

УДК 519.63:[537.29:538.93+544.6.018.4]

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИНАМИКИ БИПОЛЯРНЫХ МЕМБРАН С УЧЕТОМ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ИОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ МЕМБРАН

Демёхин Е. А., Моршнева И. В., Калайдин Е. Н.

MATHEMATICAL MODELING OF ELECTRODYNAMICS OF BIPOLAR MEMBRANES
WITH WATER DISSOCIATION AND CHEMICAL REACTION OF IONIZABLE GROUPS

Demekhin E. A. *, Morshneva I. V. **, Kalaydin E. N. ***

* Financial University under the Government of the Russian Federation, Krasnodar, 350051, Russia

** Southern Federal University, Rostov-on-Don, 344090, Russia

*** Kuban State University, Krasnodar, 350040, Russia

e-mail: edemekhi@gmail.com, morsh4@yandex.ru, enkalaydin@fa.ru

Abstract. The microscale electrolyte behavior both near and inside the bipolar ion-selective electric membrane in microscales under an external normal to the membrane surface electric field is scrutinized. Bipolar membrane is a combination of cation-exchange and anion-exchange membranes. Strong electric field in the junction between membranes leads to more intensive than in the monopolar membranes water dissociation process, that is why the bipolar membranes are widely used in the chemical industry. For investigation of aforementioned phenomena the three-layer system electrolyte-membrane-electrolyte is considered. The base of the mathematical model is the Nernst-Planck-Poisson system of nonlinear equations and an extra transport equations for ions of dissociated water with a source terms are added to the basic system of equations. It is found numerically that the maximal dissociation takes place within the junction between membranes. The flux of water ions not only enhances the total electric current through the system, but also leads to an exaltation effect. Taking into account the second Wien effect allows to explain the transition to the overlimiting mode in the system, which has been observed during the experiments.

Keywords: microfluidics, bipolar membrane, Nernst-Planck-Poisson system, second Wien effect, numerical solution.

Введение

В данной работе рассматривается поведение электролита около и внутри биполярных мембран, которые представляют из себя комбинацию катионообменной и анионообменной мембран, под действием постоянного электрического поля. В данной работе рассматривается поведение электролита около и внутри биполярных мембран, которые представляют из себя комбинацию катионообменной и анионообменной мембран, под действием постоянного электрического поля. Впервые упоминание о биполярных мембранах встречается в статьях В. Дж. Фриллита [1], после чего

началось интенсивное изучение их свойств. Первой теоретической моделью, описывающей биполярную мембрану, была модель, расширяющая модель p-n перехода в полупроводниках на случай ионоселективных мембран. В дальнейшем механизм диссоциации воды на стыке мембран был исследован теоретически и экспериментально в работах В. П. Гребня, Н. Я. Пивоварова и Н. Я. Коварского [2], Р. Симонса [3], С. Ф. Тимашева и Е. В. Киргановой [4], С. Мафе, П. Рамиреса и А. Алкараза [5], В. И. Заболоцкого, Н. П. Гнусина и Н. В. Шельдешова [6], в них высокая скорость реакции диссоциации воды объясняется

Демёхин Евгений Афанасьевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры математики и информатики Финансового университета при Правительстве Российской Федерации; e-mail: edemekhi@gmail.com.

Моршнева Ирина Викторовна, канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры вычислительной математики и математической физики Южного федерального университета; e-mail: morsh4@yandex.ru.

Калайдин Евгений Николаевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: enkalaydin@fa.ru.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (14-08-00789 а, 16-48-230107 р_а.)

