

УДК 532.516

В.И. Елисеєв¹, Ю.П. Совит², Б.А. Блюсс¹

¹*Институт геотехнической механики НАН Украины*
²*Днепропетровский национальный университет им. Олеса Гончара*

ИОНОПЕРЕНОС ПРИ КОНВЕКТИВНО – ДИФФУЗИОННОМ РАЗДЕЛЕНИИ ПОТОКОВ

Розглядаються модельні задачі про розподіл зарядонесущих компонентів на два потоки за допомогою мембрани в комірці діалізного апарату. Для більш яскравого виявлення ефекту поділу компоненти приймаються такими, щоб вони помітно відрізнялися один від одного масою іонів і коефіцієнтами дифузії. Розглянуто конвективно-дифузний процес переходу іонів через мембрани, що мають різні фізичні особливості, які створюють опір переходу. В результаті розв'язку отримані розподіли потенціалів і компонентів в об'ємі комірки діалізного апарату в залежності від часу. Показано, що в капілярі і мембрані порівняно швидко встановлюється квазірівноважний стан, що визначає співвідношення витрат компонентів в каналах комірки.

Ключові слова: *поділ компонентів, мембрана, капіляр, діалізний апарат, конвективно-дифузний процес, розподіл потенціалів.*

Рассматриваются модельные задачи о разделении зарядонесущих компонентов на два потока с помощью мембраны в ячейке диализного аппарата. Для более яркого обнаружения эффекта разделения компоненты принимаются такими, чтобы они заметно отличались друг от друга массой ионов и коэффициентами диффузии. Рассмотрен конвективно-диффузионный процесс перехода ионов через мембраны, имеющие различные физические особенности, создающие сопротивление переходу. В результате решения получены распределения потенциалов и компонентов в объеме ячейки диализного аппарата в зависимости от времени. Показано, что в капилляре и мембране сравнительно быстро устанавливается квазиравновесное состояние, определяющее соотношение расходов компонентов в каналах ячейки.

Ключевые слова: *разделение компонентов, мембрана, капилляр, диализный аппарат, конвективно-диффузионный процесс, распределение потенциалов.*

Model problems on the separation of charge-carrying components into two streams using a membrane in a cell of a dialysis apparatus are considered. For a brighter detection of the separation effect, the components are taken such that they differ markedly from each other in the mass of ions and diffusion coefficients. The convective-diffusion process of transition of ions through membranes with different physical features that create resistance to the transition is considered. As a result of the solution, the potential and component distributions were obtained in the cell volume of the dialysis apparatus as a function of time. It was shown that a quasi-equilibrium state is established relatively quickly in the capillary and the membrane, which determines the ratio of the flow rates of the components in the cell channels.

Keywords: *separation of components, membrane, capillary, dialysis apparatus, convective-diffusion process, potential distribution.*

Введение. Одной из фундаментальных проблем современной физикохимии является разделение зарядов на межфазных границах. Как отмечается в [1] интерес к процессам на границах раздела сред связан с тем, что наш мир по существу многофазен. Практически все энергопреобразующие процессы в живых системах (дыхание, фотосинтез) протекают на границе раздела жидких фаз. Однако, в редких случаях границы между двумя жидкими фазами не включают в себя третьей субстанции. Чаще, как в биологических системах, так и в уже многих технологических процессах присутствуют мембраны или жидкие пленки, выполняющие роль мембран, вследствие чего они представляют некоторый переходной слой со своими физико-химическими свойствами. Мембранным технологиям и, в частности, ионообменным мембранам посвящено уже большое количество работ, например [2, 3]. Мембраны являются важнейшими элементами в диализных аппаратах, используемых для разделения компонентов потока, в частности, для очистки воды, для очистки крови от метаболитов (гемодиализ), а также для ионного фракционирования. Значительный научный и практический интерес представляют ионообменные мембраны, работающие в режиме ультра- и нанофильтрации, когда состав электролитов оказывает заметное влияние на селективные характеристики мембран [4]. Однако, в целом на процесс ионопереноса при диализе потоков будет оказывать влияние и конструкция аппарата. Для таких аппаратов, как, например, аппарат для очистки крови, когда размеры ячейки (основного функционального элемента) определяются миллиметрами и их долями, уже нельзя выделить мембрану, как автономную часть аппарата. В этом случае необходимо рассматривать всю рабочую часть как некоторую единую систему. Медицинским аспектам работы такого гемодиализного аппарата посвящена работа [5, 6], вопросы массопереноса освещены в [6-8]. Известно, что плазму крови можно считать, как коллоидным раствором, содержащим различные белковые соединения, так и электролитом с ионами различных солей [9]. В фармацевтической отрасли в составе растворов могут содержаться ионы больших сложных молекул, различающиеся существенно своими массами и коэффициентами диффузии. Вследствие этого представляет большой интерес ионоперенос в диализных каналах с учетом пропускной способности мембран.

Ионоперенос в жидких электролитах с учетом взаимодействия зарядонесущих компонентов с фазовыми поверхностями и, в частности, твердыми телами является предметом исследований в электрохимии [10]. На протяжении XIX и XX веков экспериментальными и термодинамическими методами были получены фундаментальные результаты. С развитием вычислительной техники и численных методов становится возможным проводить математическое моделирование процессов с учетом ионопереноса, однако такие попытки во многих практически важных случаях наталкиваются на большие трудности, связанные как с физико-химическими проблемами, так и с математическими. Физико-химические трудности обусловлены, естественно, сложностью многопараметрических процессов и недостаточным

уровнем знания, трудности вычислительной стороны определяются громадным числом, появляющимся при обезразмеривании уравнения для потенциала.

Выпишем основные уравнения ионопереноса в форме [11].

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = \operatorname{div} \vec{J}_j + R_j, \quad (1)$$

$$\vec{J}_j = -D_j \operatorname{grad} c_j - w_j c_j z_j F \operatorname{grad} \varphi + c_j \vec{V}, \quad (2)$$

$$\operatorname{div}(\varepsilon_0 \varepsilon \cdot \operatorname{grad} \varphi) = -F \sum_{j=1}^N z_j \frac{c_j}{M_j}, \quad (3)$$

где t - время, с; c_j - массовые концентрации компонентов; \vec{V} - гидродинамическая скорость среды, м/с; φ электрический потенциал, В; w_j - скорость миграции ионов, м²/с; D_j - коэффициенты диффузии компонентов, м²/с; M_j - молярные массы, кг/моль; R_j - источник, характеризующий скорость химических реакций с участием j -го компонента; F - число Фарадея, Кул/моль; ε_0 - диэлектрическая постоянная вакуума, Ф; ε - коэффициент диэлектрической постоянной среды; \vec{J}_j - поток j -го компонента; z_j - заряд. В записанной системе уравнение (1) является условием сохранения j -го компонента, второе уравнение определяет величину потока и третье является уравнением Пуассона. Численное моделирование с использованием уравнения (3) наталкивается на большие трудности связанные с тем, что при обезразмеривании его для областей с обычными масштабами (1 мм – 1м), появляется очень большое число, требующее, соответственно очень малого шага интегрирования, которое практически не дает возможности получить результат в масштабах реального времени. Таким образом, математическая жесткость системы, вызванная уравнением Пуассона значительно ограничивает практическую возможность получения решений. Это настраивает исследователей на поиски методов упрощения уравнений для получения необходимого результата. В настоящее время имеется, как бы два основных направления в разработке численных методов. Один из них, в основе которого лежит условие электронейтральности

$$\sum_{j=1}^N z_j \frac{c_j}{M_j} = 0, \quad (4)$$

сформулирован в работах [11, 12]. Согласно этому направлению в дискретизованных уравнениях по известному полю напряжения и начальному распределению компонентов на i – ом шаге определяются концентрации каждого j -го компонента. Принимая далее, что концентрации вычислены с

