КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 4, с. 282–289

УДК 537.36

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНВЕКТИВНЫХ ТЕЧЕНИЙ ЧЕРЕЗ ИОНОСЕЛЕКТИВНУЮ ОБЛАСТЬ НА ТОКОВЫЕ РЕЖИМЫ В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© 2025 г. Г. С. Ганченко[1], В. С. Шелистов[1, *], И. И. Ольберг[2], И. В. Моршнева[2], Е. А. Демехин[1, 3]

[1] Лаборатория электро- и гидродинамики микро- и наномасштабов, Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, Ленинградский пр-т, 49/2, Москва, 125167 Россия

[2] Институт математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича, Южный федеральный университет, ул. Мильчакова, 8А, Ростов-на-Дону344090 Россия

[3] Лаборатория общей аэродинамики, НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Мичуринский пр-т, 1, Москва, 119192 Россия

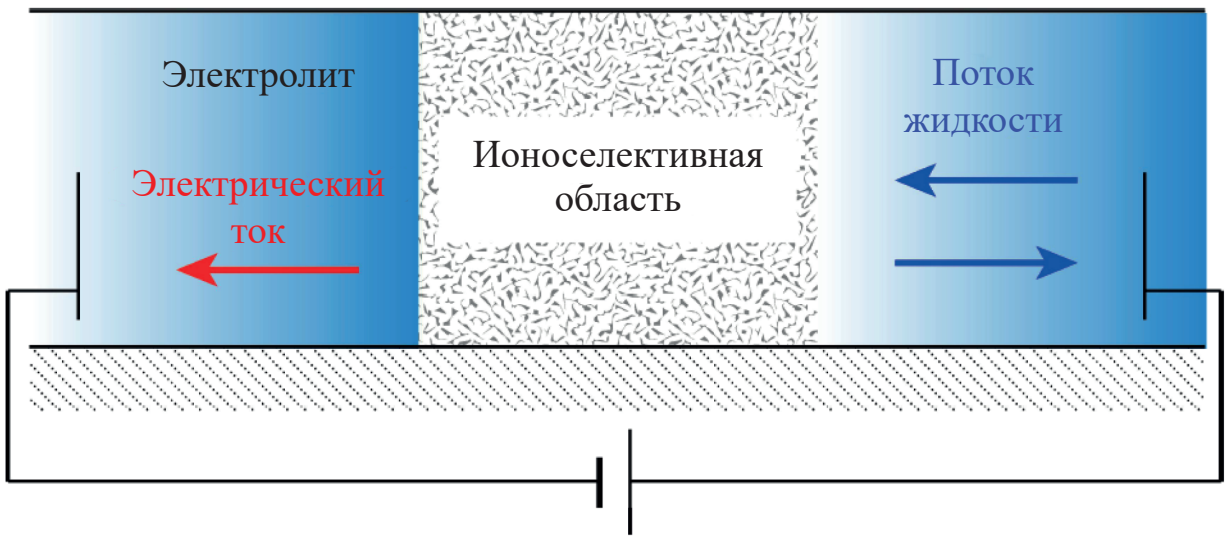
**e-mail: shelistov_v@mail.ru*

Поступила в редакцию 18.03.2025 г.
После доработки 20.04.2025 г.
Принята к публикации 21.04.2025 г.

В работе представлены результаты численного моделирования ячейки с ионоселективной областью в одномерной постановке. Математическая модель учитывает неидеальную селективность ионообменной области и наличие конвективного течения раствора электролита через нее. Было обнаружено, что течение может влиять на степень селективности ионообменной области, причем электрический ток через систему может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от того, какой токовый режим реализуется: допредельный или предельный. Понимание обнаруженного эффекта будет полезно в практических приложениях, таких как системы предварительного концентрирования аналита в микролабораториях для химического анализа биологических жидкостей или электробаромембранные системы разделения.

Ключевые слова: электрокинетика, ионообменная мембрана, электроосмос, концентрационная поляризация, численное моделирование, электромембранная ячейка, лаборатория на чипе

DOI: , **EDN:**



ВВЕДЕНИЕ

Активное развитие нанотехнологий в последние десятилетия привело к большому прогрессу в смежной области биотехнологий. Одним из открывшихся перспективных направлений является проектирование микролабораторий для химического анализа биологических жидкостей в целях медицинской диагностики [1]. Сложность разработки подобных устройств заключается в том, что некоторые биологические маркеры содержатся в пробах в очень малых количествах, поэтому для их устойчивого обнаружения требуется предварительное концентрирование. В современной литературе можно выделить несколько подходов к решению этой проблемы: изотахофорез [2, 3] и концентрирование около ионоселективных поверхностей [4, 5]. Эти подходы предполагают наложение внешнего электрического поля и основаны на электрокинетических эффектах, причем во многих случаях используются материалы, проницаемые только для ионов определенной полярности.

