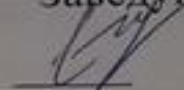


Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт космических и информационных технологий
Кафедра «Прикладная математика и компьютерная
безопасность»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

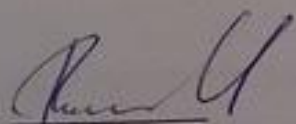
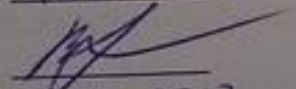


А.А. Кытманов

« 16 » 06 20 17 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Направление 01.03.04 Прикладная математика
Математическое моделирование транспорта ионов
в нанопорах мембран

Руководитель  профессор, д.ф.-м.н. И.И. Рыжков
Выпускник  А.С. Вяткин
13.06.2017

Красноярск 2017

Реферат

Выпускная квалификационная работа по теме «Математическое моделирование транспорта ионов в нанопорах мембран» содержит 47 страниц текста, 9 иллюстраций, 1 таблицу, 61 формулу, 1 приложение, 6 использованных источников.

Мембрана, двойной электрический слой, электроосмос, электрофорез, мембранный потенциал, ионная селективность, модель пространственного заряда.

Цель: реализация математической модели транспорта ионов в нанопорах мембран и расчет мембранного потенциала.

Задачи:

- обзор электрокинетических эффектов;
- изучение и построение математической модели транспорта ионов через пору на основе уравнений Нернста-Планка, Навье-Стокса и Пуассона;
- программная реализация модели в системе компьютерной алгебры Maple;
- анализ полученных результатов и описание физических механизмов транспорта ионов.

Процессы мембранного разделения смесей широко используются в химической, топливно-энергетической, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности. Одним из наиболее важных приложений является опреснение и очистка воды.

Содержание

Введение	4
1. Электрокинетические эффекты	7
2. Мембранный потенциал	13
3. Модель пространственного заряда	18
3.1. Описание модели	18
3.2. Метод нахождения потенциала ψ	22
3.3. Метод нахождения потока растворителя J_V и потока ионов J_I	26
4. Анализ результатов	29
Заключение	33
Список использованных источников	34
Приложение	35

Введение

Процессы мембранного разделения смесей широко используются в химической, топливно–энергетической, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности. Одним из наиболее важных приложений является опреснение и очистка воды. Большинство промышленно производимых мембран являются полимерными, однако в последнее время все большее внимание уделяется исследованию и применению керамических мембран. По сравнению с полимерными, керамические мембраны отличаются большей механической прочностью, химически и биологически устойчивы, стабильны в широком интервале температур и имеют более продолжительный срок службы [1].

Процессы мембранного разделения основаны на проницаемости одного или нескольких компонентов жидкой либо газовой смеси, а также коллоидной системы через разделительную мембрану. Фаза, прошедшая через нее, называется пермеатом (также фильтратом), задержанная - концентратом. Движущей силой мембранных процессов разделения является разность химических или электрохимических потенциалов по обе стороны перегородки. Мембранные процессы могут быть обусловлены градиентами давления (баромембранные процессы), электрического потенциала (электромембранные процессы), концентрации (диффузионно-мембранные процессы) или комбинацией нескольких факторов [2].

Разделение с помощью мембран – результат взаимодействий компонентов смеси с поверхностью мембраны. Эффективность разделения оценивают такими показателями, как селективность, коэффициент разделения, проницаемость мембран [2].

Вследствие различной скорости прохождения компонентов смеси через мембрану происходит так называемая концентрационная "поляризация", при которой в пограничном слое около поверхности мембраны накапливается вещество, имеющее наименьшую скорость проникания. В результате, при

разделении жидких смесей снижаются движущая сила процесса и соответственно селективность, производительность и срок службы мембран. Кроме того, возможно осаждение на мембране труднорастворимых солей, что приводит к необходимости очистки мембран. Для уменьшения влияния концентрационной поляризации и улучшения работы мембран разделяемую систему перемешивают, что способствует выравниванию концентраций компонентов у поверхности мембраны и в ядре потока. При разделении газовых смесей благодаря высоким коэффициентам диффузии компонентов концентрационная поляризация мала и ее можно не учитывать [2].

Другим фактором, оказывающим влияние на мембранные процессы разделения, является продольное (обратное) перемешивание системы. По мере распределения компонентов между исходным потоком и пермеатом возникает соответствующий концентрационный профиль, который приводит к продольному выравниванию концентраций из-за молекулярной диффузии. При использовании турбулизирующих вставок наибольшее воздействие на продольный перенос оказывает конвективная диффузия. Также процессы мембранного разделения могут быть осложнены рядом других факторов. Например, недостаточной стойкостью мембран к агрессивным средам и действию микроорганизмов [2].

Транспорт ионов в растворах происходит под действием градиента электрохимического потенциала. Электрохимический потенциал – мера работы, необходимая для переноса 1 моля ионов из раствора с данной концентрацией и данным электрическим потенциалом в бесконечно удалённую точку в вакууме [3]. Условие локального равновесия на границе между мембраной и раствором (т.е. условие равенства электрохимических потенциалов) приводит к возникновению скачков потенциала на входе и выходе из поры. Разность потенциалов между ионными растворами, разделяемыми мембраной, называется мембранным потенциалом.

Основной целью данной работы является реализация математической модели транспорта ионов в нанопорах мембран и расчет мембранного потенциала.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- обзор литературы по электрокинетическим эффектам;
- изучение и построение математической модели транспорта ионов через пору на основе уравнений Нернста-Планка, Навье-Стокса и Пуассона;
- программная реализация расчетов на основании модели в системе компьютерной алгебры Maple;
- анализ полученных результатов и описание физических механизмов транспорта ионов.

1. Электрокинетические эффекты

На поверхности твёрдого тела, находящегося в контакте с ионным раствором, как правило, образуется определенный поверхностный заряд за счет адсорбции ионов или диссоциации поверхностных групп. В растворе при этом образуется область с повышенной концентрацией ионов противоположного знака. Область вблизи границы раздела жидкость – твердое тело называется двойным электрическим слоем, так как она состоит из зарядов противоположного знака, одни из которых зафиксированы, а другие – подвижны (рисунок 1) [4]. Толщина двойного электрического слоя определяется длиной Дебая, которая дается формулой:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 R_g T}{2F^2 C}}, \quad (1)$$

где R_g – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – постоянная Фарадея, ε – относительная диэлектрическая проницаемость, ε_0 – диэлектрическая постоянная, C – концентрация ионов.

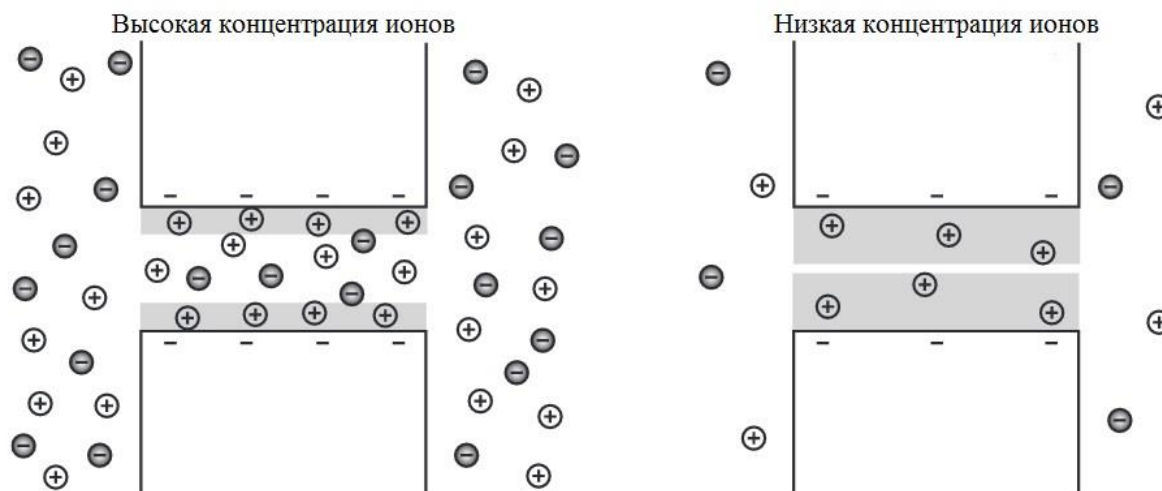


Рисунок 1 - Двойной электрический слой (заштрихован серым).

