

Ф И З И К А

УДК 303.732.4+514.84+515.1+530.1

DOI: 10.31429/vestnik-15-4-67-84

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭФФЕКТОВ, СВЯЗАННЫХ
С РЕАКЦИЕЙ ДИССОЦИАЦИИ/РЕКОМБИНАЦИИ МОЛЕКУЛ
ВОДЫ И ДЖОУЛЕВЫМ НАГРЕВОМ РАСТВОРА
НА СТАЦИОНАРНЫЙ ПЕРЕНОС ИОНОВ СОЛИ
В ДИФФУЗИОННОМ СЛОЕ**

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

INFLUENCE OF TEMPERATURE EFFECTS ASSOCIATED
WITH THE DISSOCIATION/RECOMBINATION REACTION OF WATER MOLECULES
AND JOULE HEATING OF THE SOLUTION ON THE STATIONARY TRANSPORT
OF SALT IONS IN THE DIFFUSION LAYER

A. V. Kovalenko¹, M. K. Urtenov¹, N. O. Chubyr², A. M. Uzdenova³, V. A. Gudza¹

¹ Kuban State University, Krasnodar, Russia

² Kuban State Technological University, Krasnodar, Russia

³ Karachay-Cherkess State University named U. D. Aliyev, Karachaevsk, Russia
e-mail: vitaliy.gudza@gmail.com

Abstract. This paper presents a numerical analysis of the boundary value problem of a mathematical model of temperature effects associated with the reaction of dissociation/recombination of water molecules, electrodiffusion of four varieties of ions simultaneously (two salt ions, and ions H^+ and OH^-) in the diffusion layer in electromembrane systems with an ideally selective membrane and the heat conduction equation that takes into account the Joule heating of the solution, endothermic and exothermic nature of dissociation reactions of water molecules and recombination of ions H^+ and OH^- . Also, take into account the dependence of the ratio of the equilibrium reaction of dissociation/recombination on the temperature. As a result, the second-order equations and the corresponding boundary conditions are determined. This boundary value problem is convenient for numerical solution and simulates the transfer of 1:1 salt ions in the diffusion layer taking into account the temperature effects associated with the dissociation/recombination reaction and Joule heating of the solution in galvanostatic mode.

The structure of the diffusion layer and the dependence of the temperature influence on the equilibrium constants of the dissociation/recombination reaction were determined. In addition, the dissociation/recombination reaction of water molecules was analyzed and the temperature effects associated with this reaction and Joule heating of the solution were analyzed. The results of the work are also the determination of the temperature dependence on the current density by salt ions. The analysis of accuracy of calculations is carried out.

On the basis of numerical analysis, the fundamental regularities of symmetric binary salt transfer under the exorbitant current regimes in the diffusion layer are established, taking into account the thermal effects associated with the dissociation/recombination reaction of water molecules and Joule heating.

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

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

Узденова 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 поддержке РФФИ (16-08-00128 А и 18-58-16003 НЦНИЛ_a).

1. Система уравнений математической модели

Дифференциальные уравнения, математической модели [1] имеют вид

$$j_1 = -\frac{F}{RT_0} D_1 C_1 \frac{d\phi}{dx} - D_1 \frac{dC_1}{dx}, \quad (1.1)$$

$$j_2 = \frac{F}{RT_0} D_2 C_2 \frac{d\phi}{dx} - D_2 \frac{dC_2}{dx}, \quad (1.2)$$

$$j_3 = -\frac{F}{RT_0} D_3 C_3 \frac{d\phi}{dx} - D_3 \frac{dC_3}{dx}, \quad (1.3)$$

$$j_4 = \frac{F}{RT_0} D_4 C_4 \frac{d\phi}{dx} - D_4 \frac{dC_4}{dx}, \quad (1.4)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{F}{\varepsilon_r} (C_1 - C_2 + C_3 - C_4), \quad (1.5)$$

$$0 = -\frac{dj_i}{dx} + R_i, \quad i = 1, \dots, 4, \quad (1.6)$$

$$R_1 = R_2 = 0, \quad R_3 = R_4 = k_d C_{H_2O} - k_r C_3 C_4 = k_r (k_w - C_3 C_4), \quad (1.7)$$

$$k \frac{d^2 T}{dx^2} + EI + qk_r (C_3 C_4 - k_w) = 0. \quad (1.8)$$

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-иона OH^- , ϕ — потенциал, а $E = -\frac{d\phi}{dx}$ — напряженность электрического поля, C_i , j_i , D_i — соответственно, концентрация, поток, коэффициент диффузии i -го иона, I — общая плотность тока, причем

$$I = I_s + I_w, \quad (1.9)$$

где

$$I_s = F(j_1 - j_2), \quad I_w = F(j_3 - j_4), \quad (1.10)$$

I_s — плотность парциального тока ионов соли, а I_w — плотность парциального тока ионов воды, k — коэффициент теплопроводности, $G = EI$ — плотность источников тепла, связанного с прохождением электрического тока через раствор (джоулев нагрев раствора), $Q = qk_r(C_3 C_4 - k_w)$ — плотность источников и стоков тепла, связанного с реакциями рекомбинации и диссоциации молекул воды.

Из (1.6), (1.7) и (10) следует: $j_1 = \text{const}$, $j_2 = \text{const}$, $I_s = F(j_1 - j_2) = \text{const}$, при

этом 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. Плотность тока по продуктам диссоциации воды находится по ходу решения задачи. Парциальная плотность тока по ионам соли I_s считается известной, тогда общая плотность тока I рассчитывается, либо считается известной общая плотность тока, тогда плотность тока по ионам соли рассчитывается. В данной статье считается заданной I_s .

Уравнения системы (1.1)–(1.8), за исключением уравнений для потенциала и температуры, имеют первый порядок. Для них ставятся краевые условия, поэтому они для численного решения неудобны. Кроме того, в уравнении для потенциала электрического поля правая часть не зависит от потенциала. Это при численном решении дискретизированной системы уравнений методом Ньютона–Канторовича вызывает проблемы с устойчивостью. В связи с этим, приведем краевую задачу математической модели к удобному виду для численного решения. Для этого дифференцируем все уравнения один раз, учитываем уравнения для потоков и для концентраций, а также переходим от потенциала электрического поля к напряженности $E = -\frac{d\phi}{dx}$. В результате после ряда преобразований получаем систему из 6 уравнений второго порядка для 6 неизвестных функций C_i , $i = 1, 4$, E , T :

$$\frac{d^2 C_1}{dx^2} = \frac{F}{RT_0} \frac{d}{dx} (C_1 E), \quad (1.11)$$

$$\frac{d^2 C_2}{dx^2} = -\frac{F}{RT_0} \frac{d}{dx} (C_2 E), \quad (1.12)$$

$$D_3 \frac{d^2 C_3}{dx^2} = \frac{F}{RT_0} D_3 \frac{d}{dx} (C_3 E) - k_r (k_w(T) - C_3 C_4), \quad (1.13)$$

$$D_4 \frac{d^2 C_4}{dx^2} = -\frac{F}{RT_0} D_4 \frac{d}{dx} (C_4 E) - k_r (k_w(T) - C_3 C_4), \quad (1.14)$$

$$\frac{d^2 E}{dx^2} = \frac{F^2}{\varepsilon_r RT_0} (C_1 + C_2) E + \frac{F}{\varepsilon_r} \left(\frac{d}{dx} C_3 - \frac{d}{dx} C_4 \right) - \frac{I_s}{\varepsilon_r D_1}, \quad (1.15)$$

$$\alpha^2 \frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{F}{\rho_0 c_p} E I + \frac{q k_r}{\rho_0 c_p} (C_3 C_4 - k_w(T)) = 0, \quad (1.16)$$

где I , с учетом формул для потоков, имеет вид

$$I = I_s + \frac{F^2}{RT_0} (D_3 C_3 + D_4 C_4) E - FD_3 \frac{dC_3}{dx} + FD_4 \frac{dC_4}{dx}. \quad (1.17)$$

2. Краевые условия для системы уравнений второго порядка

В связи с переходом от системы уравнений первого порядка (1.1)–(1.8) к системе уравнений второго порядка (1.11)–(1.17) для нее рассчитаны недостающие краевые условия.

При $x = 0$ для системы уравнений первого порядка имеем следующие условия [1]:

$$\begin{aligned} C_1|_{x=0} &= C_{10}, & C_2|_{x=0} &= C_{20}, \\ C_3|_{x=0} &= C_{30}, & C_4|_{x=0} &= C_{40}, \\ T|_{x=0} &= T_0, \end{aligned} \quad (2.1)$$

Поскольку в точке $x = 0$ должны выполняться условие электронейтральности $C_{10} - C_{20} + C_{30} - C_{40} = 0$ и условие равновесия $C_{30} C_{40} - k_w = k_w(T_0) = \bar{k}_w e^{b(T_0 - T_0)} = \bar{k}_w$, где $C_{10} \gg C_{30} \gg C_{40}$, то задаем C_{10} , C_{30} так, чтобы $C_{10} \gg C_{30} \gg \sqrt{\bar{k}_w}$. Далее полагаем $C_4(0) = \frac{\bar{k}_w}{C_{30}}$, $C_{20} = C_{10} + C_{30} - C_{40}$. Для системы уравнений второго порядка не хватает граничного условия для напряженности электрического поля, например, в виде $E|_{x=0} = E_0$. Выведем формулу для вычисления E_0 .