Подход группы проф. Хана [4] в последнее время получил развитие [6] и показывает значительные перспективы [7]. Суть подхода заключается в том, что на стенке микроканала, по которому проходит жидкая проба, располагают ионоселективный участок. За счет системы электродов создается электрическое поле, которое приводит к возникновению концентрационной поляризации около этого участка – по сути, происходит формирование диффузионного слоя, аналогичного образующемуся около заряженных мембран. Если канал достаточно узок, то при большой напряженности электрического поля этот слой может его полностью перекрыть. Таким образом, канал будет ограничен особой областью, которая демонстрирует ионоселективные свойства, но при этом является хорошо проницаемой для жидкости. В работе [7] эта область задерживала частицы аналита, которые по свойствам были аналогичны ионам электролита, но имели больший заряд и меньший коэффициент диффузии. В силу конвективного переноса аналита в сторону ионоселективной области перед ней происходило формирование «пробки» аналита, в которой достигалось явление, названное Ханом суперконцентрацией. Несмотря на очевидные преимущества, работа этой конструкции ограничена узкими диапазонами множества параметров, что требует дополнительно теоретического анализа для оптимизации существующей конструкции или разработки другой, основанной на аналогичных принципах.

На сегодняшний день широко распространены промышленные ионообменные мембраны, в которых в процессе эксплуатации формируется система наноканалов с заряженными стенками, проницаемая для противоионов, но практически непроницаемая для коионов. Селективность таких мембран близка к идеальной, но они обладают низкой проницаемостью для воды, поэтому сами по себе не могут служить заменой ионоселективной области концентрационной поляризации в устройстве Хана. Для этой цели могут подойти синтезированные трековые или нанофильтрационные мембраны [8], которые используются в баромембранных процессах разделения, в том числе для разделения металлов [9]. Обычно такие мембраны обладают достаточной проницаемостью для воды, но слабой селективностью для ионов, так как поры в них сравнительно широкие. Разрабатываются трековые мембраны, селективностью которых в определенной степени можно управлять [10].

При математическом моделировании процессов транспорта ионов через промышленную ионообменную мембрану принято использовать приближение идеальной селективности [11], которое хорошо работает для подобных мембран. Использование данного приближения для моделирования трековых мембран или ионоселективной области концентрационной поляризации может привести к некорректным результатам, поэтому в данной статье мы будем рассматривать модель, допускающую перенос коионов через мембрану [12–15]. Как показывают результаты моделирования, это обобщение может приводить к качественно новым результатам. Стоит также отметить работы группы Филиппова [16–20], в которых используется альтернативный способ моделирования неидеальной селективности ионообменных мембран.

Основные физические механизмы явления суперконцентрации в устройстве Хана до конца не изучены и требуют дополнительных теоретических исследований, поэтому в данной работе будет предложена одномерная трехслойная модель, которая может быть обобщена на двумерный случай для учета электрокинетической неустойчивости [21] и электроконвекции [22] в сверхпредельных токовых режимах.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ

Рассматривается объем одновалентного бинарного разбавленного раствора электролита, разделенный ионоселективной областью так, что получается трехслойная система (рис. 1). В качестве ионоселективной области может выступать область концентрационной поляризации, хотя результаты моделирования с некоторыми допущениями также могут быть обобщены на случай пористой мембраны (в частности, предполагая ее хорошую проницаемость для растворителя). Для сильноразбавленных растворов можно пренебрегать химическими реакциями с участием ионов соли. Коэффициенты диффузии анионов и катионов соли предполагаются равными и не зависящими от локальной плотности концентрации, $\widetilde{D}^{+} = \widetilde{D}^{-} = \widetilde{D}$. Это упрощение допустимо, например, для раствора KCl с концентрацией до сотен моль/м^3 (в частности, оно применяется в [7], невзирая на резкое локальное увеличение концентрации аналита) и позволяет сократить число параметров задачи. Случай умеренно

