УДК 541.135.5

ВЛИЯНИЕ КОНВЕКТИВНОГО СЛАГАЕМОГО В УРАВНЕНИИ НЕРНСТА–ПЛАНКА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕРЕНОСА ИОНОВ В ЗАРЯЖЕННОМ КАПИЛЛЯРЕ СИНТЕТИЧЕСКОЙ МЕМБРАНЫ[1]

Сулейманов С. С.[2], Куриленко А. К.[3], Лебедев К. А.[4]

EFFECT OF A CONVECTIVE TERM OF THE NERNST-PLANK EQUATION ON THE IONS TRANSFER CHARACTERISTICS IN THE SYNTHETIC MEMBRANE CHARGED CAPILLARY

Suleymanov S. S., Kurilenko A. K., Lebedev K. A.

Within the framework of the Nernst-Plank model, a one-dimensional boundary value problem of stationary ion transfer through the charged media is set and solved with the account of a normal convective component. The problem is applied to a thin pore with charged walls pairing two solutions of different concentrations. Numerical and analytical methods of solution of a boundary value problem are given. The dependences of electrical strength in a pore and effective transfer numbers from the value of a convective component are investigated. It is shown that the Goldman's approximation can be applied to nano-size systems with some exceptions.

Keywords: nano-, ion transfer, Goldman's approximation, transfer number.

Введение

Развитие теории переноса ионов в мембранных системах, включая транспорт в мембранах и их порах, представляет большой интерес, так как лежит в основе описания многочисленных технологических процессов, в частности, процессов очистки природных вод от примесей, биологических систем и нано-структур. В традиционных подходах математическое описание ионного транспорта, вызванного действием внешнего электрического поля, основывается на уравнениях переноса Нернста–Планка, не содержащего конвективного слагаемого. Однако в последнее время усилился интерес к изучению переноса ионов в процессах, где существенную роль играют три механизма переноса: диффузионный, электромиграционный и конвективный. Интерес представляет перенос ионов в самой мембране или перенос в тонких каналах мембраны, где существенно влияние заряженных фиксированных ионогенных групп.

При моделировании переноса ионов через системы с наноразмерами увеличиваются требования к точности воспроизведения их характеристик. В ранних работах по исследованию переноса ионов в синтетических мембранах использовались различные приближения для решения возникающих краевых задач, однако вопрос о точности приближений остаётся открытым. В данной работе предлагаются способы решения возникающей краевой задачи и оценивается точность приближения по Гольдману, анализируются такие характеристики системы, как распределение напряжённости и числа переноса.

1. Постановка задачи

В работе [1] модель Нернста–Планка с учётом конвективной составляющей рассматривалась применительно к переносу

[1]Работа выполнена при поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края (06-03-96676).

[2]Сулейманов Сано Султанович, преподаватель кафедры общегуманитарных, социально-экономических и естественных дисциплин филиала Кубанского государственного университета в г. Горячий Ключ; e-mail: suleymanov@mail.ru.

[3]Куриленко Алексей Константинович, преподаватель кафедры общегуманитарных, социально-экономических и естественных дисциплин филиала Кубанского государственного университета в г. Горячий Ключ; e-mail: lex-exe@yandex.ru.

[4]Лебедев Константин Андреевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры прикладной математики Кубанского государственного университета; e-mail: klebedev@fpm.kubsu.ru.

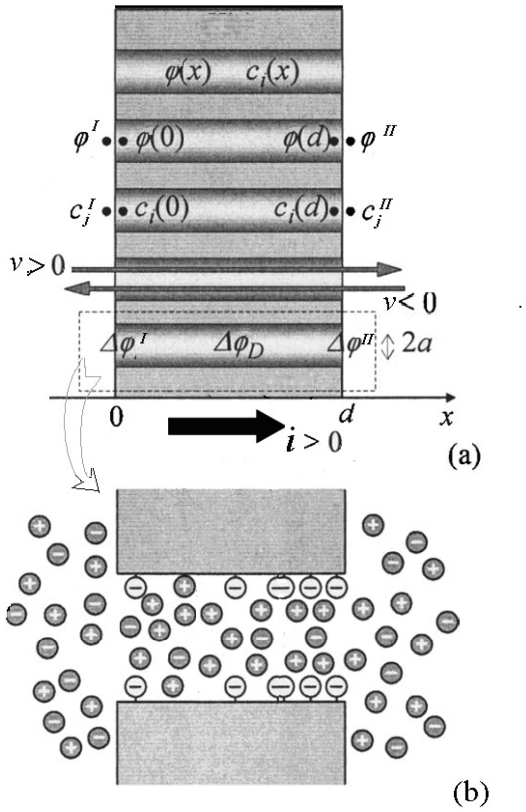

Рис. 1. а) Схема рассматриваемой системы, б) Схема нанопоры с подвижными положительными и отрицательными ионами внутри и фиксированными зарядами на её поверхности