Двойной электрический слой первоначально рассматривался как простой конденсатор (модель Гельмгольца). Гуи и Чепмен рассматривали один слой заряда, обволакивающий плоскую поверхность, погруженную в электролит. Стерн признал неудовлетворительными предположения о том, что ионы электролита могут быть расценены как точечные заряды, а растворитель можно рассматривать как бесструктурный диэлектрик с постоянной диэлектрической проницаемостью. Он ввёл слой Стерна между внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца, в котором заряд и распределение потенциала приняты линейными, и диффузионный слой на удалённом расстоянии от стенки. Описанная модель, разделённая на три слоя, изображена на рисунке 2. Первый слой представляет собой внутреннюю плоскость Гельмгольца с потенциалом ψ_i , где коионы и противоионы не гидратируются и определённо абсорбированы на поверхности. Второй слой определяется как внешний слой Гельмгольца с потенциалом ψ_d , состоящий из слоя неподвижных, гидратированных и частично гидратированных противоионов. Третий слой, наиболее удалённый, представляет собой диффузионный слой, составленный из подвижных коионов и противоионов, в котором находится плоскость скольжения с потенциалом ζ . В большинстве случаев внешняя плоскость Гельмгольца и плоскость скольжения расположены близко друг к другу, позволяя приблизить потенциал ψ_d к потенциалу ζ для практических целей [4].

Плоскость скольжения, или также поверхность сдвига, является воображаемой плоскостью, разделяющей ионы, которые расположены на поверхности и неподвижны, от тех, которые подвижны. Потенциал ζ в этой плоскости может быть найден экспериментально, и поэтому он является важным параметром для определения стабильности частиц [4].

Движение вследствие приложенного электрического поля электрически заряженных молекул и частиц в движущихся веществах, таких как вода,

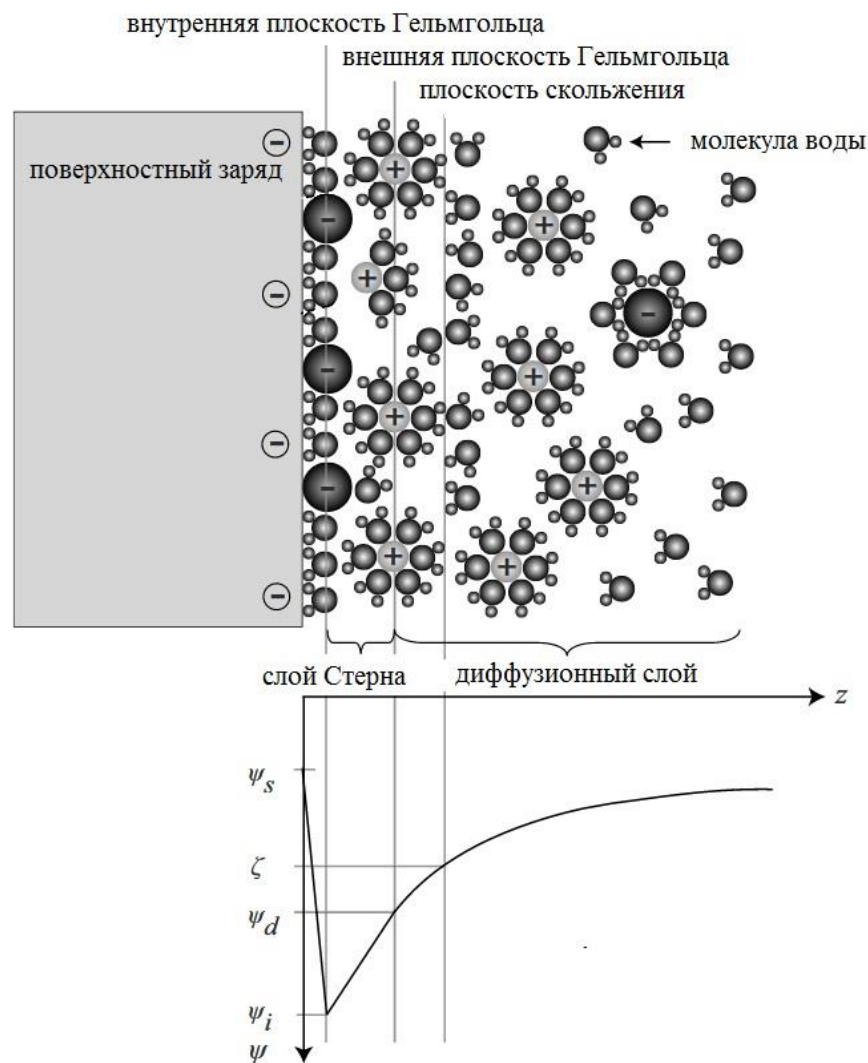


Рисунок 2 - Модель взаимодействия твёрдого тела и электролита Гуи-Чепмена-Стерна.

изучается в электрокинетике. В том числе изучаются такие явления, как электроосмос, электрофорез, диэлектрофорез и электровращение.

Рассмотрим случай электроосмоса. Если заряженная поверхность находится в контакте с жидкостью, а параллельно границе приложено электрическое поле, то происходит перемещение прилегающей к стенке жидкости. В плоскости скольжения скорость жидкости равна нулю. При отдалении от стенки она увеличивается, на некотором расстоянии достигая максимального значения v_{e0} . При последующем отдалении значение

электроосмотической скорости v_{eo} остается постоянным при высокой концентрации ионов в растворе [4]. Эта скорость определяется согласно формуле:

$$v_{eo} = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon \zeta E_x}{\eta}, \quad (2)$$

где E_x – электрическое поле в направлении x , η – динамическая вязкость жидкости.

Если в наноканале сможет полностью образоваться двойной электрический слой, то к центру электрический потенциал понизится до нуля. Однако, если концентрация ионов будет низкой, то двойные электрические слои от противоположных стенок наноканала будут перекрываться и влиять на электроосмос, который будет определяться распределением электрического потенциала $\psi(z)$ (рисунок 3) [4]. В условиях низкой концентрации ионов электроосмотическая скорость v_{eo} зависит от распределения потенциала $\psi(z)$ между двумя параллельными пластинами и определяется уравнением:

$$v_{eo} = -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta E_x}{\eta} \left(1 - \frac{\psi(z)}{\zeta}\right). \quad (3)$$

Рассмотрим теперь случай электрофореза. Электрофорез – распространённый метод, используемый для перемещения ионов и молекул в микроканалах и наноканалах. Проще говоря, электрофорез рассматривается как процесс, обратный электроосмосу; жидкость представляется зафиксированной так, чтобы молекула перемещалась в противоположном направлении относительно раствора [4].

Когда молекула (или частица) помещена в водную среду, двойной электрический слой экранирует ее заряд так, чтобы система в целом была электронейтральна. Размещение молекулы в электрическом поле приводит к

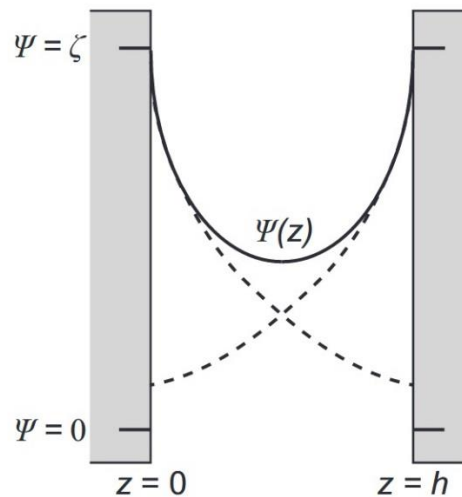


Рисунок 3 - Схематическое представление о распределении потенциала в наноканале толщины h в направлении z , когда двойные электрические слои перекрываются (сплошная линия). Профили потенциалов при условии, что противоположная стенка отсутствует (пунктирная линия).

её движению, потому что ионы в двойном электрическом слое не зафиксированы на поверхности. Противоионы в двойном электрическом слое подвижны и перемещаются в направлении противоположном тому, в котором переместилась бы молекула, если бы ее заряд не был экранирован. Такое движение ионов вызывает движение жидкости вокруг молекулы (электроосмос), которое уравнивается силами вязкости. В результате сама молекула движется в противоположном направлении [4].