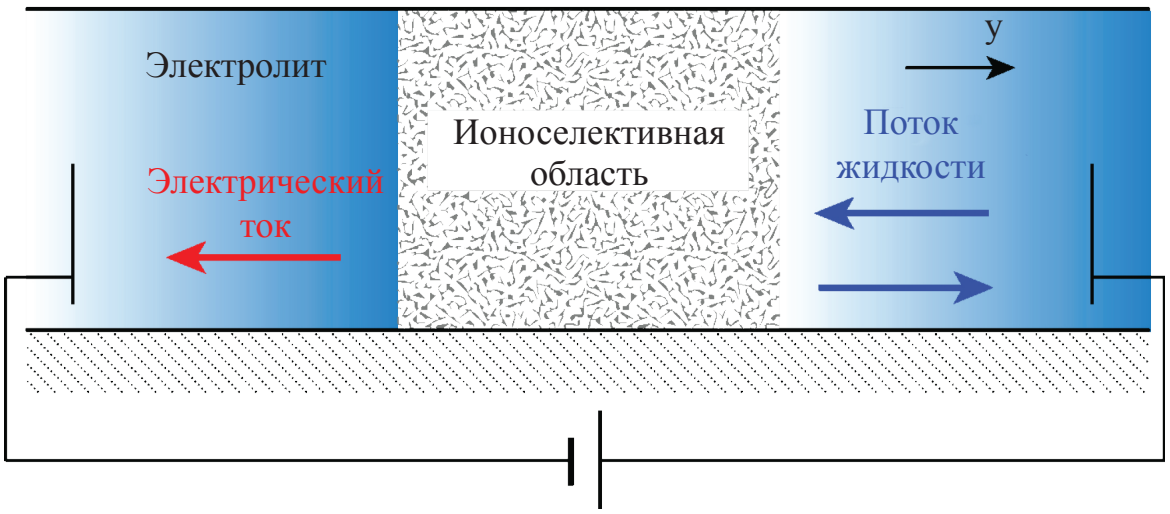


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой ячейки.

различающихся коэффициентов будет упомянут в конце работы. Исходя из данных предположений, поведение раствора электролита может быть описано системой уравнений Нернста–Планка–Пуассона относительно плотностей концентраций положительных и отрицательных ионов, $\tilde{C}^+$, $\tilde{C}^-$, и электрического потенциала $\tilde{\Phi}$. В одномерном случае система уравнений принимает следующий вид:

$$\frac{\partial \tilde{C}^{\pm}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{V}\frac{\partial \tilde{C}^{\pm}}{\partial \tilde{y}} = \pm\frac{\tilde{D}\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\frac{\partial}{\partial \tilde{y}}\left(\tilde{C}^{\pm}\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}}\right) + \tilde{D}\frac{\partial^2 \tilde{C}^{\pm}}{\partial \tilde{y}^2}; \quad (1)$$

$$\tilde{\varepsilon}\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}^2} = -\tilde{F}\left(\tilde{C}^+ - \tilde{C}^-\right), \quad (2)$$

где $\tilde{t}$ – время, $\tilde{V}$ – скорость потока, $\tilde{F}$ – постоянная Фарадея, $\tilde{R}$ – универсальная газовая постоянная, $\tilde{T} = 300$ K – абсолютная температура, $\tilde{\varepsilon}$ – диэлектрическая проницаемость воды.

Ионоселективная область моделируется как однородная среда с постоянной объемной плотностью заряда N [13], которая имитирует средний заряд стенок нанопор для пористых мембран или распределение пространственного заряда в случае концентрационной поляризации. Исходя из данных предположений, система уравнений внутри ионоселективной области принимает вид

$$\frac{\partial \tilde{C}^{\pm}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{V}_m\frac{\partial \tilde{C}^{\pm}}{\partial \tilde{y}} = \pm\frac{\tilde{D}_m\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\frac{\partial}{\partial \tilde{y}}\left(\tilde{C}^{\pm}\frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}}\right) + \tilde{D}_m\frac{\partial^2 \tilde{C}^{\pm}}{\partial \tilde{y}^2}; \quad (3)$$

$$\tilde{\varepsilon}_m\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}^2} = -\tilde{F}\left(\tilde{C}^+ - \tilde{C}^-\right) + \tilde{F}\tilde{N}. \quad (4)$$

В общем случае коэффициенты диффузии $\tilde{D}_m$ и диэлектрической проницаемости $\tilde{\varepsilon}_m$ внутри ионоселективной области могут отличаться от соответствующих значений в растворе (например, в пористой среде [18]), однако при моделировании области концентрационной поляризации можно принять $\tilde{\varepsilon}_m = \tilde{\varepsilon}$.

Особое внимание заслуживают значения скорости потока, ответственные за конвективный перенос ионов, $\tilde{V}$ и V_m, которые в одномерном случае можно считать постоянными (из уравнений неразрывности несжимаемой жидкости). Для пористых сред в общем случае скорости внутри и вне мембраны могут быть разными, но для случая области концентрационной поляризации мы можем положить $\tilde{V} = \tilde{V}_m = \tilde{V}_0$. В качестве движущей силы может выступать как электроосмотический поток, вызванный внешним электрическим полем, зарядом стенок канала [7] или пор [23], так и дополнительный градиент давления [9]. В первом случае скорость потока V_0 будет зависеть от напряженности внешнего электрического поля, а во втором случае – от градиента давления и толщины канала. Мы будет рассматривать V_0 как независимый параметр, так как на практике можно комбинировать обе движущие силы.

Для проведения численного моделирования система (1)–(4) приводилась к безразмерному виду. Следующие величины были выбраны в качестве характерных:

– толщина ионоселективной области $\tilde{H}$ в роли характерной длины;

– диффузионное время $\tilde{H}^2/\tilde{D}$ в роли характерного времени;

– термический потенциал $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$ в роли характерного потенциала;

– начальная концентрация ионов соли $\tilde{C}_0$ в роли характерной концентрации.