Каждое уравнение (1.1)–(1.4) поделим на соответствующие коэффициенты диффузии и запишем их с использованием напряженности электрического поля. Из этих уравнений получаем

$$\begin{aligned} \frac{j_1}{D_1} + \frac{j_3}{D_3} - \frac{j_4}{D_4} &= \frac{F}{RT_0} (C_1 + C_2 + C_3 + c_4) E - \\ &- \frac{d}{dx} (C_1 - C_2 + C_3 - c_4). \end{aligned}$$

Предполагая, что $\frac{d}{dx} (C_1 - C_2 + C_3 - C_4) = 0$, в силу выполнения условия электронейтральности в окрестности $x = 0$ с некоторой точностью, получаем соотношение

$$\begin{aligned} \frac{j_1}{D_1} + \frac{j_3}{D_3} - \frac{j_4}{D_4} &= \\ &= \frac{F}{RT_0} (C_1(0) + C_2(0) + C_3(0) + C_4(0)) E(0). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Так как

$$\frac{j_3(0)}{D_3} - \frac{j_4(0)}{D_4} = \frac{F}{RT_0} (C_3(0) + C_4(0)) E(0) - \frac{d(C_3(0) - C_4(0))}{dx},$$

то

$$\begin{aligned} (C_1(0) + C_2(0)) E(0) &= \\ &= \frac{RT_0}{F} \frac{j_1}{D_1} - \frac{RT_0}{F} \frac{d(C_3(0) - C_4(0))}{dx}. \end{aligned}$$

Откуда следует

$$\begin{aligned} E(0) &= \frac{RT_0}{F(C_1(0) + C_2(0))} \times \\ &\times \left(\frac{j_1}{D_1} - \frac{d(C_3(0) - C_4(0))}{dx} \right). \end{aligned}$$

Или с учетом условия электронейтральности получим условие

$$\begin{aligned} E(0) &= \frac{RT_0}{F(C_1(0) + C_2(0))} \times \\ &\times \left(\frac{j_1}{D_1} + \frac{d(C_1(0) - C_2(0))}{dx} \right), \end{aligned}$$

которое можно представить в виде

$$\begin{aligned} E(0) &= \frac{C_{10} RT_0}{F^2 D_1 C_{10} (C_{10} + C_{20})} I_s + \\ &+ \frac{RT_0}{F(C_{10} + C_{20})} \frac{d(C_1(0) - dC_2(0))}{dx}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

С учетом определения предельного диффузионного тока $I_{np} = \frac{2D_1 F C_{10}}{\delta}$ [2] условие (2.3) можно записать в виде

$$\begin{aligned} E(0) &= \frac{2C_{10} RT_0}{F \delta (C_{10} + C_{20})} \frac{I_s}{I_{np}} + \\ &+ \frac{RT_0}{F(C_{10} + C_{20})} \frac{d(C_1(0) - dC_2(0))}{dx}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

При $x = \delta$ наряду с условиями для системы уравнений первого порядка [1]

$$\begin{aligned} C_1(\delta) = C_{1m}, \quad \left(\frac{dC_2}{dx} + \frac{F}{RT_0} C_2 E \right) \Big|_{x=\delta} &= 0, \\ C_3(\delta) = C_{3m}, \\ \left(\frac{dC_4}{dx} + \frac{F}{RT_0} C_4 E \right) \Big|_{x=\delta} \quad D_4 &= -j_{4m}, \\ -k \frac{dT(\delta)}{dx} &= G(\delta)\delta + Q(\delta)\delta - q \frac{\partial j_4(\delta)}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.5)$$

из уравнения (1.5) получаем краевое условие для E

$$\frac{dE(\delta)}{dx} = \frac{F}{\varepsilon_r} (C_1(\delta) - C_2(\delta) + C_3(\delta) - C_4(\delta)). \quad (2.6)$$

Сформулированная краевая задача (1.11)–(1.17), (2.1), (2.4), (2.5), (2.6) моделирует перенос ионов 1:1 соли в диффузионном слое с учетом температурных эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации и джоулевым разогревом раствора, в гальваностатическом режиме и удобна для численного решения [3–7].

3. Основные результаты численного анализа

Представленные ниже на рисунках результаты получены, в основном, при следующих данных: $C_0 = 1$ моль/м³, $I_S = 1,5I_{\text{нр}} = 1,46$ А/м², $\bar{k}_w = 10^{-8}$ моль/м⁶, $C_{10} = C_0 = 1$ моль/м³, $C_{30} = 0,01C_0 = 0,01$ моль/м³, $C_{40} = \frac{\bar{k}_w}{C_{30}} = 10^{-6}$ моль/м³, $C_{20} = C_{10} + C_{30} - C_{40} = 1,01$ моль/м³, $C_{1m} = C_0$, $C_{3m} = 10^{-6}C_0$, $k_r = 1,1 \cdot 10^8$ м³·моль⁻¹·с⁻¹ [8].

В данной статье авторы сосредоточились на некаталитической реакции диссоциации воды, предполагая посвятить отдельную работу взаимодействию каталитической и некаталитической реакциям диссоциации. Поэтому здесь $j_{4m}(\delta) = 0$ моль/(м²·с).

3.1. Влияние температуры на постоянные равновесия реакции диссоциации/рекомбинации

Важное значение имеет постоянная b , поскольку она определяет влияние температуры на равновесие реакции диссоциации/рекомбинации. Если $b = 0$, то $k_w(T) = \bar{k}_w$ и краевая задача расщепляется: сначала можно независимо решить электрохимическую

часть задачи, а затем краевую задачу для уравнения теплопроводности. Если $b \neq 0$ (в дальнейшем в этом случае $b = 0,05$), то учитывается влияние температурных эффектов на электрохимические характеристики переноса ионов соли. Поскольку температура меняется по координате (рис. 1а), то и $k_w(T)$ меняется по координате, причем достаточно существенно (рис. 1б). А это, как показано ниже, оказывает существенное влияние на весь процесс переноса ионов соли [9, 10].

Как видно из рис. 1, при $b = 0,05$, температура с большой точностью описывается линейной функцией $T(x) = (T(\delta) - T_0)\frac{x}{\delta} + T_0$, соответственно $k_w(T)$ — экспоненциальной функцией $k_w(T(x)) = \bar{k}_w e^{b(T(\delta) - T_0)\frac{x}{\delta}}$.

3.2. Строение диффузионного слоя

На рис. 2 приведено распределение плотности заряда в зависимости от координаты при разных значениях: рис. 2а — при $b = 0$ и рис. 2б — при $b = 0,05$. Из ее анализа следует, что диффузионный слой состоит, в самом общем виде, из области электронейтральности (ОЭН) (интервал $[0, x_c)$, где плотность распределения зарядов практически равно нулю) и области пространственного заряда (ОПЗ) (интервал $(x_c, \delta]$, где плотность распределения зарядов заметно отличается от нуля). Такое строение диффузионного слоя характерно для задач с пространственным зарядом [11–15]. Новым является то, что размеры областей существенно зависят от значения b . Увеличение константы равновесия приводит к усилению генерации ионов водорода H^+ и гидроксидов OH^- , а появление новых носителей заряда — к уменьшению ОПЗ и, соответственно, к увеличению ОЭН [16–18].

Как видно из рис. 2, распределение плотности зарядов имеет четко выраженный локальный максимум на стыке ОЭН и ОПЗ (ср. с [14]). Максимальное значение плотности зарядов слабо зависит от значения b . Вблизи ионообменной мембраны расположен узкий погранслои $(x_q, \delta]$, где плотности зарядов быстро меняются. Можно показать, что это квазиравновесная область пространственного заряда, поскольку ее размеры и значение плотности зарядов практически не зависят от плотности тока. Часть ОПЗ, а именно (x_c, x_q) — это расширенная область пространственного заряда согласно терминологии [11–14, 19].

В отличие от [11–14, 19] здесь возникает еще одна узкая область, являющаяся внут-

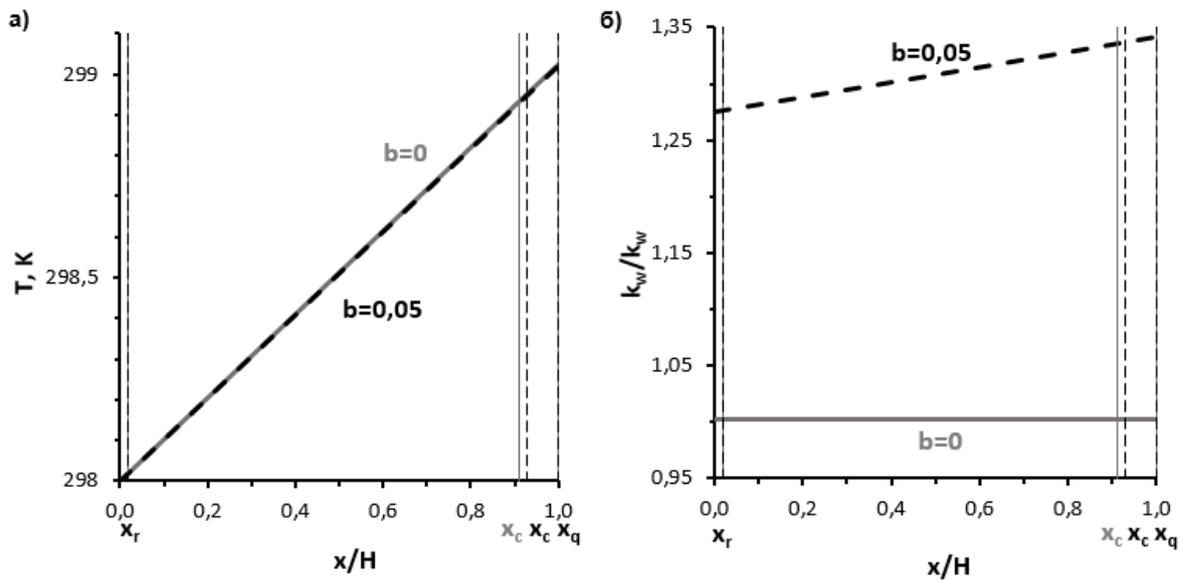


Рис. 1. Графики функций (толстые линии): а) – температуры $T(x)$, б) – функции $k_w(T)/\bar{k}_w$. Расчет для $b = 0$ (сплошные линии) и $b = 0,05$ (пунктирные линии). Тонкие линии проведены над точками x_c, x_r, x_q . Смысл этих точек см. п. 3.2

