

Ф И З И К А

УДК 303.732.4+514.84+515.1+530.1

doi: 10.31429/vestnik-15-3-78-86

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСНОВНЫХ
ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭФФЕКТОВ НА СТАЦИОНАРНЫЙ ПЕРЕНОС
ИОНОВ СОЛИ В ДИФФУЗИОННОМ СЛОЕ

Коваленко А. В., Уртенев М. Х., Чубырь Н. О., Узденова А. М., Гудза В. А.

MATHEMATICAL MODELING OF THE INFLUENCE OF THE MAIN TEMPERATURE
EFFECTS IN STATIONARY TRANSPORT OF IONS OF SALT IN THE DIFFUSION
LAYERA. V. Kovalenko¹, M. K. Urtenov¹, N. O. Chubyr², A. M. Uzdenova³, V. A. Gudza¹¹ Kuban State University, Krasnodar, Russia² Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia³ Karachay-Cherkess State University named U. D. Aliyev, Karachaeensk, Russia
e-mail: vitaliy.gudza@gmail.com

Abstract. This article is devoted to the construction of a new mathematical model, using a mathematical model of the system of Nernst–Planck–Poisson equations for electrodiffusion of four varieties of ions simultaneously (two salt ions, and H^+ , OH^- ions) in the diffusion layer in electromembrane systems with a perfectly selective membrane and the heat equation, taking into account the Joule heating of the solution, endo- and exothermic nature of the reactions of dissociation of water molecules and recombination of ions. In addition, the model takes into account the dependence of the coefficient of equilibrium of the dissociation/recombination reaction on temperature. The mathematical model is a boundary value problem for the system of ordinary differential equations, the study of which allows determining the basic patterns of transport of ions of binary salt and water dissociation products taking into account the space charge, reactions dissociation/recombination of water and the corresponding temperature effects. The paper presents the conclusion of the formula for the amount of heat absorbed/emitted at each point x , during the course of the dissociation/recombination reaction of water. A boundary condition is derived at a point $x = \delta$ with allowance for the balance of heat fluxes at this point. The study determines the structure of the diffusion layer from the receiving side of the membrane, and, accordingly, the asymptotic solutions in each of the regions of the diffusion layer, to conduct their splicing. The conditions under which the practically irreversible dissociation of water with the maximum possible constant rate in the expanded space charge region are determined. In addition, the study shows that in the region of electroneutrality a narrow band (the recombination region) arises, where the recombination of water molecules prevails over their dissociation, and that the centers of the recombination and dissociation region, within the diffusion layer, are spaced from each other at a considerable distance.

Keywords: membrane system, ion exchange membrane, space charge, extended space charge region, dissociation/recombination reaction of water molecules.

Коваленко Анна Владимировна, канд. эконом. наук, доцент кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: savanna-05@mail.ru.

Уртенев Махамед Хусеевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: urtenovmax@mail.ru.

Чубырь Наталья Олеговна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры прикладной математики Кубанского государственного технологического университета; e-mail: chubyr-natalja@mail.ru.

Узденева Аминат Магометовна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры информатики и вычислительной математики Карачаево-Черкесского государственного университета имени У.Д. Алиева; e-mail: uzd_am@mail.ru.

Гудза Виталий Александрович, аспирант кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: vitaliy.gudza@gmail.com.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов: №16-08-00128 А «Теоретическое и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в мембранных системах с учетом реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды», № 18-58-16003 НЦНИЛ а «Теоретическое и экспериментальное исследование возможности некаталитического расщепления воды в мембранных системах при интенсивных токовых режимах».

Введение

При интенсивных токовых режимах, когда используются токи, в несколько раз превышающие предельный электродиффузионный ток, в мембранных системах возникают вторичные (или сопряженные) явления концентрационной поляризации: пространственный электрический заряд занимает макроскопическую область, сопоставимую с толщиной диффузионного слоя, происходит смещение pH раствора [1–3], которое объясняется расщеплением воды, формируются микроконвективные течения и др. [4–6]. Учет влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды важен для понимания процессов переноса в электромембранных системах, поскольку ряд авторов считает, что появление новых носителей заряда H^+ и OH^- может привести к уменьшению или даже исчезновению пространственного заряда, являющегося основой других механизмов переноса, например, электроконвекции [7, 8].

Расщепление воды в системах с ионообменными мембранами впервые отмечено Фрилеттом [1], Крессманом и Тайем [2]. По их представлениям диссоциация воды происходит на границе раздела фаз в тонком двойном электрическом слое порядка 1–10 нм.