Характерной скоростью при этом становится величина $\tilde{D}/\tilde{H}$. Для определенности начало координат, $y = 0$, помещается на границу ионоселективной области со стороны катода, а области электролита полагаются равной длины $\tilde{L}$. После обезразмеривания и с учетом введенных предположений система уравнений (1)–(4) может быть записана в виде

$$\frac{\partial C^{\pm}}{\partial t} + \mathrm{Pe}\frac{\partial C^{\pm}}{\partial y} = D(y)\left[\pm\frac{\partial}{\partial y}\left(C^{\pm}\frac{\partial \Phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial^2 C^{\pm}}{\partial y^2}\right], \quad (5)$$

$$\nu^2\frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = -\left(C^{+} - C^{-}\right) + N\left(y\right), \quad (6)$$

где Ny и $D\left(y\right)$ – кусочно-постоянные функции: $N = N_0$, $D = D_m$ при $0 < y < 1 + L$ и $N = 0$, $D = 1$ в противном случае. В силу непрерывности функций $C^{\pm}$ и Φ на границах между ионоселективной областью и раствором электролита система (5)–(6) справедлива во всей ячейке. На внешних границах ставятся условия резервуара и задается разность электрических потенциалов:

$$y = -L:\ C^{\pm} = 1,\ \Phi = 0; \quad (7)$$

$$y = 1 + L: C^{\pm} = 1,\ \Phi = \Delta V. \quad (8)$$

Если безразмерное значение L не слишком мало (а именно включает переход от диффузионного слоя к электронейтральной области), решение качественно не зависит от его выбора, поэтому в дальнейших рассуждениях ограничимся частным случаем $L = 1$.

В системе (5)–(6) присутствуют следующие безразмерные параметры:

– число Дебая $\nu = \sqrt{\tilde{\varepsilon}\tilde{\Phi}_0/\tilde{F}\tilde{C}_0}\Big/\tilde{H}$;

– число Пекле $\mathrm{Pe} = \tilde{H}\tilde{V}_0/\tilde{D}$;

– безразмерная эффективная объемная плотность заряда ионоселективной области $N_0 = \tilde{N}/\tilde{C}_0$;

– безразмерная разность потенциалов $\Delta V = \Delta\tilde{V}/\tilde{\Phi}_0$;

– безразмерный коэффициент диффузии ионоселективной области $D_m = \tilde{D}_m/\tilde{D}$.

Число Дебая является малым параметром. Расчеты показывают, что решение данной задачи слабо качественно зависит от его величины, важно лишь предположение $\nu << 1$, поэтому дальнейшие результаты приводятся для одного достаточно малого значения, $\nu = 5 \times 10^{-4}$. Параметр N_0, который для мембран соответствует плотности заряда материала [13, 14], определяет степень селективности: при $N_0 = +\infty$ слой является идеально катионоселективным, при $N_0 = -\infty$ – идеально анионоселективным. При $|N_0| > 10$ селективность можно считать близкой к идеальной [14]. В нашей работе этот параметр был фиксирован, $N_0 = 5$. Параметры ΔV и Pe будут варьироваться в диапазонах $\Delta V = 0 \div 40$, $\mathrm{Pe} = -2 \div +2$. Знак числа Пекле определяет направление конвективного течения: $\mathrm{Pe} < 0$ – к катоду, $\mathrm{Pe} > 0$ – к аноду. Для коэффициента диффузии в ионоселективной области принимается предположение $D_m \le 1$, а графики будут приведены для частного случая $D_m = 1$.

Для решения системы (5)–(8) использовалась модификация конечноразностного метода второго порядка аппроксимации по пространству на неравномерной сетке для учета тонких слоев на границах раствора электролита и ионоселективной области. Интегрирование по времени проводилось полунеявным методом Рунге-Кутты третьего порядка. Стационарное решение находилось методом установления по времени. Детали метода можно найти в статье [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемая система при $\mathrm{Pe} = 0$ близка к электролизной ячейке. В конфигурации с катионообменной мембраной при наложении разности потенциалов в диффузионном слое с анодной стороны возникает обедненная область (с пониженной концентрацией электролита), а с катодной стороны – обогащенная. Внутри мембраны также возникает перераспределение ионов, и внутрь мембраны проникают коионы соли (в нашем случае – анионы). Наличие конвекции качественно не меняет эту картину, но количественно пропорции разных типов ионов в разных областях меняются. На рис. 2 представлены профили концентраций и электрического потенциала для типичных наборов параметров. При $\mathrm{Pe} < 0$ суммарная концентрация соли в обогащенной зоне уменьшается, а в обедненной – увеличивается. В противоположном случае эффект также меняется на противоположный. Наличие конвективного потока приводит к возникновению потенциала течения, знак которого зависит от направления потока, поэтому для случая $\mathrm{Pe} < 0$ можно видеть отрицательные значения Φ внутри ионоселективной области.