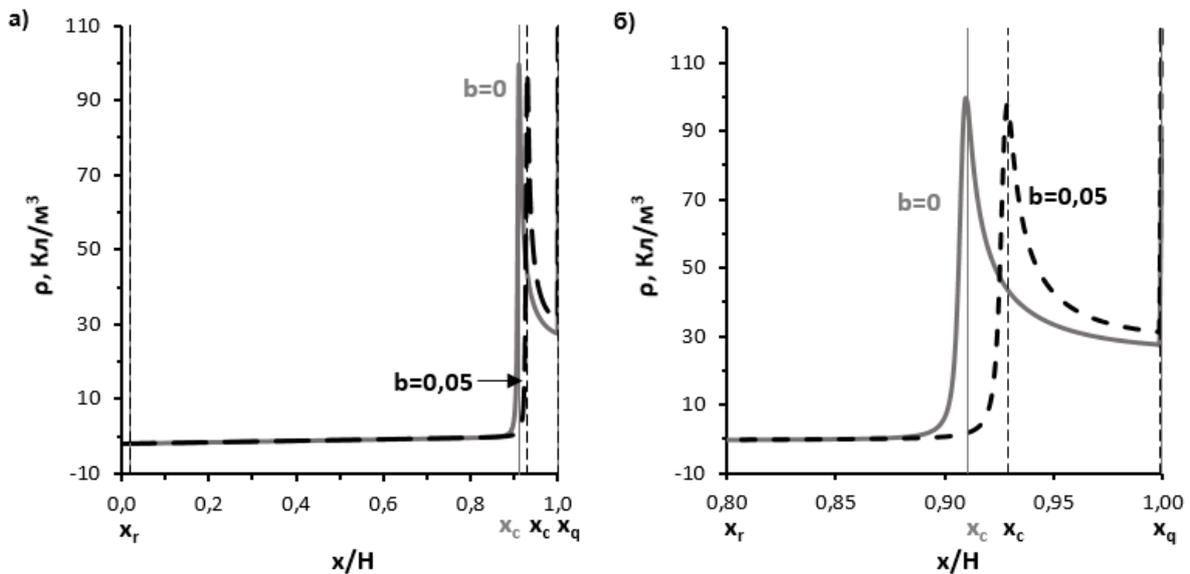


Рис. 2. а) Распределение плотности заряда для $b = 0$ (сплошные линии) и $b = 0,05$ (пунктирные линии), б) увеличение около $x = 1$

ренним погранслоем — область рекомбинации с центром в некоторой точке x_r , лежащей в ОЭН. В этой точке концентрации ионов водорода и гидроксидов равны, но $C_3(x_r) = C_4(x_r) \neq \sqrt{k_w}$ (рис. 3г), поэтому в окрестности точки x_r не выполняется условие равновесия. В силу условия электронейтральности концентрации ионов и натрия и хлора также равны между собой $C_1(x_r) = C_2(x_r)$ (рис. 3г).

Сравнивая значения точек x_r , x_c , x_q между собой при $b = 0$ и $b = 0,05$ легко видеть, что изменение температуры влияет в первую очередь на размер ОПЗ (или ОЭН). Это вызвано существенным увеличением константы равновесия с увеличением температуры (рис. 1б) и более интенсивным протеканием реакции диссоциации молекул воды (см. п. 5.3).

В ОЭН ионы натрия распределены по координате практически линейно и их концентрация убывает. Концентрация ионов хлора убывает быстрее, чем концентрация ионов натрия (рис. 3а). Концентрация ионов водорода практически линейно убывает в интервале $[0, x_r)$ и далее в ОЭН становится практически равной нулю. В то же время концентрация ионов гидроксидов в интервале $[0, x_r)$ медленно растет, практически оставаясь равным нулю. Но, начиная с точки x_r , начинает расти значительно быстрее (рис. 3г) и постепенно замещает ионы хлора, обеспечивая выполнение условия электронейтральности (рис. 3а). В ОПЗ концентрации всех сортов ионов малы, но концентрация ионов натрия больше концентрации других ионов, вследствие селективных свойств катионообменной мембраны, это является причиной образования пространственного заряда (рис. 3б, в). Значения концентраций ионов в расширенной ОПЗ существенно зависят от постоянной b , т.е. от изменения константы равновесия k_w (рис. 3в). В то же время в ОЭН и квазиравновесной ОПЗ эта зависимость незначительна и ею можно пренебречь.

Напряженность электрического поля монотонно возрастает в ОЭН, достигая в ОПЗ очень больших значений (рис. 4а) порядка 10^6 В/м. Поэтому в ОПЗ нужно учитывать еще и влияние эффекта Вина, который сказывается, начиная со значений напряженности порядка 10^5 В/м.

Влияние температурных эффектов на напряженность электрического поля существен-

но только в расширенной ОПЗ (рис. 4а) и несущественно в ОЭН (рис. 4б) [18].

В области рекомбинации напряженность электрического поля резко изменяется (имеется внутренний погранслой) вследствие изменения носителей электрического тока. Отсутствует «всплеск» напряженности, возможность которого предполагалась в работе [20], однако наблюдается «всплеск» потенциала.

3.3. Анализ реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды

Так как $C_3 > 0$, $C_4 > 0$, то теоретически в любой точке происходят одновременно, и диссоциация и рекомбинация, что не мешает существованию областей, где эти реакции находятся в равновесии $C_3C_4 = k_w$, а также областей, где это равновесие нарушается. Из анализа графика функции $k_w - C_3C_4$, пропорциональной скорости генерации ионов водорода и гидроксидов (1.7), на рис. 5 следует, что область рекомбинации (ОР), где превалирует реакция рекомбинации $k_w - C_3C_4 < 0$ с центром в точке x_r , расположенной в начале ОЭН. Конкретное значение x_r зависит от pH в глубине раствора (от граничных условий при $x = 0$). В остальной части ОЭН равновесие реакции диссоциации/рекомбинации сохраняется с большой точностью $C_3C_4 = k_w$ (рис. 5а) [21]. В работах [22, 23] было показано, что в расширенной ОПЗ происходит интенсивная некаталитическая диссоциация воды, вызванная высокой напряженностью электрического поля. В некоторых случаях некаталитическая диссоциация воды происходит практически с максимально возможной постоянной скоростью, при этом потоки ионов водорода и гидроксидов распределены практически линейно. На (рис. 5а) и (рис. 5б) видно, что некаталитическая диссоциация воды в данном случае, также происходит практически с максимально возможной постоянной скоростью. Так как эта скорость существенно зависит от температуры, то и потоки ионов водорода и гидроксидов существенно зависят от температуры (рис. 6а) и (рис. 6б).

Для аналитического вычисления потоков ионов водорода и гидроксидов в расширенной области воспользуемся тем, что в этой области напряженность электрического поля настолько большая (рис. 4), что концентрации ионов водорода и гидроксидов становятся настолько малыми (рис. 3), что нарушается равновесие, причем $k_w \gg C_3C_4$. Поэтому из

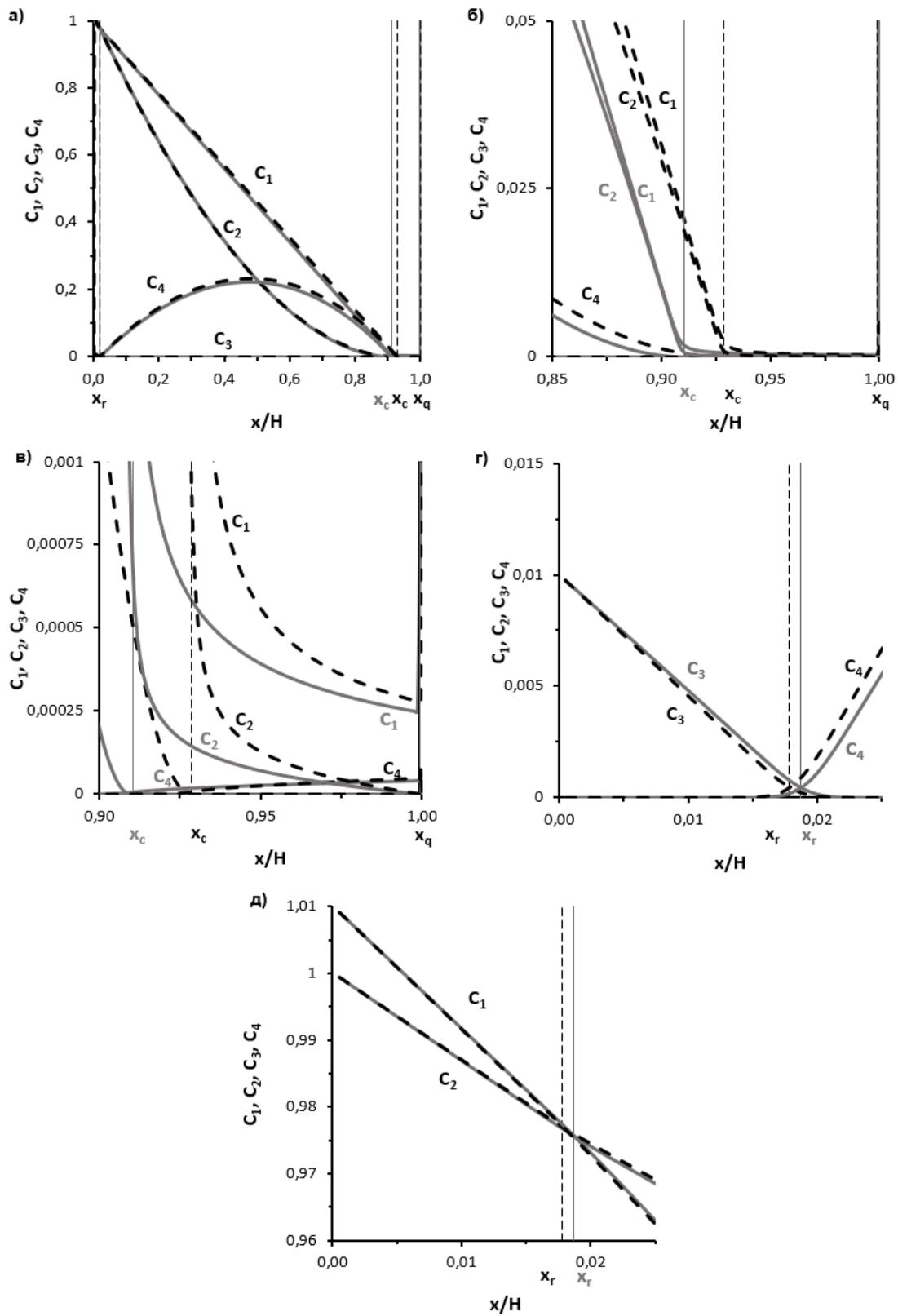


Рис. 3. Концентрационные профили для $b = 0$ (сплошные линии) и $b = 0,05$ (пунктирные линии): а) общий вид, б) увеличение вблизи стыка ОЭН и ОПЗ, в) увеличение в ОПЗ, г) увеличение вблизи области рекомбинации (см. ниже). Тонкими линиями показаны x_c, x_r, x_q