Гребень с соавторами [9] и вслед за ними Саймонс [10] отметили, что потоки, рассчитанные по теории [1, 2], на пять порядков меньше экспериментально измеренных потоков и предположили, что реакция диссоциации воды имеет каталитический характер. В дальнейшем эта теория развивалась в работах многих авторов и в настоящее время стала общепринятой.

Харкац с соавторами в ряде работ [11, 12], используя условия ионного равновесия и локальной электронейтральности, предложили математическую модель диссоциации и на ее основе разработали теорию экзальтации предельного тока.

Гнусин [13] предложил использовать более общее уравнение материального баланса вместо условия ионного равновесия и получил теоретические потоки большие, чем у Харкаца, но несопоставимо меньшие экспериментальных.

Параллельно с этими моделями Рубинштейн с соавторами впервые, используя уравнение Пуассона вместо условия локальной электронейтральности, построили математическую модель переноса ионов 1:1 соли в диф-

фузионном слое [14]. Численно исследовали эту модель и показали появление в запрещенных режимах расширенной области пространственного заряда (ОПЗ), выходящего за пределы равновесного двойного слоя и занимающего значимую часть диффузионного слоя. В дальнейшем асимптотическому и численному исследованию модели Рубинштейна были посвящены работы [15–21] и др.

В работах [17] модели Харкаца были обобщены с учетом возникновения расширенного пространственного заряда.

Листовничий в работе [16], используя асимптотический метод, предложенный в [15], нашел решение задачи переноса ионов 1:1 соли в ОПЗ слоя Нернста с идеально селективной катионообменной мембраной при токах выше предельного с учетом ионов H^+ и OH^- . Были рассмотрены условия формирования ОПЗ. Показано, что в ОПЗ электромиграционные потоки преобладают над диффузионными и концентрации ионов соли становятся соизмеримыми с концентрацией ионов H^+ и OH^- , их присутствие начинает сильно влиять на ОПЗ [22]. В пределах ОПЗ большие электрические поля растаскивают ионы H^+ и OH^- в разные стороны, создавая обеднения по этим ионам. Поэтому полагается, что основная часть продуктов диссоциации воды генерируется в пределах ОПЗ. Отсутствие аналитического решения в области электронейтральности и квазиравновесной ОПЗ привело к необходимости использования недостаточно обоснованных краевых условий на границах расширенной ОПЗ, что несколько снижало достоверность выводов. Кроме того, в предлагаемой Листовничим структуре диффузионного слоя отсутствуют какие-либо предположения об области рекомбинации ионов H^+ и OH^- . Указанные недостатки были устранены в работе [23], где для запредельного режима приведена математическая модель и найдено численное решение соответствующей краевой задачи. Определена структура диффузионного слоя с принимающей стороны мембраны, построены асимптотические решения в каждой из области, проведено их сращивание. Установлены основные закономерности переноса ионов бинарной соли и продуктов диссоциации воды. Определены условия, при которых в расширенной ОПЗ происходит практически необратимая диссоциация воды с максимально возможной константной скоростью. В области электронейтральности возникает

узкая зона (область рекомбинации), где рекомбинация молекул воды превалирует над их диссоциацией. Показано, что центры области рекомбинации и диссоциации в пределах диффузионного слоя отстоят друг от друга на значительном расстоянии [24–26].

Реакция диссоциации молекул воды является эндотермической, а рекомбинации является экзотермической. Разделение центров реакционных областей в пространстве вызывает неравномерное распределение температуры. Что в свою очередь влияет на все физические свойства воды, например, на коэффициент диссоциации, на теплоёмкость и т.д., причем на некоторые существенно, а на другие незначительно. Кроме того, неравномерное распределение температуры может вызвать гравитационную конвекцию. Таким образом, исследование температурных эффектов, связанных с реакциями диссоциации и рекомбинации молекул воды, является актуальной проблемой [27].

В данной работе построена и исследована математическая модель переноса ионов 1:1 соли, обобщающая [23], учитывающая джоулев нагрев раствора, эндо- и экзотермический характер реакций диссоциации и рекомбинации, влияние неравномерного распределения температуры на коэффициент равновесия диссоциации/рекомбинации.

1. Физическая постановка задачи

Как показано в [23], могут существовать два разных механизма реакции диссоциации молекул воды: некаталитический в расширенной ОПЗ и каталитический в тонком поверхностном слое ионообменной мембраны. В обоих случаях реакция диссоциации молекул воды происходит вблизи ионообменной мембраны и сопровождается поглощением тепла. Коэффициент диссоциации воды k_d и, соответственно, коэффициент равновесия k_w существенно зависят от локальной температуры [28, 29].