ионов через диффузионный слой или незаряженный широкий нанокапилляр. В работе рассмотрена задача переноса ионов сильного электролита типа NaCl через заряженный нанокапилляр радиуса a, достаточно широкий для того, чтобы не принимать во внимание нарушение электронейтральности, и длиной d, соединяющий резервуары с раствором простого электролита с концентрациями соответственно c_j^I и c_j^{II}. Через нанопору протекает ток плотности i вследствие приложенной разности потенциалов $u = \varphi^I - \varphi^{II}$. Если через капилляр протекает экспериментально фиксируемый ток $i_э$ (рис. 1), то плотность тока ионов можно найти по формуле $i = i_э/\pi a^2$. На границах нанопоры с раствором существуют Доннановские скачки потенциала $\Delta\varphi^I$, $\Delta\varphi^{II}$, разность потенциала внутри мембраны $\Delta\varphi_D$ и скачки концентраций на границах. Внутри мембраны на границах потенциал и концентрации обозначены $\overline{\varphi}(0)$, $\overline{\varphi}(d)$, $\overline{c}_j(0)$, $\overline{c}_j(d)$, распределение потенциала и концентраций по длине нанопоры — $\overline{\varphi}(x)$, $\overline{c}_j(x)$, скорость вынужденной конвекции — v. Предполагаем, что радиус капилляра в несколько раз больше, чем дебаевская длина, и нарушением электронейтральности можно пренебречь ($a = 3 \cdot 10^{-9}$ м, $d = 10^{-5}$ м). Подобные системы рассматривались, например, в [2, 3], однако в этих работах конвективное слагаемое не учитывалось (рис. 1).

Введем следующие безразмерные параметры [1, 4]

$$\overline{X} = \frac{\overline{x}}{d}, \quad \overline{J}_l = \frac{|z_i| j_l F}{i_m^0},$$

$$\mathrm{C}_l = \frac{|z_l| c_l}{c_0}, \quad \overline{C_l} = \frac{|z_l| \overline{c}_l}{|Q|},$$

$$\overline{d}_l = \frac{\overline{D}_l}{\overline{D_1}(1 - z_1/z_A)}, \quad I = \frac{i}{i_m^0},$$

$$\overline{\psi} = \frac{|z_A| F}{RT} \overline{\varphi}, \quad \overline{E} = \frac{|z_A| F d}{RT} \overline{E}^r,$$

$$K = k_{1A} \left(\frac{c_0}{Q}\right)^2, \tag{1.1}$$

$$V = \frac{vd}{(1 - z_1/z_A)\overline{D}_1}, \quad T_l = \frac{z_l j_l F}{i},$$

$$i_m^0 = \frac{F}{d} \overline{D}_1 Q \left(1 - \frac{z_1}{z_A}\right), \quad Z_l = -\frac{z_l}{z_A},$$

$$l = 1, 2.$$

Здесь $\overline{x}$ — пространственная координата в капилляре $0 \leqslant \overline{x} \leqslant d$ (рис. 1); j_l — плотности потоков ионов (индекс $l = 1$ — положительные ионы, $l = 2 \equiv A$ — отрицательные ионы); c_l, $\overline{c}_l$ — мольные концентрации ионов в растворе и в капилляре соответственно; $\overline{\varphi}$ — потенциал в капилляре; $c_0 = z_1 c_1^I = -z_A c_A^I$ — эквивалентная концентрация в глубине раствора; $\overline{E}^r = \dfrac{d\overline{\varphi}}{d\overline{x}}$ — напряженность электрического поля; $\overline{D}_l$ — коэффициенты диффузии ионов; $Q < 0$ — обменная ёмкость капилляра со стенками из катионообменного материала; z_l — заряды ионов ($z_1 > 0$, $z_A < 0$); i — плотность протекающего тока; k_{1A} — константа Доннана; T_l — эффективные числа переноса ионов; i_m^0 — параметр предельного тока в капилляре; R — газовая постоянная; F — константа Фарадея; T — абсолютная температура. Положительно заряженные переносимые ионы имеют заряд $z_1 > 0$, противоположный заряду обменной емкости $Q < 0$ и поэтому называются противоионами, а отрицательно заряженные $z_A < 0$ — коионами и обозначаются индексом $l = A = 2$.

