

УДК 541.135.5

UDC 541.135.5

01.00.00 Физико-математические науки

Physics and Math

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРЕНОСА ИОНОВ ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ РАЗДЕЛА: ИОНООБМЕННАЯ МЕМБРАНА/СИЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ<sup>1</sup>**

**MATHEMATICAL MODEL OF ION TRANSPORT THROUGH THE INTERFACE: THE ION EXCHANGE MEMBRANE / STRONG ELECTROLYTE**

Заболоцкий Виктор Иванович  
д.х.н., профессор  
*Кубанский государственный университет, Россия  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149*

Zabolotskii Victor Ivanovich  
Dr.Sci.Chem., Professor  
*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Лебедев Константин Андреевич  
д.ф.-м.н., доцент  
*Кубанский государственный университет, Россия  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149*

Lebedev Konstantin Andreevich  
Dr.Sci.Phys-Math., Professor  
*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Шельдешов Николай Викторович  
д.х.н., доцент  
*Кубанский государственный университет, Россия  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149*

Sheldeshov Nikolay Viktorovich  
Dr.Sci.Chem., Associate Professor  
*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

Васильева Вера Ивановна  
д.х.н., профессор  
*Воронежский государственный университет  
394018, Воронеж, Россия, Университетская площадь, 1*

Vasilieva Vera Ivanovna  
Dr.Sci.Chem., Professor  
*Voroneg State University, Voroneg, Russia,*

Каспаров Михаил Аркадьевич  
Магистрант  
*Кубанский государственный университет, Россия  
350040, Краснодар, Ставропольская, 149*

Kasparov Michail Arkad'evich  
Postgraduate  
*Kuban State University, Krasnodar, Russia*

В статье приводится математическая модель переноса ионов через границу раздела фаз ионообменная мембрана/раствор. Граница рассматривается как протяжённый в пространстве объект, наделённый всеми свойствами которые присущи физико-химическим фазам. Она рассматривается как особая физико-химическая среда, имеющая распределённую обменную ёмкость, в которой возникает пространственный заряд, происходит диссоциация молекул воды. Размеры этого объекта оцениваются в пределах 1-300 нм. Морфология поверхности промышленных мембран типа МК-40, МА-41 и МА-41П исследовалась экспериментально методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Проводился анализ амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности. В данной работе реакционный слой моделируется как область, которая формируется рельефом и морфологией мембраны. Свойства мембраны обуславливаются свойствами раствора и свойствами самой мембраны, находящейся в контакте. Для определения зависимости  $Q(x)$  предлагается про-

The article presents a mathematical model of the ion transport across phase boundary exchange membrane / solution. The border is considered as an object in space, endowed with all the physical and chemical properties that are inherent physical and chemical phases. It is regarded as a special physical and chemical environment, having a distributed exchange capacity in which there is space charge dissociation of water molecules. The size of this object is estimated in the range of 1-300 nm. The surface morphology of industrial membrane type МК-40, МА-41 and МА-41P was investigated experimentally by scanning electron microscopy (REM). There was analyzed the amplitude of average surface roughness. In this article, the reaction layer is modeled as a region that forms as a relief morphology of the membrane. Membrane properties are due to the properties of the solution and the properties of the membrane. To determine the dependence of  $Q(x)$  is proposed procedure for assessing the proportion of solid phase in the total volume of which can be seen in the vertical cross section microprofile on the membrane surface line. Height multivendors determine

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-48-230433p\_a

цедура оценки доли твёрдой фазы в общем объёме, о которой можно судить по вертикальному микропрофилю по линии сечения поверхности мембраны. В рамках модели высота микро неоднородностей определяет зону реакционного слоя. Влияние морфологии поверхности на ВАХ и размеры конвективной неустойчивости катионитовых мембран оценены численными методами, моделируя гидродинамические условия протекания раствора с помощью уравнений Навье-Стокса. Рассмотрен перенос ионов сильного электролита типа NaCl через тонкий реакционный слой. Показано место наномодели в структуре трёхслойной мембранной системы. Представлено распределение концентраций ионов в системе, плотность распределения заряда и зависимость интегральной величины заряда от протяжённости нанослоя. Исследуется как меняется при этом форма пространственного заряда и его интегральная величина

Ключевые слова: МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ, ПРОЦЕСС ПЕРЕНОСА, ГРАНИЦА РАЗДЕЛА, МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, МИКРОРЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННЫЙ ЗАРЯД, ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

the reaction layer zone on frame of model. Influence of surface morphology on the V-A characteristics and the sizes of the convective instability of cation-exchange membrane evaluated numerically simulating the hydrodynamic flow conditions using a solution of the Navier-Stokes equations. The transfer of a strong electrolyte such as NaCl ions through the thin layer of the reaction layer is considered. The place of nanomodel in the structure of a three-layer membrane system is showed. The distribution of the concentration of ions in the system, the charge density distribution and the dependence of the integrate charge with extent nanolayer is present. How to change the shape of the space charge and its integral value with one is investigated

Keywords: MATHEMATICAL MODELING, TRANSPORT PROCESSES, INTERFACE, SURFACE MORPHOLOGY, MICRORELIEF SURFACE, SPACE CHARGE, DISSOCIATION WATER MOLECULES

Doi: 10.21515/1990-4665-124-011

## ВВЕДЕНИЕ

Содержание статьи относится к математическому моделированию переноса заряженных частиц через физико-химические среды, в частности через границу раздела разных по своим физико-химическим свойствам фаз: сильный электролит и ионообменная мембрана.

Проблема переноса частиц через границы, поверхности раздела фаз относится к фундаментальным задачам физической химии и электрохимии, а также мембранным технологиям. В настоящее время внимание исследователей обращается на фундаментальную роль морфологии поверхности мембраны в процессах переноса ионов и на свойства всей мембранной системы в целом. Этот интерес имеет предшествующую историю исследований по предельному функционированию мембранных систем, когда плотность протекающего тока выше предельной ( $i_{lim}$ ). Исследования последних лет [1-5] показали перспективность применения интенсивных

токовых режимов, использование которых позволяет уменьшить диффузионные ограничения транспорта за счёт развития электроконвекции. Превышение предельного тока над диффузионным предельным током ( $i_{lim}$ ) в системах приводит к нескольким качественно новым явлениям. Важнейшими из них являются формирование неравновесной области пространственного заряда на границе мембрана/раствор; диссоциация молекул воды и соответствующий эффект экзальтации; появление вторичных объёмных сил, ведущих к микроконвективным потокам (электроосмос, термо – и гравитационная конвекции).

Влияние пространственного заряда на форму вольтамперограмм, впервые изучалось Рубинштейном и Штильманом [1]. Подробный теоретический анализ явлений, сопровождающих концентрационную поляризацию при токах выше предельного и результаты их экспериментального исследования даны в работах [6-8].

Вместо традиционного уравнения электронейтральности в систему уравнений Нернста-Планка для диффузионного слоя авторами [9] было введено уравнение Пуассона, ионообменная мембрана при этом принималась идеально селективной (эффективные числа переноса ЧП противоионов принималось независимым от плотности тока и равными  $T_1 = 1$ ). Задача решалась численно. В дальнейшем были разработаны различные математические методы и подходы к решению уравнений Нернста-Планка-Пуассона для электромембранных систем при сверхпредельных токовых режимах: численные [10-13], асимптотические [14-16], с помощью математических пакетов [17-19]. Было выяснено, что само по себе уменьшение эффективной толщины диффузионного слоя вследствие возникновения ОПЗ, при условиях характерных для практического электролиза, не может обеспечить приращение массопереноса, наблюдаемого экспериментально, при  $i > i_{lim}$ .

В ранних работах (их обзор дан в [8, 20] считалось, что диссоциация воды происходит в примембранном слое раствора и обеспечивает дальнейший рост тока после достижения на мембране предельного состояния. Впервые, в работе Харкаца и Сокирко [21, 22] на основе решения системы уравнений Нернста-Планка для ионов соли и продуктов диссоциации воды в условиях квазиравновесного протекания этой реакции было показано, что реакция диссоциации воды может вызвать увеличение массопереноса за счёт сопряжения потоков соли с потоками ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . Этот эффект получил название эффекта экзальтации предельного диффузионного тока [21]. Позже в [22] путём решения этой же задачи для мембранного канала было показано, что перенос продуктов диссоциации воды может вызвать противоположный эффект – депрессию предельного тока.

Много исследований было посвящено решению системы Нернста–Планка уравнения для ионов соли  $H^+$  и  $OH^-$  ионов с учётом диссоциации воды в диффузионный слой [24-27]. В работах [12, 28-39] было установлено, что в диффузионном слое не существует условий для достижения реально наблюдаемых парциальных потоков ионов  $H^+$  и  $OH^-$ . В мембранной системе, содержащей ионы соли и ионы  $H^+$  и  $OH^-$ , напряжённость электрического поля не превышает значения  $4 \cdot 10^4$  В/см [40-44], что недостаточно для существенного ускорения реакции диссоциации воды.

В ряде других работ [45-51] было доказано, что диссоциация воды происходит в фазе мембраны с непосредственным участием в реакции локализованных в ОПЗ ионизированных функциональных групп: суммарный процесс протекает по двухстадийной реакции и лимитируется скоростью переноса протона на функциональную группу. Ускорение реакции обеспечивается вследствие поляризации связи  $H^+$  -  $OH^-$  ионогенной группой и внешним электрическим полем, а также благоприятной ориентацией молекул воды в реакционном слое.

В [44] была решена задача Нернста-Планка-Пуассона, учитывающая каталитический характер реакции диссоциации воды в приповерхностном слое мембраны с нарушенной электронейтральностью и влияние внешнего электрического поля, и получено уравнение для потока продуктов диссоциации воды

$$j_{3,4} = \pm k_{\Sigma} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{F \beta_r} [\exp(\beta_r E_s') - \exp(\beta_r E(0))] \quad (1)$$

где  $j_i^R$  – поток обусловленный разложением молекул воды;  $k_{\Sigma}$  – суммарная эффективная константа скорости псевдомономолекулярной реакции диссоциации воды в отсутствие электрического поля ( $10^{-5} - 6.0$ , (1/с);  $\beta$  – слабо изменяющийся с температурой (энтропийный) фактор  $(5-37) \cdot 10^{-9}$  (м/В). [44, 46]  $E_s$  и  $E(0)$  – напряжённость электрического поля на межфазной границе при протекании электрического тока и в его отсутствии. Уравнение было экспериментально проверено в системах с биполярными мембранами [44] и использовано для моделирования различных электромембранных систем в наших работах [47-51], в которых при математическом моделировании сверхпредельного  $i > i_{пр}$  состояния (решалась задача Нернста–Планка–Пуассона для электромембранных систем) были обнаружены два различных режима работы системы в запредельном состоянии: квазиравновесный и режим Шоттки [8]. Включение в систему уравнений условия диссоциации молекул воды в реакционном РС и рассмотрение возможности изменения толщины диффузионного слоя под воздействием электроконвекции позволили определить внутренние характеристики системы (зависимость толщины диффузионного слоя от плотности тока, толщину ОПЗ, в растворе и мембране, распределение напряжённости и потенциала в мембране и диффузионных слоях) на основании экспериментальных вольтамперной кривой и зависимостям чисел переноса от плотности тока [6, 52-54]. Эти задачи получили название обратных задач.