Зависимость коэффициента равновесия k_w от температуры можно задать, например, функцией $k_w(T) = \bar{k}_w e^{b(T-T_0)}$, $T \geq T_0$, где $T_0 = 298$ К — комнатная температура, причем $k_w(T_0) = \bar{k}_w = 10^{-8}$ моль²·м⁻⁶, $b \approx 0,05$.

Вблизи межфазной границы в расширенной ОПЗ концентрация ионов соли резко падает, из-за чего сопротивления раствора резко растет. Это приводит к джоулевому нагреву раствора при прохождении тока [4–6].

Если не учитывать температурных эффектов, связанных с реакцией диссоциации молекул воды, то оценка количества тепла $Q_{Дж}$, выделяемого при джоулевом нагреве раствора,

$$Q_{Дж} = I \cdot \Delta\phi = 10 \frac{\text{мА}}{\text{см}^2} \cdot 1 \text{ В} = 10^{-2} \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$$

показывает, что оно может быть на два порядка больше, чем поглощается из-за реакции диссоциации молекул воды. Однако локальное повышение температуры раствора в расширенной ОПЗ приводит к тому, что коэффициент диссоциации воды k_d перестает быть постоянным, становится зависимым от координаты и существенно увеличивается. При этом поглощается часть джоулевого тепла и некаталитическая диссоциации молекул воды усиливается. Усиленная генерация ионов H^+ и OH^- в свою очередь уменьшает сопротивление раствора, при этом джоулев нагрев раствора уменьшается. В результате может сложиться определенное равновесие.

Каталитическую реакцию диссоциации воды будем учитывать в виде граничного условия, задавая потоки ионов H^+ и OH^- на межфазной границе раствор/ионообменная мембрана, предполагая, что при этом температурные эффекты такие же, что и при некаталитической реакции [24].

Рекомбинация ионов H^+ и OH^- происходит, в основном, в глубине раствора в области электронейтральности (ОЭН) [23]. При этом выделяется тепло в узком реакционном слое. В сочетании с джоулевым нагревом раствора и поглощением тепла при диссоциации воды, это может привести к ощутимому неравномерному локальному разогреву раствора и изменению температуры. Неравномерное распределение температуры, в свою очередь, может привести к изменению физических свойств раствора, а именно, к изменению его удельной теплоемкости и плотности, а также коэффициента теплопроводности.

Анализ зависимости физических свойств раствора от температуры показывает, что наиболее существенно от локальной температуры зависит коэффициент равновесия k_w .

В дальнейшем ограничимся исследованием влияния изменения коэффициента равновесия k_w от температуры, полагая при этом, что удельная теплоемкость и плотность, а также коэффициент теплопроводности воды постоянны, т.е. не зависят от изменения температуры.

2. Математическая модель

2.1. Система уравнений

Одномерный стационарный перенос для однозарядных ионов соли в диффузионном слое Нернста с учетом диссоциации/рекомбинации воды описывается системой уравнений [4, 5]

$$j_1 = -\frac{F}{RT_0} D_1 C_1 \frac{d\phi}{dx} - D_1 \frac{dC_1}{dx}, \quad (2.1)$$

$$j_2 = \frac{F}{RT_0} D_2 C_2 \frac{d\phi}{dx} - D_2 \frac{dC_2}{dx}, \quad (2.2)$$

$$j_3 = -\frac{F}{RT_0} D_3 C_3 \frac{d\phi}{dx} - D_3 \frac{dC_3}{dx}, \quad (2.3)$$

$$j_4 = \frac{F}{RT_0} D_4 C_4 \frac{d\phi}{dx} - D_4 \frac{dC_4}{dx}, \quad (2.4)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon_r} (C_1 - C_2 + C_3 - C_4), \quad (2.5)$$

$$0 = -\frac{dj_i}{dx} + R_i, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (2.6)$$

$$R_1 = R_2 = 0, \quad (2.7)$$

$$R_3 = R_4 = k_d C_{H_2O} - k_r C_3 C_4 = k_r (k_w - C_3 C_4). \quad (2.8)$$

Здесь ε_r — диэлектрическая проницаемость раствора, F — число Фарадея, $i = 1, 2$ — индексы ионов соли, $i = 3$ и $i = 4$ — соответственно, индексы ионов водорода H^+ и гидроксид-ионов OH^- , ϕ — потенциал, а $E = -d\phi/dx$ — напряженность электрического поля, C_i , j_i , D_i — концентрация, поток, коэффициент диффузии i -го иона, I — общая плотность тока, причем

$$I = I_S + I_W, \quad (2.9)$$

где

$$I_S = F(j_1 - j_2), \quad I_W = F(j_3 - j_4), \quad (2.10)$$

I_S — плотность парциального тока по ионам соли, а I_W — плотность парциального тока по ионам воды.