Запишем задачу в безразмерном виде, следуя [1],

$$\overline{J}_l = -\overline{d}_l \left(\frac{d\overline{C}_l}{d\overline{X}} + Z_l \overline{C}_l \frac{d\overline{\psi}}{d\overline{X}} \right) + V\overline{C}_l, \qquad (1.2)$$

$$0 \leqslant \overline{X} \leqslant 1, \quad l = 1, A,$$

$$\overline{C}_1 - \overline{C}_A = 1, \qquad (1.3)$$

$$\overline{J}_1 - \overline{J}_A = I. \qquad (1.4)$$

Перенос ионов описывается расширенным уравнением Нернста–Планка с конвективным слагаемым (1.1), учитывая условия электронейтральности (1.2) и протекания электрического тока (1.3). Предполагается также выполнение условия стационарности

$$\overline{J}_j = \text{const}. \qquad (1.5)$$

На границах мембрана/раствор действуют условия, вытекающие из равенства электрохимических потенциалов [1, 4]

$$\begin{aligned} &\left[\overline{\mathrm{C}}_1 \overline{\mathrm{C}}_A = K(C^I)^2\right]_{\overline{X}=0}, \\ &\left[\overline{\mathrm{C}}_1 \overline{\mathrm{C}}_A = K(C^{II})^2\right]_{\overline{X}=1}. \end{aligned} \qquad (1.6)$$

Краевые условия отражают постоянство концентраций в резервуарах, соединённых нанокапиляром

$$\begin{aligned} C|_{\overline{X}=0} &= C^I = 1, \\ C|_{\overline{X}=1} &= C^{II}, \text{ где } C^{II} = 0 \div 10. \end{aligned} \qquad (1.7)$$

Задача переноса ионов через ионообменную мембранную систему при нулевой скорости конвекции ($V=0$) подробно рассматривалась в [5], поэтому данную работу можно рассматривать как расширение исследования на случай присутствия дополнительной движущей силы в виде вынужденной или сопряжённой конвекции. С другой стороны, данная работа обобщает результаты работы [1] на случай наличия заряда Q в широком капилляре.

2. Вывод основных уравнений

Введём параметры

$$G_1 = \frac{\overline{J}_1}{\overline{d}_1} - \frac{\overline{J}_A}{\overline{d}_A}, \quad g_1 = \frac{1}{\overline{d}_1} - \frac{1}{\overline{d}_A},$$

$$G_2 = \frac{\overline{J}_1}{\overline{d}_1} + \frac{\overline{J}_A}{\overline{d}_A}, \quad g_2 = \frac{1}{\overline{d}_1} + \frac{1}{\overline{d}_A} = \frac{2}{\overline{d}_{1A}}$$

и основные электродиффузионные характеристики системы

$$\overline{d}_{1A} = \frac{\overline{d}_1 \overline{d}_A (\sum\limits_{i=1}^{2} |Z_i| \overline{C}_i)}{\sum\limits_{i=1}^{2} |Z_i| \overline{d}_i \overline{C}_i} = \overline{d}_1 \overline{t}_A + \overline{d}_A \overline{t}_1, \qquad (2.1)$$

$$\overline{t}_1 = \frac{Z_1 \overline{d}_1 \overline{C}_1}{Z_1 \overline{d}_1 \overline{C}_1 + \overline{d}_A \overline{C}_A},$$

$$\overline{t}_A = \frac{\overline{d}_A \overline{C}_A}{Z_1 \overline{d}_1 \overline{C}_1 + \overline{d}_A \overline{C}_A},$$

$\overline{d}_{1A}$ — коэффициент диффузии электролита в мембране, $\overline{t}_l$ — электромиграционные числа переноса ионов в капилляре. Далее рассмотрим случай простого 1:1 электролита $|Z_j| = 1$.

Эффективность работы системы по разделению ионов (к. п. д. системы) определяется эффективными числами переноса T_l [6], отражающими зарядовую селективность капилляра

$$\begin{aligned} T_1 &= \frac{z_1 j_1 F}{i} = \frac{z_1}{|z_1|} \frac{J_1}{I}, \\ T_A &= \frac{z_A j_A F}{i}, \quad T_1 + T_A = 1. \end{aligned} \qquad (2.2)$$

Из (1.2), (1.3) имеем уравнение для напряженности электрического поля

$$\frac{d\overline{\psi}}{d\overline{X}} = -\overline{E} = \left(-G_1 + g_1\overline{C}_1(\overline{X})V + \frac{V}{\overline{d}_A}\right) \times \\ \times \frac{1}{2\overline{C}_1(\overline{X}) - 1}. \quad (2.3)$$