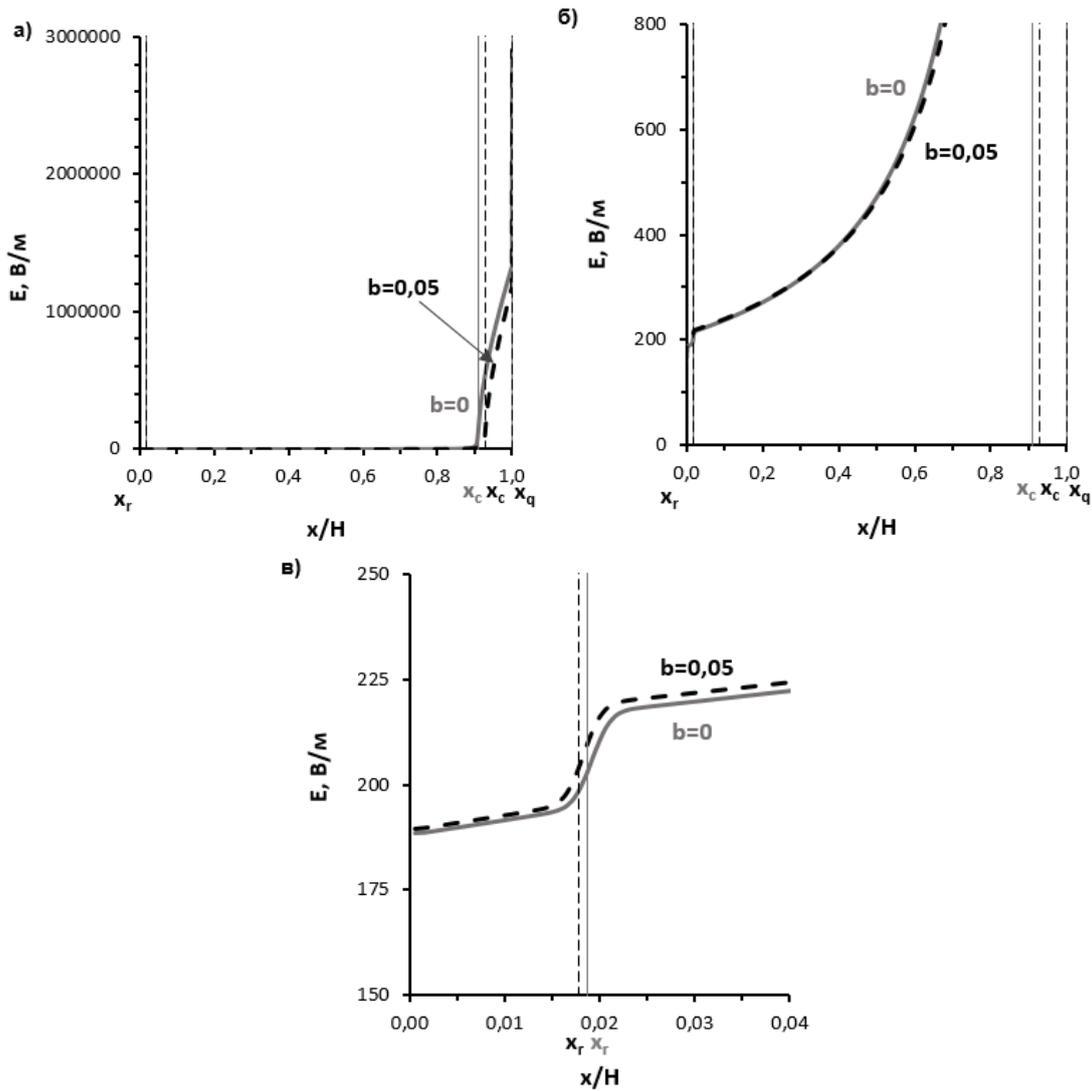


Рис. 4. Графики напряженности электрического поля E для $b = 0$ (сплошные линии) и $b = 0,05$ (пунктирные линии): а) общий вид, б) увеличение в ОЭН, в) увеличение в области рекомбинации

(1.6) и (1.7) следует

$$\frac{dj_i}{dx} = k_d C_{H_2O} = k_r k_w (T(x)), \quad I = 3, 4.$$

Откуда, интегрируя от x_C до произвольного x с учетом $j_3(x_C) \approx 0$ и $I_w = F(j_3 - j_4)$, получаем

$$j_3(x) = \frac{k_r \bar{k}_w \delta}{b(T(\delta) - T_0)} e^{b(T(\delta) - T_0) \frac{x_C}{\delta}} \times \left(e^{b(T(\delta) - T_0) \left(\frac{x}{\delta} - \frac{x_C}{\delta} \right)} - 1 \right).$$

Так как $b(T(\delta) - T_0) \left(\frac{x}{\delta} - \frac{x_C}{\delta} \right)$ величина небольшая, то

$$j_3(x) = k_r \bar{k}_w \delta e^{b(T(\delta) - T_0) \frac{x_C}{\delta}} \left(\frac{x}{\delta} - \frac{x_C}{\delta} \right), \quad (3.1)$$

$$j_4(x) = -\frac{1}{F} I_w + k_r \bar{k}_w \delta e^{b(T(\delta) - T_0) \frac{x_C}{\delta}} \times \left(\frac{x}{\delta} - \frac{x_C}{\delta} \right). \quad (3.2)$$

Формулы (3.1) и (3.2) с учетом $k_w(T(x_C)) = \bar{k}_w e^{b(T(\delta) - T_0) \frac{x_C}{\delta}}$ можно переписать в виде

$$j_3(x) = k_r k_w (T(x_C)) (x - x_C), \quad (3.3)$$

$$j_4(x) = -\frac{1}{F} I_w + k_r k_w (T(x_C)) (x - x_C), \quad (3.4)$$

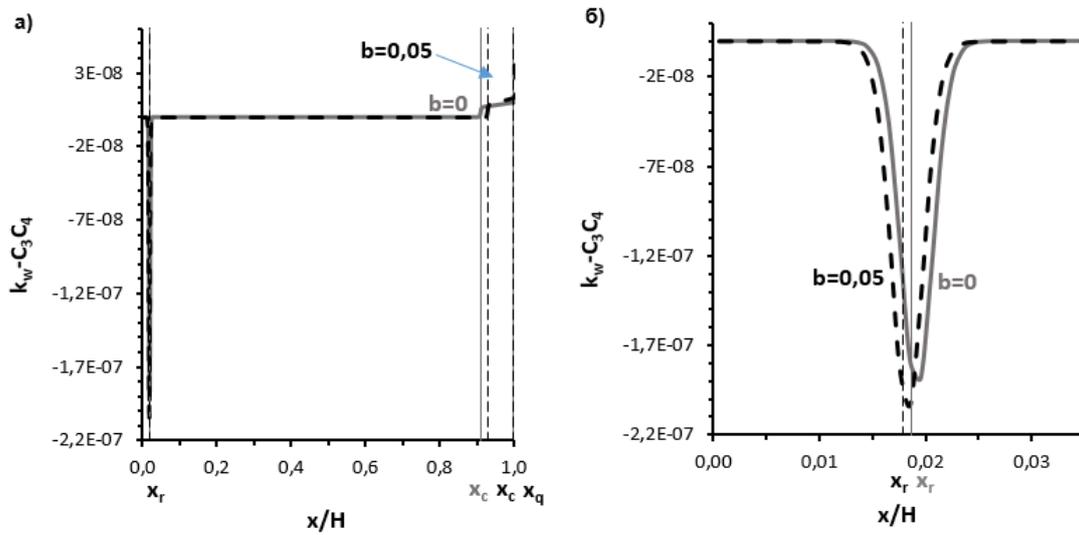


Рис. 5. Графики функции $k_w - C_3C_4$, характеризующей отклонение от равновесия, $b = 0$ (сплошные линии) и $b = 0,05$ (пунктирные линии): а) общий вид, б) увеличение вблизи области рекомбинации

откуда следует, что $\frac{dj_i}{dx} = k_r k_w(T(x_c))$, $i = 3, 4$, т.е. диссоциация молекул воды происходит с максимально возможной постоянной скоростью $k_r k_w(T(x_c))$.

Как видно из рис. 5б и формул (3.3) и (3.4), температурные эффекты практически не влияют на максимальные значения потоков водорода $j_{3\text{макс}} \approx k_r k_w(T(x_c))(1 - x_c)$ и гидроксидла $j_{4\text{макс}} \approx -\frac{1}{F} I_w + k_r k_w(T(x_c))(1 - x_c)$, поскольку при увеличении температуры уменьшение длины $1 - x_c$ расширенной ОПЗ компенсируется увеличением коэффициента равновесия $k_w(T(x_c))$. Значения максимальных значения потоков водорода и гидроксидла имеют порядок $10^{-6} - 10^{-5}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), как и экспериментально определенные потоки [24, 25].