Из (2.5)–(2.8) и (2.10) следует: $j_1 = \text{const}$, $j_2 = \text{const}$, $I_S = F(j_1 - j_2) = \text{const}$, причем для идеально селективной мембраны $j_2 = 0$. Кроме того $I_W = \text{const}$, но $j_3 \neq \text{const}$, $j_4 \neq \text{const}$. Таким образом, общая плотность тока I является постоянной величиной. Этот

факт используется ниже для оценки точности расчетов.

Температура определяется решением уравнения

$$\frac{d}{dx} \left[k(x) \frac{dT}{dx} \right] + G + Q = 0, \quad (2.11)$$

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

Выведем формулу для Q . Количество тепла, выделяющегося при образовании 1 моль воды равно 56,6 кДж/моль [28, 29]. Следовательно, плотность Q тепла, выделяющегося в каждой точке x , пропорционально количеству молей образующихся молекул воды $k_r C_3 C_4$, за вычетом количества диссоциирующих молекул $k_d C_{H_2O}$. С учетом коэффициента пропорциональности $q = 56,6$ кДж/моль, получаем

$$Q = q k_r \left(C_3 C_4 - \frac{k_d C_{H_2O}}{k_r} \right) = q k_r (C_3 C_4 - k_w).$$

С учетом формул для G и Q уравнение (2.10) запишется в виде

$$\frac{d}{dx} \left[k(x) \frac{dT}{dx} \right] + E \cdot I + q k_r (C_3 C_4 - k_w) = 0.$$

Так как в этой работе коэффициент теплопроводности воды предполагается постоянным, то уравнение теплопроводности можно переписать в виде

$$k \frac{d^2 T}{dx^2} + EI + q k_r (C_3 C_4 - k_w) = 0. \quad (2.12)$$

2.2. Краевые условия

Будем считать, что $x = 0$ соответствует глубине раствора, где выполняется условие электронейтральности $C_1 - C_2 + C_3 - C_4 = 0$, а $x = \delta$ соответствует условной межфазной границе раствор/мембрана. Таким образом, δ — толщина диффузионного слоя Нернста.

В данной работе для определенности рассматривается катионообменная мембрана (КОМ) (рис. 1), которая для простоты будет предполагаться идеально селективной ($j_2^{(u)} = 0$).

Точками на рис. 1 при $x = 0$ и $x = \delta$ выделены задаваемые граничные значения

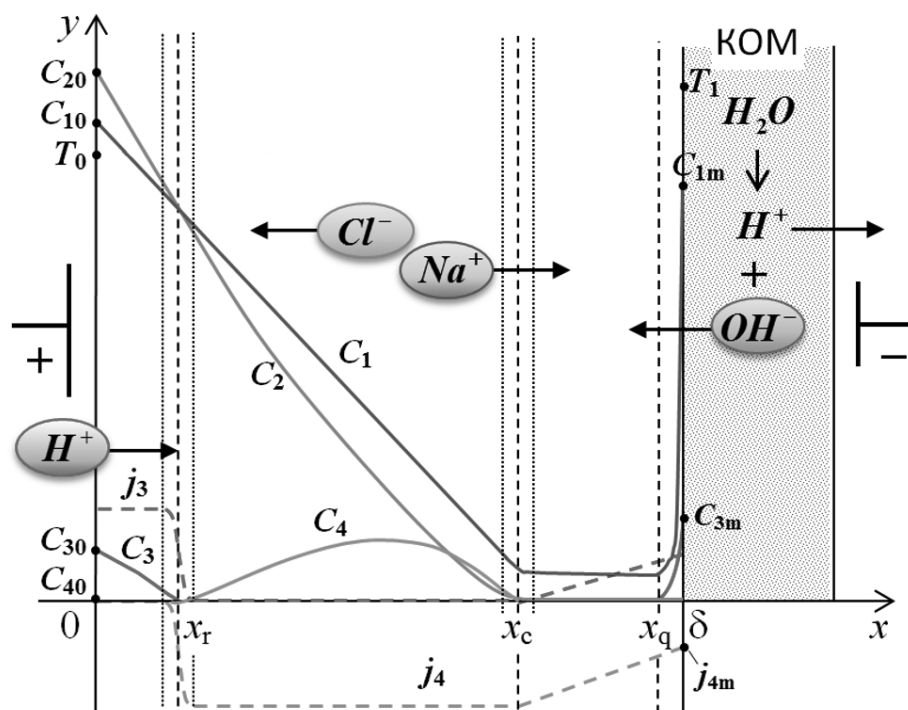


Рис. 1. Схема к структуре диффузионного слоя при интенсивных токовых режимах [23]. Масштаб не соблюден

искомых функций. Показано, что диффузионный слой $[0, \delta]$ состоит из ОЭН (интервал $[0, x_c)$) и ОПЗ (интервал $(x_c, \delta]$). В ОЭН находится узкая область рекомбинации (ОР) около точки x_r . Возле точки x_c находится узкая промежуточная область (ПО) между ОЭН и ОПЗ. ОПЗ состоит из неравновесной (расширенной) части (x_c, x_q) и квазиравновесной части (диффузного двойного электрического слоя, ДЭС) $(x_q, \delta]$ [30].