Интегрируя (2.3), получим распределение потенциала по толщине слоя

$$\overline{\psi}(\overline{X}) = -\int_0^{\overline{X}} \overline{E}(t)\,dt,$$

$$0 \leqslant \overline{X} \leqslant 1.$$

Для заданного тока можно определить падение потенциала на капилляре и тем самым вольтамперную кривую. Подставляя в (1.2) выражение для напряжённости (2.3), получим

$$\frac{d\overline{C}_1}{d\overline{X}} = -\frac{J_1}{\overline{d}_1} + \left(G_1 - g_1\overline{C}_1(\overline{X})V - \frac{V}{\overline{d}_A}\right) \times \\ \times \frac{\overline{C}_1(\overline{X})}{2\overline{C}_1(\overline{X}) - 1} + \frac{V}{\overline{d}_1}\overline{C}_1(\overline{X}). \quad (2.4)$$

Эту формулу можно записать в виде, отражающем вклад различных потоков,

$$J_1 = -\overline{d}_{1A}\frac{d\overline{C}_1}{d\overline{X}} + \overline{C}_1 V + \overline{t}_1 I - \overline{t}_1 V \quad (2.5)$$

или

$$\overline{d}_{1A}\frac{d\overline{C}_1}{d\overline{X}} = \overline{C}_1 V - \Delta T I - \overline{t}_1 V, \quad (2.6)$$

где $\Delta T = T - \overline{t}_1$ — разность между эффективным и электромиграционным числами переноса противоионов. Эффективное число переноса T_1 зависит от перепада концентраций, протекающего тока, других параметров системы и находится из решения краевой задачи.

3. Методы решения краевой задачи

3.1. Численное решение

Сведем исходную однослойную электродиффузионную задачу (1.2)–(1.7) к двухточечной краевой задаче. Совокупность (2.4) и уравнения

$$\frac{dJ_1(\overline{X})}{d\overline{X}} = 0, \quad (3.1)$$

отражающего независимость потока от пространственной координаты, образуют систему обыкновенных дифференциальных уравнений.

Обозначим через

$$\mathbf{Y} = \{\overline{C}(\overline{X}_1), J_1(\overline{X}_1)\}^{\mathrm{T}}$$

вектор, составленный из неизвестных исходных функций. С помощью вектора $\mathbf{Y}(\overline{X})$ систему дифференциальных уравнений (2.4), (3.1) можно записать в общем виде

$$\frac{d\mathbf{Y}(\overline{X})}{d\overline{X}} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}(\overline{X})). \quad (3.2)$$

Для граничных точек $\overline{X}_1 = 0$ и $\overline{X}_2 = 1$ следует записать условия Доннана

$$\overline{X}_1 = 0: \ \varphi^{(1)} = \left[\overline{C}_1\overline{C}_A - K\left(C^I\right)^2\right]_{\overline{X}1}, \quad (3.3)$$

$$\overline{X}_2 = 1: \\ \varphi^{(2)} = \left[\overline{C}_1\overline{C}_A - K\left(C^{II}\right)^2\right]_{\overline{X}2}. \quad (3.4)$$

Обозначим через $\mathbf{F}$ и $\boldsymbol{\theta}$ векторы

$$\mathbf{F} = \left\{\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}\right\}^T,$$

$$\boldsymbol{\theta} = \{\theta_1, \theta_2\} = \{\overline{C}(\overline{X}_1 + 0), J_1(\overline{X}_1 + 0)\}^{\mathrm{T}}.$$

Таким образом, имеем систему дифференциальных уравнений (3.2) и краевые условия (3.3), (3.4). Необходимо найти такой вектор $\boldsymbol{\theta}$, представляющий начальное значение для искомого вектора-функции $\mathbf{Y}(\overline{X})$, чтобы невязки $\mathbf{F} = \left\{\varphi^{(1)}, \varphi^{(2)}\right\}^T$ на левой и правой границах обратились в нуль. Так как задача является однослойной ($0 \leqslant \overline{X} \leqslant 1$), применялся простой немодифицированный метод стрельбы.