3.4. Температурные эффекты, связанные с реакцией диссоциации/рекомбинации и джоулевым разогревом раствора

Проанализируем температурные эффекты, связанные с реакцией диссоциации/рекомбинации и джоулевым нагревом раствора с использованием уравнения теплопроводности [26]. Каждый член уравнения теплопроводности представляет собой плотность источников тепла в единицу времени. Для удобства анализа умножим уравнение на t_0 с, на ширину диффузионного слоя δ и на некоторую площадь Z_0 м^2 поверхности мем-

браны, тогда каждый член уравнения [6, 27]

$$k \frac{d^2 T}{dx^2} \delta Z_0 t_0 + EI \delta Z_0 t_0 + q k_r (C_3 C_4 - k_w) \delta Z_0 t_0 = 0$$

будет иметь смысл количества тепла, выделяемого в каждой точке объема $Z_0 \delta$ за t_0 с. Имеется определенный произвол в выборе t_0 , Z_0 . Воспользовавшись этим и имея в виду впоследствии сопоставление с экспериментами, возьмем $t_0 = 1$ с, а в качестве Z_0 — площадь поверхности мембраны экспериментальной квадратной ячейки со стороной 2 см и построим графики каждого члена уравнения. Это позволит учесть влияние на изменение температуры джоулевого разогрева (слагаемое $EI \delta Z_0 t_0$) и реакции диссоциации рекомбинации молекул воды (слагаемое $q k_r (C_3 C_4 - k_w) \delta Z_0 t_0$).

Как видно из рис. 7, джоулевый нагрев существенен только в ОПЗ, где он на два порядка больше охлаждающего эффекта реакции диссоциации воды. В ОЭН, за исключением ОР, температурные эффекты малозаметны. В каждой точке ОР из-за рекомбинации выделяется примерно столько же тепла, сколько при джоулевом нагреве в расширенной ОПЗ. Однако из-за малости ОР локальное изменение температуры незаметно [26].

Проанализируем краевые температурные эффекты, связанные с реакцией диссоциации/рекомбинации и джоулевым нагревом раствора.

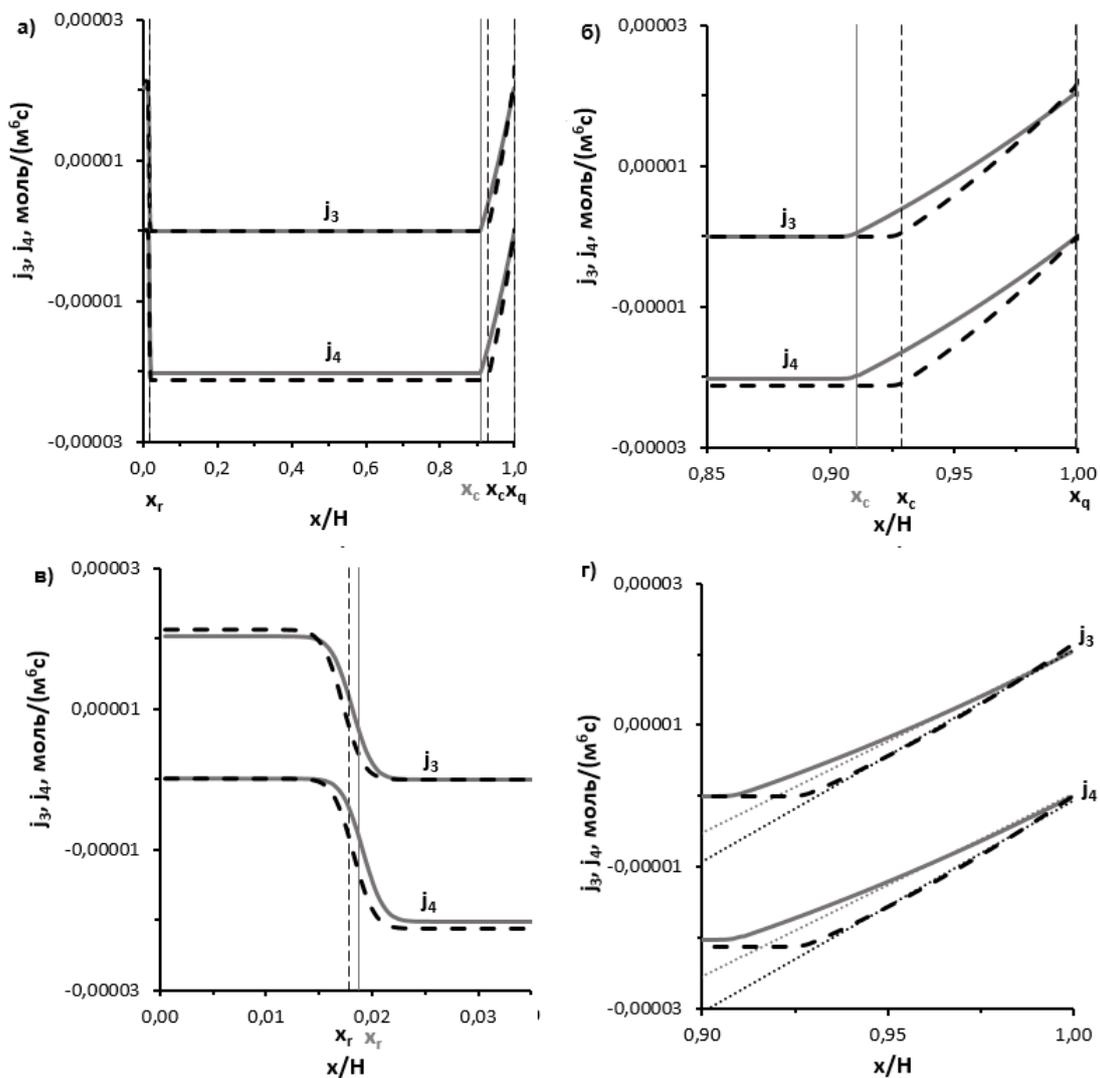


Рис. 6. Графики потоков ионов водорода (j_3) и гидроксила (j_4) для $b = 0$ (сплошные линии) и $b = 0,05$ (пунктирные линии): а) общий вид, б) увеличение в ОПЗ, в) увеличение в области рекомбинации, г) сравнение расчетных потоков и максимально возможных потоков в расширенной ОПЗ, пунктирные линии – аналитически вычисленные максимально возможные потоки

Компоненты граничного условия имеют значения: $EI\delta/k \approx 1,1 \cdot 10^4$, $qk_r(C_3C_4 - k_w)\delta/k \approx -26$. Отсюда следует, что джоулев нагрев раствора на границе практически полностью определяет граничное условие, поскольку он на два порядка больше охлаждающего эффекта диссоциации воды. Последний компонент граничного условия, связанный с каталитической диссоциацией воды, вообще незначителен. Таким образом, граничное условие с хорошей точностью может быть записано в виде

$$k \frac{dT(\delta)}{dx} = EI\delta.$$

3.5. Зависимость температуры от плотности тока по ионам соли

Распределение температуры, оставаясь практически линейным, существенно зависит от парциальной плотности по ионам соли I_S (рис. 8).

Увеличение парциальной плотности тока I_S примерно в 1,13 раза приводит к увеличению температуры на межфазной границе более чем на один градус, в итоге температура раствора на межфазной границе увеличивается на 2,5 °С. Простые расчеты показывают, что увеличение температуры при малых скоростях прокачки раствора и относительно широких каналах приводит к развитию

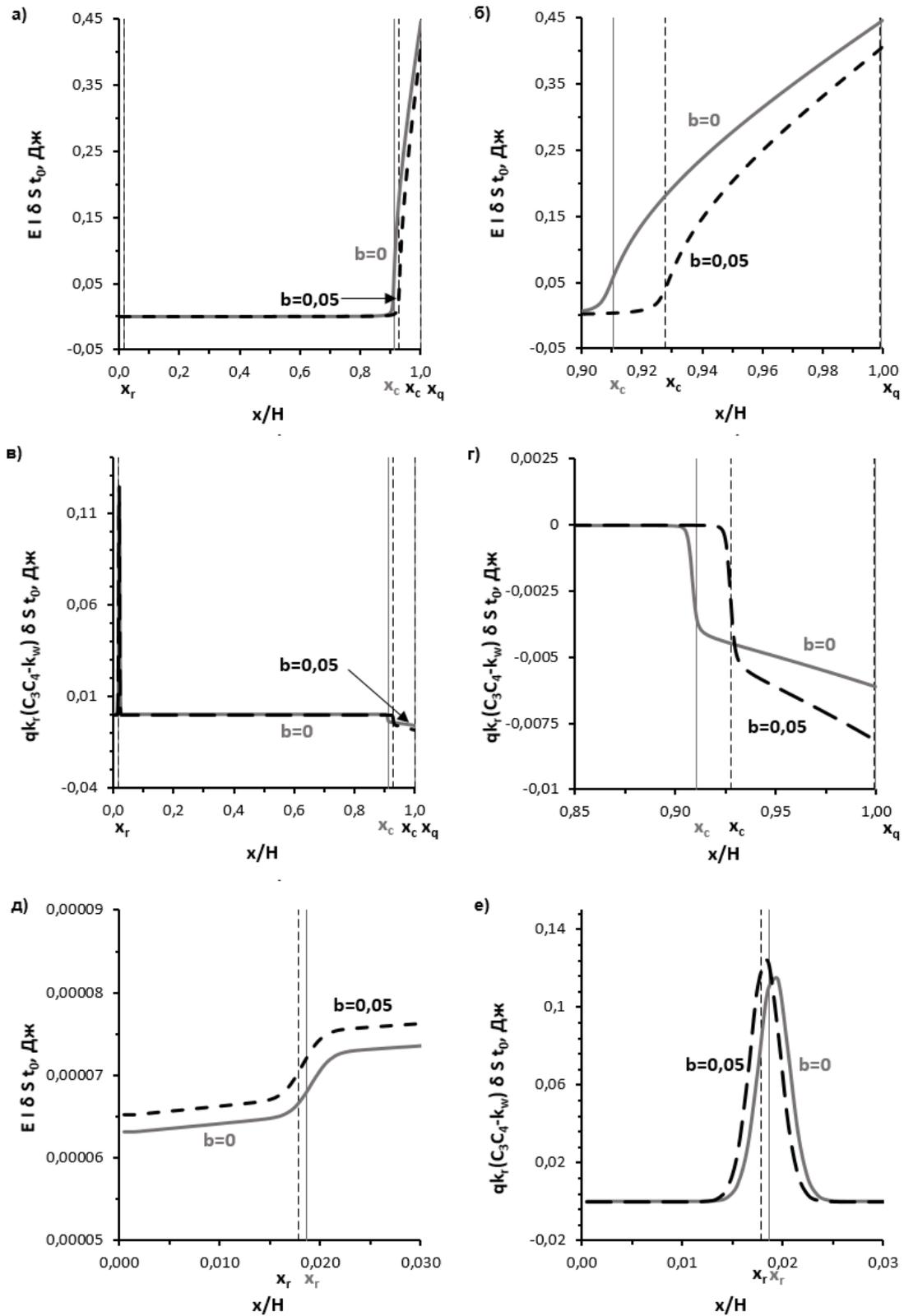


Рис. 7. Графики функций $E \cdot I \delta Z_0 t_0$, $qk_r(C_3C_4 - k_w) \delta S t_0$, Дж, ($b = 0$ (сплошные линии) и $b = 0,05$ (пунктирные линии)): а) общий вид, б) увеличение в ОР, в) увеличение в ОПЗ