достаточной точностью, в дискретизованных уравнениях путем удаления одного из членов либо конвективного (метод 1), либо диффузионного (метод 2) составляется уравнение для потенциала, которое затем решается. В следующих двух методах потенциал определяется из каждого уравнения для j -го компонента, а затем усредняется (метод 3 и 4). Помимо этих процедур предусмотрен дополнительный шаг для более точного восстановления электронейтральности. В презентации [13] показана вся совокупность операций, приводящая к решению конвективных уравнений с учетом миграции ионов.

Второе направление разработки методов решения уравнений массообмена (1–3) связано с декомпозицией систем уравнений Нернста – Планка – Пуассона. Идея этого подхода сформулирована в [14], где отмечается, что структура рассматриваемых уравнений такова, что при известном распределении потенциала концентрации компонентов определяются достаточно легко, причем каждому компоненту соответствует свое уравнение, т.е. оно определяется независимо от других компонентов. Таким образом, если считать, что потенциал известен, то декомпозиция уравнений (расщепление) проведена. Однако, сложность заключается в том, что необходимо получить обоснованное распределение потенциала. Этому вопросу посвящено несколько работ исследователей этого направления, например [15, 16]. В какой-то степени идея декомпозиции для уравнений (1–3) в общем случае для бинарного электролита в двухмерном пространстве получила завершение в диссертационной работе [17]. В этой работе найдены наиболее общие уравнения, замыкающие процесс декомпозиции. Это в значительной степени устраняет тот недостаток первоначального подхода в рамках этой теории, когда в определении распределения потенциала допускался некоторый произвол. Однако, на наш взгляд, неизбежное по сути метода увеличение степени уравнений, должно приводить к усложнению счетной процедуры и к установлению более сложных граничных условий в задачах. В результате всего этого вопрос о точности решения остается открытым.

Постановка задачи. Примем, что схема разделения потока близка к схеме ячейки гемодиализного аппарата, например [18], но в отличие от этой работы будем рассматривать несколько более простую, т.е. плоскую задачу (рис. 1).

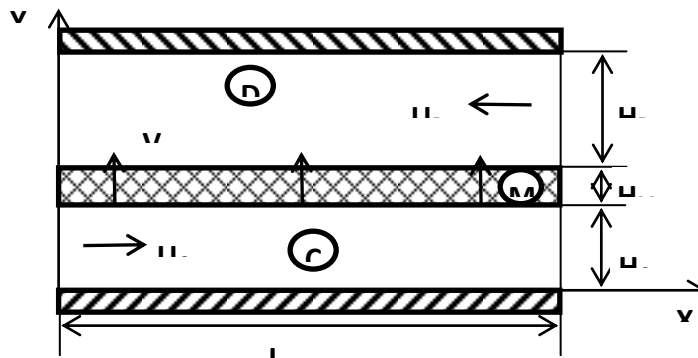


Рис. 1. Схема течения

Будем считать, что концентрации зарядонесущих компонентов невелики и внешнего электрического поля нет. В этом случае пренебрежем влиянием электрического потенциала на скорости потоков, вследствие чего примем, что скорости в каналах и в разделяющей мембране известны и могут быть записаны следующими выражениями:

$$u_C = U_C X_C \eta_C (1 - \eta_C), \quad v_C = -\frac{1}{2} U_C \left(\frac{H_C}{L} \right) \left(\frac{dX_C}{d\zeta} \right) \eta_C \left(1 - \frac{2}{3} \eta_C^2 \right), \quad (5)$$

$$u_D = -U_D X_D \eta_D (1 - \eta_D), \quad v_D = -U_D \frac{1}{6} \left(\frac{H_D}{L} \right) \left(\frac{dX_D}{d\zeta} \right) (1 - 3\eta_D + 2\eta_D^2), \quad (6)$$

$$u_M = 0, \quad v_M = -\frac{1}{6} U_C \left(\frac{H_C}{L} \right) \left(\frac{dX_C}{d\zeta} \right), \quad (7)$$

где $\zeta = x/L$, $\eta_C = y/H_C$, $\eta_D = [y - (H_C + H_M)]/H_D$, x, y - система координат; u_C, u_M, u_D - продольные скорости в каналах; v_C, v_M, v_D - поперечные скорости в каналах; U_C, U_D - масштабы скоростей; X_C, X_D - функции от относительной продольной координаты, характеризующие переток жидкости из одного канала в другой. В нашем случае положим, что поперечная скорость через мембрану постоянна по длине канала, т.е. $X_C = 1 - a_C \zeta$, $X_D = 1 - a_D (\zeta - 1)$, при этом для согласования расходов необходимо условие $a_D = \frac{U_C}{U_D} \frac{H_C}{H_D} a_C$, H_C, H_M, H_D -

поперечные масштабы областей; L - длина ячейки.

Выпишем теперь уравнения ионотранспорта (1 - 3) в безразмерной форме (компонент с индексом 1 принимается отрицательным, с индексом 2 - положительным):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c_{K,1}}{\partial \tau} + \frac{T}{H_K} \left(u_K \frac{H_K}{L} \frac{\partial c_{K,1}}{\partial \zeta} + v_K \frac{\partial c_{K,1}}{\partial \eta} \right) = \\ & = d_{K,1} \left(\frac{H_C}{H_K} \right)^2 \left[\left(\frac{H_K}{L} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial c_{K,1}}{\partial \zeta} - \gamma_{K,1} \frac{\partial \phi_K}{\partial \zeta} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial c_{K,1}}{\partial \eta} - \gamma_{K,1} \frac{\partial \phi_K}{\partial \eta} \right) \right], \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c_{K,2}}{\partial \tau} + \frac{T}{H_K} \left(u_K \frac{H_K}{L} \frac{\partial c_{K,2}}{\partial \zeta} + v_K \frac{\partial c_{K,2}}{\partial \eta} \right) = \\ & = d_{K,2} \left(\frac{H_C}{H_K} \right)^2 \left[\left(\frac{H_K}{L} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial c_{K,2}}{\partial \zeta} + \gamma_{K,2} \frac{\partial \phi_K}{\partial \zeta} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial c_{K,2}}{\partial \eta} + \gamma_{K,2} \frac{\partial \phi_K}{\partial \eta} \right) \right], \quad (9) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{H_K}{L}\right)^2 \frac{\partial^2 \varphi_K}{\partial \zeta^2} + \frac{\partial^2 \varphi_K}{\partial \eta^2} = \Phi_C \frac{\varepsilon_C}{\varepsilon_K} \left(\frac{H_K}{H_C}\right)^2 (m_1 c_{K,1} - m_2 c_{K,2}), \quad (10)$$