В действительности процесс более сложен, поскольку коионы вокруг молекулы продвигаются вперед, а противоионы движутся в направлении противоположном направлению движения молекулы. Это приводит к поляризационному полю, которое может увеличить или уменьшить электрофоретическую подвижность. Второй проблемой является искажение электрического поля, вызванное движением молекулы и известное как релаксационный эффект [4].

Далее, рассмотрим случай фильтрационного потенциала. Когда жидкость вынуждена протекать через небольшой канал под гидростатическим давлением, ионы в подвижной части двойного электрического слоя перемещаются вниз по течению. Это создает электрический ток, который называют фильтрационным током, протекающим в том же самом направлении, что и жидкость. Накопление ионов устанавливает электрическое поле, которое заставляет ток течь в направлении, противоположном направлению жидкости (ток проводимости). Когда ток проводимости равен фильтрационному току, состояние устойчивости достигнуто. Результирующая электростатическая разность потенциалов между двумя концами канала определена как фильтрационный потенциал [4].

Наконец, электровязкий эффект. Каждый раз, когда двойной электрический слой на границе с ионным раствором сдвигается, устанавливается разность потенциалов в форме фильтрационного потенциала, который будет иметь тенденцию сопротивляться потоку жидкости. Данный потенциал создаст противоток электроосмосом, и, как результат, скорость основного потока уменьшается. Кажется, что жидкость демонстрирует повышенную вязкость, если сопоставить ее скорость с скоростью потока без эффектов двойного электрического слоя. Это явление известно как электровязкий эффект [4].

2. Мембранный потенциал

Заряженная нанопора и прилегающий к ней раствор способны находиться в равновесии в том случае, если электрические потенциалы или концентрации двух систем различны настолько, что разности компенсируют друг друга, а также если свободные энергии Гиббса обеих систем идентичны. Данное электрохимическое равновесие известно как равновесие Доннана. Оно может быть достигнуто при условии, что разность потенциалов двух систем компенсируется разностью концентраций ионов [4].

Когда заряженный наноканал находится в равновесии с прилегающим к нему раствором (рисунок 4), электрохимические потенциалы μ_i положительного или отрицательного иона i областей I и II равны [4]:

$$R_g T \ln \left(\frac{c_i^I}{c^0} \right) + z_i F \Phi^I = R_g T \ln \left(\frac{c_i^{II}}{c^0} \right) + z_i F \Phi^{II}, \quad (4)$$

где c^0 – стандартная молярная концентрация 1 моль/л, z_i – валентность иона i , c_i^I и c_i^{II} – концентрации ионов i в области I и II, Φ^I и Φ^{II} – потенциалы области I и II.

Уравнение (3) справедливо для постоянного давления, температуры и идеального раствора, который подразумевает, что активность компонент идентична их концентрациям. Данное уравнение может быть решено для $\Phi_D = \Phi^{II} - \Phi^I$

$$\Phi_D = \frac{R_g T}{z_i F} \ln \left(\frac{c_i^I}{c_i^{II}} \right). \quad (5)$$

где Φ_D – потенциал Доннана. Это приводит к отношению Доннана:

$$r_D = \left(\frac{c_i^I}{c_i^{II}} \right)^{\frac{1}{z_i}} = \frac{c_{ca}^I}{c_{ca}^{II}} = \frac{c_{an}^{II}}{c_{an}^I}, \quad (6)$$

положительных ($i = ca, z_i = 1$) и отрицательных ($i = an, z_i = -1$) ионов областей I и II.

Запишем (3) в виде системы двух уравнений, одно из которых справедливо для положительных ионов, а другое справедливо для отрицательных ионов. Суммируя их, мы получим:

$$c_{ca}^I c_{an}^I = c_{ca}^{II} c_{an}^{II}. \quad (7)$$

Концентрация положительных ионов внутри нанопоры:

$$c_{ca}^{II} = c_w^{II} + c_{an}^{II}, \quad (8)$$

где c_w^{II} – концентрация заряда на стенке, усреднённая по объёму поры. Таким образом, сведя вместе уже известные уравнения, мы можем получить уравнения для c_{ca}^{II} и c_{an}^{II} :

$$\begin{aligned} c_{ca}^{II} &= 0.5 \sqrt{4(c_i^I)^2 + (c_w^{II})^2} + c_w^{II}, \\ c_{an}^{II} &= 0.5 \sqrt{4(c_i^I)^2 + (c_w^{II})^2} - c_w^{II}. \end{aligned} \quad (9)$$

Соотношения Доннана показывают, что в заряженной поре концентрация противоионов увеличивается, а концентрация коионов уменьшается [4].

Если два раствора с различными концентрациями ионов разделены мембраной, то образуется мембранный потенциал Φ . Мембранный потенциал можно измерить непосредственно, тогда как потенциал Доннана обычно вычисляется. Φ дается формулой [4]:

$$\Phi = \Phi_{D_1} + \Phi_{D_2} + \Phi_{diff}, \quad (10)$$

где Φ_{D_1} – потенциал Доннана на границе между мембраной и раствором 1, Φ_{D_2} – потенциал Доннана на границе между мембраной и раствором 2, Φ_{diff} – диффузионный потенциал, вызванный различиями в числах переноса ионов в мембране. Число переноса определяется как доля тока, переносимая соответствующим типом ионов.

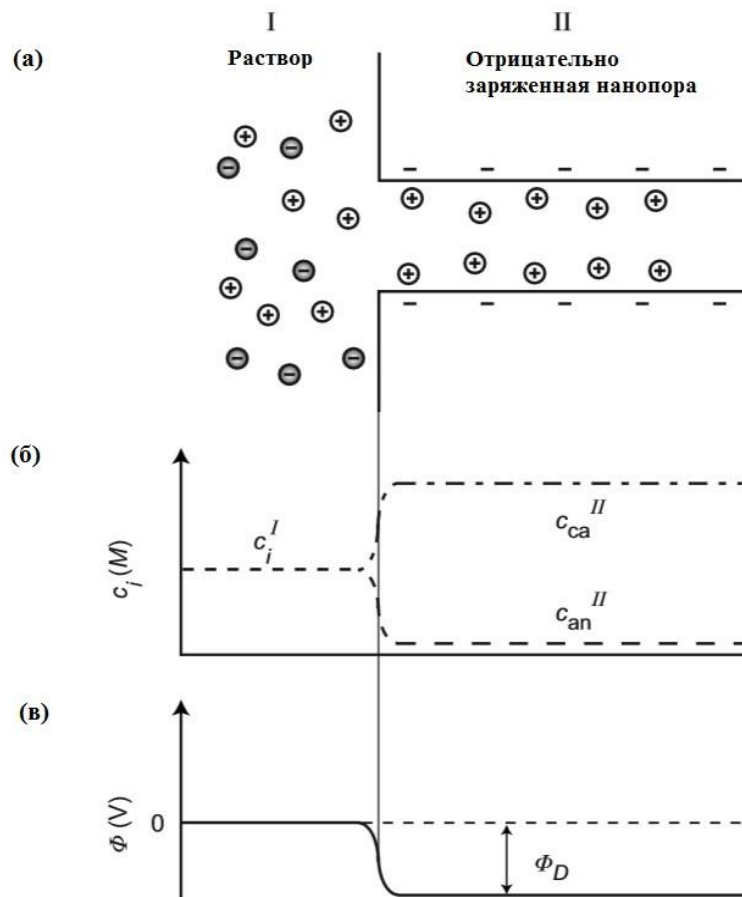


Рисунок 4 - Равновесие Доннана. Схематическое представление нанопоры и прилегающего к ней раствора (а); концентрации положительных и отрицательных ионов в растворе равны, в то время как в нанопоре концентрация катионов больше концентрации анионов (б); потенциал Доннана в нанопоре отрицателен (в).