Важнейшей характеристикой ячейки является ее вольтамперная характеристика (ВАХ) – зависимость электрического тока от приложенной разности потенциалов ΔV. В случае идеальной селективности плотность электрического тока I полностью определяется потоком противоионов (в нашем случае – катионов, j^+), однако в случае неидеальной селективности она включает и поток коионов (j^-):

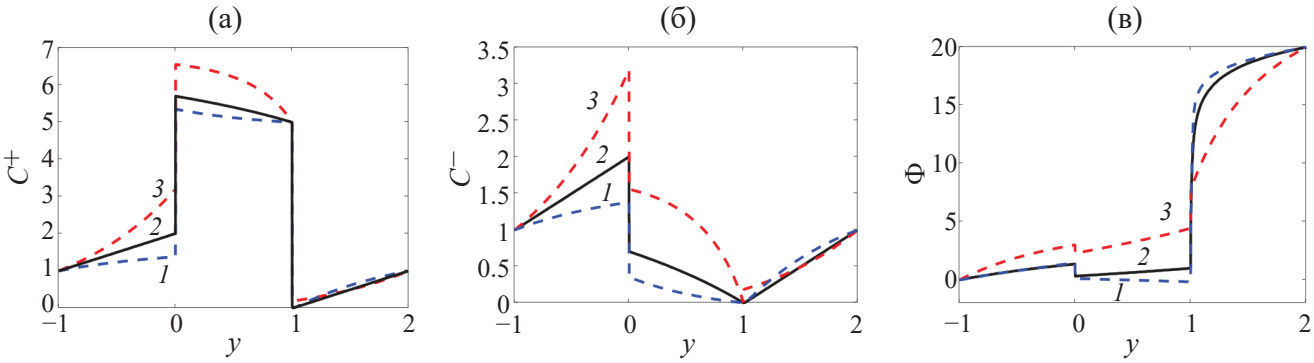


Рис. 2. Распределения основных функций: (а) плотности катионов, (б) плотности анионов, (в) электрического потенциала для $\Delta V = 20$ и нескольких значений числа Пекле: кривая *1* – Pe = –1, кривая *2* – Pe = 0, кривая *3* – Pe = +1.

$$I = -\left(j^+ - j^-\right), \text{ где} \tag{9}$$

$$j^\pm = \mathrm{Pe} \cdot C^\pm \mp C^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial y} - \frac{\partial C^\pm}{\partial y}. \tag{10}$$

Для упрощения сравнения с другими работами за положительное направление потока принято направление по оси y, т.е. от катода к аноду. Поскольку электрический ток принимается направленным от анода к катоду, в формуле (9) стоит знак минус (отметим, что впоследствии смена знака окажется удобной).

Степень селективности области определяется числом переноса противоионов $n_+ = -j^+ / I$ (знак минус возникает из-за выбора направления оси y), которое равно 1 в случае полного отсутствия потока анионов. Наравне с величиной плотности электрического тока также актуальна величина – $J = (j^+ + j^-)$, соответствующая общему потоку соли. Каждый из потоков имеет три компоненты: конвективную, электромиграционную и диффузионную. В разных областях по y преобладают разные компоненты, но в стационарном решении выполняется баланс между ними, который приводит к тому, что эти величины не зависят от y.

Типичная ВАХ для ячейки имеет три режима: допредельный, предельный и сверхпредельный. Последний режим связан с электроконвекцией (невозможной в одномерном случае) и не будет рассмотрен в данной работе. На рис. 3 изображены ВАХ для нескольких чисел Пекле. Допредельный режим характеризуется линейным ростом электрического тока при увеличении разности потенциалов. При дальнейшем увеличении ΔV наступает предельный режим, который характеризуется выходом электрического тока на плато. Возникновение предельного режима происходит из-за формирования в диффузионном слое с анодной стороны катионообменной мембраны области с низкой концентрацией соли и, соответственно, высоким сопротивлением. Такая область возникает в основном около поверхностей высокой селективности, в то время как для неидеальных мембран для возникновения данного эффекта может потребоваться значительная разность потенциалов, а наклон плато предельной плотности тока увеличивается, приближаясь к вертикальному [14].

Из рис. 3 также видно, что зависимость ВАХ от числа Пекле является нетривиальной. В частности, влияние конвекции разное для допредельных и предельных режимов. Для того чтобы понять причины такой зависимости, рассмотрим зависимость потока соли от разности потенциалов и числа Пекле (рис. 4) Поток соли увеличивается как с увеличением ΔV, так и с уменьшением Pe. При Pe < 0 конвективный поток сонаправлен с электромиграционным потоком катионов, поэтому увеличение Pe по модулю приводит к увеличению всего потока соли, так как именно поток катионов вносит основной вклад в эту величину. При Pe >0 конвективный поток сонаправлен с электромиграционным потоком анионов, поэтому

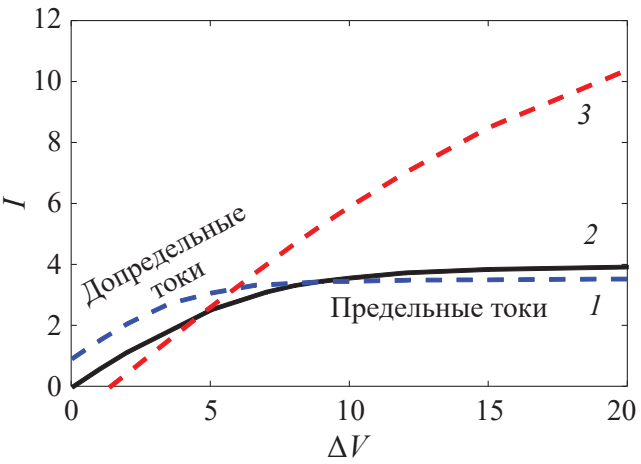


Рис. 3. Вольтамперная характеристика для разных чисел Пекле: кривая *1* – Pe = –1, кривая *2* – Pe = 0, кривая *3* – Pe = +1.