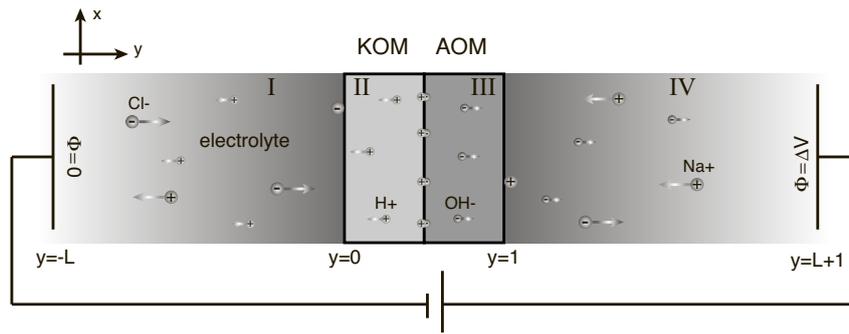


Рис. 1. Схема установки

каталитическим механизмом и проявлением второго эффекта Вина. Однако математические модели, рассмотренные в этих статьях, являются упрощенными на основе приближения Дебая–Хюккеля. Из последних работ следует отметить статью [7], в которой постановка, хотя и ограничивается рассмотрением электролита только внутри мембраны, но в математическую модель, основанную на системе Нернста–Планка–Пуассона–Стокса, впервые вводится учет эффектов рекомбинации и диссоциации воды.

Актуальность исследования эффектов, возникающих внутри и около биполярных мембран диктуется возможностью их широкого применения в промышленности в составе мембранного пакета электродиализного аппарата для получения кислот и щелочей из растворов соли, для обессоливания и коррекции pH растворов, при очистке воздуха от углекислого газа, при деионизации воды методом непрерывной деионизации [8]. Кроме того, на применении биполярных мембран основан процесс очистки почв от тяжёлых металлов (восстановление почв) и конверсии дешёвой соли в более дорогую.

1. Постановка задачи

Для исследования задачи будет рассмотрена трехслойная система «электролит – биполярная мембрана – электролит» (рис. 1). Электролит предполагается полностью диссоциированным раствором деионизированной воды и некоторого количества соли. Наряду с ионами соли в электролите и мембране предполагается наличие ионов диссоциированной воды. Данная система находится под действием внешнего электрического поля, направленного перпендикулярно к мембране.

В каждой из областей в качестве основы математической модели будет взята система

уравнений Нернста–Планка

$$\begin{aligned} \frac{\partial c^\pm}{\partial t} &= \pm \nabla(c^\pm \nabla \Phi) + \nabla^2 c^\pm, \\ \frac{\partial c_a^\pm}{\partial t} &= \pm \nabla(c_a^\pm \nabla \Phi) + \nabla^2 c_a^\pm + F^\pm \end{aligned} \quad (1.1)$$

относительно концентрации ионов соли c^\pm (например, Na^+ и Cl^-) и воды c_a^\pm (H^+ и OH^-). В уравнения относительно ионов воды входят слагаемые F^\pm , описывающие действие источников, связанные с химическими реакциями диссоциации и рекомбинации ионов воды, которые будут определены позднее.

Для электрического потенциала Φ выполняется уравнение Пуассона

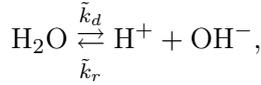
$$\nu^2 \nabla^2 \Phi = (c^- - c^+) + (c_a^- - c_a^+) + N. \quad (1.2)$$

При этом в уравнение входит слагаемое N , описывающее заряд мембраны и принимающее различные значения в разных ее областях: $N = 0$ для областей, заполненных электролитом I и IV, и $N = N_1 = \text{const} > 0$ и $N = N_2 = \text{const} < 0$ в областях II и III соответственно. Подобный подход, когда системы в электролите и мембране отличаются только источниковым слагаемым, равным заряду мембраны, был использован при исследовании неидеальных моно- и биполярных мембран [7, 9]. При таком подходе нет необходимости ставить граничные условия на поверхности мембраны, так как последнее слагаемое в правой части (1.2) можно описать кусочно-постоянной функцией N . Замыкают задачу граничные условия на стенках резервуара (слева от I и справа от IV) и задается разность потенциалов ΔV между этими границами.

Система (1.1)–(1.2) приведена в безразмерном виде. При обезразмеривании системы

приняты стандартные характерные величины, многократно использованные для решения задач около монополярных мембран [10]. При необходимости обозначения размерных величин далее будет ставиться надстрочный символ тильда « $\tilde{\sim}$ ».