Значение потенциала Доннана на границе между мембраной и раствором 1 дается формулой [4]:

$$\Phi_{D_1} = \frac{RgT}{F} \ln \frac{c_1^{II}}{c_1^I} = \frac{RgT}{F} \ln \frac{\sqrt{4(c_1^I)^2 + (c_w^{II})^2} + c_w^{II}}{2c_1^I}, \quad (11)$$

где c_1^I – концентрация ионов в растворе 1, c_1^{II} – концентрация Доннана на границе между мембраной и раствором 1.

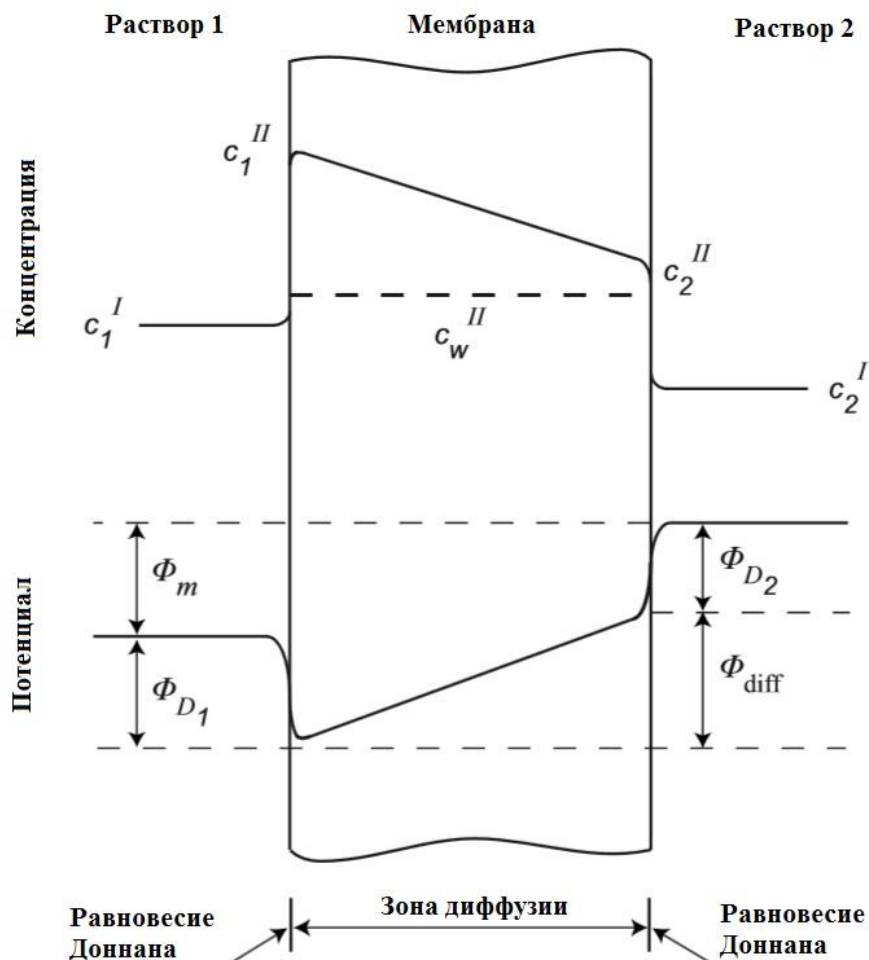


Рисунок 5 - Схематическое представление мембраны, показывающее профиль концентрации и результирующую разность потенциалов.

На границе между мембраной и раствором 2 потенциал Доннана равен [4]:

$$\Phi_{D_2} = \frac{R_g T}{F} \ln \frac{c_2^{II}}{c_2^I} = \frac{R_g T}{F} \ln \frac{2c_2^I}{\sqrt{4(c_2^I)^2 + (c_w^{II})^2} + c_w^{II}}, \quad (12)$$

где c_2^I – концентрация ионов в растворе 2, c_2^{II} – концентрация Доннана на границе между мембраной и раствором 2.

Максимальное значение диффузионного потенциала достигается в случае идеальной селективности. Тогда мембранный потенциал представляет

собой сумму двух потенциалов Доннана. В противном случае диффузионный потенциал вычисляется по формуле [4]:

$$\Phi_{diff} = -\frac{t_{ca}^{II}}{z_{ca}} \frac{RgT}{F} \ln \frac{c_{2ca}^I}{c_{1ca}^I} + \frac{t_{an}^{II}}{z_{an}} \frac{RgT}{F} \ln \frac{c_{2an}^I}{c_{1an}^I}, \quad (13)$$

где c_{1ca}^I и c_{1an}^I – концентрации катионов и анионов в растворе 1, c_{2ca}^I и c_{2an}^I – концентрации катионов и анионов в растворе 2, t_{ca}^{II} и t_{an}^{II} – числа переноса положительных и отрицательных ионов, z_{ca} и z_{an} – валентности положительных и отрицательных ионов.

3. Модель пространственного заряда

3.1. Описание модели

В исследуемой модели поток и транспорт ионов описываются уравнениями Навье-Стокса, Нернста-Планка и Пуассона. Рассматривается цилиндрическая пора радиуса R и длины L с поверхностной плотностью заряда σ , соединяющая два цилиндрических резервуара, стенки которых не заряжены. Концентрация положительных и отрицательных ионов обозначена как C_+ и C_- соответственно. Ионный раствор прокачивается через пору с объёмной плотностью потока J_V , которая эквивалентна усреднённой по радиусу скорости раствора [5].

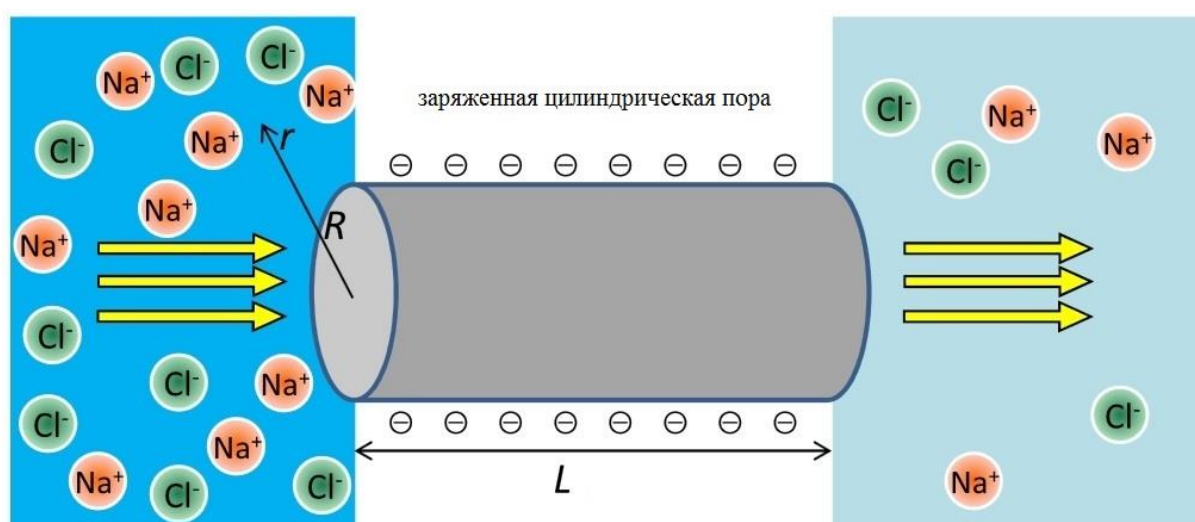


Рисунок 6 - Схема исследуемой модели.

Введём безразмерные переменные и возьмём характерные величины длины R и L (в радиальном и осевом направлениях соответственно), концентрации C_{ref} , электрического потенциала $R_g T / F$, ионных потоков $D_+ C_{ref} / L$, скорости D_+ / L , давления $C_{ref} R_g T$ и поверхностной плотности

заряда $\varepsilon\varepsilon_0 R_g T / FR$. Здесь D_{\pm} – коэффициенты диффузии положительных и отрицательных ионов соответственно [1].