Решение нелинейного векторного уравнения

$$\mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}) = \mathbf{0}$$

строится классическим методом Ньютона [1]

$$\mathbf{F}'(\boldsymbol{\theta}_p)\mathbf{w}_p = -\mathbf{F}\left(\boldsymbol{\theta}_p\right),$$

$$\boldsymbol{\theta}_{p+1} = \boldsymbol{\theta}_p + \mathbf{w}_p,$$

где $\mathbf{F}'(\boldsymbol{\theta}_p)$ — матрица производных векторной функции $\mathbf{F}$ от векторного аргумента $\boldsymbol{\theta}$ на

p-м итерационном шаге; $\mathbf{w}_p$ — вектор приращения искомого аргумента. Численный расчет матрицы производных $\mathbf{F}'$

$$\mathbf{F}' = [a_{ik}] = \left[\frac{\partial \varphi^{(i)}}{\partial \theta_k}\right]_{i,k=1,2}$$

осуществляется с помощью аппроксимации производных разделенными разностями второго порядка точности

$$a_{ik} = \frac{\partial \varphi^{(i)}}{\partial \theta_k} \approx \frac{1}{2}\Delta^{-1}\big(\varphi^{(i)}(\ldots,\theta_k+\Delta,\ldots) - \\ - \varphi^{(i)}(\ldots,\theta_k-\Delta,\ldots)\big), \\ i,k=1,2$$

на 4-х точечном шаблоне, что требует четырёх дополнительных процедур интегрирования системы (3.2) на каждом p-м итерационном шаге. Итерации проводятся до тех пор, пока не выполнится условие

$$\|\boldsymbol{\theta}_{p+1} - \boldsymbol{\theta}_p\| + \|\mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}_{p+1})\| < \varepsilon,$$

где $\varepsilon = 10^{-4}$–10^{-5} – заданная точность решения системы нелинейных алгебраических уравнений; $\|\mathbf{F}\| = \sqrt{\sum\limits_{i=1}^{2}\varphi_i^2}$ — Евклидова норма вектора.

3.2. Приближённое аналитическое решение

Дифференциальное уравнение (2.4) с дробно-рациональной функцией от концентрации C_1 в правой части

$$\frac{d\overline{C}_1}{d\overline{X}} = R(C_1)$$

может быть проинтегрировано в элементарных функциях

$$\int\limits_{C_1(0)}^{C_1} \frac{dt}{R(t)} = X.$$

Однако оно громоздко и неудобно для практического использования. Поэтому предлагается другой путь. Приближенное решение краевой задачи можно получить, решая исходное уравнение Нернста–Планка (1.2), предполагая что

$$-\frac{d\overline{\psi}}{d\overline{X}} = \overline{E} \approx \text{const}.$$

Используется известное приближение «постоянства электрической напряжённости» Гольдмана (“constant field assumption” GSF) [7], которое нашло широкое применение для описания переноса ионов в синтетических и биологических мембранах, например [8–11]. Согласно процедуре Гольдмана, требуется выбрать постоянную напряженность $\overline{E}$ таким образом, чтобы удовлетворялись краевые условия (3.3)–(3.4), которые могут быть решены относительно граничных концентраций $\overline{\mathrm{C}}^I$, $\overline{C}^{II}$ в капилляре

$$\overline{C}_j(0) = \overline{C}^I = \pm\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + K\left(C^I\right)^2}, \quad (3.5)$$

$$\overline{C}_j(1) = \overline{C}^{II} = \pm\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + K\left(C^{II}\right)^2}. \quad (3.6)$$

В формулах (3.5)–(3.6) знак «+» использован для противоионов, а знак «−» — для коионов. Тогда имеем решение краевой задачи (1.2)–(1.7) с граничными концентрациями из (3.5)–(3.6)

$$\overline{C}_j(\overline{X}) = \frac{\overline{C}_j^I - \overline{C}_j^{II}}{1-e^{\eta_j}} \exp\left(\eta_j \overline{X}\right) - \frac{\overline{C}_j^I e^{\eta_j} - \overline{C}_j^{II}}{1-e^{\eta_j}},$$

$$J_j = \overline{d}_j \eta_j \frac{\overline{C}_j^I e^{\eta_j} - \overline{C}_j^{II}}{1-e^{\eta_j}},$$

где $\eta_j = Z_j\overline{E} + \frac{V}{\overline{d}_j}$.

Приближение Гольдмана широко применяется для моделирования процессов переноса через мембраны [2,3] и капилляры [12,13] в сложных случаях, когда численное решение краевой задачи затруднительно. В условиях минитюаризации систем, достижении ими наноразмеров требования к точности воспроизведения свойств и характеристик мембранных систем повышаются. До сих пор остаётся невыясненным вопрос о возможной погрешности расчёта характеристик системы при таком приближении, когда в капиллярной или мембранной системе присутствует конвекция и исходные параметры меняются в широком диапазоне. Проблема в методе Гольдмана заключается в выборе константы $\overline{E} \approx$ const. Ниже будет дана некоторая возможность выбора величины $\overline{E}$, которая позволяет достичь удовлетворительного согласия с численным решением при расчёте концентрационных профилей, расчёте эффективных чисел переноса в случаях больших токов. При малых токах применение этого приближения не всегда оправдано.