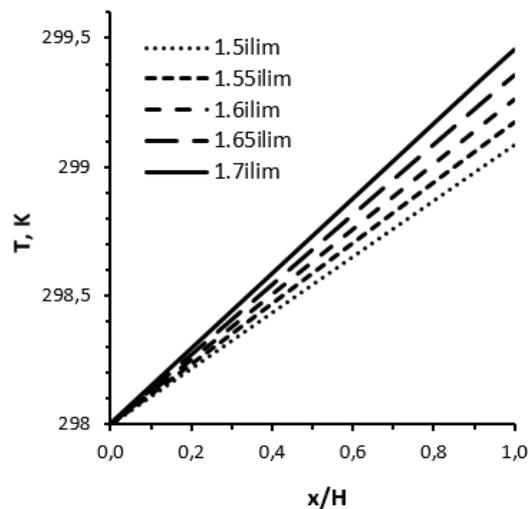


Рис. 8. Графики температуры в зависимости от парциальной плотности по ионам соли I_s

достаточно интенсивной гравитационной конвекции [27].

3.6. Общая плотность тока и контроль точности численных результатов

Для контроля точности численных результатов может быть использован тот факт, что парциальные плотности тока как ионов соли, так и ионов водорода и гидроксила, следовательно, и общая плотность тока должны быть постоянными, в то время как потоки ионов водорода и гидроксила — переменные [28]. Общая плотность, в силу предположения идеальной селективности катионообменной мембраны [29], рассчитывается по формуле

$$I = I_s + \frac{F^2}{RT_0} (D_3 C_3 + D_4 C_4) E - FD_3 \frac{dC_3}{dx} + FD_4 \frac{dC_4}{dx},$$

где $I_s = Fj_1$ парциальная плотность тока по ионам соли.

Напомним, что парциальная плотность тока I_s ионов соли задается.

Анализ графика общей плотности тока (рис. 9) показывает, что она с высокой точностью является постоянной величиной. Эта точность характеризует и итоговую точность почти всех вычислений.

Парциальная плотность тока ионов водорода и гидроксила, посчитанная по формуле (1.8), составила приблизительно $I_w = I - I_s \approx 2I_{пр}$, т.е. больше парциальной плотности тока I_s ионов соли на два предельных тока.

Заключение

В статье численно проанализирована новая математическая модель процесса переноса ионов соли в диффузионном слое с учетом пространственного заряда, реакции диссоциации/рекомбинации воды и соответствующих температурных эффектов в виде краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

На основе численного анализа установлены фундаментальные закономерности переноса симметричной бинарной соли при предельных токовых режимах в диффузионном слое с учетом тепловых эффектов, связанных с реакцией диссоциации/рекомбинации молекул воды и джоулевым нагревом:

1) Установлено строение диффузионного слоя при сверхпредельных токовых режимах. Показано, что в расширенной ОПЗ, имеющей конечные размеры, при небольших концентрациях соли происходит интенсивное некаталитическое расщепление молекул воды, которое обеспечивает потоки ионов водорода и гидроксила, сопоставимые с экспериментально наблюдаемыми потоками.

Потоки ионов водорода и гидроксила в расширенной ОПЗ практически распределены по линейному закону. Это связано с тем, что в ОПЗ напряженность электрического поля достигает таких значений, что произведение концентраций ионов водорода и гидроксила становится значительно меньше постоянной равновесия $k_w \gg C_3 C_4$ [30], т.е. нарушается условие равновесия реакции

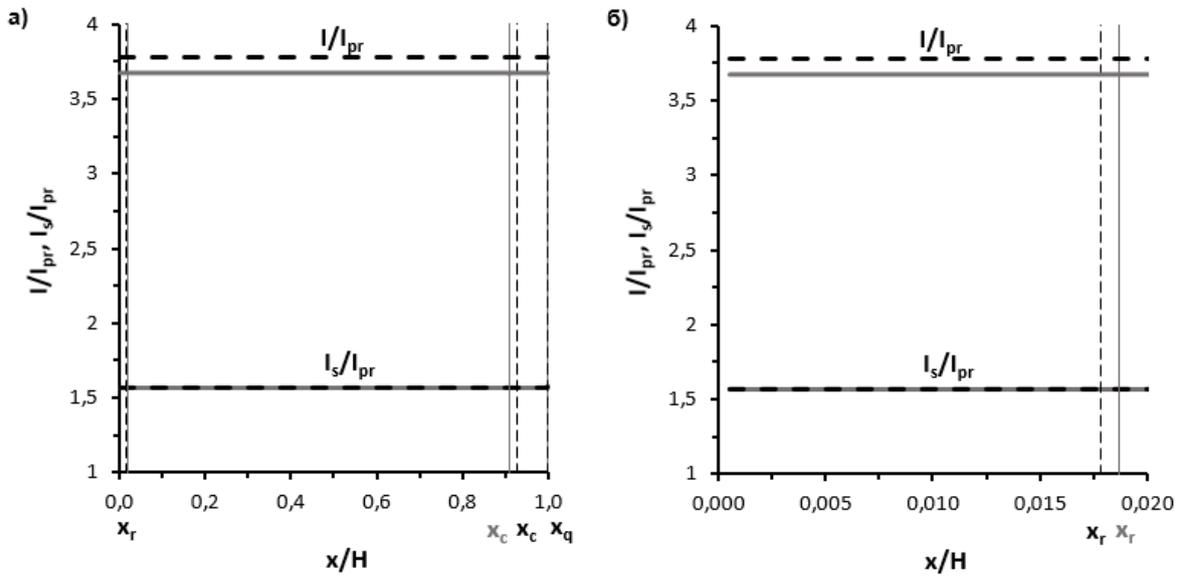


Рис. 9. Графики плотности тока: общая плотность тока и парциальная плотность тока I_s по ионам соли, нормированные на предельную плотность тока $I_{пр}$ ($b = 0$ (синие линии) и $b = 0,05$ (красные линии)): а) общий вид, б) увеличение

диссоциации/рекомбинации в пользу диссоциации.

Определен размер ОР, значительно меньшей ширины диффузионного слоя (имеет порядок 1–2 %), поэтому во многих случаях ОР может быть заменена «точкой рекомбинации».

Показано, что условие равновесия выполняется всюду в диффузионном слое, исключая ОР и ОПЗ. Везде, где выполняется условие равновесия, концентрация либо ионов водорода, либо ионов гидроксидов с хорошей точностью может считаться равной нулю, т.е. можно считать, что эти ионы одновременно не встречаются. Это позволяет строить упрощенные математические модели, имеющие в ряде случаев достаточно простые аналитические решения, позволяющие проанализировать процесс переноса с исчерпывающей полнотой.

2) Температура в диффузионном слое увеличивается линейно и при плотности тока в полтора раза превышающем предельный ток, повышается более чем на один градус. Постоянная равновесия меняется при этом с экспоненциальной скоростью и увеличивается более чем в 2,5 раза. Это приводит к изменению размеров ОПЗ [31]. Джоулевый нагрев существует только в ОПЗ, где он на два порядка больше охлаждающего эффекта реакции диссоциации воды и из-за относительно больших размеров ОПЗ влияет на распределе-

ние температуры во всем диффузионном слое. В ОЭН, за исключением ОР, температурные эффекты малозаметны. В каждой точке ОР из-за рекомбинации выделяется тепла примерно столько же, сколько при джоулевом нагреве в расширенной ОПЗ.

Увеличение плотности тока приводит к увеличению температуры на межфазной границе она может увеличиваться до нескольких градусов. Такое увеличение температуры при малых скоростях прокачки раствора и относительно широких каналах может приводить к развитию достаточно интенсивной гравитационной конвекции.

Температурные эффекты, связанные с реакцией диссоциации/рекомбинации и джоулевым нагревом, существенно влияют на перенос ионов соли через изменение ОПЗ.

Установленные выше закономерности влияния реакции диссоциации/рекомбинации и джоулевого нагрева на перенос ионов соли позволяют сделать вывод о возможности возникновения интенсивной гравитационной конвекции из-за реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды и джоулевого нагрева раствора, что открывает возможность интенсификации процесса переноса ионов соли.