В модели пространственного заряда исходные уравнения Навье-Стокса, Нернста-Планка и Пуассона упрощаются и преобразуются к специальному виду [5]. Электрический потенциал φ , концентрация положительных ионов c_+ , концентрация отрицательных ионов c_- и давление p в данной модели записываются в виде:

$$\begin{aligned}\varphi(r, x) &= \varphi_v(x) + \psi(r, x), \\ c_{\pm}(r, x) &= c_v(x) e^{\mp\psi(r, x)}, \\ p(r, x) &= p_v(x) + 2c_v(x) \cosh(\psi(r, x)).\end{aligned}\tag{14}$$

где φ_v , c_v и p_v – фиктивные переменные. Компонента электрического потенциала $\psi(r, x)$ удовлетворяет уравнению Пуассона [5]:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \psi(r, x)}{\partial r} \right) = A \sinh \psi(r, x),\tag{15}$$

где

$$A = \frac{c_v(x)}{\lambda_{ref}^2},\tag{16}$$

с граничными условиями:

$$\frac{\partial \psi}{\partial r}(0, x) = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial r}(1, x) = \sigma.\tag{17}$$

Здесь σ – безразмерная поверхностная плотность заряда и

$$\lambda_{ref} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 R_g T}{2F^2 c_{ref}}}\tag{18}$$

является безразмерной длиной Дебая.

Фиктивные переменные удовлетворяют системе обыкновенных дифференциальных уравнений [1]:

$$\begin{aligned}\frac{dp_v}{dx} &= L'_{11}J_V + L'_{12}J_I + L'_{13}J_C, \\ \frac{1}{c_v} \frac{dc_v}{dx} &= L'_{21}J_V + L'_{22}J_I + L'_{23}J_C, \\ \frac{d\phi_v}{dx} &= L'_{31}J_V + L'_{32}J_I + L'_{33}J_C,\end{aligned}\tag{19}$$

где J_V – поток растворителя, $J_I = J_+ + J_-$ – поток ионов, $J_C = J_+ - J_-$ – электрический ток. Найдем матрицу L' :

$$L' = -L^{-1}.\tag{20}$$

Здесь матрица L является симметричной и элементы матрицы вычисляются по следующим формулам [5]:

$$\begin{aligned}L_{11} &= \frac{1}{8\alpha}, \\ L_{22} &= 2C_v \int_0^1 r (De^{\psi(r)} + e^{-\psi(r)}) dr - \\ &- \frac{16C_v^2}{\alpha} \int_0^1 \left[r \cosh(\psi(r)) \ln r \left(\frac{1}{2} r^2 \cosh(\psi(r)) - \frac{\lambda_{ref}^2}{4C_v} \left(r \frac{\partial \psi(r)}{\partial r} \right)^2 \right) \right] dr, \\ L_{33} &= -\frac{8C_v}{\alpha} \int_0^1 r (\sinh(\psi(r)) \lambda_{ref}^2 (\psi(r) - \psi(1)) - \\ &- \frac{\alpha}{4} (De^{\psi(r)} + e^{-\psi(r)})) dr, \\ L_{12} &= \frac{C_v}{\alpha} \int_0^1 (r - r^3) \cosh(\psi(r)) dr, \\ &L_{21} = L_{12}, \\ L_{13} &= \frac{4}{\alpha} \int_0^1 r \lambda_{ref}^2 (\psi(r) - \psi(1)) dr, \\ &L_{31} = L_{13},\end{aligned}\tag{21}$$

$$L_{23} = \frac{8C_v}{\alpha} \int_0^1 r(\cosh(\psi(r))\lambda_{ref}^2(\psi(r) - \psi(1)) - \frac{\alpha}{4}(De^{\psi(r)} - e^{-\psi(r)}))dr,$$

$$L_{32} = L_{23},$$

где

$$\alpha = \frac{\mu D_+}{C_{ref} R_g T R^2}, \quad (22)$$

$$D = \frac{D_-}{D_+} \quad (23)$$

и μ – динамическая вязкость.

В данной работе мы применяем модель пространственного заряда для описания транспорта ионов в диффузионной ячейке. Предполагается, что цилиндрическая пора мембраны соединяет два резервуара с различными (безразмерными) концентрациями C_L в левом резервуаре и C_R в правом резервуаре. В данном случае электрический ток отсутствует, т.е. $J_C = 0$. Давления в каждом из резервуаров берётся равным нулю: $p(r, 0) = p(r, 1) = 0$. Потенциал в левом резервуаре также берётся равным нулю: $\varphi(r, 0) = 0$. Представим уравнение (15) в виде [1]:

$$dx = \frac{dc_v}{dc_v/dx} = \frac{dc_v}{c_v(L'_{12}J_V + L'_{22}J_I)}, \quad (24)$$

подставим в первые два уравнения системы (19) и проинтегрируем от $x = 0$ до $x = 1$. Взяв в качестве граничных условий для φ_v , c_v и p_v (с учётом того, что $\psi(r, x) = 0$ в каждом резервуаре) [1]:

$$\begin{aligned} p_v(0) &= -2C_L, & p_v(1) &= -2C_R, \\ c_v(0) &= C_L, & c_v(1) &= C_R, \\ \varphi_v(0) &= 0, & \varphi_v(1) &= \Phi, \end{aligned} \quad (25)$$

мы найдем [1]:

$$2(C_L - C_R) + \int_{C_R}^{C_L} \frac{L'_{11} + L'_{12} J_s}{C_v(L'_{12} + L'_{22} J_s)} dC_v = 0, \quad (26)$$

где

$$J_s = \frac{J_I}{J_V}, \quad (27)$$

Для нахождения J_s воспользуемся методом секущих. Итерационная формула примет вид:

$$J_{s_{k+1}} = J_{s_k} + f(J_{s_k}) \frac{J_{s_k} - J_{s_{k-1}}}{f(J_{s_k}) - f(J_{s_{k-1}})}, \quad (28)$$

где J_{s_0} – некоторое число, $J_{s_1} = 1.01J_{s_0}$. Функция $f(J_{s_k})$ имеет вид:

$$f(J_{s_k}) = 2(C_L - C_R) + \int_{C_R}^{C_L} \frac{L'_{11} + L'_{12} J_{s_k}}{C_v(L'_{12} + L'_{22} J_{s_k})} dC_v. \quad (29)$$

Условие окончания итерационного процесса:

$$|J_{s_{k+1}} - J_{s_k}| < \delta, \quad (30)$$

где δ – заданная погрешность.

В конечном итоге мы получим определённое значение J_s , которое при подстановке в формулу [1]:

$$\Phi = - \int_{C_R}^{C_L} \frac{L'_{13} + L'_{23} J_s}{C_v(L'_{12} + L'_{22} J_s)} dC_v, \quad (31)$$

приведёт к получению некоторого значения мембранного потенциала Φ [5].

3.2. Метод нахождения потенциала ψ

Рассмотрим решение задачи (15), (17) для случая малых и больших значений потенциала. При малых значениях ψ , $\sinh(\psi)$ эквивалентен ψ . В этом случае задача примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} &= A\psi, \\ \frac{\partial \psi}{\partial r}(0) &= 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial r}(1) = \sigma. \end{aligned} \quad (32)$$

Аналитическое решение данной задачи:

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{A}} \frac{\sigma}{I_1(\sqrt{A})} I_0(\sqrt{A}r), \quad (33)$$

где I_0 и I_1 – модифицированные функции Бесселя. Таким образом, при $r = 0$:

$$\psi_s(0) = \frac{1}{\sqrt{A}} \frac{\sigma}{I_1(\sqrt{A})}. \quad (34)$$

Когда ψ большое, $\sinh(\psi)$ эквивалентен $\frac{1}{2}e^\psi$. В этом случае задача примет вид:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = \frac{A}{2} e^\psi, \quad (35)$$

$$\frac{\partial \psi}{\partial r}(0) = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial r}(1) = \sigma. \quad (36)$$

Аналитическое решение данной задачи:

$$\psi_s = \ln \left(\frac{16\sigma(\sigma+4)}{A(\sigma(1-r^2)+4)^2} \right), \quad (37)$$

и, таким образом, при $r = 0$:

$$\psi_l(0) = \ln \left(\frac{16\sigma}{A(\sigma+4)} \right). \quad (38)$$

Малыми считаются ψ , лежащие в полуинтервале $[0, 1)$. Большими считаются ψ , лежащие в полуинтервале $[1, \infty)$. В результате, решение A_v уравнения

$$\ln \left(\frac{16\sigma}{A_v(\sigma+4)} \right) = 1, \quad (39)$$

будет являться границей, разделяющей A на две области, которым соответствуют большие и малые ψ .