Другая возможность приближённого решения краевой задачи (1.2), (3.3)–(3.4) — решение дифференциального уравнения (2.6) с краевыми условиями (3.5), (3.6). Если принять коэффициент диффузии электролита $\overline{d}_{1A} \approx \text{const}$ и электромиграционное число переноса $\overline{t}_1 \approx \text{const}$, то краевая задача (2.6), (3.5), (3.6) решается аналитически. Имеем линейное уравнение первого порядка с постоянными коэффициентами

$$\mu \frac{d\overline{C}_1}{dX} - \overline{C}_1 = \upsilon, \text{ где } \mu = \frac{\overline{d}_{1A}}{V}.$$

Решение даётся следующей формулой:

$$\overline{C}_1(X) = \left(\overline{C}_1^I + \upsilon\right) \exp\left(\frac{\overline{X}}{\mu}\right) - \upsilon, \qquad (3.7)$$

в которой $\upsilon = -\overline{t}_1 - \Delta T_1(I/V)$ определяется через граничные условия $\overline{\mathrm{C}}^I$, $\overline{C}^{II}$

$$T_1 = \frac{V}{I} \frac{\overline{C}_1^I \exp(1/\mu) - \overline{C}_1^{II}}{\exp(1/\mu) - 1} - \left(1 - \frac{V}{I}\right) \overline{t}_1.$$

Второе приближение (3.7) позволяет добиться лучшего согласования распределения концентраций с численным решением по сравнению с методом Гольдмана, однако каждый раз приходится подбирать 2 параметра: коэффициент диффузии электролита $\overline{d}_{1A}$ и электромиграционные числа переноса $\overline{t}_1$, (вместо одного $\overline{E}$ в методе Гольдмана), что затруднительно для практического использования.

4. Анализ и результаты

4.1. Потоки ионов

Используя приближённое соотношение можно дать оценку вклада различных потоков в общий поток иона

$$J_1 = J_1^1 + J_1^2 + J_1^3 + J_1^4 = \\ = -\overline{d}_{1A} \frac{d\overline{C}_1}{d\overline{X}} + \overline{t_1} I - \overline{t}_1 V + \overline{C}_1 V.$$

Когда безразмерная скорость конвекции равна плотности тока ($I - V = 0$), уравнение принимает вид

$$J_1 = -\overline{d}_{1A} \frac{d\overline{C}_1}{dX} + \overline{C}_1 V.$$

В этом случае поток определяется только диффузией и конвекцией, электромиграционная составляющая будет равна нулю.

4.2. Распределение напряжённости электрического поля

Формула (2.4) упрощается при $\overline{d}_1 \approx \overline{d}_A$

$$\frac{d\overline{\psi}}{d\overline{X}} = -E = -\frac{I - V}{\left(2\overline{C}_1(\overline{X}) - 1\right) d_1}. \qquad (4.1)$$

Если $\overline{C}_1 \approx 1$ (это справедливо, когда константа Доннана К мала и, следовательно, мало присутствие коионов в капилляре), то распределение напряжённости аппроксимируется константой

$$\frac{d\overline{\psi}}{d\overline{X}} = -\overline{E} \approx -\frac{I - V}{\overline{d}_1}, \qquad (4.2)$$

однако это не даёт возможности исследовать селективность мембранной системы. Поэтому константу $\overline{E}$ в методе Гольдмана предлагается выбирать из условия

$$\begin{aligned} \overline{E} &= \frac{I - V}{(2\overline{C}_1^I - 1)\overline{d}_1}, \text{ если } V > 0 \\ \overline{E} &= \frac{I - V}{(2\overline{C}_1^{II} - 1)}, \text{ если } V < 0, \end{aligned} \qquad (4.3)$$

что даёт некоторую модификацию приближения по Гольдману (рис. 2).

Остальные параметры модели равны

$$\mathrm{C}^I = 1, \ C^{II} = 0, \ d_1 = 0,5, \ d_A = 0,7, \ K = 1.$$

Однако, когда конвекция V направлена противоположно току и диффузии, хорошего приближения по числам переноса достичь не удаётся (табл. 1) даже при больших токах. Из рис. 2 видно, что напряжённость может отклоняться от константы значительно при $\overline{X} \approx 0$ или $\overline{X} \approx 1$, поэтому, несмотря на привлекательную простоту приближения, нельзя рекомендовать его использование во всех случаях.