Модели, которые учитывают диссоциацию воды в диффузионном слое, не могут описать экспериментальные вольтамперограммы, поскольку они описывают свойства диффузионного слоя, а не свойства реакционного слоя в мембране.

В нашей работе [2] расчёт вихрей проведён путём решения уравнений Навье-Стокса с граничными условиями прилипания и заданным распределением объёмной силы. Показано, что объёмная сила зависит от морфологии поверхности гетерогенных катионо- (МК-40) и анионообменных- (МА-40) мембран. Введены, как модельные представления о поверхности характерные размеры проводящих участков (фаза ионита), инертных участков (фаза связующего полиэтилена), выведена формула, линейно связывающая плотность тока с электрической объёмной силой, в которой численное значение коэффициента пропорциональности  $k_f$  между объёмной силой и протекающим током, определяется только коэффициентом диффузии противоиона. Представления об электроконвекции в рамках теории возникновения пространственного заряд дают подход к установлению количественных соотношений между массопереносом в электродиализаторных каналах с характеристиками поверхности гетерогенных мембран.

В другой нашей работе [55] построена математическая трёхслойная модель запредельного состояния, в которой вводится в рассмотрение (РС) с толщиной, зависящей от плотности протекающего тока. Учитывается также уменьшение толщины отдающего противоионы диффузионного слоя при увеличении плотности тока в результате воздействия электроконвекции. Показано, что рост толщины РС с увеличением плотности тока определяет поведение эффективных чисел переноса в запредельном состоянии ионообменной электромембранной системы. Толщина реакционного слоя в диапазоне рассматриваемых токов (от 1 до 20 предельных) составляет несколько

ко десятков нанометров и достигает значения 70 нм при 100 кратном превышении предельного тока.

Для расчёта вольтамперных кривых [55] была необходимость иметь зависимость эффективной толщины  $\delta_N$  диффузионного слоя от плотности протекающего тока, которая может быть получена из решения обратной задачи, либо из экспериментов по лазерно-интерферометрическим измерениям, либо рассчитана по гидродинамической модели Навье – Стокса. Эта задача относится к прямой, т.е. позволяет рассчитать ВАХ по заданной формуле зависимости толщины диффузионного слоя от плотности тока, которая в свою очередь находится по гидродинамическим параметрам. Использование формулы позволяет адекватно эксперименту описать вольтамперные кривые. Зависимость толщины  $\zeta(i)$  реакционного слоя от плотности тока позволяет количественно описать изменение эффективных чисел переноса  $T_H$  (или  $T_{OH}$ ) продуктов диссоциации через ионообменную мембрану с ростом электрического тока.

Таким образом в [55] отказ от применения модельного описания диссоциации молекул воды в диффузионном слое и введение в рассмотрение реакционного слоя в мембране зависящего от плотности протекающего тока и в котором происходит диссоциация воды, привёл к возможности решить прямую задачу и возможности получения теоретических вольтамперных кривых, совпадающих с экспериментальными, с помощью эмпирической формулы [50, 55] для толщины диффузионного слоя.

Логика длительных и разнообразных исследований теоретического и практического содержания неизбежно привела к необходимости рассмотреть более детально строение границы мембрана/раствор, строение реакционной зоны. Если в предыдущих работах граница раздела раствор/мембрана моделировалась математической плоскостью, то в данной работе сама граница рассматривается как протяжённый в пространстве объект, наделённый всеми физико-химическими свойствами, которые при-

сущи физико-химическим фазам. Она рассматривается как особая физико-химическая среда, имеющая распределённую обменную ёмкость, в которой переносятся ионы, возникает пространственный заряд, происходит диссоциация молекул воды. Размеры этого объекта оцениваются в пределах 1-300 нм.

### **1. Экспериментальные и теоретические предпосылки математической модели**

Чтобы составить математическую модель границы раздела необходимо детальное знание о строении и морфологии поверхности мембраны. Морфология поверхности промышленных мембран типа МК-40, МА-41 и экспериментального образца МА-41П исследовалась экспериментально [56]. Характеристику морфологии поверхности мембран проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), что позволило исследовать в низковакуумном режиме поверхность мембраны в набухшем состоянии [57]. Поверхность гетерогенных ионообменных мембран состоит из проводящих электрический ток частиц ионообменной смолы, находящихся в инертном полиэтилене. Количественная оценка доли проводящей составляющей поверхности  $S_c$  (ионообменный материал плюс пространство между частицей ионообменника и инертным связующим), ионообменного материала  $S$  и порового состава  $P$  на поверхности мембран проводилась с помощью авторского программного комплекса [57 -58], Микрорельеф поверхности мембран исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе SolverP47 Pro (Россия, Зеленоград) в полуконтактном режиме на сухих образцах [59]. Проводился анализ амплитудных среднестатистических параметров шероховатости поверхности  $R_y$  – размах высот;  $R_a$  – среднеарифметическая шероховатость.

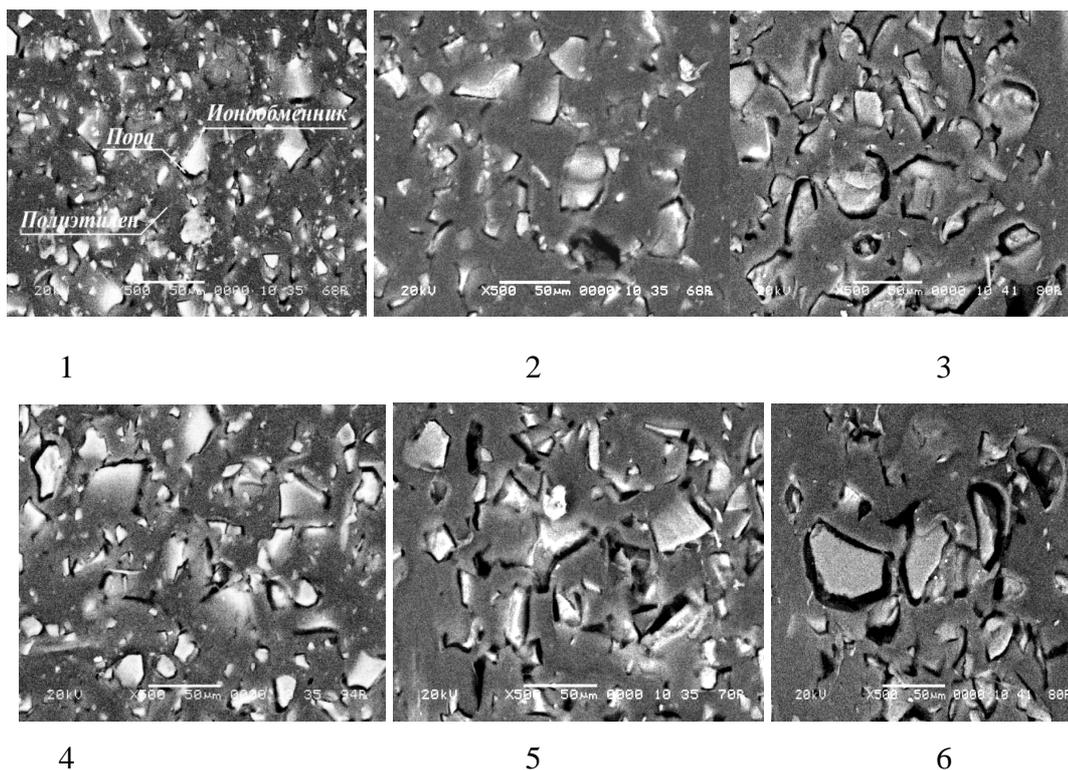


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности сульфокатионообменной мембраны МК-40 (1, 4) и сильноосновных анионообменных мембран МА-41 (2, 5) и МА-41П (3, 6) в набухшем состоянии после кондиционирования (1-3) и нагревания в воде при 100°С в течение 50 ч (4-6).

Полную статическую обменную ёмкость мембран  $Q$  находили методом кислотно-основного титрования [59]. Определение обменной ёмкости сильноосновных мембран со смешанными функциями проводили методом смещения равновесия [60].

Особенное значение для установления характера строения и модельных представлений о строении объекта имеют эксперименты по термообработке мембран. В случае работы при повышенных температурах и высоких плотностях тока главное значение приобретают процессы деструкции поверхностного слоя мембран, поскольку химический состав и морфология поверхности во многом определяют селективность мембран и скорость реакции диссоциации молекул воды, протекающей по каталитическому механизму с участием ионогенных групп мембран. Из современных тео-

ретических представлений [4, 44, 55, 61-63] и результатов экспериментальных исследований [2, 5, 65-67] следует, что на интенсивность электроосмотической конвекции в растворе на границе с ионообменной мембраной влияют свойства поверхности мембраны (электрическая и геометрическая неоднородность, природа фиксированных групп, гидрофобность). Рост доли проводящей фазы и более выраженный микрорельеф мембран облегчают возникновение и развитие электроконвективной неустойчивости в интенсивных токовых режимах вследствие роста тангенциальной составляющей электрической силы [ 61,65, 66, ]. Ведутся теоретические и экспериментальные исследования [2, 61, 66, 67-69 ] по искусственному формированию неоднородной электропроводности поверхности мембран.

Расширение пор и микротрещин, а также изменение формы и геометрии частиц ионообменника после температурного воздействия вызывают возрастание геометрической неоднородности (микрорельефа) поверхности мембран. Сравнение гистограмм распределения высот (рис. 2) выявило, что по сравнению с мембраной МА-41 для слабосшитой мембраны МА-41П характерна более значительная несимметричность плотности распределения значений высот.