Литература

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

- моделирование влияния основных температурных эффектов на стационарный перенос ионов соли в диффузионном слое // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2018. Т. 15. № 3. С. 78–86.
2. *Nikonenko V.V., Vasil'eva V.I., Akberova E.M., Uzdenova A.M., Urtenov M.K., Kovalenko A.V., Pismenskaya N.P., Mareev S.A., Pourcelly G.* Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2016. Vol. 235. P. 233–246.
 3. *Письменский А.В., Уртенев М.Х., Никоненко В.В., Систа Ф., Письменская Н.Д., Коваленко А.В.* Моделирование и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в электромембранной ячейке // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 7. С. 830.
 4. *Pismensky A.V., Urtenov M.K., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Kovalenko A.V., Sistas Ph.* Model and experimental studies of gravitational convection in an electromembrane cell // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2012. Vol. 48. No. 7. С. 756–766.
 5. *Коваленко А.В., Уртенев М.А.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 Кубанского государственного аграрного университета*. 2016. № 121. С. 1929–1941.
 6. *Шапошникова Т.Л., Уртенев К.М., Коваленко А.В.* Моделирование тепломассопереноса в канале обессоливания электродиализного аппарата водоподготовки для предприятий энергетики // *Энергосбережение и водоподготовка*. 2010. № 6 (68). С. 53–55.
 7. *Коваленко А.В.* Численный анализ 2D модели ЗОМ переноса симметричного бинарного электролита // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 11-1. С. 59–65.
 8. *Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Узденова А.М., Никоненко В.В.* Математическое моделирование физико-химических процессов в среде Comsol Multiphysics 5.2. СПб: Лань, 2017. 228 с.
 9. *Уртенев М.А.Х., Коваленко А.В., Сеидова Н.М., Письменский А.В.* Математическое моделирование влияния реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды на перенос 1:1 электролита // *Современные методы в теории обратных задач и смежные вопросы: тезисы докладов Всероссийской научной конференции*. 2017. С. 110–112.
 10. *Kovalenko A.V., Urtenov M.A.Kh., Seidova N.M., Pismenskiy A.V.* Influence of dissociation/recombination of water molecules on the transport of binary salt ions in membrane systems // *Ion transport in organic and inorganic membranes international conference: conference proceedings*. Russian Academy of Sciences; Section “Membranes and membrane technologies” of D.I. Mendeleev; 2017. С. 191–192.
 11. *Rubinstein I., Shtilman L.* Voltage against current curves of cation exchange membranes // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*. 1979. Vol. 75. P. 231.
 12. *Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П.* Электроперенос ионов через диффузионный слой с нарушенной электронейтральностью // *Электрохимия*. 1989. Т. 25. № 3. С. 301–306.
 13. *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.
 14. *Уртенев М.Х.* Асимптотический и численный анализ уравнений Нернста–Планка–Пуассона. деп. №6968-В86. М.: ВИНТИ. 1986. 18 с.
 15. *Коваленко А.В., Уртенев М.Х., Чубырь Н.О., Хромых А.А., Узденова А.М., Барсукова В.Ю.* Анализ краевой задачи модели переноса бинарного электролита в приближении закона Ома // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. 2012. № 77. С. 137–150.
 16. *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 Кубанского государственного аграрного университета*. 2016. № 123. С. 1711–1726.
 17. *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 Кубанского государственного аграрного университета*. 2016. № 123. С. 283–297.
 18. *Коваленко А.В.* Математическая классификация электроконвекции в электромембранных системах // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2016. № 4. С. 61–68.
 19. *Лаврентьев А.В., Чубырь Н.О., Уртенев К.М., Хромых А.А.* Численное и асимптотическое решение неоднородной системы уравнений Нернста–Планка–Пуассона // *Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки*. 2010. № 5. С. 17–22.
 20. *Сокирко А.В., Харкац Ю.И.* К теории эффек-

- та экзальтации миграционного тока с учетом диссоциации воды // *Электрохимия*. 1988. Т. 24. № 12. С. 1657–1663.
21. Коваленко А.В. Влияние диссоциации воды на развитие электроконвекции в мембранных системах // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16. № 3. С. 288–293.
 22. Уртенев М.Х., Письменский А.В., Никоненко В.В., Коваленко А.В. Математическое моделирование переноса ионов соли и диссоциации воды у границы ионообменной мембрана/раствор в интенсивных токовых режимах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2018. Т. 8. № 1. С. 24–33.
 23. Urtenov M.Kh., Pismenskiy 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.
 24. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Сиса Ф., Пурселли Ж., Ларше К. Сопряженная конвекция раствора у поверхности ионообменной мембраны при интенсивных токовых режимах // *Электрохимия*. 2007. Т. 47. № 3. С. 1–21.
 25. Уртенев К.М., 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.
 26. Письменский А.В., Коваленко А.В., Уртенев М.А.Х. Математическое моделирование процессов массопереноса в электромембранных системах в условиях одновременного действия вынужденной, гравитационной и электроконвекции. зависимость от начальной концентрации // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*. 2014. № 3. С. 59–68.
 27. Urtenov M.A.Kh., Kovalenko A.V., Pismenskiy A.V. Evaluation of the possibility of the emergence of gravitational convection due to the recombination of hydrogen ions and hydroxyl // *Ion transport in organic and inorganic membranes international conference: conference proceedings. Russian Academy of Sciences; Section "Membranes and membrane technologies" of D.I. Mendeleev*; 2017. С. 189–190.
 28. Коваленко А.В., Уртенев М.А.Х., Письменский А.В. 2D моделирование влияния основных сопряженных эффектов на перенос ионов бинарной соли в электромембранных системах // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. 2016. № 123. С. 1711–1726.
 29. Казаковцева Е.В., Чубырь Н.О., Коваленко А.В., Уртенев М.А.Х., Мамчуев А.М. Перенос ионов соли в электрохимической ячейке с вращающимся мембранным диском с учетом электроконвекции. часть 3. зависимость толщины диффузионного слоя от падения потенциала // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. 2016. № 117. С. 269–280.
 30. Коваленко А.В., Никоненко В.В., Уртенев М.А.Х., Лойко В.И. Физический смысл некоторых критериев подобия процесса переноса в канале обессоливания электродиализного аппарата с учетом электроконвекции // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. 2015. № 105. С. 846–865.
 31. Коваленко А.В., Письменский А.В., Уртенев М.А.Х. Теория подобия электромембранных систем с учетом вынужденной, гравитационной и электроконвекции // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета*. 2015. № 105. С. 866–887.
 32. Коваленко А.В., Узденова А.М., Уртенев М.А.Х., Чубырь Н.О., Хромых А.А. Программный комплекс для моделирования процессов переноса в мембранных системах в двумерном случае // *Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ* RU 2012613903 11.03.2012

References

1. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.Kh., Chubyr, N.O., Uzdenova, A.M., Gudza, V.A. Matematicheskoe modelirovanie vliyaniya osnovnykh temperaturnykh effektov na stacionarnyy perenos ionov soli v diffuzionnom sloe [Mathematical modeling of the influence of the main temperature effects on the stationary transport of salt ions in the diffusion layer]. *Ekologicheskii vestnik nauchnykh tsentrov Chernomorskogo ekonomicheskogo sotrudnichestva* [Ecological Bulletin of the scientific centers of the Black Sea Economic Cooperation], 2018, vol. 15, no. 3, pp. 78–86. (In Russian)
2. Nikonenko, V.V., Vasilieva, V.I., Akberova, E.M., Uzdenova, A.M., Urtenov, M.K., Kovalenko, A.V., Pismenskaya, N.P., Mareev, S.A., Pourcelly, G. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intense current regimes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, vol. 235, pp. 233–246.
3. Pismenskiy, A.V., Urtenov, M.H., Nikonenko, V.V., Sista, F., Pismenskaja, N.D., Kovalenko, A.V. Modelirovanie i eksperimental'noe issledovanie gravitatsionnoy konveksii v elektromembrannoy yacheyke [Modeling and experimental study of gravitational convection in an electromembrane cell]. *Jelektrohimiya* [Electrochemistry], 2012, vol. 48, no. 7. pp. 830. (In Russian)