где $\tau = t/T$, $\zeta = x/L$, $\eta = \eta_K$, $d_{K,J} = D_{K,J}/D$, $m_J = M_J/M$, $\gamma = w_J F_J / D_J$, $T = H_C^2 / D$, $\Phi = \rho F H_C^2 / \varepsilon_0 \varepsilon_C M$, индекс $K = C, M, D$ определяет область нахождения рассматриваемого компонента (C – капилляр; M – мембрана; D – диализный канал). Граничными условиями для выписанных величин являются равенства соответствующих концентраций, их потоков по оси y $J_{K,J}^Y$, электрических потенциалов и нормальных составляющих электрической индукции $D_K^Y = -\varepsilon_0 \varepsilon_K (\partial \varphi_K / \partial y)$, которые можно записать в следующем виде (плотности сред в каналах будем считать одинаковыми):
на границе $C - M$ будем иметь

$$c_{M,J} = c_{C,J}, J_{M,J}^Y = J_{C,J}^Y, \varphi_M = \varphi_C, D_M^Y = D_C^Y; \quad (11)$$

на границе $M - D$, соответственно

$$c_{D,J} = c_{M,J}, J_{D,J}^Y = J_{M,J}^Y, \varphi_D = \varphi_M, D_D^Y = D_M^Y; \quad (12)$$

на внешних стенках каналов C и D равенство нулю потоков.

Для численных расчетов уравнений (4 – 6) обезразмерим эти уравнения, введя масштаб времени T , коэффициент диффузии D и молекулярную массу M . Используя также длину ячейки и поперечные размеры областей H_C, H_M, H_D , получим безразмерные уравнения (покажем это на примере области C):

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{C,1}}{\partial \tau} + \frac{T}{H_C} U_C \left(u_C \frac{H_C}{L} \frac{\partial c_{C,1}}{\partial \zeta} + v_C \frac{\partial c_{C,1}}{\partial \eta} \right) = \\ = d_{C1} \left[\left(\frac{H_C}{L} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial c_{C,1}}{\partial \zeta} - \gamma_{C,1} \frac{\partial \varphi_C}{\partial \zeta} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial c_{C,1}}{\partial \eta} - \gamma_{C,1} \frac{\partial \varphi_C}{\partial \eta} \right) \right], \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{C,2}}{\partial \tau} + \frac{T}{H_C} U_C \left(u_C \frac{H_C}{L} \frac{\partial c_{C,2}}{\partial \zeta} + v_C \frac{\partial c_{C,2}}{\partial \eta} \right) = \\ = d_{C2} \left[\left(\frac{H_C}{L} \right)^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial c_{C,2}}{\partial \zeta} + \gamma_{C,2} \frac{\partial \varphi_C}{\partial \zeta} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial c_{C,2}}{\partial \eta} + \gamma_{C,2} \frac{\partial \varphi_C}{\partial \eta} \right) \right], \end{aligned} \quad (14)$$

$$\left(\frac{H_C}{L}\right)^2 \frac{\partial^2 \varphi_C}{\partial \zeta^2} + \frac{\partial^2 \varphi_C}{\partial \eta^2} = \Phi_C (m_1 c_{C,1} - m_2 c_{C,2}), \quad (15)$$

где $\tau = t/T$; $d_{C,J} = D_{C,J}/D$; γ - коэффициент подвижности иона [10]; $m_J = M/M_J$, масштаб времени принят равным $T = H_C^2/D$. Получаемый при обезразмеривании коэффициент $\Phi_C = \rho_C F H_C^2 / \varepsilon_0 \varepsilon_C M$, как правило, является громадным числом, что служит большим препятствием для математических вычислений потенциала, что и было отмечено во введении. Другим затруднением при решении системы (13 - 15) является отсутствие в уравнениях производных потенциала по времени. В данной работе используем известный метод решения [19], который применяется с успехом в задачах гидродинамики, например [20]. Он заключается в том, что уравнения для давления дополняются искусственным членом с некоторым релаксационным коэффициентом. В этом случае уравнения становятся параболическими и становятся более удобными для применения различных численных методов. Данный прием привлекает к себе своей простотой и универсальностью и часто используется в задачах технологического направления, в которых процессы изменяются сравнительно медленно для быстроизменяющихся параметров. В работах [22], в которых рассматривался ионперенос, этот метод нашел свое применение и показал свои возможности, однако затруднений связанных с параметром Φ он не снимает, поэтому шаг интегрирования по-прежнему должен оставаться очень малым. С вводом релаксационного коэффициента уравнение (15) может быть переписано в следующем виде:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \beta \left[\left(\frac{H_C}{L}\right)^2 \frac{\partial^2 \varphi_C}{\partial \zeta^2} + \frac{\partial^2 \varphi_C}{\partial \eta^2} - \Phi_C (m_1 c_{C,1} - m_2 c_{C,2}) \right], \quad (16)$$

где коэффициент β является искусственной величиной. Расчеты, проделанные в указанных работах, показали, что значения β от 10 до 100 слабо влияют на результат, это связано опять-таки с большой величиной коэффициента Φ . Параболизация уравнения Пуассона указывает на то, что, помимо концентраций, необходимо задать начальные условия и для потенциала. Таким образом, примем, что при $\tau = 0$

$$\begin{aligned} c_{C,1} &= c_{C,1}^*, \quad c_{C,2} = c_{C,2}^*, \quad m_1 c_{C,1}^* = m_2 c_{C,2}^*, \\ c_{M,1} &= c_{D,1} = 0, \quad c_{M,2} = c_{D,2} = 0, \quad \varphi_C = \varphi_M = \varphi_D = 0, \end{aligned} \quad (17)$$

где $c_{C,1}^*$ и $c_{C,2}^*$ являются постоянными величинами, при этом в начальный момент раствор в канале С принимается электронейтральным, о чем сви-

детельствует третье условие в первой строчке (17) (условие электронейтральности) и, соответственно, равенство нулю потенциала. Теперь примем также, что раствор электролита, втекающий в канал С электронейтрален, а жидкость, поступающая в канал D на входе не имеет зарядонесущих компонентов, тогда граничные условия в начале и в конце ячейки можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \text{при } \zeta = 0 \quad c_{C,1} = c_{C,1}^*, \quad c_{C,2} = c_{C,2}^*, \quad \varphi_C = 0; \\ \partial c_{M,J} / \partial \zeta = 0, \quad \partial \varphi_M / \partial \zeta = 0; \\ \partial c_{D,J} / \partial \zeta = 0, \quad \partial \varphi_D / \partial \zeta = 0; \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \text{при } \zeta = 1 \quad \partial c_{C,J} / \partial \zeta = 0, \quad \partial \varphi_C / \partial \zeta = 0; \\ \partial c_{M,J} / \partial \zeta = 0, \quad \partial \varphi_M / \partial \zeta = 0; \\ c_{C,J} = 0, \quad \varphi_D = 0. \end{aligned} \quad (19)$$