На данный момент не существует единого мнения, какими должны быть источниковые слагаемые F^\pm . В наиболее простом случае учитывается химическая реакция диссоциации воды как в электролите, так и в мембране



где $\tilde{k}_d = 2,5 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $\tilde{k}_r = 1,4 \times 10^8 \text{ м}^3/(\text{моль с})$ — суть коэффициенты скоростей диссоциации и рекомбинации молекул воды соответственно. В этом случае источниковые члены приобретают вид

$$F^\pm = k_d - k_r c_a^+ c_a^-. \quad (1.3)$$

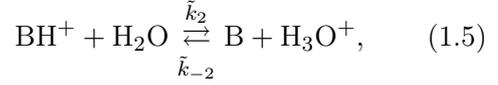
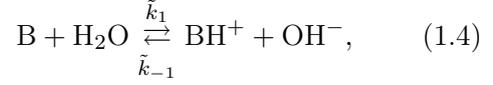
Для данных условий теория предсказывает слишком низкую степень диссоциации воды, и в [4] было показано, что коэффициент k_d на самом деле является функцией напряженности электрического поля

$$k_d = k_d(E) = k_d(0) \exp(\beta|\mathbf{E}|),$$

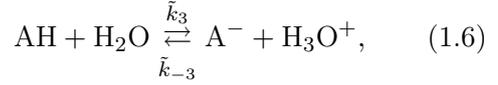
где $\beta = \tilde{a}/\tilde{h}$ (\tilde{h} — характерный масштаб задачи, а \tilde{a} — эмпирический параметр, который в [7] предполагается равным $\tilde{a} = 1,38 \times 10^{-8} \text{ м}$) и имеет место второй эффект Вина. Как отмечает Даниэльсон [11], объяснение усиленной диссоциации воды проявлением для неё второго эффекта Вина имеет несколько существенных недостатков. Главным недостатком является тот факт, что второй эффект Вина предсказывает одинаковую диссоциацию как в катионообменной, так и в анионообменной мембране, что не соответствует экспериментальным данным. Кроме того, теория Онзагера (количественное описание второго эффекта Вина) была разработана для слабых кислот в воде и, возможно, напрямую не подходит для реакции диссоциации молекул воды в воде.

Симонсом [12] было предложено другое объяснение повышенной диссоциации воды на основе химической реакции ионогенных групп, из которых состоят мембраны, и воды. Идея модели состоит в том, что диссоциацию воды могут ускорять некоторые органические

основания B и кислоты AH , содержащиеся в мембранах,



для анионообменных мембран и



для катионнообменных мембран. Скорости реакций при этом зависят от типа используемых мембран. Наибольшим каталитическим эффектом из исследованных обладает первичная аминогруппа таурина ($\tilde{k}_4 < 32\text{ с}^{-1}$) [12]. А особенно сильный каталитический эффект в реакции диссоциации молекул воды в биполярных мембранах оказывают фосфонозные ионогенные группы, скорость лимитирующей реакции $\tilde{k}_L = 10^1 - 10^3 \text{ с}^{-1}$ [13]. Он превосходит каталитический эффект сульфогрупп ($\tilde{k}_L = 3 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$), первичных (вторичных) аминогрупп ($\tilde{k}_L = 10^{-1} \text{ с}^{-1}$), третичных аминогрупп ($\tilde{k}_L = 10^0 \text{ с}^{-1}$) и даже карбоксильных групп ($\tilde{k}_L = 10^1 \text{ с}^{-1}$). Подобная формулировка была рассмотрена в статье [14].

Тем не менее, по мнению Даниэльсона [11], кинетика, полученная в рамках химической модели, слишком медленная по сравнению с наблюдаемой в эксперименте скоростью диссоциации воды и необходимо предполагать, что константа скорости каталитической реакции воды возрастает в связи с некоторой причиной. Такой причиной может являться всё тот же второй эффект Вина, который теперь применяется не к обычной реакции диссоциации воды, а к каталитической (реакция с ионогенными группами). В этом случае источниковые слагаемые, описывающие как второй эффект Вина, так и химическую реакцию с ионогенными группами, принимают вид

$$F_{\text{II}}^+ = \left(k_3 \alpha \frac{k_4 \alpha + k_{-3} c_a^+}{k_3 \alpha + k_{-4} c_a^-} - k_{-3} c_a^+ \right) |N| + k_d \alpha - k_r c_a^+ c_a^-, \quad (1.8)$$