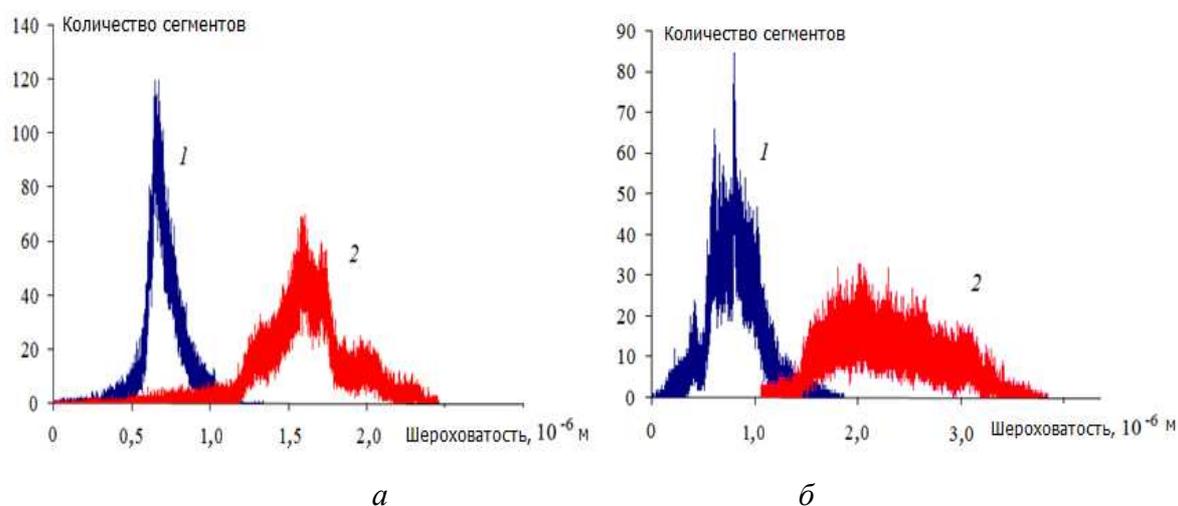


Рис. 2. Гистограммы плотности распределения значений высот для всего изображения образцов мембран МА-41 (а) и МА-41П (б) после кондиционирования (1) и воздействия температуры в воде при температуре 100°C в течение 50 ч (2). Площадь сканирования 40x40 мкм.

В набухшем состоянии расширившиеся макропоры и образовавшиеся дефекты структуры заполняются водой. В процессе температурного воздействия выявлены изменения химического состава поверхности и объёма мембран и, соответственно, изменение величин обменной ёмкости.

На рис. 3 представлено влияние морфологии поверхности на вид вольтамперной зависимости для ионообменных мембран с разной степенью зернения ионита. Сравнение развития электроконвективной неустойчивости для сульфокатионообменных мембран с низкой каталитической активностью фиксированных групп выявило уменьшение длины плато ВАХ, а также величин предельных диффузионных токов и большие размеры электроконвективных вихрей для мембраны с большей долей и степенью дисперсности ионита на поверхности (рис. 3).

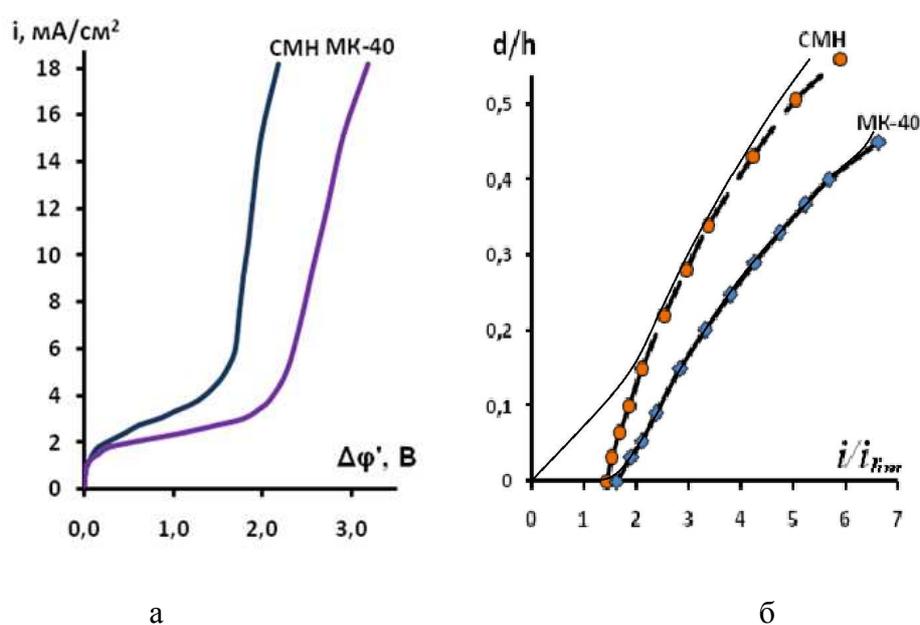


Рис. 3. Влияние морфологии поверхности на ВАХ (а) и размеры конвективной неустойчивости (б) катионитовых мембан при устойчивой стратификации системы. Сплошные тонкие линии на (б) расчёт по модели Навье Стокса.

Расчёты по математической модели Навье-Стокса [2] в которой плотность заряда и толщины диффузионных слоёв рассчитывалась по модели [8] приводит к хорошему соответствию расчётных и экспериментальных данных по размерам электроконвективных вихрей рис 3(б).

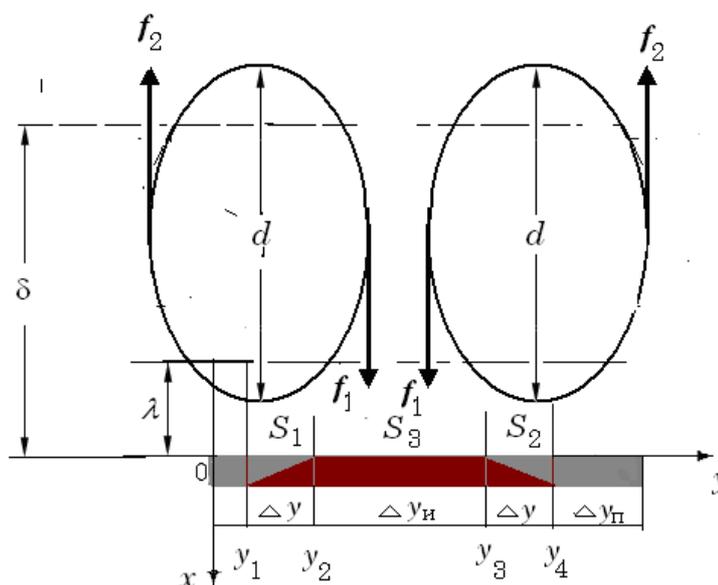


Рис. 4 Механизм возникновения вихря в канале электродиализной ячейки:  $x$  – поперечная координата,  $y$  – продольная координата; трапеция – показывает проводящие участки мембраны. Прямоугольник **II** протяжённостью  $[y_1, y_4]$  и толщиной  $\lambda$  включает трапецию, где  $\lambda$  – протяжённость ОПЗ;  $\delta(i)$  – толщина диффузионного слоя;  $\Delta y$  – протяжённость переходной области от непроводящим участкам к проводящим. Объёмная сила  $\bar{f}(x, y)$  равна  $f_{\max}$  над ионообменным материалом и линейно убывает до нуля в переходных областях. Двумерные области  $S_i$  (в которых индуцируются силы вызывающие электроконвекцию) определяются соотношениями:  $S_1 = \{(x, y): 0 \leq x < \lambda, y_1 < y < y_1 + \Delta y\}$ ;  $S_2 = \{(x, y): 0 \leq x < \lambda, y_1 < y < y_2 - \Delta y\}$ .

Влияние морфология мембранной поверхности на возникновение вихрей в мембранном канале показано на рис.4.

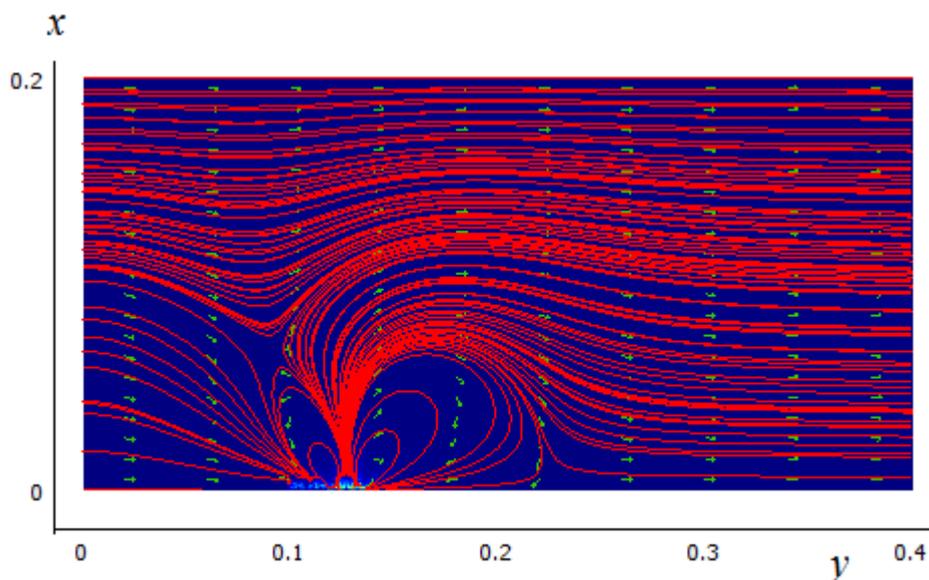


Рис. 5. Линии тока и вектора скорости течения жидкости в мембранном канале шириной  $H=200$  мкм и длиной  $L = 2200$  мкм (на рисунке показана часть длины канала ячейки), максимальная скорость течения раствора в канале обессоливания  $V_{\max}=500$  мкм/с,  $Re = \frac{V_{\max} H}{\nu} = 0.2$ . Фрагмент ОПЗ (а), в которой объёмная сила равна нулю всюду, кроме четырёх одинаковых прямоугольников П1 – П4 (рис.4): высота  $\lambda$  прямоугольника равна толщине ОПЗ и рассчитывалась по модели [8].

В данной работе реакционный слой поверхности моделируется как область, которая формируется рельефом и морфологией мембраны. Свойства РС обуславливается свойствами раствора и свойствами самой мембраны, находящейся в контакте с раствором. В набухшем состоянии макропоры и дефекты структуры заполняются раствором. В элементарном объёме содержится вода, ионообменный и инертный материал, причём по

мере углубления в объём мембраны количество раствора в процентном отношении уменьшается и обменная эффективная ёмкость увеличивается.