Таким образом, в соответствии с постановкой задачи рассматривается ситуация, когда бинарный электролит, втекающий в канал С с некоторого времени $\tau = 0$ начинает раздваиваться за счет конвективно-диффузионного переноса через некоторую мембрану с большим сопротивлением. В зависимости от соотношения диффузионной и конвективной составляющих потока здесь возможны варианты образования конвективно-диффузионных потенциалов, причиной возникновения которых является отличие коэффициентов диффузии отрицательных и положительных ионов. Ионы, обладающие несколько большими величинами коэффициента диффузии, должны в большем количестве проникать в канал D и выноситься текущей там жидкостью. Покажем теперь результаты расчетов некоторых вариантов задач, отличающихся друг от друга, как простым перебором задающих параметров, так и более принципиальным характером – механизмом селективности мембран. Далее представлены результаты расчетов модельных задач, в основе которых практически нет конкретных условий и конкретных свойств растворов и компонентов, хотя физические величины берутся в близком соответствии с реальными веществами. Для расчета были взяты следующие величины:

$$\begin{aligned} H_C = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}; \quad H_M = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}; \quad H_D = 6 \cdot 10^{-3} \text{ м}; \quad L = 0.1 \text{ м}; \quad \rho = 10^3 \text{ кг/м}^3; \quad D = 10^{-8} \\ \text{м}^2/\text{с}; \quad d_{C,1} = d_{D,1} = 1; \quad d_{D,2} = d_{D,2} = 2; \quad d_{M,1} = d_{C,1}/10; \quad d_{M,2} = d_{C,2}/10; \quad \gamma = 35; \\ \varepsilon_C = \varepsilon_D = 80; \quad \varepsilon_M = 40; \quad U_C = 0,01 \text{ м/с}; \quad U_D = 0,02 \text{ м/с}. \end{aligned}$$

Неселективная мембрана. Мембрана без стационарного электрического заряда. Примем, что мембрана практически свободно пропускает рассматриваемые зарядонесущие компоненты. На рис. 2 приведены кривые изменения потенциала в различных сечениях ячейки диализного аппарата (на рис. А – потенциал в капилляре, Б – в мембране и на рис. В – в

диализном канале). Из расчета видно, что в капилляре и мембране приведенные кривые практически стационарны, в диализном канале они еще изменяются, при этом максимум потенциала (кривая 1) приходится на середину второй половины ширины канала. На следующем рис. 3 показаны кривые изменения концентраций отрицательного компонента вдоль капилляра на разных расстояниях от мембраны при различных величинах перетока жидкости из капилляра в диализный канал. Для положительной компоненты, как показывают расчеты (здесь это не приведено), в капилляре и мембране практически будет то же самое, т.е. относительные значения положительного и отрицательного компонентов очень слабо отличаются друг от друга.

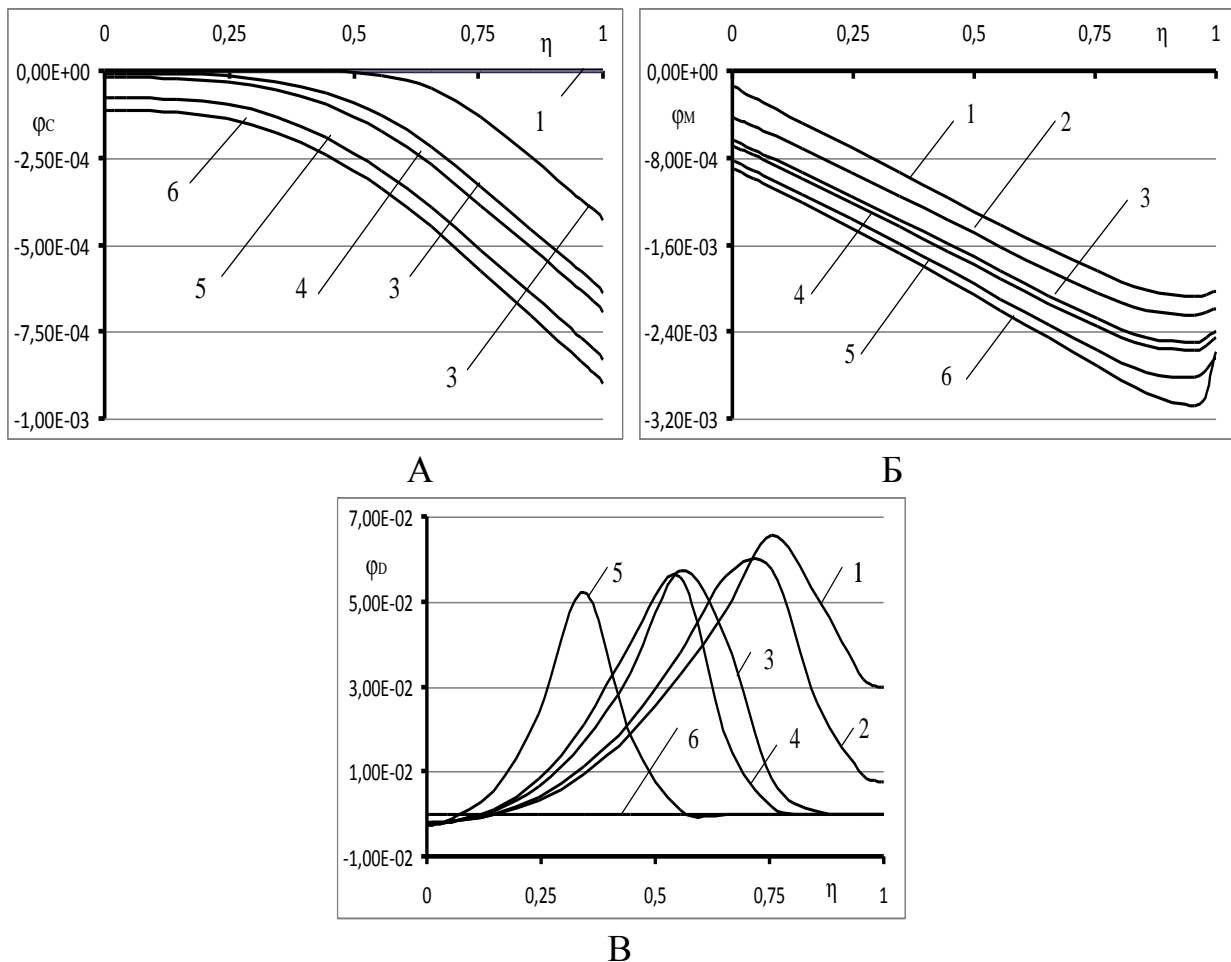


Рис. 2. Изменение потенциала в поперечных сечениях каналов при $t = 1,2$ с для случая $dX_C / d\zeta = 0,05$ (А – капилляр; Б – мембрана; В – канал):
 кривая 1 - $\zeta = 0$; 2 - $0,145$; 3 - $0,445$; 4 - $0,555$; 5 - $0,855$; 6 - $1,0$