4. Pismensky, A.V., Urtenov, M.K., Nikonenko, V.V., Pismenskaya, N.D., Kovalenko, A.V., Sostat, Ph. Model and experimental studies of gravitational convection in an electromembrane cell. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no. 7, pp. 756–766.
5. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.A.H., Seidova, N.M., Pis'menskij, A.V. Vliyanie reaktsii dissotsiatsii/rekombinatsii molekul vody na perenos 1:1 elektrolita v membrannykh sistemakh v diffuzionnom sloe. Chast' 1. Matematicheskaya model' [The effect of the dissociation/recombination of water molecules on the 1:1 transfer of electrolyte in membrane systems in the diffusion layer. Part 1. Mathematical model]. *Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic online scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2016, no. 121, pp. 1929–1941. (In Russian)
6. Shaposhnikova, T.L., Urtenov, K.M., Kovalenko, A.V. Modelirovanie teplomassoprenosa v kanale obessolivaniya elektrodializnogo apparata vodopodgotovki dlya predpriyatiy energetiki [Simulation of heat and mass transfer in the desalination channel of an electrodialysis water treatment apparatus for energy enterprises]. *Jenergoberezhenie i vodopodgotovka* [Energy Saving and Water Treatment], 2010, no. 6 (68), pp. 53–55. (In Russian)
7. Kovalenko, A.V. Chislennyy analiz 2D modeli ZOM perenosa simmetrichnogo binarnogo elektrolita [Numerical analysis of the 2D model of ZOM transfer of symmetric binary electrolyte]. *Fundamental'nye issledovaniya* [Fundamental research], 2015, no. 11-1, pp. 59–65. (In Russian)
8. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H., Uzdenova, A.M., Nikonenko, V.V. Matematicheskoe modelirovanie fiziko-khimicheskikh protsessov v srede Comsol Multiphysics 5.2 [Mathematical modeling of physicochemical processes in Comsol Multiphysics 5.2]. Lan, St.-Petersburg, 2017, 228 p. (In Russian)
9. Urtenov, M.A.H., Kovalenko, A.V., Seidova, N.M., Pis'menskij, A.V. Matematicheskoe modelirovanie vliyaniya reaktsii dissotsiatsii/rekombinatsii molekul vody na perenos 1:1 elektrolita [Mathematical modeling of the effect of dissociation/recombination of water molecules on the transfer of 1:1 electrolyte]. In: *Sovremennye metody v teorii obratnykh zadach i smezhnye voprosy: Tezisy dokladov Vserossijskoj nauchnoj konferencii* [Modern methods in the theory of inverse problems and related questions. Abstracts of the Russian Scientific Conference], 2017. pp. 110–112. (In Russian)
10. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.A.Kh., Seidova, N.M., Pismenskiy, A.V. Influence of dissociation/recombination of water molecules on the transport of binary salt ions in membrane systems. In: *Proc of conf. "Ion transport in organic and inorganic membranes international conference"*. Russian academy of sciences, Section "Membranes and membrane technologies" of D.I. Mendeleev, 2017, pp. 191–192.
11. Rubinstein, I., Shtilman, L. Voltage against current curves of cation exchange membranes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1979, vol. 75, p. 231.
12. Nikonenko, V.V., Zabolotskiy, V.I., Gnusin, N.P. Elektroperenos ionov cherez diffuzionnyy sloy s narushennoy elektroneytral'nost'yu [Ion electric transfer through diffusion layer with disturbed electroneutrality]. *Ehlektrokhimiya* [Electrochemistry], 1989, vol. 25, no. 3, pp. 301–306. (In Russian)
13. Listovnichij, A.V. Kontsentratsionnaya polyarizatsiya sistemy elektrod-rastvor elektrolita v rezhime narushennoy elektroneytral'nosti [Concentration polarization of the electrode-electrolyte solution system in the mode of disturbed electroneutrality]. *Doklady AN USSR: Seriya B. Geologicheskie, khimicheskie i biologicheskie nauki*. [Abstracts of the AN Ukrainian SSR: Series B. Geological, Chemistry and Biological sciences], Ukraine, 1988, no. 8, pp. 39–41. (In Russian)
14. Urtenov, M.Kh. Asimptoticheskiy i chislennyy analiz uravneniy Nernsta–Planka–Puassona [Asymptotic and numerical analysis of the Nernst–Planck–Poisson equations]. Deposited to VINITI no. 6968-6986, 1986. (In Russian)
15. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H., Chubyr, N.O., Hromykh, A.A., Uzdenova, A.M., Barsukova, V.Ju. Analiz kraevoy zadachi modeli perenosa binarnogo elektrolita v priblizhenii zakona Oma [Analysis of the boundary problem of the transfer model of a binary electrolyte in the approximation of Ohm's law]. *Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic online scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2012. no. 77, pp. 137–150. (In Russian)
16. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H., Pis'menskij, A.V. 2D Modelirovanie vliyaniya osnovnykh sopryazhennykh effektov na perenos ionov binarnoy soli v elektromembrannykh sistemakh [2D Simulation of the influence of the main conjugate effects on the transfer of binary salt ions in electromembrane systems]. *Politematicheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic online scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2016, no. 123, pp. 1711–1726. (In Russian)
17. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.H., Pis'menskij, A.V. Vliyanie reaktsii dissotsiatsii/rekombinatsii molekul vody na perenos 1:1 elektrolita v membrannykh sistemakh v diffuzionnom sloe. Chast' 3. Otsenka vozmozhnosti vozniknoveniya gravitatsionnoy konveksii [The effect of the dissociation/recombination of water molecules on the 1: 1 transfer of

- electrolyte in membrane systems in the diffusion layer. Part 3. Evaluation of the possibility of gravitational convection]. *Politematicheskij setevoy jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic online scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2016, no. 123, pp. 283–297. (In Russian)
18. Kovalenko, A.V. Matematicheskaya klassifikatsiya elektrokonveksii v elektromembrannykh sistemakh [Mathematical classification of electroconvection in electro-membrane systems]. *Ecological Bulletin of the scientific centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2016, no. 4, pp. 61–68. (In Russian)
 19. Lavrent'ev, A.V., Chubyr, N.O., Urtenov, K.M., Hromyh, A.A. Chislennoe i asimptoticheskoe reshenie neodnomernoy sistemy uravneniy Nernsta–Planka–Puassona [Numerical and asymptotic solution of a non-one-dimensional system of Nernst–Planck–Poisson equations]. *Izvestiya vuzov. Severo-Kavkazskiy region. Estestvennyye nauki* [Scientific-educational and applied journal. University news. North-caucasian region. Natural sciences series], 2010, no. 5, pp. 17–22. (In Russian)
 20. Sokirko, A.V., Kharkats, Yu.I. K teorii efekta ekzal'tatsii migratsionnogo toka s uchedom disotsiatsii vody [The theory of the effect of migration current exaltation taking into account dissociation of water]. *Ehlektrokhimiya* [Electrochemistry], 1988, vol. 24, no. 12, pp. 1657–1663. (In Russian)
 21. Kovalenko, A.V. Vliyanie disotsiatsii vody na razvitie elektrokonveksii v membrannykh sistemakh [Influence of water dissociation on the development of electroconvection in membrane systems]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* [Condensed matter and interphase boundaries], 2014, vol. 16, no. 3, pp. 288–293. (In Russian)
 22. Urtenov, M.H., Pismenskij, A.V., Nikonenko, V.V., Kovalenko, A.V. Matematicheskoe modelirovanie perenosa ionov soli i disotsiatsii vody u granitsy ionoobmennaya membrana/rastvor v intensivnykh tokovykh rezhimakh [Mathematical modeling of salt ion transport and water dissociation at the boundary ion-exchange membrane/solution in intensive current modes]. *Membrany i membrannyye tekhnologii* [Membranes and membrane technologies], 2018, vol. 8, no. 1, pp. 24–33. (In Russian)
 23. Urtenov, M.Kh., Pismenskiy, 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.
 24. Pismenskaya, N.D., Nikonenko, V.V., Belova, E.I., Lopatkova, G.Yu., Sista, F., Purselli, Zh., Larshe, K. Sopryazhennaya konveksiya rastvora u poverkhnosti ionoobmennoy membrany pri intensivnykh tokovykh rezhimakh [Conjugate convection of the solution at the surface of the ion-exchange membrane under intense current conditions]. *Ehlektrokhimiya* [Electrochemistry], 2007, vol. 47, no. 3, pp. 1–21. (In Russian)
 25. Urtenov, K.M., Kovalenko, A.V., Chubyr, N.O., Hromyh, A.A. Kraevaya zadacha dlya plotnosti toka v oblasti prostranstvennogo zaryada [The boundary value problem for the 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)
 26. Pis'menskij, A.V., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.A.H. Matematicheskoe modelirovanie protsessov massoperenosa v elektromembrannykh sistemakh v usloviyakh odnovremennogo deystviya vynuzhdennoy, gravitatsionnoy i elektrokonveksii. zavisimost' ot nachal'noy kontsentratsii [Mathematical modeling of mass transfer processes in electro-membrane systems under the conditions of simultaneous action of forced, gravitational and electro-convection. dependence on initial concentration]. *Ecological Bulletin of the scientific centers of the Black Sea Economic Cooperation*, 2014, no. 3, pp. 59–68. (In Russian)
 27. Urtenov, M.A.Kh., Kovalenko, A.V., Pismenskiy, A.V. Evaluation of the possibility of the emergence of gravitational convection due to the recombination of hydrogen ions and hydroxyl. In: *Ion transport in organic and inorganic membranes international conference: conference proceedings*. Russian Academy of Sciences; Section “Membranes and membrane technologies” of D.I. Mendeleev; 2017, pp. 189–190.
 28. Kovalenko, A.V., Urtenov, M.A.H., Pis'menskij, A.V. 2D modelirovanie vliyaniya osnovnykh sopryazhennykh effektov na perenos ionov binarnoy soli v elektromembrannykh sistemakh [2D modeling of the effect of the main conjugate effects on the transfer of binary salt ions in electromembrane systems]. *Politematicheskij setevoy jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic online scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2016, no. 123, pp. 1711–1726. (In Russian)
 29. Kazakovceva, E.V., Chubyr, N.O., Kovalenko, A.V., Urtenov, M.A.H., Mamchuev, A.M. Perenos ionov soli v elektrokhimicheskoy yacheyke s vrashchayushchimsya membrannym diskom s uchedom elektrokonveksii. chast' 3. zavisimost' tolshchiny diffuzionnogo sloya ot padeniya potentsiala [The transfer of salt ions in an electrochemical cell with rotating membrane disk with electroconvection. Part 3. Dependence of the thickness from the fall of potential]. *Politematicheskij setevoy jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic online scientific journal of Kuban State Agrarian Univer-

- sity], 2016, no. 117, pp. 269–280. (In Russian)
30. Kovalenko, A.V., Nikonenko, V.V., Urtenov, M.A.H., Lojko, V.I. Fizicheskiy smysl nekotorykh kriteriev podobiya protsessa perenosa v kanale obessolivaniya elektrodializnogo apparata s uchetom elektrokonveksii [The physical meaning of some criteria for the similarity of the transfer process in the desalination channel of the electro dialysis apparatus, taking into account electroconvection]. *Politematicheskij setevoy jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic online scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2015, no. 105, pp. 846–865. (In Russian)
31. Kovalenko, A.V., Pis'menskij, A.V., Urtenov, M.A.H. Teoriya podobiya elektromembrannykh sistem s uchetom vynuzhdennoy, gravitatsionnoy i elektrokonveksii [The theory of similarity of electromembrane systems, taking into account forced, gravitational and electroconvection]. *Politematicheskij setevoy jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta* [Polythematic online scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2015, no. 105, pp. 866–887. (In Russian)
32. Kovalenko, A.V., Uzdenova, A.M., Urtenov, M.A.H., Chubyr, N.O., Hromyh, A.A. *Programmnyy kompleks dlya modelirovaniya protsessov perenosa v membrannykh sistemakh v dvumernom sluchae* [Software package for modeling transfer processes in membrane systems in the two-dimensional case]. Svidetel'stvo o registracii programmy dlja JeVM [Certificate of computer program registration RUS № 2012613903, 11.03.2012. (In Russian)]

© Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, 2018

© Коваленко А. В., Уртеннов М. Х., Чубырь Н. О., Узденова А. М., Гудза В. А., 2018

Статья поступила 12 октября 2018 г.