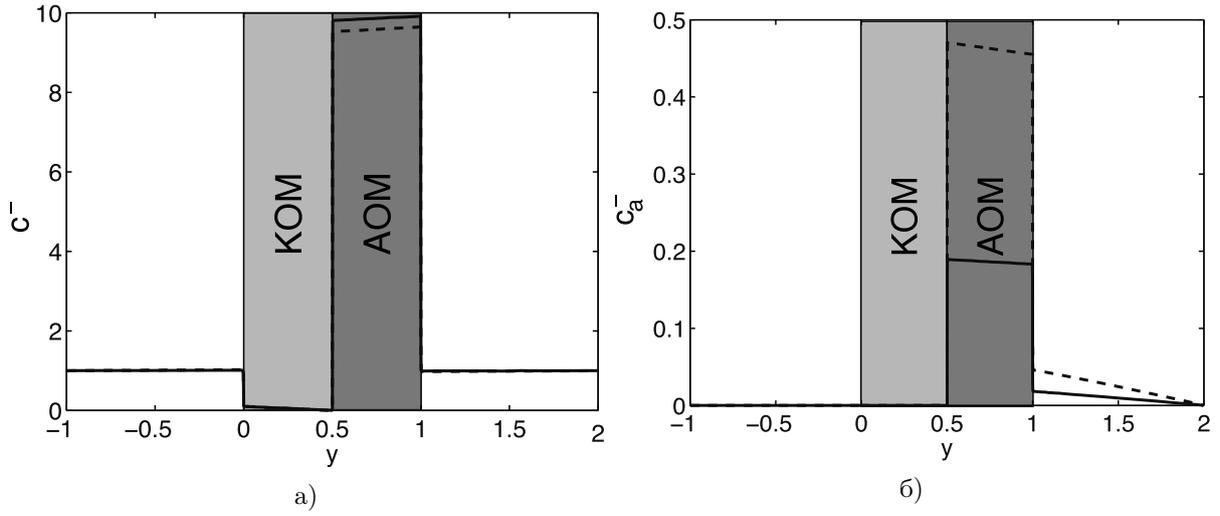


Рис. 2. Распределение концентраций ионов соли (а) и ионов воды (б) для $\Delta V = 20$. Сплошная линия расчет без учета второго эффекта Вина, пунктир — с учетом

$$F_{\text{III}}^+ = \left(k_2\alpha - k_{-2}\alpha \frac{k_2\alpha + k_{-1}c_a^+}{k_1\alpha + k_{-2}c_a^-} c_a^+ \right) |N| + k_d\alpha - k_r c_a^+ c_a^-, \quad (1.9)$$

$$F_{\text{II}}^- = \left(k_4\alpha - k_{-4} \frac{k_4\alpha + k_{-3}c_a^+}{k_3\alpha + k_{-4}c_a^-} c_a^- \right) |N| + k_d\alpha - k_r c_a^+ c_a^-, \quad (1.10)$$

$$F_{\text{III}}^- = \left(k_1\alpha \frac{k_2\alpha + k_{-1}c_a^-}{k_1\alpha + k_{-2}c_a^+} - k_{-1}c_a^- \right) |N| + k_d\alpha - k_r c_a^+ c_a^-, \quad (1.11)$$

где $\alpha = \exp(\beta|\mathbf{E}|)$. Данные соотношения были выведены из соображения отсутствия в свободной форме групп В и АН, что справедливо из предположений $\text{ВН}^+ \gg \text{В}$, $\text{ОН}^- \gg \text{В}$ для АОМ и $\text{А}^- \gg \text{АН}$, $\text{Н}_3\text{О}^+ \gg \text{АН}$ для КОМ. Таким образом, источниковые слагаемые являются кусочно-заданными функциями $F^\pm = 0$ в I и IV, $F^\pm = F_{\text{II}}^\pm$ в II и $F^\pm = F_{\text{III}}^\pm$ в III. В данной формулировке скорости реакций k_i и k_{-i} суть постоянные величины и являются параметрами задачи.