Температура в глубине раствора считается неизменной, т.е. $T(0) = T_0$.

В объеме раствора ($x \leq 0$) условие локальной электронейтральности и условие равновесия реакций диссоциации/рекомбинации выполняется с большой точностью. Будем считать, что в объеме раствора заданы концентрации всех ионов, причем $pH < 7$, так что $C_3(0) \gg C_4(0)$, причем $C_4(0) = \bar{k}_w/C_3(0)$. Таким образом, можно положить $C_3(0) = C_{30}$, $C_4(0) = \bar{k}_w/C_{30}$, $C_1(0) = C_{10}$, $C_2(0) = C_{20}$, причем $C_{10} + C_{30} = C_{20}$.

При сверхпредельных токовых режимах вблизи $x = \delta$ появляется ОПЗ, где уже не выполняется условие локальной электронейтральности и для описания процесса переноса необходимо использовать уравнение Пуассона

на (2.5). А это требует задания граничных условий при $x = \delta$.

В качестве таких условий задаются значения концентрации катионов $C_1(\delta) = C_{1m}$, $C_3(\delta) = C_{3m}$, сумма которых $C_{1m} + C_{3m}$ имеет порядок обменной емкости катионообменной мембраны.

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

Постановка граничного условия для температуры при $x = \delta$ затруднена тем, что $x = \delta$ является межфазной границей, в которой происходят сложные тепловые процессы. Ниже рассматриваются два варианта граничного

условия: достаточно сложного, но общего условия и простого, но частного.

Для вывода общего граничного условия рассмотрим тепловые потоки в точке $x = \delta$. В этой точке встречаются три разных тепловых потока.

В результате некаталитической и каталитической эндотермических реакций диссоциации молекул воды в мембране на границе раствор/мембрана поглощается тепло (то же количество, что выделяется при рекомбинации) и поэтому формируются два тепловых потока $Q(\delta)\delta + q\partial j_4(\delta)/\partial x$. Третий тепловой поток $G(\delta)\delta$, направленный из раствора в мембрану, формируется в результате джоулевого нагрева раствора. Следовательно, на границе $x = \delta$ приходим к граничному условию

$$-k \frac{dT(\delta)}{dx} = G(\delta)\delta + Q(\delta)\delta - q \frac{\partial j_4(\delta)}{\partial x}. \quad (2.13)$$

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

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

$$T(\delta) = T_1, \quad (2.14)$$

где T_1 некоторая заданная температура. Такое граничное условие удобно при численном решении. Однако значение T_1 сложно определить с необходимой точностью, но можно указать, что поскольку тепловой поток, вызванный джоулевым нагревом раствора, преобладает, то $T_1 > T_0$. Нами разработаны формулы для оценки T_1 . Граничное условие (2.14) удобно использовать для предварительного исследования, а также для нахождения начального приближения при численном решении краевой задачи с условием (2.13).

Заключение

В статье предложена новая математическая модель процесса переноса ионов со-

ли в диффузионном слое с учетом пространственного заряда, реакции диссоциации-рекомбинации воды и соответствующих температурных эффектов в виде краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

Анализ этой краевой задачи позволяет установить фундаментальные закономерности переноса симметричной бинарной соли при запредельных токовых режимах в диффузионном слое с учетом тепловых эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды и джоулевым нагревом.