Представим дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = A \sinh \psi, \quad (40)$$

с граничными условиями:

$$\frac{\partial \psi}{\partial r}(0) = 0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial r}(1) = \sigma \quad (41)$$

в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка:

$$\begin{cases} \frac{\partial y_1}{\partial r} = y_2 \\ \frac{\partial y_2}{\partial r} = -\frac{1}{r} \cdot y_2 + A \cdot \sinh y_1 \end{cases} \quad (42)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} y_1(0) &= \psi_c, \quad y_2(0) = 0, \\ y_2(1) &= \sigma, \end{aligned} \quad (43)$$

где

$$y_1 = \psi, \quad y_2 = \frac{\partial \psi}{\partial r}; \quad (44)$$

σ и ψ_c – некоторые числа. В силу специфики второго уравнения системы мы не можем начать расчет в точке $r = 0$. Поэтому мы возьмём некоторую точку в положительной окрестности нуля.

Необходимо найти такое значение ψ_c , чтобы третье условие в (41) выполнялось. Для этого мы воспользуемся методом секущих. В качестве начального приближения возьмём значение ψ_{c_0} . Если $A \leq A_v$, ψ_{c_0} определяется следующим образом:

$$\psi_{c_0} = \ln \left(\frac{16\sigma}{A(\sigma+4)} \right). \quad (45)$$

Если $A > A_v$, ψ_{c_0} определяется следующим образом:

$$\psi_{c_0} = \frac{1}{\sqrt{A}} \frac{\sigma}{I_1(\sqrt{A})}. \quad (46)$$

Таким образом, итерационная формула примет вид:

$$\psi_{c_{m+1}} = \psi_{c_m} + f(\psi_{c_m}) \frac{\psi_{c_m} - \psi_{c_{m-1}}}{f(\psi_{c_m}) - f(\psi_{c_{m-1}})}, \quad (47)$$

где

$$\begin{aligned} f(\psi_{c_0}) &= \sigma - y_{2_0}(1), \\ f(\psi_{c_1}) &= \sigma - y_{2_1}(1); \end{aligned} \quad (48)$$

$\psi_{c_1} = 1.01\psi_{c_0}$, $y_{2_0}(1)$ – значение $y_2(1)$ при $\psi_c = \psi_{c_0}$, $y_{2_1}(1)$ – значение $y_2(1)$ при $\psi_c = \psi_{c_1}$. Условие окончания итерационного процесса:

$$|\psi_{c_{m+1}} - \psi_{c_m}| < \delta, \quad (49)$$

где δ – требуемая погрешность.

Чтобы вычислить $y_2(1)$ при различных значениях ψ_c , мы воспользуемся методом Рунге — Кутты – Мерсона [6]. Значения r находятся по формуле

$$r_{s+1} = r_s + h, \quad (50)$$

где r_0 – точка в окрестности нуля, h – величина шага сетки по r .

Итерационная формула для $W = (y_1, y_2)$ имеет вид:

$$W_{m+1} = W_m + \frac{1}{2}(K_1 + 4K_4 + K_5), \quad (51)$$

где

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{h}{3} f(x_m, W_m), \\ K_2 &= \frac{h}{3} f(x_m + \frac{h}{3}, W_m + K_1), \\ K_3 &= \frac{h}{3} f(x_m + \frac{h}{3}, W_m + \frac{1}{2}K_1 + \frac{h}{2}K_2), \\ K_4 &= \frac{h}{3} f(x_m + \frac{h}{2}, W_m + \frac{3}{8}K_1 + \frac{9}{8}K_3), \end{aligned} \quad (52)$$

$$K_5 = \frac{h}{3} f \left(x_m + h, W_m + \frac{3}{2}K_1 - \frac{9}{8}K_3 + 6K_4 \right).$$

3.3. Метод нахождения потока растворителя J_V и потока ионов J_I

Необходимо найти значения потока растворителя J_V и потока ионов J_I в системе обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dp_v}{dx} &= L'_{11}J_V + L'_{12}J_I, \\ \frac{1}{c_v} \frac{dc_v}{dx} &= L'_{21}J_V + L'_{22}J_I, \\ \frac{d\varphi_v}{dx} &= L'_{31}J_V + L'_{32}J_I, \end{aligned} \quad (53)$$

с начальными условиями:

$$\begin{aligned} p_v(0) &= -2C_L, \\ c_v(0) &= C_L, \\ \varphi_v(0) &= 0, \end{aligned} \quad (54)$$

таким образом, чтобы

$$\begin{aligned} p_v(1) &= -2C_R, \\ c_v(1) &= C_R. \end{aligned} \quad (55)$$

Для этого мы воспользуемся методом секущих для двух уравнений с двумя неизвестными. Итерационные формулы примут вид:

$$\begin{aligned} J_{V_{n+1}} &= J_{V_n} + \frac{(J_{V_n} - J_{V_{n-1}})}{\Delta} \left(\Delta_{I_n} f_1(J_{V_n}, J_{I_n}) - \Delta_{V_n} f_2(J_{V_n}, J_{I_n}) \right), \\ J_{I_{n+1}} &= J_{I_n} + \frac{(J_{I_n} - J_{I_{n-1}})}{\Delta} \left(\Delta_{V_{n-1}} f_2(J_{V_n}, J_{I_n}) - \Delta_{I_{n-1}} f_1(J_{V_n}, J_{I_n}) \right). \end{aligned} \quad (56)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta &= \Delta_{V_n} \Delta_{I_{n-1}} - \Delta_{V_{n-1}} \Delta_{I_n}, \\ \Delta_{V_n} &= f_1(J_{V_n}, J_{I_n}) - f_1(J_{V_n}, J_{I_{n-1}}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_{V_{n-1}} &= f_1(J_{V_n}, J_{I_n}) - f_1(J_{V_{n-1}}, J_{I_n}), \\
\Delta_{I_n} &= f_2(J_{V_n}, J_{I_n}) - f_2(J_{V_n}, J_{I_{n-1}}), \\
\Delta_{I_{n-1}} &= f_2(J_{V_n}, J_{I_n}) - f_2(J_{V_{n-1}}, J_{I_n}), \\
f_1(J_{V_n}, J_{I_n}) &= p_{n_1}(1) + 2C_R, \\
f_1(J_{V_{n-1}}, J_{I_n}) &= p_{n_2}(1) + 2C_R, \\
f_1(J_{V_n}, J_{I_{n-1}}) &= p_{n_3}(1) + 2C_R, \\
f_2(J_{V_n}, J_{I_n}) &= c_{n_1}(1) - C_R, \\
f_2(J_{V_{n-1}}, J_{I_n}) &= c_{n_2}(1) - C_R, \\
f_2(J_{V_n}, J_{I_{n-1}}) &= c_{n_3}(1) - C_R,
\end{aligned} \tag{57}$$

J_{V_0} и J_{I_0} – некоторые числа, $J_{V_1} = 1.01J_{V_0}$, $J_{I_1} = 1.01J_{I_0}$, $p_{n_1}(1)$ и $c_{n_1}(1)$ – значения $p_v(1)$ и $c_v(1)$ при $J_V = J_{V_n}$ и $J_I = J_{I_n}$, $p_{n_2}(1)$ и $c_{n_2}(1)$ – значения $p_v(1)$ и $c_v(1)$ при $J_V = J_{V_{n-1}}$ и $J_I = J_{I_n}$, $p_{n_3}(1)$ и $c_{n_3}(1)$ – значения $p_v(1)$ и $c_v(1)$ при $J_V = J_{V_n}$ и $J_I = J_{I_{n-1}}$. Условие окончания итерационного процесса:

$$\begin{aligned}
|J_{V_{n+1}} - J_{V_n}| &< \delta, \\
|J_{I_{n+1}} - J_{I_n}| &< \delta,
\end{aligned} \tag{58}$$

где δ – требуемая погрешность.

Чтобы вычислить $p_v(1)$, $c_v(1)$ и $\varphi_v(1)$ при различных значениях J_V и J_I мы воспользуемся методом Рунге — Кутты – Мерсона [6]. Значения x находятся по формуле:

$$x_{m+1} = x_m + h, \tag{59}$$

где $x_0 = 0$, h – величина шага сетки по x .