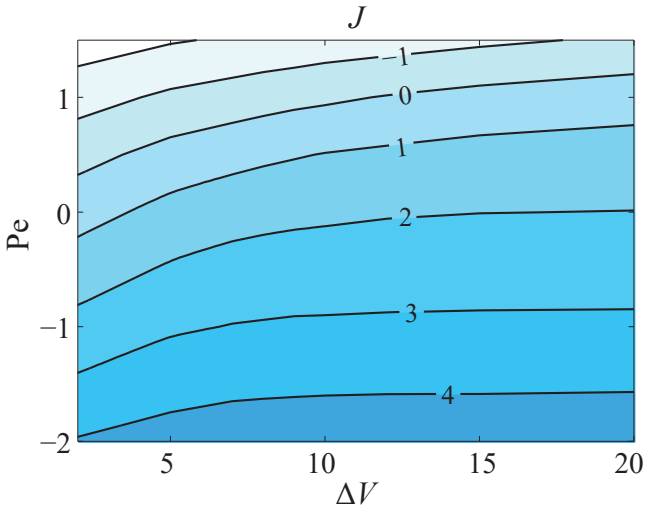


Рис. 4. Зависимость потока соли (направленного к катоду) от ΔV и Pe в виде изолиний.

в какой-то момент увеличение конвекции приводит сначала к нулевому потоку соли, а потом и к смене знака.

Изменение знака потока соли при Pe > 0 сопровождается существенным падением селективности ионообменной области (рис. 5). Например, абсолютно неселективная область, в которой потоки коионов и противоионов равны по модулю и противонаправлены, соответствует значению $n_+ = 0.5$. В случае Pe < 0 наблюдается обратная динамика, так как конвективное течение уменьшает поток анионов. В этом случае можно добиться практически идеальной селективности. Данный результат имеет большое значение как с практической точки зрения, как способ увеличения селективности ионообменных мембран, так и с фундаментальной точки зрения, так как при математическом моделировании подобных систем можно использовать приближение идеальной селективности, которое значительно упрощает моделирование. Также отметим, что коэффициент n_+ может выходить за пределы рассмотренного на графике диапазона $n_+ = 0.5 \div 1$. Так, в работе [24] показано, что числа переноса ионов могут по модулю существенно превосходить единицу: в этом случае приближение идеальной селективности, очевидно, неприменимо.

Зависимость ВАХ от конвективного потока отличается для допредельного и предельного режимов (рис. 6). Для допредельного наблюдается монотонное увеличение плотности электрического тока по модулю при уменьшении числа Пекле (для отрицательных Pe – при увеличении по модулю), а для предельного эта зависимость является немонотонной. Такая особенность в поведении возникает при Pe < 0, поэтому далее обсуждение будет касаться именно этого случая.

При фиксированном значении ΔV плотность электрического тока имеет локальный экстремум при Pe ≈ – 0.57. Положение экстремума практически не зависит от ΔV в рассматриваемом диапазоне и находится близко к изолинии $n_+ = 0.9$. Наличие экстремума вызвано тем, что при малых числах Пекле плотность тока складывается из потока катионов и анионов в сопоставимых пропорциях. Электромиграционные потоки ионов противоположно направлены, а конвективные – сонаправлены. Наличие диффузионных потоков и концентрационной поляризации усложняет картину, но баланс этих механизмов складывается так, что увеличение Pe по модулю замедляет поток анионов немного быстрее, чем увеличивает поток катионов. Таким образом, электрический ток сначала падает, а потом, когда поток анионов становится практически равным нулю, снова начинает возрастать вместе с увеличением потока катионов.

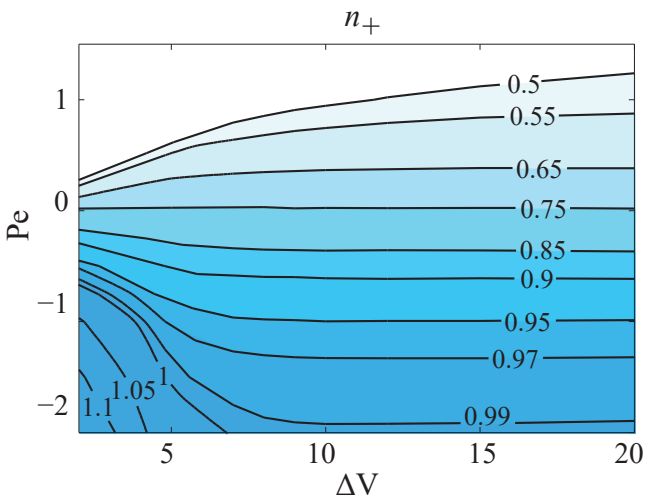


Рис. 5. Зависимость числа переноса противоионов n_+ от ΔV и Pe в виде изолиний.