Литература

1. *Frilette V.J.* Preparation and characterization of bipolar ion-exchange membranes // *J. Phys. Chem.* 1956. Vol. 60. Iss. 435. P. 435–439.
2. *Kressman T.R.E., Tye, F.L.* The effect of current density on the transport of ions through ion-selective membranes // *Discuss. Faraday Soc.* 1956. Vol. 21. C. 185–192. DOI: 10.1039/DF9562100185
3. *Rosenberg N.W., Tirrell C.E.* Limiting currents in membrane cells // *Ind. Eng. Chem.* 1957. Vol. 49. Iss. 4. P. 780–784. DOI: 10.1021/ie50568a047
4. *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.
5. *Nikonenko V.V., Mareev S.A., Pis'menskaya N.D., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.Kh., Pourcelly G.* Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (review) // *Petroleum Chemistry*. 2017. Vol. 57. Iss. 9. P. 1122–1144.
6. *Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Никоненко В.В.* Причины возникновения электроконвекции в электромембранных системах // *Политематический сетевой электронный научный журнал КГАУ*. 2011. № 73. С. 1–14.
7. *Коваленко А.В.* Влияние диссоциации воды на развитие электроконвекции в мембранных системах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 3. С. 288–293.
8. *Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Сеидова Н.М., Письменский А.В.* Влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита в мембранных системах в диффузионном слое. Часть 1. Математическая модель // *Политематический сетевой электронный научный журнал КГАУ*. 2016. № 121. С. 1929–1941.
9. *Greben V.P., Pivovarov N.Y., Kovarskii N.Y., Nefedova, G.V.* Influence of ion-exchange resin

- nature on physic-chemical properties of bipolar membranes // *Sov. J. Phys. Chem.* 1978. Vol. 52. P. 2641–2645.
10. *Simons R.* Nature, Land. Vol. 28. 1979. 41 pp.
 11. *Харкац Ю.И.* К теории эффекта экзальтации миграционного тока // *Электрохимия.* 1978. № 12. Т. 14. С. 1840–1844.
 12. *Харкац Ю.И.* Эффект корреляционной экзальтации токов при протекании параллельных электрохимических процессов в отсутствии фонового электролита // *Электрохимия.* 1978. № 11. Т. 14. С. 1716–1720.
 13. *Гнусин Н.П.* Численный расчет запределного электродиффузионного переноса в диффузионном слое в зависимости от констант скоростей диссоциации и рекомбинации воды // *Электрохимия.* 1999. Т.35. С. 747–753.
 14. *Rubinstein I., Shtilman L.* Voltage against current curves of cation exchange membranes // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2.* 1979. Vol. 75. P. 231–246. DOI: 10.1039/F29797500231.
 15. *Листовничий А.В.* Концентрационная поляризация системы электрод-раствор электролита в режиме нарушенной электронейтральности // *Докл. АН УССР: Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки.* 1988. № 8. С. 39–41.
 16. *Листовничий А.В.* Влияние диссоциации воды на строение области пространственного заряда вблизи поверхности мембраны // *Докл. АН УССР: Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки.* 1989. № 2. С. 43–46.
 17. *Urtenov M.A.-Kh., Kirillova, E.V., Seidova, N.M., Nikonenko, V.V.* Decoupling of the Nernst–Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents // *J. Phys. Chem.* 2007. Vol. 51 Iss. 111. P. 14208–14222.
 18. *Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Чубырь Н.О., Хромых А.А., Узденова А.М., Барсукова В.Ю.* Численное решение краевой задачи модели переноса бинарного электролита в приближении закона Ома // *Политематический сетевой электронный научный журнал КГАУ.* 2012. № 77. С. 335–350.
 19. *Коваленко А.В.* 2D Моделирование переноса произвольного бинарного электролита в электромембранных системах при выполнении условия электронейтральности // *Фундаментальные исследования.* 2015. № 11-2. С. 257–266.
 20. *Коваленко А.В., Уртенев М.А.Х., Узденова А.М., Чубырь Н.О., Хромых А.А.* "QEMP-FUN-NEV-01" (The quasilinear equations of mathematical physics with the function by Hevisajda) Квазилинейные уравнения математической физики с функцией Хевисайда. Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ 2012614170 19.03.2012
 21. *Коваленко А.В., Узденова А.М., Уртенев М.Х.* 2D моделирование переноса ионов соли для бинарного электролита в гальванодинамическом режиме // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества.* 2013. № 3. С. 67–76.
 22. *Уртенев М.Х., Коваленко А.В., Чубырь Н.О., Хромых А.А.* Краевая задача для плотности тока в области пространственного заряда // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества.* 2010. № 1. С. 70–73.
 23. *Уртенев М.Х., Письменский А.В., Никоненко В.В., Коваленко А.В.* Математическое моделирование переноса ионов соли и диссоциации воды у границы ионообменная мембрана/раствор в интенсивных токовых режимах // *Мембраны и мембранные технологии.* 2018. Т. 8. №1. С. 24–33.
 24. *Urtenov M.Kh., Pismensky A.V., Nikonenko V.V., Kovalenko A.V.* Mathematical modeling of ion transport and water dissociation at the ion-exchange membrane/solution interface in intense current regimes // *Petroleum Chemistry.* 2018. Т. 58. № 2. С. 121–129.
 25. *Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Никоненко В.В.* Теоретический анализ влияния концентрации ионов в объеме раствора и у поверхности мембраны на массоперенос при сверхпределных токах // *Электрохимия.* 2017. Т. 53. № 11. С. 1421–1433.
 26. *Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Письменский А.В.* 2D Моделирование влияния основных сопряженных эффектов на перенос ионов бинарной соли в электромембранных системах // *Политематический сетевой электронный научный журнал КГАУ.* 2016. № 123. С. 1711–1726.
 27. *Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Письменский А.В.* Влияние реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита в мембранных системах в диффузионном слое. Часть 3. Оценка возможности возникновения гравитационной конвекции // *Политематический сетевой электронный научный журнал КГАУ.* 2016. № 123. С. 283–297.
 28. *Волков А.И., Жарский И.М.* Большой химический справочник. М.: Современная школа. 2005. 608 с.
 29. Справочник химика 21. Режим доступа: <http://chem21.info> (дата обращения: 5.02.2018)
 30. *Хромых А.А., Коваленко А.В., Уртенев М.Х.* Декомпозиция системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона для тернарного электролита // *Известия Кубанского государственного университета. Естественные науки.* 2013. № 1. С. 30–33.