Распределение локальной напряжённости (2.3) можно переписать в виде

$$\frac{d\overline{\psi}}{d\overline{X}} = -\overline{E} = \frac{-I + V}{\Omega} - \sum_{i=1}^{2} \frac{\overline{t}_i}{Z_i} \frac{d \ln \overline{C}_i}{d\overline{X}},$$

где $\Omega = Z_1 \overline{d}_1 \overline{C}_1 + \overline{d}_A \overline{C}_A$ — безразмерная величина электропроводности, зависящая от концентрации $\overline{C}_j(\overline{X})$ ионов. Из этой формулы видно, что потенциал складывается из омической части, потенциала конвекции и концентрационного потенциала, причём два первых естественным образом объединяются в одно слагаемое.

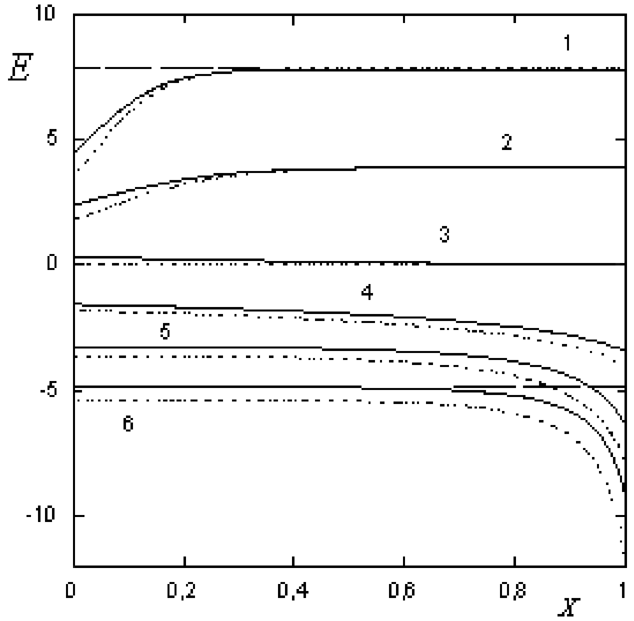

Рис. 2. Распределение напряжённости по толщине слоя $I = -2$ при различных скоростях конвекции V. Кривые 1–6 соответствуют значениям $V = -6, -4, -2, 0, 2, 4$. Сплошная — численный расчёт по модели (1.2)–(1.7), короткий пунктир — по упрощённой формуле (4.1), длинный пунктир — по формуле (4.3)

4.3. Эффективные числа переноса

Из формулы (2.5) получим выражение для эффективного числа переноса

$$T_1 = -\frac{\overline{d}_{1A}}{I}\frac{d\overline{C}_1}{dX} + \overline{t}_1\left(1 - \frac{V}{I}\right) + \overline{C}_1\frac{V}{I}.$$

Формула отражает вклад различных движущих сил в селективность, которые, меняясь по пространственной координате, в сумме составляют постоянную величину (1.5), (2.2). На рис. 3 показаны кривые зависимости T_1 от плотности тока I при разных скоростях конвекции.

Видно, что с ростом тока значения T_1 приближается к единице независимо от величины и знака скорости конвекции, т. е. эффективность процесса разделения ионов приближается к 100 %, тогда как при малых токах разделение ионов практически не происходит. С ростом абсолютной величины скорости конвекции селективность ухудшается. Однако за счёт выбора знака скорости конвекции величиной селективности T_1 можно управлять, делая её меньше или больше единицы.

5. Выводы

Рассмотрено влияние нормальной составляющей конвективного слагаемого на перенос ионов простого электролита через плоский слой мембраны, когда тангенциальной составляющей конвекцией можно пренебречь. Дано численное решение дифференциального уравнения с граничными условиями, предполагающими, что концентрации ионов в растворе на левой и правой границах слоя известны. Показано, что в случае линейного распределения потенциала метод Гольдмана даёт хорошее приближение для расчётов селективности системы при наличии нормальной составляющей сопряжённой электроконвекции. Однако в случае конвекции, действующей против сил электрического тока и диффузии, применение приближённых методов типа Гольдмана не всегда оправдано и для анализа явлений следует применять численные конечно-разностные методы. Рассмотрено влияние конвективного слагаемого на потоки ионов, напряжённость поля, эффективные числа переноса. Показано, что конвективный перенос может существенно изменять потоки ионов, вплоть до изменения их знака. В данной работе не рассматривалась такая важная характеристика как