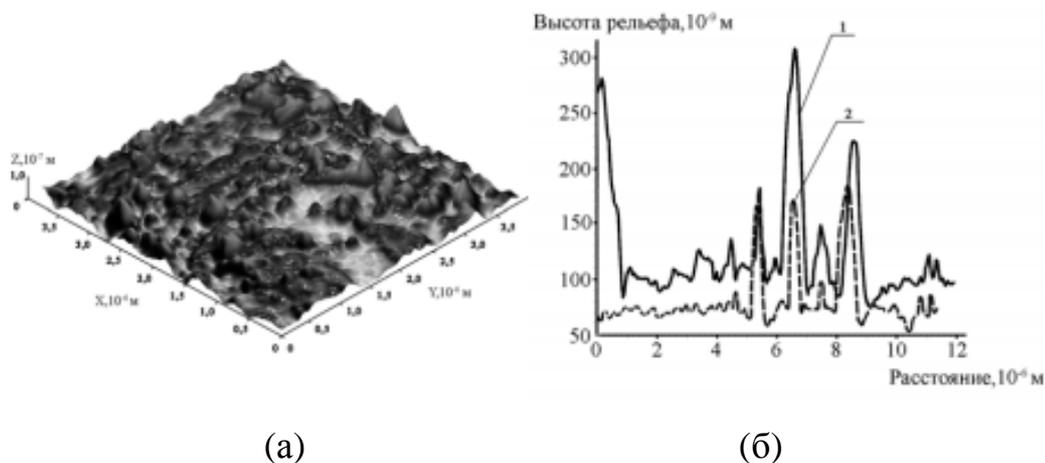


Рис.6. Трёхмерное изображение поверхности (а) и микропрофиль по линии сечения поверхности (б) катионнообменной мембраны МК-40 , полученные методом атомно-силовой микроскопии. Сканируемое поле  $4 \times 4$  мкм<sup>2</sup> (а),  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup> (б). Прерывистая линия – образец после кондиционирования, сплошная линия – образец после эксплуатации при высокоинтенсивных токовых режимах [52] .

Высота микронеоднородностей на поверхности мембраны (рис. 6) определяет в рамках модели, зону реакционного слоя. Отсчёт толщины реакционного слоя от нулевого уровня начинается с верхнего пика неоднородности (рис.8) и цена деления уровней составляет 43 нм/дел (шкала справа). В каждом уровне подсчитывается доля твёрдой фазы по величине горизонтального сечения, как отношение суммарной протяжённости зачернённых участков к общей протяжённости рассматриваемого участка  $12 \cdot 10^{-6}$  м.

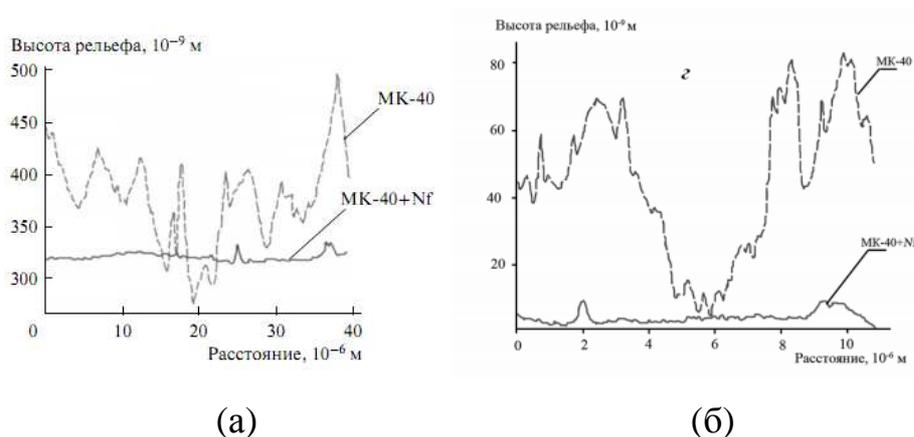


Рис. 7. Микропрофили мембран (а) МК-40 и МК-40+Nf при площади сканирования,  $\mu\text{м}^2$ :  $40 \times 40$  (а) и  $10 \times 10$  (б); [57]

Поверхность мембраны имеет сложный микропрофиль на расстояния нанометров и может иметь разный вид рис.7 . Изменение обменной ёмкости моделируется функции  $Q(x)$ , вид которой можно с некоторой степенью достоверности оценить по данным с помощью экспериментов атомно-силовой микроскопии. Профиль функции, моделирующей обменную ёмкость  $Q(x)$ , зависит от морфологии мембранной поверхности . Для определения зависимости  $Q(x)$  предлагается процедура оценки доли твёрдой фазы в общем объёме, о которой можно судить по вертикальному микропрофилю по линии сечения поверхности мембраны рис. 8.



Рис. 8. Микропрофиль мембраны с сечениями в которых рассчитывается долевой объем твердой фазы. Участок на котором проведён расчёт имеет размеры  $12 \times 10^{-12}$  м.

Таблица 1.

Уровень	0	1	2	3	4	5	6	7
Доля объёма твердой фазы	0	0,025	0,05	0,067	0,167	0,583	0,98	1

Твёрдую фазу микропрофиля будем считать за ионообменный материал. Микропрофиль в выделенном элементарном объёме состоит из раствора сильного электрлита и твердой фазы. По мере увеличения номера слоя элементарный объём будет в большей степени иметь большую долю ионита, что и приводит к зависимости обменной ёмкости  $Q(x)$  от координаты  $x$ , отсчитываемой от нулевого уровня.

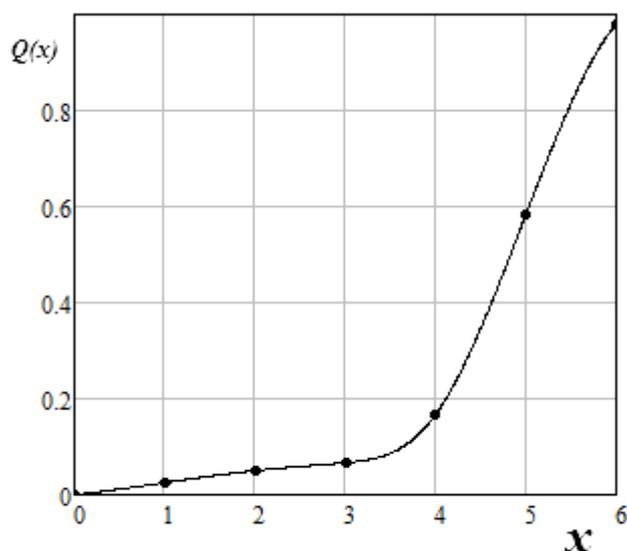


Рис. 9. Доля объёма твёрдой фазы в зависимости от номера слоя, на которые разбита вся протяжённости слоя от 0 до 300 нм, (построен по данным таблицы 1).

## 2. Постановка математической модели

Для численного моделирования переноса ионов через границу раздела сформируем математическую модель. Рассмотрим перенос ионов сильного электролита типа *NaCl* через тонкий реакционный слой, причём при достижении предельного состояния начинается разложение молекул воды. Для учёта этого явления используем формулу для потоков ионов (1) в которой пренебрежём равновесным слагаемым и для всех четырёх сортов ионов используем формулу:

$$j_i^R = k_\Sigma \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{F\beta} \left[ \exp\left(-\beta \frac{d\phi}{dx}\right) \right], \quad i = OH, H, \quad (2)$$

$$j_i^R = 0, \quad i = Na, Cl, \quad (3)$$

Реакционный слой может рассматриваться как изолированная система, основным отличиями которой является то, что параметры модели зависят от координаты. В предлагаемой модели все параметры являются распределёнными по толщине слоя характеристиками. В рамках модели мы вынуждены допустить, что следующие параметры модели  $k^{\Sigma}(x)$ ,  $D_j(x)$ ,  $\mu_j^0(x)$ ,  $Q(x)$  – константа скорости псевдомономолекулярной реакции диссоциации воды, коэффициенты диффузии, стандартный химический потенциал, обменная ёмкость зависят от координаты, хотя сам характер этой зависимости может быть разным. Однако, косвенно результаты по измерению размаха высот  $R_y$  дают возможности сделать некоторые предположения. Важнейшее из них касается константы скорости реакции,  $k^{\Sigma} = k^{\Sigma}(Q(x))$ , которая зависит от ёмкости мембраны: примем её линейной, так как экспериментальные данные которые давали бы возможность судить об этой зависимости, неизвестны.

Толщина реакционного слоя в диапазоне рассматриваемых токов составляет несколько десятков (до сотен) нанометров при 20-100 кратном превышении предельного тока.

Скорость реакции разложения молекул воды имеет вид:

$$\omega_i = \frac{\partial j_i^R}{\partial x} = k_{\Sigma} \left[ \exp\left(-\beta \frac{d\varphi}{dx}\right) \right] \left( \sum_{i=1}^4 z_i c_i + Q(x) \right), \quad i = OH, H \quad (4)$$

Для ионов соли, очевидно, аналогичные величины равны нулю.

$$\omega_i = 0, \quad i = Na, Cl, \quad (5)$$

где  $\omega_i$  скорость реакции разложения молекул, (Моль/см<sup>3</sup>/с).

Перенос ионов подчиняется уравнению Нернста-Планка без конвективного слагаемого. В принципе, в уравнение должен входить градиент химического потенциала  $\frac{d\mu_j^0}{dx}$ , который отсутствует при описании переноса ионов в однородной физико-химической фазе,

$$D_j \frac{dc_j}{dx} = j_j + z_j D_j c_j E - \frac{D_j c_j}{RT} \frac{d\mu_j^0}{dx}, \quad j = Na, Cl, H, OH. \quad (6)$$

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

$$\epsilon \epsilon_0 \frac{dE}{dx} = \rho = F \sum_{i=1}^4 z_i c_i + z_0 Q(x). \quad (6)$$

Связь потенциала и напряжённости задаётся известной формулой

$$\frac{d\varphi}{dx} = -E. \quad (7)$$

Краевые условия в количестве 10 по количеству имеющихся дифференциальных уравнений первого порядка зададим в виде условий Дирихле:

$$x = 0: \quad c_{Na} = c_{Na}^I, \quad c_{Cl} = c_{Cl}^I, \quad c_{OH} = c_{OH}^I, \quad c_H = c_H^I, \quad \varphi(0) = 0, \quad (7)$$

$$x = d: \quad c_{Na} = c_{Na}^I, \quad c_{Cl} = c_{Cl}^I, \quad c_{OH} = c_{OH}^I, \quad c_H = c_H^I, \quad \varphi(d) = \varphi^II. \quad (8)$$

Протекающий ток  $i$  равен алгебраической сумме потоков ионов

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

Место разработанной наномодели в структуре трёхслойной мембранной системы показано на рис.10