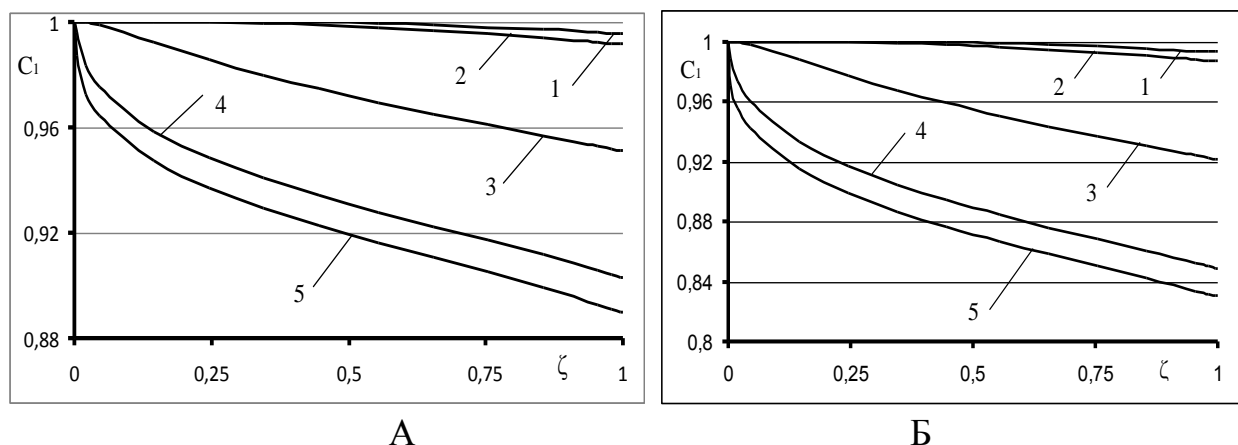


Рис. 3. Изменение относительных концентраций отрицательного компонента вдоль капилляра при $t = 1,2$ с (А - $dX_C/d\zeta = 0,05$; Б - $dX_C/d\zeta = 0,01$): кривая 1 - $\eta = 0$; 2 - 0,345; 3 - 0,755; 4 - 0,955; 5 - 1,0

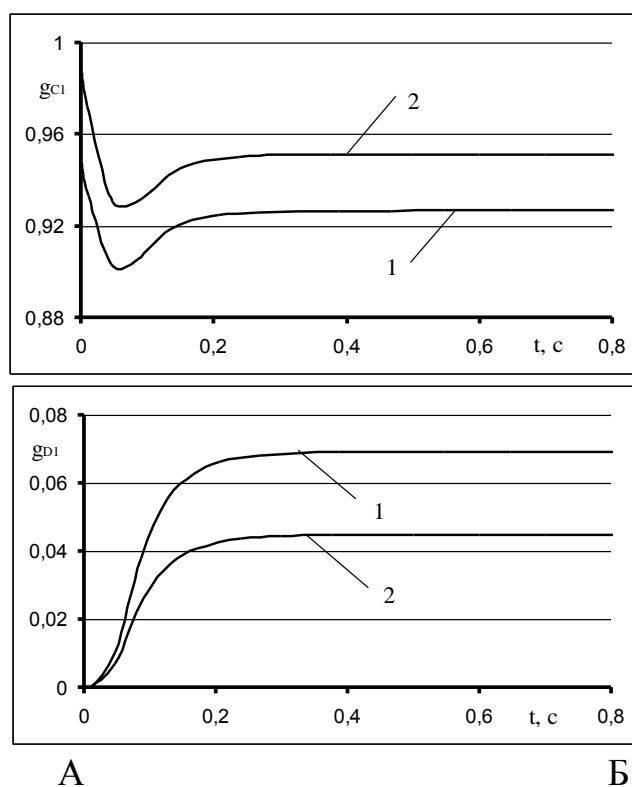


Рис. 4. Изменение относительных расходов отрицательного компонента в выходных сечениях по времени (А – капилляр; Б – диализный канал): кривая 1 - $dX_C/d\zeta = 0,05$; 2 - $dX_C/d\zeta = 0,01$

Из рис. 4 следует, что уже при $t = 0,6 - 0,8$ с расходы через выходные сечения достигают своих максимальных значений, при этом сумма относительных выходных расходов для первого варианта равна 0,9957, а сумма во втором случае 0,9960. Эти цифры указывают на то, что ошибка в расчетах

примерно составляет 0,4%, что является вполне приемлемой. Из рис. 4 А видно, что при перетоке, характеризуемом величиной $dX_c/d\zeta=0,01$, в капилляре остается расход 0,9513 от первоначального, для большего перетока величина относительного расхода понижается и во втором случае становится равным 0,9266, т.е. Естественно, увеличение поперечной скорости в мембране (увеличение перетока) приводит к уменьшению расхода через капилляр. Однако, как видно из рис. 3, концентрации отрицательного компонента в капилляре при более высоком поперечном потоке оказывается несколько выше, чем для более низкого значения поперечной скорости в капилляре.

Мембрана с распределенным объемным отрицательным зарядом. В этом варианте, как бы в противоположность предыдущему, примем, что некоторая группа отрицательных ионов попала в мембрану и забила собой наиболее узкие проходы, в результате чего они (ионы) потеряли подвижность и остались в объеме мембраны. В соответствии с этим мембрана как бы получает некоторый отрицательный заряд, который должен оказывать влияние на движение зарядонесущих молекул, как в ее окрестности, так и внутри нее. В [23] для конкретных мембран установлена зависимость электрического потенциала адсорбированного заряда в мембране в зависимости от объемной доли твердого материала, при этом учитываются морфологические особенности поверхности мембран. Здесь же мы будем рассматривать упрощенную схему расположения зарядов, т.е. равномерную по объему, тогда уравнение (16) перепишем в виде:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \beta \left[\left(\frac{H_c}{L} \right)^2 \frac{\partial^2 \varphi_c}{\partial \zeta^2} + \frac{\partial^2 \varphi_c}{\partial \eta^2} - \Phi_c (m_1 c_{c,1} - m_2 c_{c,2} + q) \right], \quad (20)$$

где q - плотность заряда, осевшего в мембране. Примем также, что оставшиеся более широкие каналы мембраны могут свободно пропускать рассматриваемые компоненты. Конечно, в начальный момент мембрана должна быть электронейтральна, но для нашего процесса это не столь важно (в начальных условиях можно не требовать локальной электронейтральности в мембране), т.к. через довольно быстрое время должно наступить некоторое динамическое квази равновесное состояние, которое будет определяться из решения самой задачи. Условия равенства нормальных составляющих электрической индукции также остаются такими же, как (11), (12), т.к. считаем заряд распределенным по объему мембраны, т.е. на границах С – М и М – Д нет поверхностных зарядов.