2. Численное решение

Было проведено численное моделирование одномерной нестационарной системы (1.1)–(1.2) с помощью полунявного метода Рунге–Кутты по времени и разностной схемы по пространственной координате. Детали данного метода можно найти в статье [10]. В

качестве начального приближения было выбрано условие электронейтральности. Были рассмотрены антисимметричные мембраны II и III, поэтому коэффициенты скоростей химических реакций считались одинаковыми: $k_1 = k_3 = 10$, $k_2 = k_4 = 0.1$, $k_{-1} = k_{-3} = 3 \times 10^8$, $k_{-2} = k_{-4} = 10^8$. Параметры $\nu = 10^{-3}$, $N_1 = 10$, $N_2 = -10$ были фиксированы. Расчеты проводились для различных значений ΔV . Учет и неучет второго эффекта Вина осуществлялся за счет параметра β , который в первом случае был равен $\beta = 10^{-4}$, а во втором $\beta = 0$.

На рис. 2 представлены стационарные распределения концентраций ионов соли (а) и ионов воды (б). Рис. 2 иллюстрирует концентрации только отрицательных ионов, так как за счет антисимметрии относительно центра биполярной мембраны могут быть восстановлены концентрации положительных ионов. В связи с этим для данного случая можно сказать, что поведение положительных ионов в КОМ совпадают с поведением отрицательных в АОМ и наоборот. На рис. 2б видно, что учет второго эффекта Вина приводит к существенному увеличению концентрации отрицательных ионов воды как в АОМ, там и в электролите рядом с ней, при этом концентрация ионов соли (рис. 2а) падает ввиду того, что практически везде, за исключением тонких дебаевских слоев, поддерживается электронейтральность электролита.

С увеличением разности потенциалов ΔV степень диссоциации увеличивается (рис. 3)

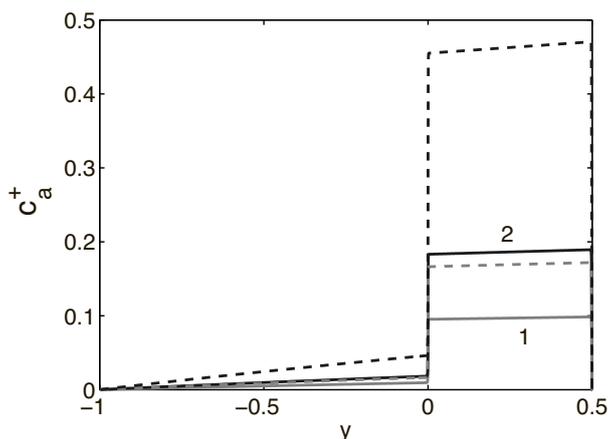


Рис. 3. Распределение концентраций и ионов воды для различных ΔV : 1 — $\Delta V = 10$, 2 — $\Delta V = 20$. Сплошная линия соответствует расчету без учета второго эффекта Вина, пунктир — с учетом

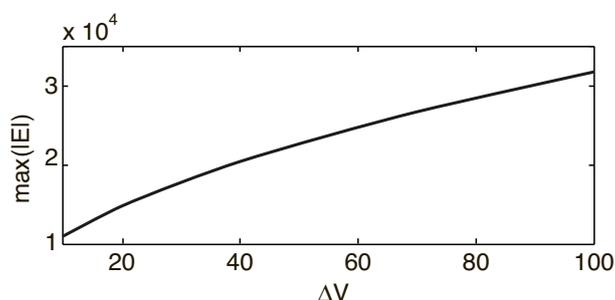


Рис. 4. Зависимость максимального значения напряженности электрического поля от разности потенциалов

как для случая без учета второго эффекта Вина, так и для другого случая.

Наибольшая напряженность электрического поля наблюдается на стыке между мембранами $y = 0,5$, а ее величина имеет порядок десятков тысяч безразмерных единиц (рис. 4) и практически не зависит от параметра β в диапазоне значений, рассматриваемом в данной статье (графически линии совпадают для $\beta = 0$ и $\beta = 10^{-4}$). Ввиду этого можно сказать, что слагаемое, учитывающее второй эффект Вина, $\exp(\beta|\mathbf{E}|)$, начинает работать уже при $\Delta V = 10$.