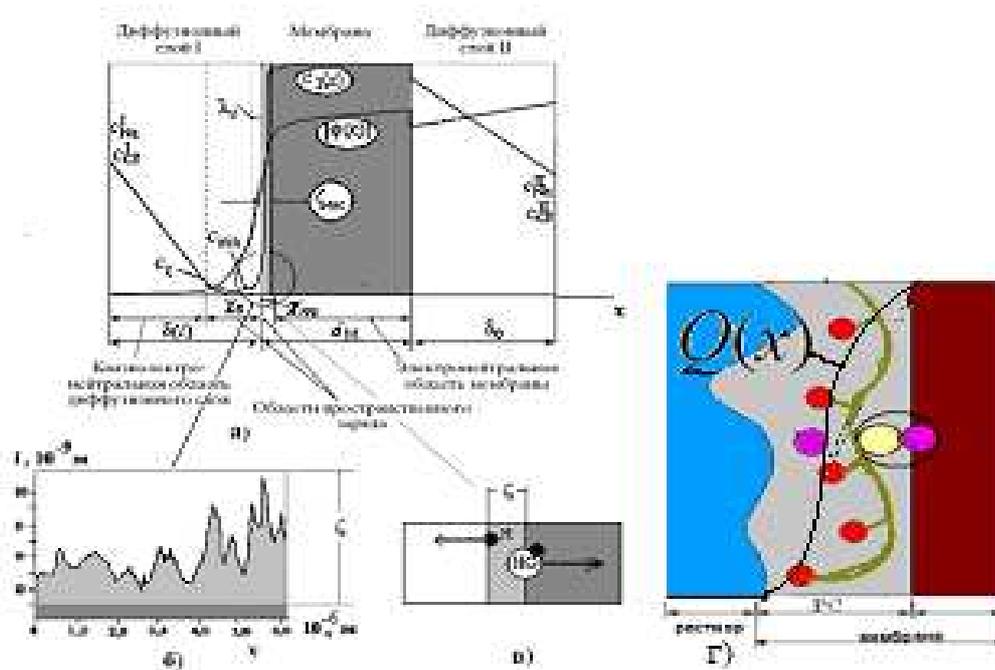


Рис. 10. Схематический рисунок трёхслойной ионообменной мембранной системы, состоящей из диффузионных слоёв и мембраны: диффузионный слой I имеет квазиэлектронейтральную область и область пространственного заряда  $-\chi_\delta$ ; мембрана имеет электронейтральную область и область пространственного заряда  $-\chi_m$ ; диффузионный слой II электронейтрален б) микропрофиль поверхности катионообменной мембраны МК-40, полученный методом атомно-силовой микроскопии (реальная структура реакционного слоя) в) часть диффузионного слоя, реакционный слой и часть мембраны г) модель рассматриваемого нанослоя в увеличенном масштабе. Для решения краевой задачи все параметры модели стандартным образом, приводились к безразмерному виду.

### 3. Анализ численных результатов

В точке  $x = 0$  условие электронейтральности в области предельного тока может соблюдаться или при более интенсивных токах не соблюдаться-

ся. Эта проблема может быть решена путём согласования с решением по модели Рубинштейна, однако эта проблема не является центральной и будем полагать соблюдение электронейтральности при  $X = 0$ .

### 3.1 Распределение концентраций

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

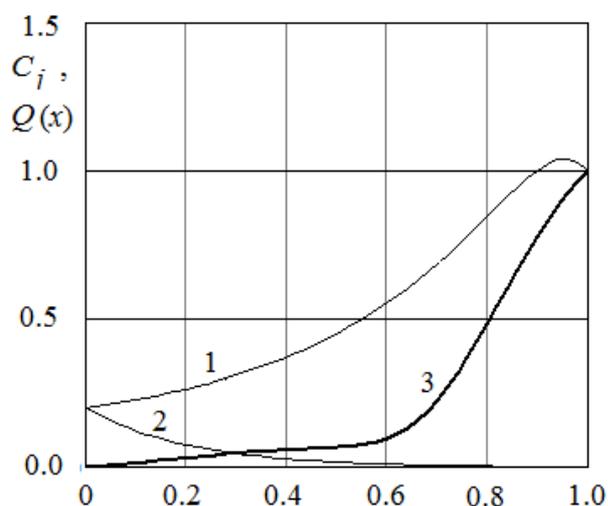


Рис. 11. Безразмерные концентрационные профили и профиль обменной ёмкости в нанослое: 1-Na; 2-Cl; 3-  $Q$ .

Концентрация катионов Na по величине сопоставима с обменной ёмкостью мембраны, тогда как концентрации ионов продуктов разложения молекул воды на четыре порядка меньше, тем не менее их доля в суммарном потоке значительна, так как их коэффициенты диффузии приблизительно на порядок больше ионов соли. На границах слоя выполняются равновесные краевые условия, однако возможно согласование с моделями, описывающими нарушение электронейтральности в диффузионном слое, например [1,8,12].

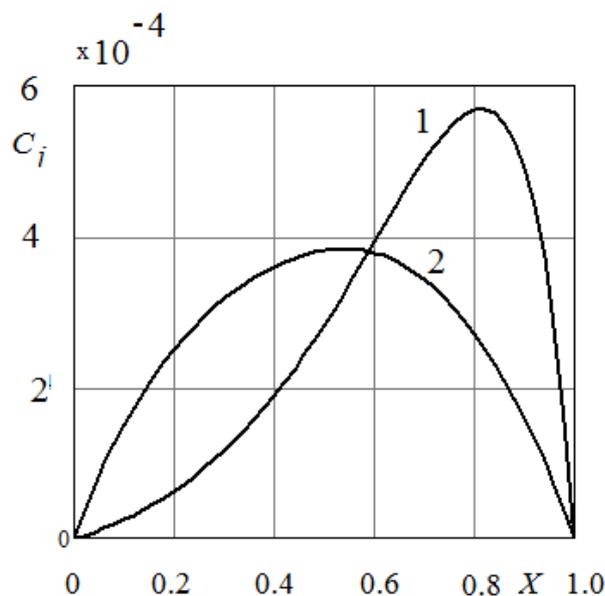


Рис.12. Безразмерные концентрационные профили в нанослое: 1- $H^+$ ; 2- $OH^-$ .

Из сравнения распределения концентраций ионов, обменной ёмкости, их величин и пространственного заряда можно заметить, что основной вклад в возникновение пространственного заряда вносит именно ионы положительно заряженных частиц.

### 3.2 Распределение пространственного заряда

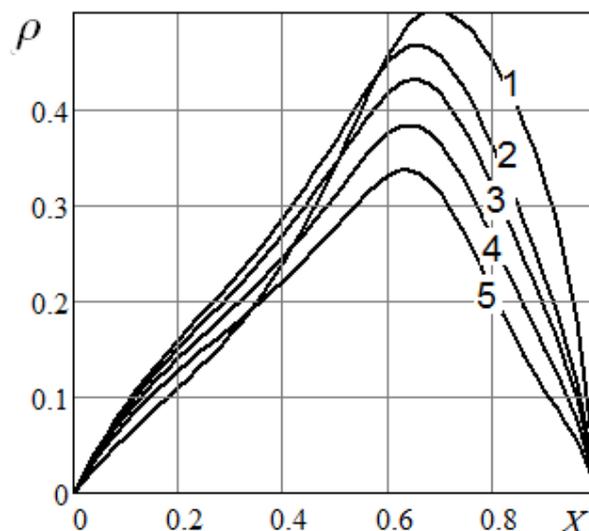
Исследуем закономерности поведения объёмного заряда от толщины слоя, который находится как алгебраическая сумма катионов и анионов а размерном виде

$$\rho = F \left( \sum_{i=1}^4 z_i c_i + z_0 Q(x) \right). \tag{9}$$

В первую очередь численные расчёты выполнены для толщин нанослоя в пределах от 1 до 40 нм. Распределение обменной ёмкости от безразмерной координаты бралось для всех случаев одинаковой. Исследуем, как меняется при этом форма пространственного заряда и его интегральная величина. Распределение заряда  $\rho$  определяется распределением потен-

циала мембраны и концентрации ионов и может быть разнообразным в зависимости от распределения ёмкости ионообменного материала, морфологии поверхности, заданного мембранного потенциала на системе.

Полученные численные расчёты представлены на рис. 13



Ри.13. Распределение безразмерной плотности пространственного заряда при разной толщине нанослоя:1- 1, 2-10, 3-20, 4-30, 5-40, нм.

Из рисунка видно, что увеличением толщины нанослоя форма кривой распределения пространственного заряда немного меняется, максимальная величина уменьшается, практически не смещаясь, оставаясь в окрестности точки  $X= 0.65$ . Однако её размерная интегральная величина

$\bar{\rho} = \int_0^L \rho dx$  возрастает, так как толщина слоя растёт. На расстояниях 40 нм плотность заряда не превосходит  $10^{-3}$  Кл/м<sup>2</sup>.

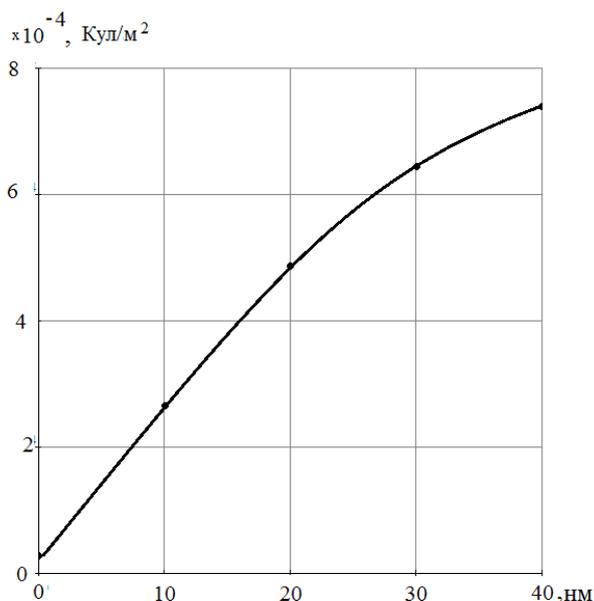


Рис. 14. Зависимость размерной интегральной поверхностной плотности заряда  $\bar{\rho} = \int_0^L \rho dx$  от толщины нанослоя.