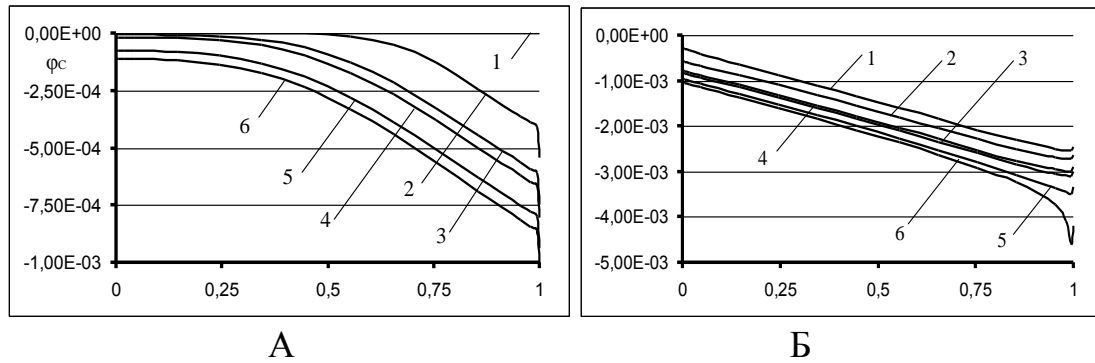


Рис. 5. Изменение потенциала в поперечных сечениях каналов при $t = 1,2$ с для случая $dX_c / d\zeta = 0,05$ и $q = 2,0E-09$ (А – капилляр; Б – мембрана):
 кривая 1 - $\zeta = 0$; 2 - 0,145; 3 - 0,445; 4 - 0,555; 5 - 0,855; 6 - 1.0

На рис. 5 показаны кривые потенциала в поперечных сечениях капилляра и мембраны (в диализном канале кривые слабо отличаются от соответствующих кривых на рис. 2 В). При сравнении этих рис. с рис. 2А и 2Б можно отметить, что в данном варианте в непосредственной близости к мембране появляется двойной электрический слой (ДЭС), а потенциал мембраны, по сравнению с предыдущим вариантом, получает заметно отрицательные значения. Появление ДЭС и уменьшение потенциала (вернее увеличение отрицательных его значений), конечно связано с величиной заряда q . Расчеты, сделанные для $q=1,0E-09$ (не показанные здесь) дают несколько промежуточные распределения между рис. 2 и 5. Точность расчета этих вариантов практически не отличается от предыдущего (примерно 0,44%). При этом оставшийся в капилляре относительный расход отрицательного компонента для приведенного значения перетока равен 0,9266, т.е. застрявший заряд в мембране при той же ее пропускной способности изменяет только распределения компонентов, практически не влияя на расходы.

Мембрана с поверхностным отрицательным зарядом. В этом варианте будем считать, что часть отрицательно заряженных молекул, либо адсорбировалась в поверхностном слое мембраны, либо забила наиболее узкие входные участки каналов и стала неподвижной. При этом примем, что толщина такого слоя значительно меньше шага интегрирования по нормали к поверхности, тогда учет поверхностного заряда, согласно закону электродинамики, возможен с помощью расширенного условия (11): $D_M^Y = D_C^Y + \sigma$. Здесь, также, как и в предыдущем случае, динамическое квазиравновесное состояние должно установиться быстро и, оно будет определяться из решения задачи.

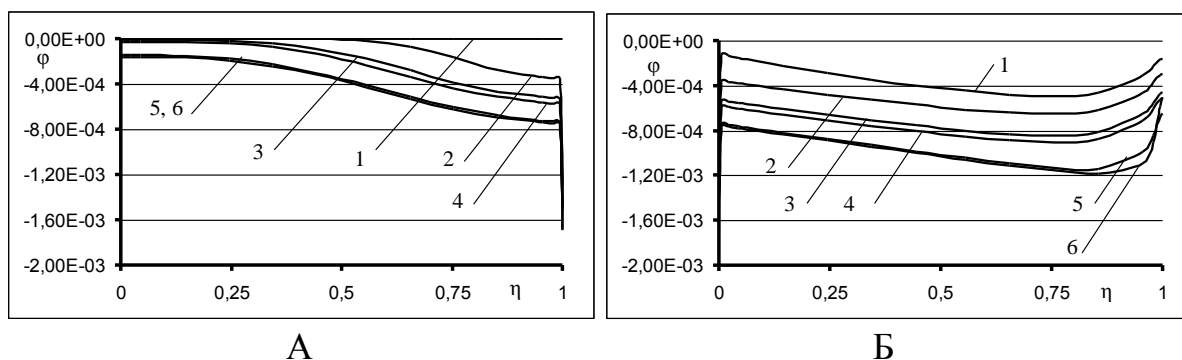


Рис. 6. Изменение потенциала в поперечных сечениях каналов при $t = 1,2$ с для случая $dX_C/d\zeta = 0,01$ и $\sigma = 100$ (А – капилляр; Б – мембрана): кривая 1 - $\zeta = 0$; 2 - 0,145; 3 - 0,445; 4 - 0,555; 5 - 0,855; 6 - 1,0

Пример расчета показан на рис. 6 и 7. На рис. 6 видно, что ДЭС, вызванный поверхностным зарядом, при приближении к мембране резко опускает величину потенциала в капилляре (А), а в мембране (Б) он также резко поднимает его вверх. Так для кривой 6 минимальное значение потенциала в ДЭС достигает значения $-1,7 \cdot 10^{-3}$ В.