Значение электрического тока через систему $j = j_c + j_a$ складывается как за счет тока ионов соли j_c , так и за счет тока ионов воды j_a . Как видно из временной динамики (рис. 5), ток за счет ионов воды достаточно быстро достигает локального максимума, в то время как ток ионов воды монотонно продолжает расти, пока не выходит на насыщение.

Как видно из рис. 6а, вольт-амперная характеристика имеет два характерных режи-

ма: омический (для малых ΔV), переходящий в предельный режим. Однако при учете второго эффекта Вина наблюдается появление сверхпредельного режима. При этом сверхпредельный ток формируется не только за счет дополнительного тока ионов воды (рис. 6в), но и за счет увеличения тока ионов соли (рис. 6б). Иными словами, наблюдается эффект экзальтации [15] (его также называют эффектом Харкацена), когда появление дополнительных ионов диссоциированной воды приводит к увеличению тока ионов соли.

Заключение

На основе системы Нернста–Планка–Пуассона было проведено численное моделирование поведения электролита около и внутри биполярной мембраны под действием внешнего постоянного электрического поля. В системе была учтена диссоциация воды, в том числе за счет реакции с ионогенными группами, содержащимися в мембране. Рассмотрено влияние второго эффекта Вина на

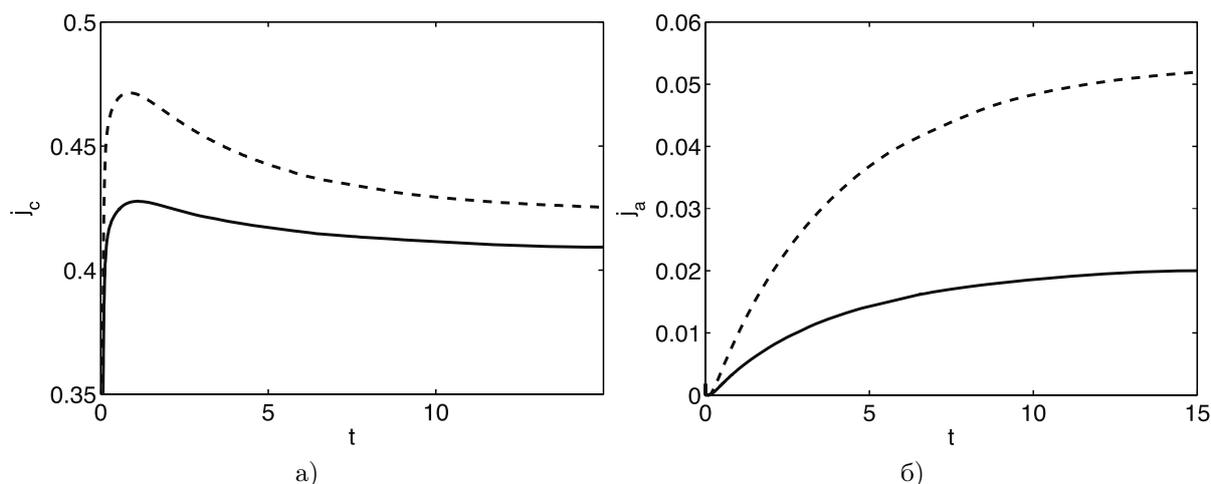


Рис. 5. Зависимость времени компонентов электрического тока за счет ионов соли (а) и за счет ионов воды (б) для $\Delta V = 20$. Сплошная линия — расчет без учета второго эффекта Вина, пунктир — с учетом