References

1. Frilette, V.J. Preparation and characterization of bipolar ion-exchange membranes. *J. Phys. Chem.*, 1956, vol. 60, iss. 435, pp. 435–439.
2. Kressman, T.R.E., Tye, F.L., The effect of current density on the transport of ions through ion-selective membranes. *Discuss. Faraday Soc.*, 1956, vol. 21, pp. 185–192. DOI: 10.1039/DF9562100185
3. Rosenberg, N.W., Tirrell, C.E. Limiting currents in membrane cells. *Ind. Eng. Chem.*, 1957, vol. 49, iss. 4, pp. 780–784. DOI: 10.1021/ie50568a047
4. Nikonenko, V.V., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.K., Pismenskaya, N.D., Han, J., Sistas, P., Pourcelly, G. Desalination at overlimiting currents: state-of-the-art and perspectives. *Desalination*, 2014, vol. 342, pp. 85–106.
5. Nikonenko, V.V., Mareev, S.A., Pismenskaya, N.D., Uzdenova, A.M., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.Kh., Pourcelly, G. Effect of electroconvection and its use in intensifying the mass transfer in electrodialysis (review). *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, iss. 9, pp. 1122–1144.
6. Uzdenova, A.M., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H., Nikonenko, V.V. Causes of electroconvection in electro-membrane systems. *Politematicheskij setevoy elektronnyj nauchnyj zhurnal KGAU* [Polythematic network electronic scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2011, no. 73, pp. 1–14. (In Russian)
7. Kovalenko, A.V. Effect of water dissociation on the development of electroconvection in membrane systems. *Kondensirovannye sredy i mezfaznye granicy* [Condensed matter and interphase boundaries], 2014, vol. 16, no. 3, pp. 288–293. (In Russian)
8. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H., Seidova, N.M., Pismenskij, A.V. Effect of dissociation/recombination reaction of water molecules on 1:1 electrolyte transfer in membrane systems in the diffusion layer. Part 1. Mathematical model. *Politematicheskij setevoy elektronnyj nauchnyj zhurnal KGAU* [Polythematic network electronic scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2016, no. 121, pp. 1929–1941. (In Russian)
9. Greben, V.P., Pivovarov, N.Y., Kovarskii, N.Y., Nefedova, G.V. Influence of ion-exchange resin nature on physic-chemical properties of bipolar membranes. *Sov. J. Phys. Chem.*, 1978, vol. 52, pp. 2641–2645.
10. Simons, R. *Nature, Land*, 1979, vol. 28, 41 p.
11. Harkac, Y.I. On the theory of the effect of migration current exaltation. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1978, vol. 12, no. 12, pp. 1840–1844. (In Russian)
12. Harkac, Y.I. Effect of correlation exaltation of currents in the course of parallel electrochemical processes in the absence of background electrolyte. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1978, vol. 14, no. 11, pp. 1716–1720. (In Russian)
13. Gnusin, N.P. Numerical calculation of the overlimiting electrodiffusion transfer in the diffusion layer depending on the dissociation and recombination rate constants. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1999, vol. 14, pp. 747–753. (In Russian)
14. Rubinstein, I., Shtilman, L. Voltage against current curves of cation exchange membranes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 1979, vol. 75, pp. 231–246. DOI: 10.1039/F29797500231
15. Listovnichij, A.V. Concentration polarization of the electrode-electrolyte solution system in the mode of disturbed electroneutrality. *Doklady AN USSR: Seriya B: Geologicheskie, khimicheskie i biologicheskie nauki*. [Proc. of the AN Ukrainian SSR: Series B: Geological, chemical and biological sciences], 1988, no. 8, pp. 39–41. (In Russian)
16. Listovnichij, A.V. Effect of water dissociation on the structure of the space charge region near the membrane surface. *Doklady AN USSR: Seriya B: Geologicheskie, khimicheskie i biologicheskie nauki*. [Proc. of the AN Ukrainian SSR: Series B: Geological, chemical and biological sciences], 1989, no. 2, pp. 43–46. (In Russian)
17. Urtenov, M.A.-Kh., Kirillova, E.V., Seidova, N.M., Nikonenko, V.V. Decoupling of the Nernst–Planck and Poisson equations. Application to a membrane system at overlimiting currents. *J. Phys. Chem.*, 2007, vol. 51, iss. 111, pp. 14208–14222.
18. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H., Chubyr, N.O., Hromykh, A.A., Uzdenova, A.M., Barsukova, V.Ju. Numerical solution of the boundary value problem of the binary electrolyte transfer model in the Ohm's law approximation. *Politematicheskij setevoy elektronnyj nauchnyj zhurnal KGAU* [Polythematic network electronic scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2012, no. 77, pp. 335–350. (In Russian)
19. Kovalenko, A.V. 2D modeling of transfer of an arbitrary binary electrolyte in electromembrane systems under the condition of electroneutrality. *Fundamental research*, 2015, no. 11-2, pp. 257–266. (In Russian)
20. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.A.H., Uzdenova, A.M., Chubyr, N.O., Hromykh, A.A. “QEMP-FUN-NEV-01” (*The quasilinear equations of mathematical physics with the function by Heavisida*). Certificate of registration of the computer program no. 2012614170 19.03.2012 (In Russian)
21. Kovalenko, A.V., Uzdenova, A.M., Urtenov, M.H. 2D simulation of salt ion transport for binary electrolyte in galvanodynamic mode. *Ecological Bulletin of the Scientific Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2013, no. 3, pp. 67–76. (In Russian)