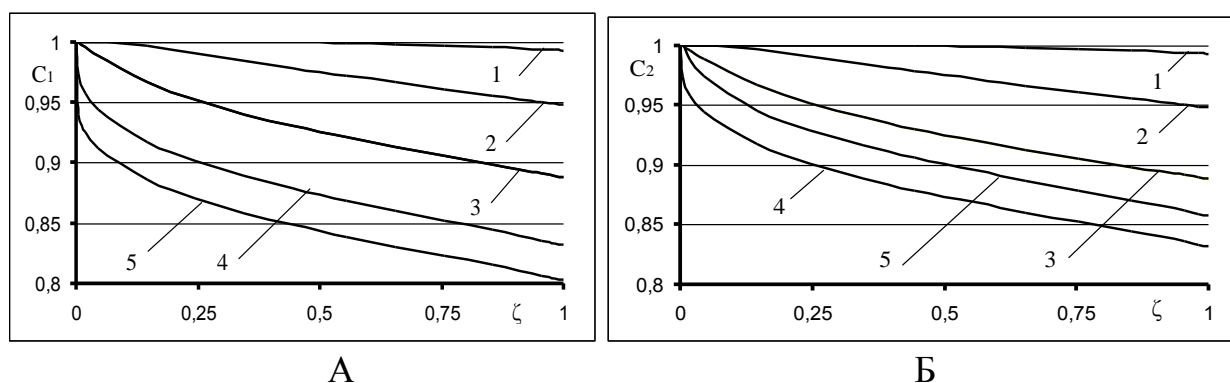


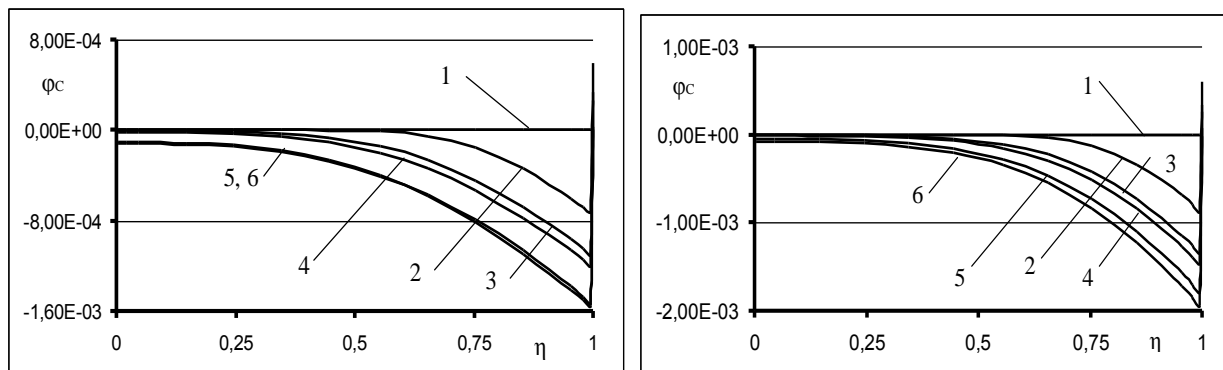
Рис. 7. Изменение относительных концентраций компонентов вдоль капилляра при $t = 1,2$ с при $dX_C/d\zeta = 0,01$ (А – отрицательный; Б - положительный): кривая 1 - $\eta = 0$; 2 - 0,655; 3 - 0,855; 4 - 0,995; 5 - 1,0

Из рис. 7, на котором представлены кривые компонентов вдоль капилляра, видно, что линии 1, 2, 3, 4 практически совпадают друг с другом, однако кривые 5, проходящие по границе С – М резко отличаются друг от друга. Кривая 5 на рис. 7А проходит ниже всех остальных, на рис. 7Б она располагается выше кривой 4, что свидетельствует о более высокой концентрации подвижного положительного заряда на границе. Следует также отметить, что относительные расходы отрицательного компонента через

конечное сечение капилляра и в этом случае такие же как и в рассмотренных выше случаях, т.е. при $dX_c/d\zeta = 0,01 - 0,951$ и при $dX_c/d\zeta = 0,05 - 0,926$.

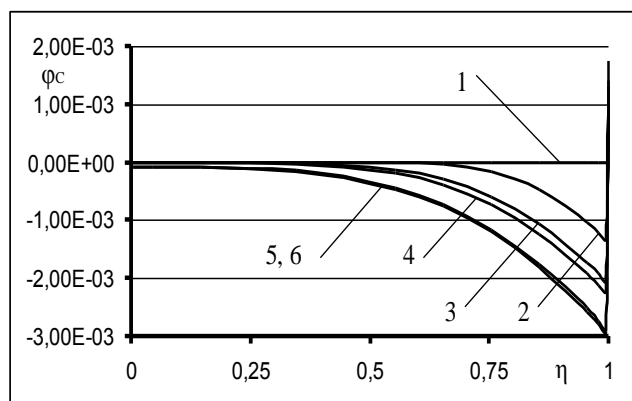
Селективная мембрана. Одним из объяснений селективности мембран в современном представлении является механическое, т.е. она (селективность) обусловлена непроходимостью их канальчиков для достаточно крупных молекул. Не останавливаясь на деталях такого представления, в этом варианте будем считать, что отрицательные ионы, имеющие большую массу и более сложное строение могут при приближении к отверстию мембраны разворачиваться таким образом, что будут срабатывать некие упругие силы, которые не позволят проникнуть в глубь канала мембраны. В этом случае молекула будет отражена мембраной и двигаться дальше вдоль поверхности, пока не повернется таким образом, что свободно пройдет по мембранному каналу. В этом случае, как это делается в литературе, вводится некоторый коэффициент непроходимости α . При этом отрицательный компонент делим на две группы, которые отличаются друг от друга только тем, что первая из них, составляющая долю $1-\alpha$ от концентрации, подчиняется всем условиям, выписанным выше. Для второй же, имеющей долю α этого компонента, на границе С – М массовый поток из капилляра будет равен нулю. Мембрану считаем незаряженной, т.е. молекулы не забивают собой проходные части в глубине мембраны. По такой модели можно судить о влиянии непроходимости на общую картину ионотранспорта и на распределение потенциала в диализной ячейке. Конечно, такая ситуация довольно упрощенная, более того, при сравнительно больших скоростях, молекулы могут быть втянуты в объем, тогда задача будет представлять комбинацию уже рассмотренных выше задач с дополнительными условиями, характеризующими непроходимость.

На рис. 8 показаны кривые распределения потенциала в поперечных сечениях капилляра. Для мембраны и диализного канала распределение потенциала будет качественно близко к показанным выше кривым на рис. 2 Б и 2 В, хотя сами значения величин будут, естественно, отличаться. Здесь же, сравнивая рис. 8Б и 2А, можно заметить, что кривые по характеру в основной части сечения близки, однако практически в самой близости к мембране (при $\zeta \approx 1$) появляется значительный скачок потенциала, что характерно для электрических двойных слоев, образуемых вблизи мембраны [24]. Возникновение ДЭС в этой задаче вызвано поляризацией, связанной с частичной непроходимостью отрицательно заряженного компонента. При этом величина скачка возрастает с ростом скорости поперечного течения и коэффициента непроходимости отрицательного компонента. Такой скачок потенциала в очень узкой области несколько снижает точность расчета (в приведенных вариантах для случая (А) она несколько меньше 0,5 %, а для случая (В) становится около 0,8%).



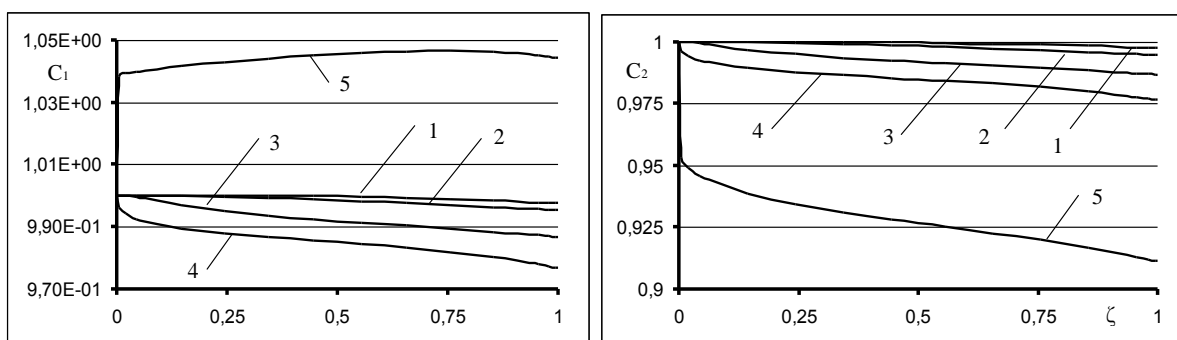
А

Б



В

Рис. 8. Изменение потенциала в поперечных сечениях капилляра при $t = 1,2$ с для случаев $dX_c/d\zeta = 0,01$ $\alpha = 0,1$ (А) и $dX_c/d\zeta = 0,05$ (Б – $\alpha = 0,1$; В – $0,2$): кривая 1 – $\zeta = 0$; 2 – $0,145$; 3 – $0,445$; 4 – $0,555$; 5 – $0,855$; 6 – $1,0$



А

Б

Рис. 9. Изменение концентраций положительного и отрицательного компонентов вдоль капилляра при $t = 1,2$ с для случая $dX_c/d\zeta = 0,05$ и $\alpha = 0,1$: кривая 1 – $\eta = 0$; 2 – $0,445$; 3 – $0,755$; 4 – $0,98$; 5 – $1,0$

Как следует из рис. 9 А и Б первые четыре кривые примерно одинаковые для положительного и отрицательного компонентов, кривые же 5, как и в предыдущем примере резко отличаются. Это отличие, естественно, связано со структурой ДЭС вблизи поверхности мембраны (см. рис. 8).