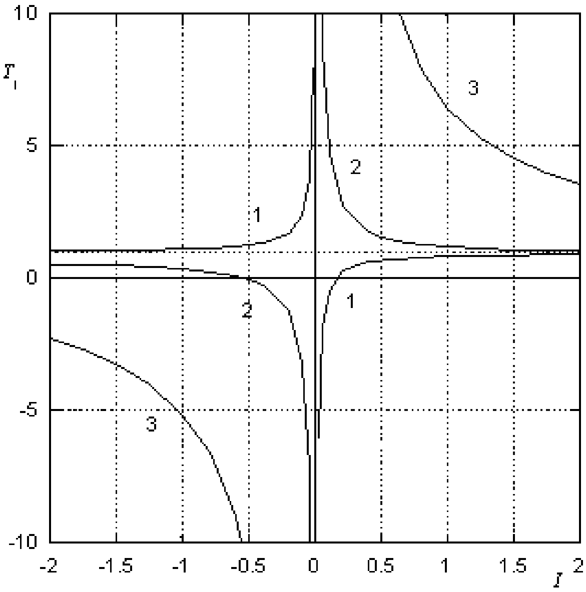

Рис. 3. Зависимость эффективного числа переноса T_1 от плотности тока при различных значениях V. Кривые 1–3 соответствуют $V = -6$, 0, 6. Остальные параметры те же, что и на рис. 2.

Погрешность приближения T_1			
$I = -2$		$I = 2$	
$V = -6$	$V = 6$	$V = -6$	$V = 6$
2%	12%	64%	4%

вольтамперная кривая, на исследования которой, главным образом, были нацелены работы [2, 3, 12, 13], однако полученные результаты дополняют исследования [2, 3] и важны для понимания транспорта ионов через заряженные синтетические нанопоры.

Литература

1. *Никоненко В.В., Лебедев К.А., Сулейманов С.С.* Влияние конвективного слагаемого в уравнении Нернста-Планка на характеристики переноса ионов через слой раствора или мембраны // Электрохимия. 2008. Т. 42. №11. С.931-941.
2. *Ramırez P., Mafe S., Aguilella V. M., Alcaraz A.* Synthetic nanopores with fixed charges: An electrodiffusion model for ionic transport // PHYSICAL REVIEW. 2003. E. 68. P. 68–75.
3. *Ramırez P., Mafe S., Alcaraz A., Cervera J.* Modeling of pH-Switchable Ion Transport and Selectivity in Nanopore Membranes with Fixed Charges // J. Phys. Chem. B 2003. 107. P. 13178–13187.
4. *Заболоцкий В.И., Никоненко В.И.* Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.
5. *Никоненко В.В., Заболоцкий В.И., Гнусин Н.П., Лебедев К.А.* Влияние переноса коионов на предельную плотность тока в мембранной системе // Электрохимия. 1985. Т. 21. №6. С. 784–790.
6. *Manzanares J., Kontturi K.* Encyclopedia of Electrochemistry. 2003. Vol. 2. Interfacial Kinetics and Mass Transport/ Eds. Bard A.J., Stratmann M., Calvo E.J. Indianapolis: Wiley Publ. Inc.: P. 87.
7. *Pellicer J., Mafe S. A., Aguilella V.M.* Ionic transport across porous charged membranes and the Goldman constant field assumption // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. Vol. 90. 1986. P. 867–872.
8. *Schlogl R.* Electrodiffusion in freier Losung and geledenen Membranen // Ztschr. Phis. Chem. 1954. Bd. 1. No. 5. S. 305–339.
9. *Minagawa M., Tanioka A., Ramerez P., Mafe S.* Amino acid transport through cation exchange membranes: effects of pH on interfacial transport // J. Colloid Interface Sci. Vol. 188. 1997. P. 176–182.
10. *Minagawa M., Tanioka A.* Leucine transport through cation exchange membranes: effects of HCl concentration on interfacial transport // J. Colloid Interface Sci. Vol. 202. 1998. P. 149–154.
11. *Lakshminarayanaiah N.* Equation of Membrane Biophysics. N.Y.: Acad. Press. 1984. 186 p.
12. *Pellicer J., Mafe S., and Aguilella V. M.* Ionic

transport across porous charged membranes and the Goldman constant assumption // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 867–872.

13. *Ramırez P., Alcaraz A., Mafe S., Pellicer J.* pH and supporting electrolyte concentration effects on the passive transport of cationic and anionic drugs through fixed charge membranes // J. Membr. Sci. 1999. Vol. 161. P. 143–155.

Ключевые слова: нано-, перенос ионов, приближение Гольдмана, число переноса.

Статья поступила 21 апреля 2009 г.
Филиал Кубанского государственного университета в г. Горячий Ключ
Кубанский государственный университет, г. Краснодар