Итерационная формула для $Y = (p_v, c_v, \varphi_v)$ примет вид:

$$Y_{m+1} = Y_m + \frac{1}{2}(K_1 + 4K_4 + K_5), \quad (60)$$

где

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{h}{3}f(x_m, Y_m), \\ K_2 &= \frac{h}{3}f\left(x_m + \frac{h}{3}, Y_m + K_1\right), \\ K_3 &= \frac{h}{3}f\left(x_m + \frac{h}{3}, Y_m + \frac{1}{2}K_1 + \frac{h}{2}K_2\right), \\ K_4 &= \frac{h}{3}f\left(x_m + \frac{h}{2}, Y_m + \frac{3}{8}K_1 + \frac{9}{8}K_3\right), \\ K_5 &= \frac{h}{3}f\left(x_m + h, Y_m + \frac{3}{2}K_1 - \frac{9}{8}K_3 + 6K_4\right). \end{aligned} \quad (61)$$

4. Анализ результатов

С помощью системы компьютерной алгебры Maple были получены значения мембранного потенциала Φ для различных значений параметров в водном растворе хлорида калия, который диссоциирует на ионы K^+ и Cl^- .

Таблица 1 - Используемые при расчётах данные, включающие в себя характерную величину концентрации C_{ref} , постоянную Фарадея F , температуру T , универсальную газовую постоянную R_g , коэффициенты диффузии положительных ионов D_+ и отрицательных ионов D_- , диэлектрическую проницаемость ε , электрическую постоянную ε_0 , динамическую вязкость μ .

C_{ref} , моль/м ³	F , Кл/моль	T , К	R_g , Дж/(моль · К)	
1	96485	298.15	8.3144	
D_+ , м ² /с	D_- , м ² /с	ε	ε_0 , Ф/м	μ , Па · с
$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	78.49	$8.85 \cdot 10^{-12}$	$8.8 \cdot 10^{-4}$

На рисунке 7 изображены кривые, для которых $\sigma = 0.01$, $C_R = 1$. Однако значения радиуса поры R разные.

Мембранный потенциал является отрицательным, что свидетельствует о селективности по отношению к аниону (заряд стенки поры положительный).

С учётом того, что концентрация в правом резервуаре берётся фиксированной, при последовательном увеличении концентрации в левом резервуаре значение мембранного потенциала растёт по абсолютной величине.

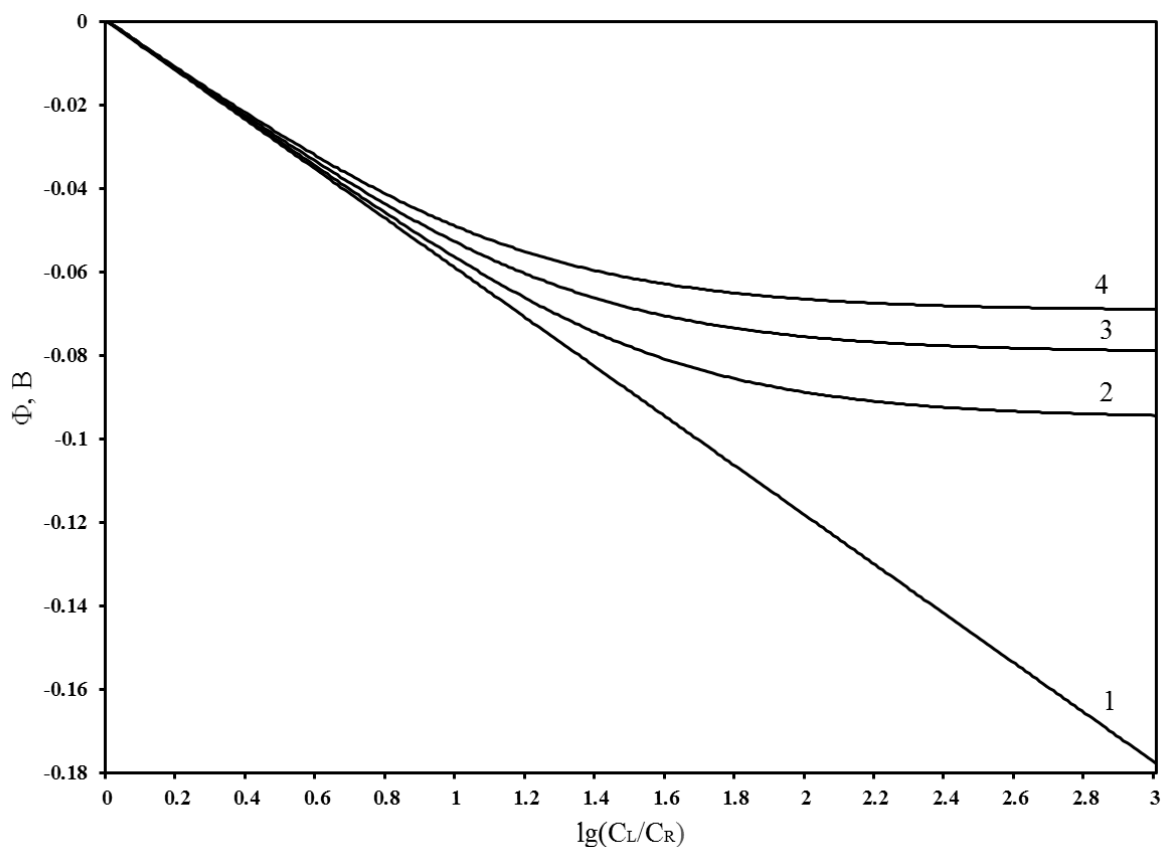


Рисунок 7 - Мембранный потенциал, соответствующий идеальной селективности (1). Мембранный потенциал Φ

при $R = 5 \cdot 10^{-9}$ (2), $R = 9 \cdot 10^{-9}$ (3), $R = 13 \cdot 10^{-9}$ (4).

Причём, резкое изменение на начальных этапах повышения концентрации сменяется стабилизацией на последующих этапах.

Коме того, положение кривых на графике позволяет сделать вывод, что увеличение радиуса нанопоры приводит к ослаблению её селективности за счет менее плотного перекрытия двойных электрических слоев.

На рисунке 8 изображены кривые, для которых выполняются условия: $R = 8 \cdot 10^{-9}$, $C_R = 1$. Однако значения плотности заряда σ разные.