Выводы. Важным выводом из решения рассмотренных задач следует, в принципе известное положение, что электролит практически сохраняет свою электронейтральность. Несмотря на то, что при разделении наблюдается довольно заметные величины потенциалов, особенно в окрестности мембраны, но относительные величины расходов отрицательного и положительного компонентов с большой точностью совпадают друг с другом несмотря на существенное отличие коэффициентов диффузии. Величины потенциалов зависят от физических особенностей мембраны, т.е. от ее пропускной способности и от плотности поверхностного и объемного неподвижного заряда. Во всех рассмотренных вариантах, как в объеме мембраны, так и в ее непосредственной окрестности, довольно быстро устанавливается квазиравновесное состояние, приводящее затем к согласованию расходов компонентов через выходные сечения каналов. При этом, несмотря на физическое состояние неселективной мембраны относительные расходы компонентов практически зависят только от скорости перетока.

Библиографические ссылки

1. Маркин В.С. Межфазные потенциалы на границе раздела двух несмешивающихся растворов электролитов [Текст] / В.С. Маркин, А.Г. Волков // Успехи химии. 1988. LVII. Вып. 12.- С. 1963 – 1989.
2. Брык М.Т. Мембранная технология в промышленности [Текст] / М.Т. Брык, Е.А. Цапюк, А.А. Твердый. – Киев. Техника. 1990.- 247с.
3. Каграманов Г.Г. Диффузионные мембранные процессы: учебное пособие [Текст] / Г.Г. Каграманов. – М. РХТУ им. Менделеева. 2009. – 73с.
4. Голованева Н. В. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофльтрационных мембран / Н.В. Голованева // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.18 – Мембраны и мембранная технология. М.: 2015.
5. Стецюк Е.А. Основы гемодиализа [Текст] / Е.А. Стецюк. М. Издательский дом ГЭОТАР-МЕД. 2001, с. 392.
6. Sunny Eloit Experimental and Numerical Modeling of Dialysis. Dissertation submitted to obtain the degree of Doctor in de Toegepaste Wetenschappen. Academic Year 2004-2005, 299p.

7. Julien Aniert, Laurent Chupin, Nicolae Cindea. Mathematical model of calcium exchange during hemodialysis using a citrate containing dialysate. 2017. 32p. <hal-01433150v2> HAL Id: hal-01433150 <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01433150v2> Submitted on 27 Sep 2017.
8. Булат А.Ф. Математичне моделювання конвективно-дифузійного масопереносу в комірці гемодіалізного апарата [Текст] /А.Ф. Булат, В.И. Елисеєв, Ю.П. Совит, Р.Н. Молчанов, О.Б. Блюсс // Доповіді НАН України. – 2019. 02.- С. 40-44.
9. Абакумова Т.В. Физиология крови: учебное пособие к практическим занятиям по нормальной физиологии человека для студентов медицинского факультета [Текст] / Т.В. Абакумова, Т.П. Генинг, Н.Л. Михайлова, Д.Р. Долгова, Л.В. Полуднякова. – Ульяновск: УлГУ. 2017. – 58с.
10. Дамаскин Д.Д. Электрохимия [Текст] / Д.Д. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия. КолосС, 2006. – 672с.
11. Волгин В.М Численные методы моделирования нестационарного ионного переноса с учетом миграции в электрохимических системах [Текст] / В.М. Волгин, А.Д. Давыдов // Электрохимия. 2001. Т. 37, № 11.- С. 1376 – 1385.
12. Волгин В.М Численные методы моделирования стационарного ионного переноса с учетом миграции в электрохимических системах [Текст] / В.М. Волгин, О.В. Волгина, А.Д. Давыдов // Электрохимия. 2002. Т. 38, № 10. – С. 1177 – 1185.
13. Волгин В.М Развитие теории массопереноса в электрохимических системах: от фундаментальных работ В.Г. Левича до сегодняшнего дня / Презентация. f31_volgin.pdf.
14. Никоненко В.В. Анализ электродиффузионных уравнений в декомпозиционной форме [Текст] / В.В. Никоненко, М.Х. Уртенев // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 2. – С. 207 – 214.
15. Бабешко В.А. Декомпозиционные уравнения для одномерного случая стационарного переноса электролита [Текст] / В.А. Бабешко, В.И. Заболоцкий, Р.Р. Сеидов, М.Х. Уртенев // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 8. – С. 855 – 862.
16. Бабешко В.А. Теория стационарного переноса бинарного электролита в одномерном случае [Текст] / В.А. Бабешко, В.И. Заболоцкий, Н.М. Корженко, Р.Р. Сеидов, М.Х. Уртенев // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 8. – С. 863 – 870.
17. Коваленко А.В. Математические модели электроконвекции в электромембранных системах. / А.В. Коваленко // Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 05.13.18 Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ (физико-математические науки). Краснодар: 2016. – 456с.
18. Eliseev V.I. Numerical simulation of the mass transfer in a hemodialysis cell machine / Yu.P. Sovit, R.N. Molchanov // Системне проектування та аналіз

характеристик аерокосмічної техніки. Збірник наукових праць. Дніпро. Ліра. 2018. Т. XXV, С. 3 – 13.

19. Chorin A.J. A numerical method for solving incompressible viscous flow problems / A.J. Chorin // J. Comput. Phys. – 1967. – V.2. – Pp 12 – 26.

20. Беляев Н.Н. Оценка уровня загрязнения воздушной среды возле отвала методом вычислительного эксперимента [Текст] / Н.Н. Беляев, П.С. Кириченко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Механіка, Вип. 21, 2017, С. 44 – 51.

21. Елисеєв В.И. Диффузионные процессы в порах [Текст] / В.И. Елисеєв, Ю.П. Совит // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Механіка, Вип. 21, 2017, С. 95 – 103.

22. Елисеєв В.И. Диффузионный массообмен в несмешивающихся жидких электролитах [Текст] / В.И. Елисеєв, Ю.П. Совит // Системне проектування та аналіз характеристик аерокосмічної техніки. Збірник наукових праць. Дніпро. Ліра. 2017. Т. XXII, С. 40 – 51.

23. Заболоцкий В.И. математическая модель переноса ионов через границу раздела: ионообменная мембрана/сильный электролит [Текст] / В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев, Н.В. Шельдешов, В.И. Васильева, М.А. Каспаров // Научный журнал КубГАУ. 2016. № 124(10).- 33с.

24. Чопчиян А.С. Математическое моделирование электродиффузионных процессов переноса около ионоселективных мембран / А.С. Чопчиян. - Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Специальность 05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ. – Воронеж. 2010. – 16с.

Надійшла до редколегії 15.03.2019