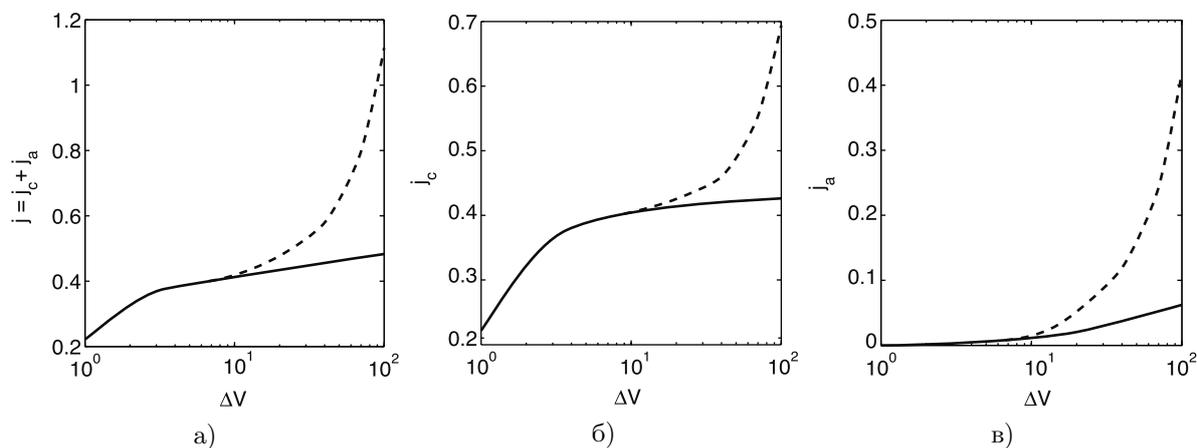


Рис. 6. Зависимость установившихся величин электрического тока (а) и его компонент за счет ионов соли (б) и за счет ионов воды (в) от разности потенциалов. Сплошная линия — расчет без учета второго эффекта Вина, пунктир — с учетом

величину электрического тока. Обнаружено появление режима сверхпредельных токов и показано, что при учете второго эффекта Вина наблюдается не только увеличение тока ионов воды, но также и увеличение тока ионов соли, что свидетельствует о проявлении эффекта экзальтации.

Литература

1. *Frilette V. J.* Preparation and characterization of bipolar ion-exchange membranes // *J. Phys. Chem.* 1956. Vol. 60. № 4. P. 435–439.
2. *Гребень В. П., Пивоваров Н. Я., Коварский Н. Я., Нефедова Г. З.* Влияние природы ионита на физико-химические свойства биполярных ионообменных мембран // *Журн. физ. Химии.* 1978. Т. 52. № 10. С. 2641.
3. *Simons R.* A novel method preparing bipolar membranes // *Electrochim. Acta.* 1986. Vol. 31. P. 1175–1177.
4. *Тимашев С. Ф., Курганова Е. В.* О механизме электролитического разложения молекул воды в биполярных мембранах // *Электрохимия.* 1981. Т. 17. № 3. С. 440–443.
5. *Mafe S., Ramirez P., Alcaraz A.* Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane // *Chem. Phys. Lett.* 1998. Vol. 294. No. 4–5. P. 406–412.
6. *Заболоцкий В. И., Гнусин Н. П., Шельдешов Н. В.* Вольтамперные характеристики переходной области биполярной мембраны МБ-1 // *Электрохимия.* 1984. Т. 20. № 10. С. 1340–1345.
7. *Conroy D. T., Craster R. V., Matar O. K.,*