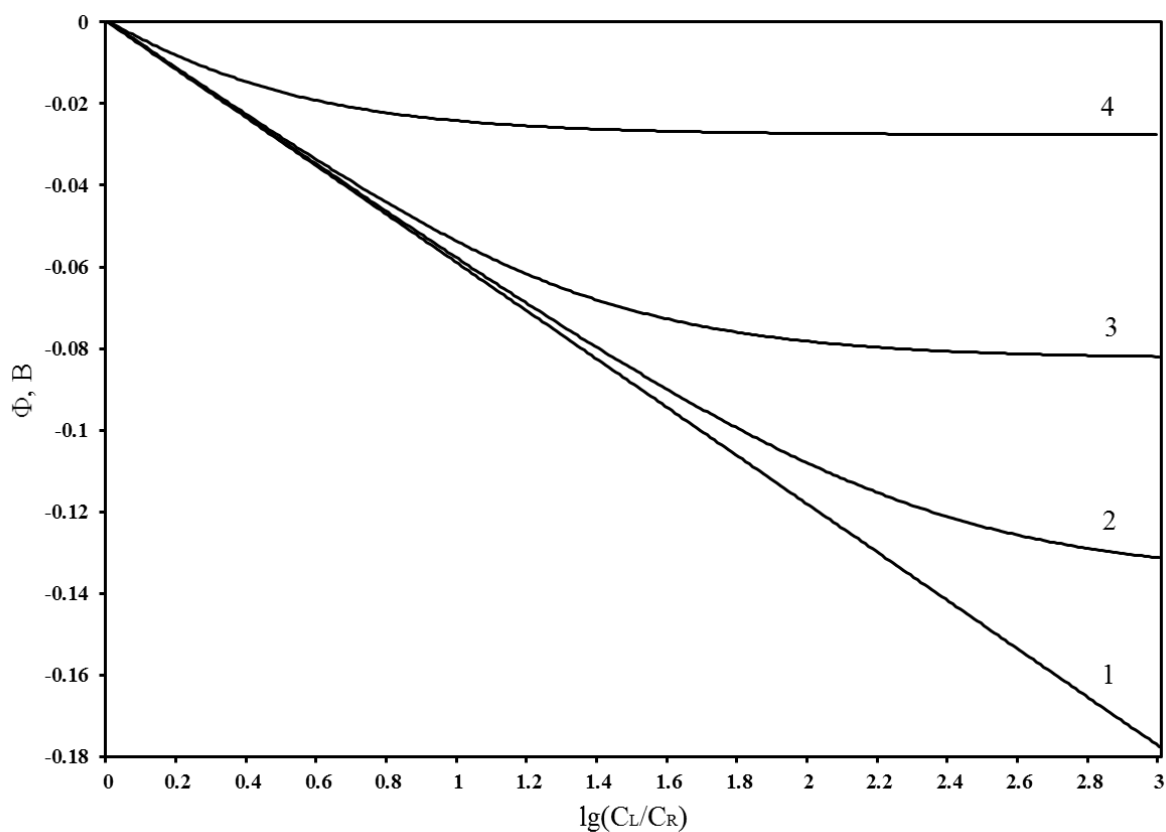


Рисунок 8 - Мембранный потенциал, соответствующий идеальной селективности (1). Мембранный потенциал Φ при $\sigma = 10^{-1}$ (2), $\sigma = 10^{-2}$ (3), $\sigma = 10^{-3}$ (4).

Как и в предыдущем случае, на графике наблюдается увеличение значения мембранного потенциала по абсолютной величине при повышении концентрации ионов в левом резервуаре.

Кроме того, положение кривых позволяет сделать вывод, что уменьшение величины поверхностного заряда нанопоры приводит к ослаблению её селективности.

На рисунке 9 изображены кривые, для которых выполняются условия: $R = 8 \cdot 10^{-9}$, $\sigma = 0.01$. Однако значения концентрации в правом резервуаре C_R разные.

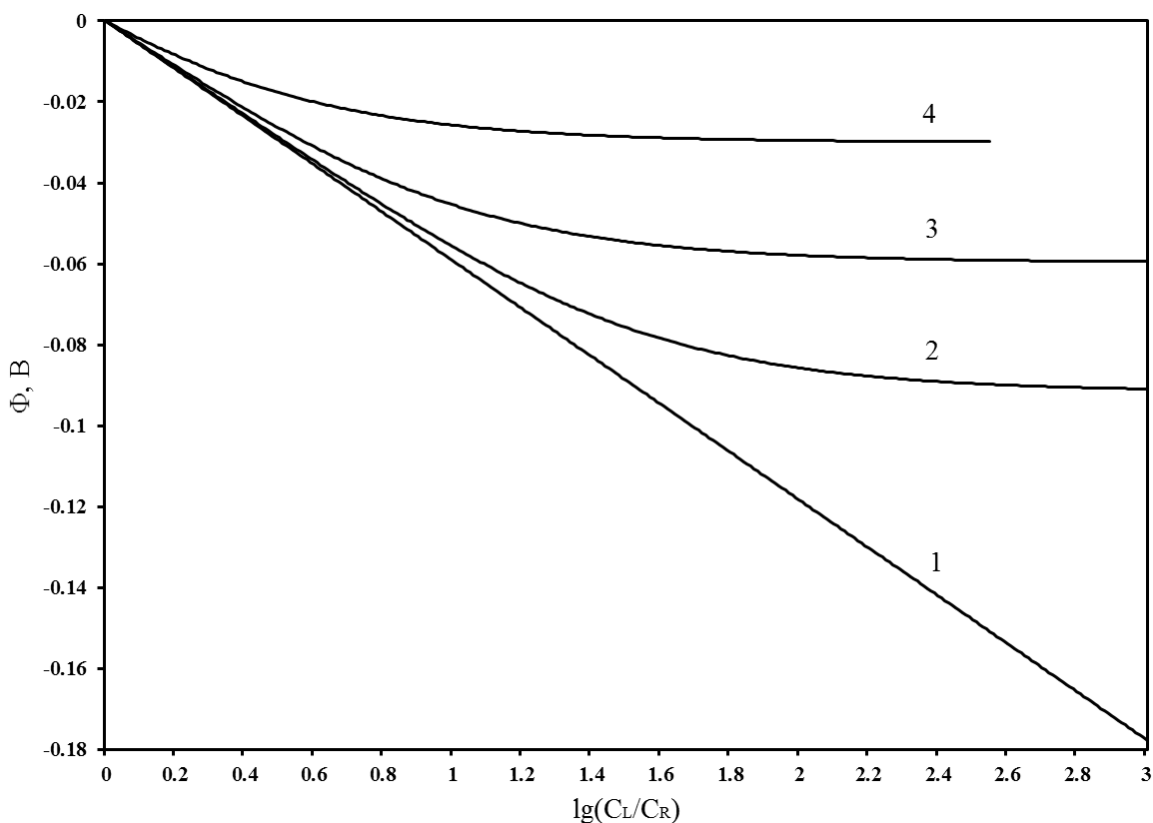


Рисунок 9 - Мембранный потенциал, соответствующий идеальной селективности (1). Мембранный потенциал Φ при $C_R = 0.7$ (2), $C_R = 2.45$ (3), $C_R = 8.575$ (4).

Как можно заметить, повышение концентрации ионов в левом резервуаре приводит к увеличению абсолютной величины мембранного потенциала.

На графике видно, что при повышении концентрации в правом резервуаре селективность нанопоры ослабевает. Другими словами, при одном и том же значении концентрации в левом резервуаре, изменение концентрации в правом резервуаре в сторону увеличения говорит об ослаблении селективности нанопоры. Это происходит вследствие уменьшения размера двойного электрического слоя, определяемого длиной Дебая (18).

Заключение

В данной работе была изучена и реализована математическая модель транспорта ионов в нанопорах мембран. На основе данной модели были выполнены расчеты мембранного потенциала при различных значениях параметрах.

В процессе написания алгоритма нахождения мембранного потенциала, были использованы ряд математических методов, в том числе метод Рунге-Кутты, методы секущих для уравнений с одной неизвестной и двумя неизвестными. Алгоритм был представлен в виде кода в системе компьютерной алгебры Maple.

В работе проанализированы зависимости мембранного потенциала, построенные на основе решения математической модели. Результаты таковы, что повышение концентрации ионов в левом резервуаре при фиксированном значении концентрации в правом резервуаре приводит к увеличению абсолютной величины мембранного потенциала; увеличение радиуса нанопоры и уменьшение величины поверхностного заряда нанопоры приводят к ослаблению её селективности. Кроме того, изменение концентрации в правом резервуаре в сторону увеличения при фиксированном значении концентрации в левом резервуаре приводит к ослаблению селективности нанопоры за счет уменьшения толщины двойного электрического слоя.

Список использованных источников

1. Ryzhkov, I. I. Experimental and modelling study of ionic selectivity in carbon coated alumina nanofiber membranes / I. I. Ryzhkov, D. V. Lebedev, V. S. Solodovnichenko, A. V. Shiverskiy, M. M. Simunin, V. A. Parfenov. Submitted to Chemical Engineering Transactions, 2017.
2. Мембранные процессы разделения [Электронный ресурс]: Химик. – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2499.html>.
3. Рубин, А. Б. Биофизика [Электронный ресурс] / А. Б. Рубин. – Режим доступа: <http://library.biophys.msu.ru/rubin/>.
4. Schoch, R. B. Transport phenomena in nanofluidics / R. B. Schoch, J. Han, Ph. Renaud // Rev. Mod. Phys. Vol. 80. No. 3. 2008.
5. Peters, P.B. Analysis of electrolyte transport through charged nanopores / P.B. Peters, R. van Roij, M. Z. Bazant, P. M. Biesheuvel. // Physical review E. Vol. 93. No. 5. 2016.
6. Лобов, Н. И. Численные методы решения задач теории гидродинамической устойчивости: Учебное пособие / Н. И. Лобов, Д. В. Любимов, Т. П. Любимова. - Перм. ун-т: Пермь, 2003. - 103 с.