22. Urtenov, K.M., Kovalenko, A.V., Chubyr, N.O., Khromyh, A.A. Boundary value problem for current density in the space charge region. *Ecological Bulletin of the Scientific Centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2010, no. 1, pp. 70–73. (In Russian)
23. Urtenov, M.H., Pismenskij, A.V., Nikonenko, V.V., Kovalenko, A.V. Mathematical modeling of salt ion transport and water dissociation at the boundary ion-exchange membrane/solution in intensive current modes. *Membrany i membrannye tekhnologii* [Membranes and membrane technologies], 2018, vol. 8, no. 1, pp. 24–33. (In Russian)
24. Urtenov, M.Kh., Pismensky, A.V., Nikonenko, V.V., Kovalenko, A.V. Mathematical modeling of ion transport and water dissociation at the ion-exchange membrane/solution interface in intense current regimes. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, no. 2, pp. 121–129.
25. Uzdenova, A.M., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H., Nikonenko, V.V. A theoretical analysis of the influence of the concentration of ions in solution and at the surface of the membrane on the mass transfer during extra-marginal currents. *Jelektrohimiya*, 2017, vol. 53, no. 11, pp. 1421–1433. (In Russian)
26. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H., Pismenskij, A.V. 2D Modeling of the impact of major mating effects on the migration of ions of a binary salt in electro-membrane systems. *Politematicheskij setevoy jelektronnyj nauchnyj zhurnal KGAU* [Polythematic network electronic scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2016, no. 123, pp. 1711–1726. (In Russian)
27. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H., Pismenskij, A.V. Effect of dissociation/recombination reaction of water molecules on 1:1 electrolyte transfer in membrane systems in the diffusion layer. Part 3. Assessment of the possibility of gravitational convection. *Politematicheskij setevoy jelektronnyj nauchnyj zhurnal KGAU* [Polythematic network electronic scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2016, no. 123, pp. 283–297. (In Russian)
28. Volkov, A.I., Zharskij, I.M. Large chemical reference book. *Sovremennaya shkola*, Moscow, 2005. (In Russian)
29. *Spravochnik himika 21* [Chemist's Handbook 21]. Available at: <http://chem21.info> (accessed 5.02.2018). (In Russian)
30. Khromyh, A.A., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H. Decomposition of the system of Nernst-Planck-Poisson equations for ternary electrolyte. *Izvestija Kubanskogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennye nauki* [News of the Kuban state University. Natural science], 2013, no. 1, pp. 30–33. (In Russian)