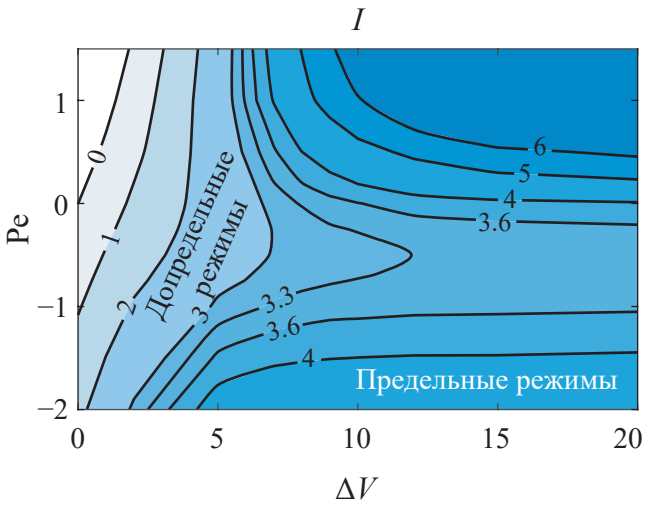


Рис. 6. Зависимость плотности электрического тока I от ΔV и Pe в виде изолиний.

При дальнейшем увеличении разности потенциалов ожидается появление электрокинетической неустойчивости и электроконвекции [21], что приведет к сверхпредельному режиму. Наличие конвективного потока, вероятно, повлияет и на этот процесс, однако исследование данного эффекта сопряжено с проведением более сложных двумерных вычислений, поэтому заслуживает рассмотрения в отдельной научной работе.

Несимметричность электролита качественно не влияет на полученные результаты (к примеру, для раствора NaCl, $\tilde{D}^- = 1.5\tilde{D}^+$, изолинии на рис. 4–5 смещаются вниз). Уменьшение D_m (что соответствует переходу от области концентрационной поляризации к пористой среде) влияет более заметно: влияние конвекции внутри пористой среды растет, зависимость от числа Пекле на рис. 4–6 становится более выраженной, но положение экстремума на рис. 6 практически не меняется. В частности, для достижения селективности, близкой к идеальной, требуются меньшие числа Пекле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты моделирования влияния конвективного потока ионов через ионоселективную область на электрокинетические эффекты. Показано, что если поток жидкости сонаправлен потоку противоионов, то степень селективности области значительно повышается. Влияние конвективного потока на вольтамперную характеристику является немонотонным для случая предельных токовых режимов: зависимость плотности электрического тока от числа Пекле имеет локальный экстремум, причем значение числа Пекле, при котором достигается экстремум, практически не зависит от приложенной разности потенциалов и коэффициента диффузии в ионоселективной области.

Рассмотренная модель близка к конфигурации устройства предварительного концентрирования аналита в биологических жидкостях, поэтому полученные в данной работе результаты помогают лучше понять физические механизмы, происходящие в подобных устройствах, и могут увеличить эффективность их работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-79-10085).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kumar S., Maniya N., Wang C., Senapati S., Chang H.-C.* Quantifying PON1 on HDL with nanoparticle-gated electrokinetic membrane sensor for accurate cardiovascular risk assessment // Nat. Commun. 2023. V. 14. № 1. P. 557. https://doi.org/10.1038/s41467-023-36258-w
2. *Жуков М.Ю., Юдович В.И.* Математическая модель изотахофореза // Доклады Академии наук СССР. 1982. Т. 267. № 2. С. 334–338.
3. *Ramachandran A., Santiago J.G.* Isotachophoresis: theory and microfluidic applications // Chem. Rev. 2022. V. 122. № 15. P. 12904–12976. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00640
4. *Wang Y.-C., Stevens A.L., Han J.* Million-fold preconcentration of proteins and peptides by nanofluidic filter // Anal. Chem. 2005. V. 77. № 14. P. 4293–4299. https://doi.org/10.1021/ac050321z
5. *Wang S.-C., Wei H.-H., Chen H.-P., Tsai M.-H., Yu C.-C., Chang H.-C.* Dynamic superconcentration at critical-point double-layer gates of conducting nanoporous granules due to asymmetric tangential fluxes // Biomicrofluidics. 2008. V. 2. № 1. P. 014102. https://doi.org/10.1063/1.2904640
6. *Berzina B., Anand R.K.* Tutorial review: Enrichment and separation of neutral and charged species by ion concentration polarization focusing // Anal. Chim. Acta. 2020. V. 1128. P. 149–173. https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.06.021
7. *Ouyang W., Ye X., Li Z., Han J.* Deciphering ion concentration polarization-based electrokinetic molecular concentration at the micro-nanofluidic interface: theoretical limits and scaling laws // Nanoscale. 2018. V. 10. № 32. P. 15187–15194. https://doi.org/10.1039/c8nr02170h
8. *Sarapulova V.V., Pasechnaya E.L., Titorova V.D., Pismenskaya N.D., Apel P.Yu., Nikonenko V.V.* Electrochemical properties of ultrafiltration and nanofiltration membranes in solutions of sodium and calcium chloride // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. № 5. P. 332–350. https://doi.org/10.1134/s2517751620050066
9. *Butylskii D., Troitskiy V., Chuprynina D., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V.* Application of hybrid electrobaromembrane process for selective recovery of lithium from cobalt- and nickel-containing leaching solutions // Membranes. 2023. V. 13. № 5. P. 509. https://doi.org/10.3390/membranes13050509
10. *Ryzhkov I.I., Lebedev D.V., Solodovnichenko V.S., Shiverskiy A.V., Simunin M.M.* Induced-charge

