eva V.I., Zhiltsova A.V., Malykhin M.D., Zabolotskiy V.I., Lebedev K.A., Chermit R. Kh., Sharafan M.V. [Effect of the chemical nature of the ionic groups of the ion exchange membrane on the size of the area electroconvective instability at high intensity current modes]. *Elektrochimiy* [Russ. J. Electrochem.], 2014, vol. 50, no. 2, pp. 134–143.
- Vasil'eva V.I., Shaposhnic V.A., Zabolotskiy V. I., Lebedev K. A., Petrynia I.P. Diffuzionnwe prigranichnwe sloi na granizce ionoobmennaia memrana / rastvor pri vwsokich intensivnwch regimach elektrodializa [The diffusion boundary layers at the interface of ion-exchange membrane / solution with high-intensity modes of electrodialysis]. Sorpcionnwe I chromotograficheskie processw [Sorption and chromatography processes], 2005, vol. 1, pp. 111–127.
- Pismenskaya N. D., Nikonenko V. V., Belova E. I., Lopatkova G. Yu. and Sistat Ph., et al. Sopriagennaia konvekczia rastvora na poverchnosti ionoobmennwch membrane pri intensivnwch tokovwch regimach [Conjugate convection of solution at the surface of the ion exchange membranes under intensive current regimes] *Elektrochimia* [Russ. J. Electrochem.], 2007, vol. 43, no. 3, pp. 307–327.
- Zabolotskiy V. I., Lebedev K. A. Lovtsov E. G. Matematicheskai model sverpredelnogo sostoiania v ionoobmennwch membrannwch sistemach [Mathematical model of overlimiting state of the ion exchange membrane system]. *Electrochemistry* [Russ. J. Electrochem.], 2006, vol. 42, no. 8, pp. 836–846.
- 10. Rubinstein I., Shtilman L. Volt-ampernwe

krivwe kationooobmennwch membrane [Voltage against current curves of cation exchange membranes]. Zhurnal chimicheskogo obshestva, Faradeevskie trudw II [J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979, vol. 75, pp. 231–236.

- Urtenov M.A.-Kh., Kraevwe zadachi dlia system yravneniy nernsta-Planka-Puassona [Boundary value problems for systems of equations Nernst-Planck-Poisson], Krasnodar, KubSU Pub., 1998, 126 p.
- Rubinstein I., Maletzki F. Elektroconveczia okolo electricheski neodnorodnoy memranw [Elektroconvection at an electrically inhomoheneous permselective membrane], *Zhurnal chimicheskogo obshestva, Faradeevskie trudw II* [J. Chem. Soc., Faraday Trans. II.], 1991, vol. 87, no. 13, pp. 2079–2087.
- Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. Elektricheskoe pole vokrug ionoobmennwch membrana [Electric Fields in around ion-exchange membranes] *Zhurnal membrannoy nayki* [J. Memb. Sci.], 1997, vol. 125, pp. 17–21.
- 14. Kovalenko A. V., Zabolotskiy V. I., Nikonenko V. V., Urtenov M. A.-Kh. Matematicheskoe modelirovaniye vlianiya morfologiy poverchnosti geterogennwch ionoobmennwch membrane na electroconvecziu [Mathematical modeling of the influence of the morphology of the heterogeneous ion-exchange membranes on electroconvection]. Politematicheskia setevoiw elektronnwiy zhyrnal naychnwy zhurnal Kubanskogo Gosydarstvennogo Agrarnogo Universiteta [Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University], 2014, vol. 10, no. 104. Avaliable at: http://ej.kubagro.ru/2014/10/pdf/46.pdf (accessed date 10.11.2017)
- Uzdenov A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.A.-Kh. Matematicheskie modeli electrokonvekcii v elektromembrsnnwch systemach [Mathematical models of electroconvection in electro-membrane systems], Karachaevsk, KCHGU Pub., 2011, 156 p.

Статья поступила 10 ноября 2017 г.

[©] Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, 2017

[©] Каспаров М. А., Лебедев К. А., 2017