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

### Заключение

В данной работе впервые поставлена задача переноса ионов через границу раздела раствор-ионообменная мембрана, которая рассматривается не как математическая плоскость, а как объект имеющий, наноразмеры и наделённый физико-химическими характеристиками. Получены некоторые фундаментальные результаты: прямые доказательства более интенсивного электроконвективного перемешивания раствора на границе с мем-

бранами разных типов после термохимической обработки вследствие уменьшения электрической и геометрической неоднородности их поверхности. Для описания неоднородных геометрических и электрических неоднородностей на поверхности мембраны создана новая математическая модель нанослоя, которая создаёт необходимые предпосылки для разнообразного математического моделирования как самих процессов переноса ионов через границу раздела фаз, так и моделирования наблюдаемой экспериментально электроконвективной неустойчивости.

### Литература

1. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования «запредельного» тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной // *Электрохимия*. 2002. Т.38. №8. С. 956.
2. Заболоцкий В. И., Никоненко В. В., Уртенев М. Х., Лебедев К. А., Бугаков В. В. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами // *Электрохимия*. 2012. Т.48. №7. С. 766.
3. Nikonenko V.V., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D., Han J., Sizat P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State of the art and perspectives// *Desalination*. 2014. V. 342. P. 85.
4. Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., Sizat P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells//*J. Memb. Sci.* 2013. V. 447. P. 190.
5. Васильева В.И., Жильцова А.В., Малыхин М.Д., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Чермит Р.Х., Шарафан М.В. Влияние химической природы ионогенных групп ионообменных мембран на размеры области электроконвективной неустойчивости при высокоинтенсивных токовых режимах// *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 2. С. 134.
6. Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Петруня И.П. Диффузионные пограничные слои на границе ионообменная мембрана/раствор при высокоинтенсивных режимах электродиализа // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т. 5. Вып.1. С. 111-127.
7. Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Белова Е.И., Лопаткова Г.Ю., Систат Ф., Пурсели Ж., Ларше К. Сопряжённая конвекция раствора у поверхности ионообменных мембран при интенсивных токовых режимах // *Электрохимия*. 2007. Т.43. № 3. С.325-343.
8. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Ловцов Е.Г. Математическая модель сверхпредельного состояния ионообменной мембранной системы // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. №8. С. 931-941.
9. Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*. 1979. V. 75. P. 231.
10. Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П. Электроперенос ионов через диффузионный слой с нарушенной экстронейтральностью// *Электрохимия*. 1989. Т.25. №3. С.301-306.

11. Уртенев М.Х. Краевые задачи для системы уравнений Нернста-Планка-Пуассона. Краснодар. 1998. 126с.
12. Заболоцкий В.И., Манзанарес Х.А., Мафе С., Никоненко В.В., Лебедев К.А. Учёт нарушения электронейтральности при математическом моделировании стационарного переноса ионов через трёхслойную мембранную систему // *Электрохимия*. 2002. Т.38. № 8. С.921-929.
13. Zabolotskii V.I., Manzanares J.A., Mafe S., Nikonenko V.V., Lebedev K.A. Mathematical simulation of a stationary electrodiffusion kinetics in multilayer ion-exchange membrane systems with the help of the numerical shooting parallel method continued by parameters. // *Desalination*. 2002. Vol.147. P. 387-392.
14. Стритер И., Комптон Р.Г. Зависит ли стационарная толщина диффузионного слоя от потенциала? // *Электрохимия*. 2008. Т.44. №1. С.134-141.
15. Климачев Г.В. К теории стационарной электродиффузии // *Электрохимия*. 2008. Т.44. № 2. С.244-247.
16. Никоненко В.В., Уртенев М.Х. Конвективно-диффузионная модель процесса электродиализного обессоливания: Распределение концентраций // *Электрохимия*. 1993. Т. 29. №2. С. 239-243.
17. Manzanares J.A., Murphy W.D., Mafe S., Reiss H. Numerical simulation of the nonequilibrium diffuse double layer in ion-exchange membranes // *J. Phys. Chem*. 1993. V. 97. P. 8524-8530.
18. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Электродиализ разбавленных растворов электролитов. Некоторые теоретические и прикладные аспекты // *Электрохимия*. 1996. Т. 32. №2. С. 246-254.
19. Urtenov M.A.-Kh., Kirillova E.V., Seidova N.M., Nikonenko V.V. // *J. Phys. Chem*. 2007. 111(51). P. 14208-14222.
20. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Диссоциация молекул воды в системах с ионообменными мембранами // *Успехи химии*. 1988. Т. 57. Вып. 8. С. 1403-1414.
21. Харкац Ю.И. Миграционные токи в электрохимической кинетике. // *Итоги науки и техники*. *Электрохимия*. М.: ВИНТИ, 1991. Т.38. С.3.
22. Сокирко А.В., Харкац Ю.И. К теории эффекта экзальтации миграционного тока с учетом диссоциации воды // *Электрохимия*. 1988. Т.24. №12. С. 1657-1663.
23. Никоненко В.В., Письменская Н.Д., Заболоцкий В.И. Массоперенос в плоском щелевом канале с сепаратором // *Электрохимия*. 1992. Т.28. С.1682.
24. Жолковский Э.К. Запредельный ток в системе ионитовая мембрана / раствор электролита // *Электрохимия*. 1987. Т.23. №2. С.180-186.
25. Гнусин Н.П. Численный расчёт запредельного электродиффузионного переноса в диффузионном слое в зависимости от констант скоростей диссоциации и рекомбинации воды // *Электрохимия*. 2002. Т.38. №8. С.942-948.
26. Коржов Е.Н. Воронков Д.А. Математическое моделирование процессов переноса многокомпонентных смесей в электромембранных системах с учётом диссоциации нейтрального компонента // *Вестник Воронежского государственного университета*. Серия: Химия. Биология. Формация. 2004. №1. С.38-45.
27. Nikonenko V.V., Lebedev K.A., Manzanares J.A., Pourcelly G. Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes // *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 48. № 24. P.3639-3650.
28. Гнусин Н.П. Сопряжение потоков ионов в диффузионном слое электродиализных систем // *Электрохимия*. 2008. Т.44. №10. С.1237-1243.

29. Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П., Заболоцкий В.И. Установка для комплексного электрохимического исследования ионообменных мембран // *Электрохимия*. 1978. Т.14. С.898.
30. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шельдешов Н.В. Вольт-амперная характеристика переходной области биполярной мембраны МБ-1// *Электрохимия*. 1984. Т.20. №10. С. 1340 -1345.
31. Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Шельдешов Н.В., Письменская Н.Д. Исследование каталитической активности вторичных и третичных аминогрупп в реакции диссоциации воды на биполярной мембране МБ-2// *Электрохимия*. 1985. Т.21. №8. С. 1059-1062.
32. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Гнусин Н.П. Влияние природы ионогенных групп на константу диссоциации воды в биполярных ионообменных мембранах // *Электрохимия*. 1986. Т. 22. №12. С. 1676-1679.
33. Simons R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water // *Nature*. 1979. V. 280. P. 824826.
34. Simons R., Khanarian G. Water dissociation in bipolar membranes: experiments and theory // *J. Membr. Biol.* 1978. V. 38. P. 11–30.
35. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Ловцов Е.Г. Двойной электрический слой на границе мембрана/раствор в трёхслойной мембранной системе// *Электрохимия*. 2003. Т.39. № 10. С.1192-1200.
36. Тимашев С.Ф., Кирганова Е.В. О механизме электролитического разложения молекул воды в биполярных мембранах // *Электрохимия*. 1981. Т. 17. № 3. С. 440–443.
37. Тимашев С.Ф. Информационная значимость хаотических сигналов: фликкершумовая спектроскопия и ее приложения// *Электрохимия*. 2006. Т.42. № 5. С. 480-524.
38. Кирганова Е.В., Тимашев С.Ф., Попков Ю.М. Об электролитической диссоциации молекул воды в биполярных ионообменных мембранах// *Электрохимия*. 1983. Т. 19, № 7. С. 978–980.
39. Тимашев С.Ф. О роли температурных и энтропийных факторов в кинетике мембранных процессов // *Докл. АН СССР*. 1985. Т. 285. С. 1419–1423.
40. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Бугаков В.В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно модифицированные гетерогенные ионообменные мембраны // *Электрохимия*. 2009. Т.45. №10. С.1252-1260.
41. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В. // *Электрохимия*. 2008. Т.44. № 10. С. 1213-1220.
42. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Шельдешов Н.В., Ловцов Е.Г. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 в разбавленных растворах хлорида натрия методом вращающегося мембранного диска // *Электрохимия*. 2008. Т.44. №2. С. 155-161.
43. Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В., Шарафан М.В. Исследование электромассопереноса хлорида натрия через катионообменную мембрану МК-40 методом вращающегося мембранного диска // *Электрохимия*. 2006. Т.42. №12. С.1494-1500.
44. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. Вольт-амперная характеристика области пространственного заряда биполярной мембраны // *Электрохимия*. 1999. Т. 35, № 8. С. 982–990.
45. 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. С. 2641.
46. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М.: Химия, 1988. 240 с.
47. Шарафан М.В., Заболоцкий В.И., Бугаков В.В. Исследование электромассопереноса через гомогенные и поверхностно модифицированные гетерогенные ионооб-

менные мембраны методом вращающегося диска // Электрохимия. 2009. Т.45. №10. С.1252-1260.

48. Lebedev K.A., Mafe S., Stroeve P. Convection, diffusion and reaction in a biosensor system: modelling of system specific phenomena in the surface and hydrogel binding reactions // J. Colloid and Interface Science. 2005. P. 527-537.

49. Lebedev K., Mafe S., Alcaraz A., Ramirez P. Effects of dielectric saturation on the space charge bipolar membranes. // Chem. Phys. Letter. 2000. V. 326. №8. P. 87-92

50. Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х. Математические модели электроконвекции в электромембранных системах. Карачаевск. 2011. 154 с.

51. Лебедев К.А. Экологически частые электродиализные технологии. Математическое моделирование переноса ионов в многослойных мембранных системах. Краснодар. 2002. С. 1-141.

52. Васильева В.И., Григорчук О.В., Ботова Т.С., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А. Колебательная неустойчивость стратифицированных электромембранных систем при высокоинтенсивных токовых режимах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып. 3. С. 359-379.

53. Васильева В.И., Шапошник В.А., Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Ловцов Г. Е. Экспериментальная апробация математической модели сверхпредельного состояния ионообменной мембранной системы // Наука Кубани, 2007. С. 41-45.

54. Васильева В.И., Заболоцкий В.И., Шапошник В.А., Лебедев К.А., Сулейманов С.С., Ловцов Е.Г. Экспериментальное и теоретическое исследование стратифицированных режимов работы мембранных систем. Тезисы докладов. Материалы конференции российской конференции с международным участием. Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. Туапсе 19 -25 мая 2008 г. С. 51.