- Cheng L.-J., and Chang H.-C.* Nonequilibrium hysteresis and Wien effect water dissociation at a bipolar membrane // *Phys. Rev. E.* 2012. No. 86. P. 056104.
8. *Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G.* Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of concentrate and protection compartment // *Sep. Purif. Technol.* 2008. Vol. 60. P. 86–95.
 9. *Schiffbauer J., Leibowitz N., Yossifon G.* Extended space charge near nonideally selective membranes and nanochannels // *Phys. Rev. E.* 2015. Vol. 92. P. 013002.
 10. *Demekhin E. A., Nikitin N. V., Shelistov V. S.* Direct numerical simulation of electrokinetic instability and transition to chaotic motion // *Physics of Fluids.* 2013. Vol. 25. P. 122001.
 11. *Danielsson C.-O., Dahlkild A., Velin A., Behm M. A.* Model for the enhanced water dissociation on monopolar membranes // *Electrochimica Acta.* 2009. Vol. 54. P. 2983–2991.
 12. *Simons R.* Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes // *Electrochimica Acta.* 1984. Vol. 29. P. 151–158.
 13. *Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Письменская Н.Д., Гнусин Н.П.* Катализ реакции диссоциации воды фосфорнокислотными группами биполярной мембраны МБ-3 // *Электрохимия.* 1986. Т. 22. № 6. С. 791–795.
 14. *Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Алпатова Н.В., Ковалев Н.В.* Строение области пространственного заряда на биполярной границе и диссоциация молекул воды в биполярной мембране модифицированной соединением хрома(III) // *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета.* 2014. № 10. С. 990–1009.
 15. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.В.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
 4. *Timashev S. F., Kirganova E. V.* О механизме электролитического разложения молекул воды в биполярных мембранах [On the mechanism of electrolytic decomposition of water molecules in the bipolar membranes]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1981, vol. 17, no. 3, pp. 440–443. (In Russian)
 5. *Mafe S., Ramirez P., Alcaraz A.* Electric field-assisted proton transfer and water dissociation at the junction of a fixed-charge bipolar membrane. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, vol. 294, no. 4–5, pp. 406–412.
 6. *Zabolotsky V. I., Gnusin N.P., Sheldeshov N. V.* Vol'tampernye kharakteristiki perekhodnoy oblasti bipolyarnoy membrany MB-1 [Current-voltage characteristics of the transition region of the bipolar membrane MB-1]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1984, vol. 20, no. 10, pp. 1340–1345. (In Russian)
 7. *Conroy D. T., Craster R. V., Matar O. K., Cheng L.-J., and Chang H.-C.* Nonequilibrium hysteresis and Wien effect water dissociation at a bipolar membrane. *Phys. Rev. E.*, 2012, no. 86, pp. 056104.
 8. *Grabowski A., Zhang G., Strathmann H., Eigenberger G.* Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membranes: Influence of concentrate and protection compartment. *Sep. Purif. Technol.*, 2008, vol. 60, pp. 86–95.
 9. *Schiffbauer J., Leibowitz N., Yossifon G.* Extended space charge near nonideally selective membranes and nanochannels. *Phys. Rev. E.*, 2015, vol. 92, pp. 013002.
 10. *Demekhin E. A., Nikitin N. V., Shelistov V. S.* Direct numerical simulation of electrokinetic instability and transition to chaotic motion. *Physics of Fluids*, 2013, vol. 25, pp. 122001.
 11. *Danielsson C.-O., Dahlkild A., Velin A., Behm M. A.* Model for the enhanced water dissociation on monopolar membranes. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, pp. 2983–2991.
 12. *Simons R.* Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes [Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes]. *Electrochimica Acta* [Electrochimica Acta], 1984, vol. 29, pp. 151–158.
 13. *Sheldeshov N. V., Zabolotsky V. I., Pismenskaya N. D., Gnusin N.P.* Kataliz reaktsii dissotsiatsii vody fosfornokislottnymi gruppami bipoliarnoi membrany MB-3 [Catalysis of the water dissociation reaction bipolar membrane phosphoric acid group MB-3]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1986, vol. 22, no. 6, pp. 791–795. (In Russian)
 14. *Sheldeshov N. V., Zabolotsky V. I., Lebedev K. A., Alpatova N. V., Kovalev N. V.* Stroenie oblasti prostranstvennogo zaryada na bi-

References

polyarnoy granitse i dissotsiatsiya molekul vody v bipolyarnoy membrane modifitsirovannoy soedineniem khroma(III) [Structure of the space charge region at bipolar junction and dissociation of water molecules in bipolar membrane modified by chromium (III) compound]. *Politematicheskii setevoy elektronnyy nauchnyy zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo*

- agrarnogo universiteta* [Polythematic online scientific journal of Kuban State Agrarian University], 2014, no. 10, pp. 990–1009. (In Russian)
15. Zabolotsky V. I., Nikonenko V. V. *Perenos ionov v membranakh* [Ion transport in membranes]. Moscow, Nauka Pub., 1996, pp. 392. (In Russian)

© Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, 2016

© Демёхин Е. А., Моршнева И. В., Калайдин Е. Н., 2016

Статья поступила 19 декабря 2016 г.