55. Заболоцкий В.И., Лебедев К.А., Уртенев М.Х., Никоненко В.В., Василенко П.А., Шапошник В.А., Васильева В.И. Математическая модель для описания вольтамперных кривых и чисел переноса при интенсивных режимах электродиализа // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 4. С. 416-427.

56. Васильева В.И., Акберова Э.М., Заболоцкий В.И., Малыхин М.Д. Электроконвекция в системах с гетерогенными ионообменными мембранами после температурной модификации. // Электрохимия 2017. №4. С. 417-427.

57. Васильева В.И., Акберова Э.М., Жильцова А.В., Черных Е.И., Сирота Е.А., Агапов Б.Л. РЭМ диагностика деградации поверхности ионообменных мембран после термохимического воздействия // Поверхность Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 9. С. 27.

58. Сирота Е.А., Крапина Н.А., Васильева В.И., Малыхин М.Д., Селеменов В.Ф. Разработка и экспериментальная апробация программного комплекса для определения доли ионопроводящей поверхности гетерогенных мембран по данным растровой электронной микроскопии // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. 2011. № 2. С. 53.

59. Васильева В. И., Крапина Н. А., Малыхин М. Д., Акберова Э.М., Жильцова А.В. Неоднородность поверхности ионообменных мембран по данным методов РЭМ и АСМ. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 2. С. 51.

60. Полянский Н.Г., Шабуров М.А. Быстрые методы титриметрического определения ёмкости анионитов // Журнал аналитической химии. 1963. Т.18. С. 304.

61. Rubinstein I., Maletzki F. Elektroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1991. V. 87. № 13. P. 2079.

62. Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. Electric Fields in around ion-exchange membranes. // J. Memb. Sci. 1997. V. 125. P.17.

63. Коваленко А.В., Заболоцкий В.И., Никоненко В.В., Уртенев М.Х. // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 14.

64. Узденова А.М., Коваленко А.В., Уртенев М.Х. Математические модели электроконвекции в электромембранных системах. Карачаевск: КЧГУ, 2011. 156 с.

65. Письменная Н.Д., Никоненко В.В., Мельник Н.А., Пурсели Ж., Ларше К. Влияние характеристик границы ионообменная мембрана/раствор на массоперенос при интенсивных токовых режимах // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 6. С. 677.

66. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. Confirmation of electroconvection gain is the fact of less significant solution Joule heating by current at the interface with sulfonation-exchange // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 238. № 1. P.188.

67. Ibanez R., Stamatialis D. F., Wessling M. Role of membrane surface in concentration polarization at ..// J.Membr. Sci. 2004. V. 239. №1. P.119.

68. Акберова Э.М., Васильева В.И., Малыхин М.Д. Влияние температуры и агрессивных сред на транспортные характеристики и свойства поверхности гетерогенных ионообменных мембран // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 3. С. 272.

69. Васильева В.И., Жильцова А.В., Акберова Э.М., Фатаева А.И. Влияние неоднородности поверхности на вольтамперные характеристики гетерогенных ионообменных мембран // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 3. С. 257.

70. Зайченко Н.А., Васильева В.И., Григорчук О.В., Гечкина М.В., Богатилов Е.В. Анализ микрорельефа и шероховатости поверхности ионообменных мембран методом атомно-силовой микроскопии // Вестник ВГУ, Серия химия, биология, фармация, 2009. №1. С. 5-14.

## References

1. Rubinshtejn I., Zal'cman B., Prec I., Linder K. Jeksperimental'naja proverka jelektroosmoticheskogo mehanizma formirovanija «zapredel'nogo» toka v sisteme s kationoobmennoj jelektrodializnoj membranoj // Jelektrohimija. 2002. T.38. №8. S. 956.
2. Zablockij V. I., Nikonenko V. V., Urtenov M. H., Lebedev K. A., Bugakov V. V. Jelektrokonvekciya v sistemah s geterogennymi ionoobmennymi membranami // Jelektrohimija. 2012. T.48. №7. S. 766.
3. Nikonenko V.V., Kovalenko A.V., Urtenov M.K., Pismenskaya N.D., Han J., Sizat P., Pourcelly G. Desalination at overlimiting currents: State of the art and perspectives// Desalination. 2014. V. 342. P. 85.
4. Urtenov M.K., Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Vasil'eva V.I., Sizat P., Pourcelly G. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electro dialysis membrane cells//J. Memb. Sci. 2013. V. 447. P. 190.
5. Vasil'eva V.I., Zhil'cova A.V., Malyhin M.D., Zablockij V.I., Lebedev K.A., Chermi R.H., Sharafan M.V. Vlijanie himicheskoj prirody ionogennyh grupp io-noobmennyh membran na razmery oblasti jelektrokonvektivnoj nestabil'nosti pri vysokointensivnyh tokovyh rezhimah// Jelektrohimija. 2014. T. 50. № 2. S. 134.
6. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Zablockij V.I., Lebedev K.A., Petrunja I.P. Difuzionnye pogranchnye sloi na granice ionoobmennaja membrana/rastvor pri vysokointensivnyh rezhimah jelektrodializa // Sorbcionnye i hromatograficheskie processy. 2005. T. 5. Vyp.1. S. 111-127.

7. Pis'menskaja N.D., Nikonenko V.V., Belova E.I., Lopatkova G.Ju., Sistas F., Purseli Zh., Larshe K. Soprzjazhonnaja konvekciya rastvora u poverhnosti ionoobmennyh membran pri intensivnyh tokovyh rezhimah // *Jelektrohimija*. 2007. T.43. № 3. S.325-343.
8. Zabolockij V.I., Lebedev K.A., Lovcov E.G. Matematicheskaja model' sverhpre-del'nogo sostojanija ionoobmennoj membrannoj sistemy // *Jelektrohimija*. 2006. T. 42. №8. S. 931-941.
9. Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*. 1979. V. 75. P. 231.
10. Nikonenko V.V., Zabolockij V.I., Gnusin N.P. Jelektroperenos ionov cherez diffuzionnyj sloj s narushennoj jelektronejtral'nost'ju // *Jelektrohimija*. 1989. T.25. №3. S.301-306.
11. Urtenov M.H. Kraevye zadachi dlja sistemy uravnenij Nernsta-Planka-Puassona. Krasnodar. 1998. 126s.
12. Zabolockij V.I., Manzanares H.A., Mafe S., Nikonenko V.V., Lebedev K.A. Uchjot narushenija jelektronejtral'nosti pri matematicheskom modelirovanii stacionarnogo perenosa ionov cherez trjohslojnuju membrannuju sistemu // *Jelektrohimija*. 2002. T.38. № 8. S.921-929.
13. Zabolotskij V.I., Manzanares J.A., Mafe S., Nikonenko V.V., Lebedev K.A. Mathematical simulation of a stationary electrodiffusion kinetics in multilayer ion-exchange membrane systems with the help of the numerical shooting parallel method continued by parameters. // *Desalination*. 2002. Vol.147. P. 387-392.
14. Striter I., Kompton R.G. Zavisit li stacionarnaja tolshhina diffuzionnogo sloja ot potenciala? // *Jelektrohimija*. 2008. T.44. №1. S.134-141.
15. Klimachev G.V. K teorii stacionarnoj jelektrodiffuzii // *Jelektrohimija*. 2008. T.44. № 2. S.244-247.
16. Nikonenko V.V., Urtenov M.H. Konvektivno-diffuzionnaja model' processa jelektrodializnogo obessolivanija: Raspredelenie koncentracij // *Jelektrohimija*. 1993. T. 29. №2. S. 239-243.
17. Manzanares J.A., Murphy W.D., Mafe S., Reiss H. Numerical simulation of the nonequilibrium diffuse double layer in ion-exchange membranes // *J. Phys. Chem.* 1993. V. 97. P. 8524-8530.
18. Zabolockij V.I., Nikonenko V.V. Jelektrodializ razbavlenykh rastvorov jelektrolitov. Nekotorye teoreticheskie i prikladnye aspekty // *Jelektrohimija*. 1996. T. 32. №2. S. 246-254.
19. Urtenov M.A.-Kh., Kirillova E.V., Seidova N.M., Nikonenko V.V. // *J. Phys. Chem.* 2007. 111(51). P. 14208-14222.
20. Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. Dissociacija molekul vody v sistemah s ionoobmennymi membranami // *Uspehi himii*. 1988. T. 57. Vyp. 8. S. 1403-1414.
21. Harkac Ju.I. Migracionnye toki v jelektrohimicheskoj kinetike. // *Itogi nauki i tehniki. Jelektrohimija*. M.: VINITI, 1991. T.38. S.3.
22. Sokirko A.V., Harkac Ju.I. K teorii jeffekta jekzal'tacii migracionnogo toka s uchjetom dissociacii vody // *Jelektrohimija*. 1988. T.24. №12. S. 1657-1663.
23. Nikonenko V.V., Pis'menskaja N.D., Zabolockij V.I. Massoperenos v ploskom shhelevom kanale s separatorom // *Jelektrohimija*. 1992. T.28. S.1682.
24. Zholkovskij Je.K. Zapredel'nyj tok v sisteme ionitovaja membrana / rastvor jelektrolita // *Jelektrohimija*. 1987. T.23. №2. S.180-186.
25. Gnusin N.P. Chislennyj raschjot zapredel'nogo jelektrodiffuzionnogo perenosa v diffuzionnom sloe v zavisimosti ot konstant skorostej dissociacii i rekombinacii vody // *Jelektrohimija*. 2002. T.38. №8. S.942-948.
26. Korzhov E.N. Voronkov D.A. Matematicheskoe modelirovanie processov perenosa mnogokomponentnykh smesej v jelektromembrannykh sistemah s uchjetom dissociacii

- nejtral'nogo komponenta // Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universite-ta. Serija: Himija. Biologija. Formacija. 2004. №1. S.38-45.
27. Nikonenko V.V., Lebedev K.A., Manzanares J.A., Pourcelly G. Modelling the transport of carbonic acid anions through anion-exchange membranes // *Electrochimica Acta*. 2006. Vol. 48. № 24. P.3639-3650.
  28. Gnusin N.P. Sopryazhenie potokov ionov v diffuzionnom sloe jelektrodializ-nyh sistem // *Jelektrohimija*. 2008. T.44. №10. S.1237-1243.
  29. Shel'deshov N.V., Gnusin N.P., Zabolockij V.I. Ustanovka dlja kompleksnogo jelektrohimicheskogo issledovanija ionoobmennyh membran // *Jelektrohimija*. 1978. T.14. S.898.
  30. Zabolockij V.I., Gnusin N.P., Shel'deshov N.V. Vol't-ampernaja harakteristika perehodnoj oblasti bipoljarnoj membrany MB-1// *Jelektrohimija*. 1984. T.20. №10. S. 1340 - 1345.
  31. Zabolockij V.I., Gnusin N.P., Shel'deshov N.V., Pis'menskaja N.D. Issledovanie kataliticheskoj aktivnosti vtorignyh i tretichnyh aminogrupp v reakcii dis-sociacii vody na bipoljarnoj membrane MB-2// *Jelektrohimija*. 1985. T.21. №8. S. 1059-1062.
  32. Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Gnusin N.P. Vlijanie prirody ionogen-nyh grupp na konstantu dissociacii vody v bipoljarnyh ionoobmennyh membranah // *Jelektrohimija*. 1986. T. 22. №12. S. 1676-1679.
  33. Simons R. Strong electric field effects on proton transfer between membrane-bound amines and water // *Nature*. 1979. V. 280. P. 824826.
  34. Simons R., Khanarian G. Water dissociation in bipolar membranes: experiments and theory // *J. Membr. Biol.* 1978. V. 38. P. 11–30.
  35. Zabolockij V.I., Lebedev K.A., Lovcov E.G. Dvojnoj jelektricheskij sloj na granice membrana/rastvor v trjohslojnoj membrannoj sisteme// *Jelektrohimija*. 2003. T.39. № 10. S.1192-1200.
  36. Timashev S.F., Kirganova E.V. O mehanizme jelektroliticheskogo razlozhenija molekul vody v bipoljarnyh membranah // *Jelektrohimija*. 1981. T. 17. № 3. S. 440–443.
  37. Timashev S.F. Informacionnaja znachimost' haoticheskikh signalov: flikker-shumovaja spektroskopija i ee prilozhenija// *Jelektrohimija*. 2006. T.42. № 5. S. 480-524.
  38. Kirganova E.V., Timashev S.F., Popkov Ju.M. Ob jelektroliticheskoi disso-ciacii molekul vody v bipoljarnyh ionoobmennyh membranah// *Jelektrohimija*. 1983. T. 19, № 7. S. 978–980.
  39. Timashev S.F. O roli temperaturnyh i jentropijnyh faktorov v kinetike membrannyh processov // *Dokl. AN SSSR*. 1985. T. 285. S. 1419–1423.
  40. Sharafan M.V., Zabolockij V.I., Bugakov V.V. Issledovanie jelektromassopere-nosa cherez gomogennye i poverhnostno modifitsirovannye geterogennye ionoob-mennye membrany // *Jelektrohimija*. 2009. T.45. №10. S.1252-1260.
  41. Zabolockij V.I., Sharafan M.V., Shel'deshov N.V. // *Jelektrohimija*. 2008. T.44. № 10. S. 1213-1220.
  42. Zabolockij V.I., Sharafan M.V., Shel'deshov N.V., Lovcov E.G. Issledovanie jelektromassopere-nosa hlorida natrija cherez kationoobmennuju membranu MK-40 v raz-bavlennyh rastvorah hlorida natrija metodom vrashhajushhegosja membrannogo diska // *Jelektrohimija*. 2008. T.44. №2. S. 155-161.
  43. Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V., Sharafan M.V. Issledovanie jelektromas-sopere-nosa hlorida natrija cherez kationoobmennuju membranu MK-40 metodom vra-shhajushhegosja membrannogo diska // *Jelektrohimija*. 2006. T.42. №12. S.1494-1500.
  44. Umnov V.V., Shel'deshov N.V., Zabolockij V.I. Vol't-ampernaja harakteristi-ka oblasti prostranstvennogo zarjada bipoljarnoj membrany // *Jelektrohimija*. 1999. T. 35, № 8. S. 982–990.

45. Greben' V.P., Pivovarov N.Ja., Kovarskij N.Ja., Nefedova G.Z. Vlijanie prirody ionita na fiziko-himicheskie svojstva bipoljarnyh ionoobmennyh membran// Zhurn. fiz. himii. 1978. T.52. S. 2641.
46. Timashev S.F. Fiziko-himija membrannyh processov. M.: Himija, 1988. 240 s.
47. Sharafan M.V., Zabolockij V.I., Bugakov V.V. Issledovanie jelectromassope-renosa cherez gomogennye i poverhnostno modificirovannye geterogennye ionoobmennye membrany metodom vrashhajushhegosja diska // Jelectrohimija. 2009. T.45. №10. S.1252-1260.
48. Lebedev K.A., Mafe S., Stroev P. Convection, diffusion and reaction in a biosensor system: modelling of system specific phenomena in the surface and hydrogel binding reactions // J.Colloid and Interface Science. 2005. P. 527-537.
49. Lebedev K., Mafe S., Alcaraz A., Ramirez P. Effects of dielectric saturation on the space charge bipolar membranes.// Chem. Phys. Letter. 2000. V. 326. №8. P. 87-92
50. Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.H. Matematicheskie modeli jelectrokonvekcii v jelectromembrannyh sistemah. Karachaevsk. 2011. 154 s.
51. Lebedev K.A. Jekologicheski chastye jelectrodializnye tehnologii. Matematicheskoe modelirovanie perenosa ionov v mnogoslojnyh membrannyh sistemah. Krasnodar. 2002. S. 1-141.
52. Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V., Botova T.S., Zabolockij V.I., Lebedev K.A. Kolebatel'naja neustojchivost' stratificirovannyh jelectromembrannyh sistem pri vysokointensivnyh tokovyh rezhimah // Sorbcionnye i hromatograficheskie proces-sy. 2008. T.8. Vyp. 3. S. 359-379.
53. Vasil'eva V.I., Shaposhnik V.A., Zabolockij V.I., Lebedev K.A., Lovcov G. E. Jeksperimental'naja aprobacija matematicheskoj modeli sverhpredel'nogo sostojanija ionoobmennoj membrannoj sistemy // Nauka Kubani, 2007. C. 41-45.
54. Vasil'eva V.I., Zabolockij V.I., Shaposhnik V.A., Lebedev K.A., Sulejmanov S.S., Lovcov E.G. Jeksperimental'noe i teoreticheskoe issledovanie stratificirovannyh rezhimov raboty membrannyh sistem. Tezisy dokladov. Materialy konferencii rossijskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem. Ionnyj perenos a organicheskikh i neorganicheskikh membranah. Tuapse 19 -25 maja 2008 g. C. 51.
55. Zabolockij V.I., Lebedev K.A., Urtenov M.H., Nikonenko V.V., Vasilenko P.A., Shaposhnik V.A., Vasil'eva V.I. Matematicheskaja model' dlja opisanija vol'tam-pernyh krivyh i chisel perenosa pri intensivnyh rezhimah jelectrodializa // Jelectrohimija. 2013. T. 49. № 4. S. 416-427.
56. Vasil'eva V.I., Akberova Je.M., Zabolockij V.I., Malyhin M.D. Jelectrokon-vekcija v sistemah s geterogennymi ionoobmennymi membranami posle temperaturnoj modifikacii. //Jelectrohimija 2017. №4. S. 417-427.
57. Vasil'eva V.I., Akberova Je.M., Zhil'cova A.V., Chernyh E.I., Sirota E.A., Agapov B.L. RJeM diagnostika degradacii poverhnosti ionoobmennyh membran posle termohimicheskogo vozdejstvija// Poverhnost' Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija. 2013. № 9. S. 27.
58. Sirota E.A., Kranina N.A., Vasil'eva V.I., Malyhin M.D., Selemenov V.F. Razrabotka i jeksperimental'naja aprobacija programmnoho kompleksa dlja opredelenija doli ionoprovodjashhej poverhnosti geterogennyh membran po dannym rastrojnoj jelectronnoj mikroskopii// Vestnik VGU, Serija: Himija. Biologija. Farmacija. 2011. № 2. S. 53.
59. Vasil'eva V. I., Kranina N. A., Malyhin M. D., Akberova Je.M., Zhil'cova A.V. Neodnorodnost' poverhnosti ionoobmennyh membran po dannym metodov RJeM i ASM. // Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija. 2013. № 2. S. 51.
60. Poljanskij N.G., Shaburov M.A. Bystrye metody titrimetricheskogo opredelenija jomkosti anionitov// Zhurnal analiticheskoj himii. 1963. T.18. S. 304.

61. Rubinstein I., Maletzki F. Elektroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane// J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1991. V. 87. № 13. P. 2079.
62. Rubinstein I., Zaltzman B., Kedem O. Electric Fields in around ion-exchange membranes. // J. Memb. Sci. 1997. V. 125. P.17.
63. Kovalenko A.V., Zabolockij V.I., Nikonenko V.V., Urtenov M.H. // Politema-ticheskij setevoj jelektronnyj nauchnyj zhurnal Kubanskogo gosudarstvennogo agrarno-go universiteta. 2014. № 14.
64. Uzdenova A.M., Kovalenko A.V., Urtenov M.H. Matematicheskie modeli jelektronkonvekcii v jelektrmembrannyh sistemah. Karachaevsk: KChGU, 2011. 156 s.
65. Pis'menskaja N.D., Nikonenko V.V., Mel'nik N.A., Purseli Zh., Larshe K. Vlijanie harakteristik granicy ionoobmennaja membrana/rastvor na massoperenos pri intensivnyh tokovyh rezhimah //Jelektrohimija. 2012. T. 48. № 6. S. 677.
66. Choi J.-H., Lee H.-J., Moon S.-H. Confirmation of electroconvection gain is the fact of less significant solution Joule heating by current at the interface with sulfocation-exchange // J. Colloid Interface Sci. 2001. V. 238. № 1. P.188.
67. Ibanez R., Stamatialis D. F., Wessling M. Role of membrane surface in concentration polarization at ..// J.Membr. Sci. 2004. V. 239. №1. P.119.
68. Akberova Je.M., Vasil'eva V.I., Malyhin M.D. Vlijanie temperatury i agresivnyh sred na transportnye harakteristiki i svojstva poverhnosti geterogennyh ionoobmennyyh membran// Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. 2015. T. 17. № 3. S. 272.
69. Vasil'eva V.I., Zhil'cova A.V., Akberova Je.M., Fataeva A.I. Vlijanie neodnorodnosti poverhnosti na vol'tampernye harakteristiki geterogennyh ionoobmennyyh membran// Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. 2014. T. 16. № 3. S. 257.
70. Zajchenko N.A., Vasil'eva V.I., Grigorchuk O.V., Gechkina M.V., Bogatikov E.V. Analiz mikrorel'efa i sherohovatosti poverhnosti ionoobmennyyh membran metodom atomno-silovoj mikroskopii //Vestnik VGU, Serija himija, biologija, farmacija, 2009. №1. S. 5-14.