enhancement of the diffusion potential in membranes with polarizable nanopores // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. № 22. P. 226001. https://doi.org/10.1103/physrevlett.119.226001

11. *Rubinstein I., Shtilman L.* Voltage against current curves of cation-exchange membranes // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1979. V. 75. P. 231–246. https://doi.org/10.1039/f29797500231
12. *Ganchenko G.S., Kalaydin E.N., Schiffbauer J., Demekhin E.A.* Modes of electrokinetic instability for imperfect electric membranes // Phys. Rev. E. 2016. V. 94. № 6. P. 063106. https://doi.org/10.1103/physreve.94.063106
13. *Ганченко Г.С., Калайдин Е.Н., Чакраборти С., Демехин Е.А.* Гидродинамическая неустойчивость при омических режимах в несовершенных электрических мембранах // Доклады Академии наук. 2017. Т. 474. № 3. С. 296–300. https://doi.org/10.7868/s0869565217150063
14. *Demekhin E.A., Ganchenko G.S., Kalaydin E.N.* Transition to electrokinetic instability near imperfect charge-selective membranes // Phys. Fluids. 2018. V. 30. № 8. P. 082006. https://doi.org/10.1063/1.5038960
15. *Schiffbauer J., Demekhin E., Ganchenko G.* Transitions and instabilities in imperfect ion-selective membranes // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 18. P. 6526. https://doi.org/10.3390/ijms21186526
16. *Филиппов А.Н.* Ячеечная модель ионообменной мембраны. Гидродинамическая проницаемость // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 6. С. 745–757. https://doi.org/10.1134/S0023291218060034
17. *Филиппов А.Н., Шкирская С.А.* Верификация ячеечной (гетерогенной) модели ионообменной мембраны и ее сравнение с гомогенной моделью // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 5. С. 650–659. https://doi.org/10.1134/s0023291219050045
18. *Филиппов А.Н.* Ячеечная модель ионообменной мембраны. Электродиффузионный коэффициент и диффузионная проницаемость // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 3. С. 360–372. https://doi.org/10.31857/S002329122103006X
19. *Филиппов А.Н.* Ячеечная модель ионообменной мембраны. Капиллярно-осмотический и обратноосмотический коэффициенты // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 3. С. 350–362. https://doi.org/10.31857/S0023291222030053
20. *Filippov A.N.* Control of electrolyte filtration through a charged porous layer (membrane) using a combination of pressure drop and an external electric field // Colloids Interfaces. 2022. V. 6. № 2. P. 34. https://doi.org/10.3390/colloids6020034
21. *Rubinstein I., Zaltzman B.* Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2. P. 2238–2251. https://doi.org/10.1103/physreve.62.2238
22. *Шелистов В.С., Никитин Н.В., Ганченко Г.С., Демехин Е.А.* Численное моделирование электрокинетической неустойчивости в полупроницаемых мембранах // Доклады Российской академии наук. 2011. Т. 440. № 5. С. 625–630.
23. *Apel P., Bondarenko M., Yamauchi Yu., Yaroshchuk A.* Osmotic pressure and diffusion of ions in charged nanopores // Langmuir. 2021. V. 37. № 48. P. 14089–14095. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02267
24. *Филиппов А.Н.* Числа переноса противоионов в ячеечной модели заряженной мембраны // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 5. С. 393–401. https://doi.org/10.31857/S2218117223050036

MODELING THE INFLUENCE OF CONVECTIVE FLOWS THROUGH AN ION-SELECTIVE AREA ON ELECTRIC CURRENT REGIMES IN BINARY ELECTROLYTE SOLUTIONS

G. S. Ganchenko, V. S. Shelistov, I. I. Olberg, I. V. Morshneva, E. A. Demekhin

The paper presents the results of numerical simulations of a cell containing an ion-selective area in a one-dimensional statement. The mathematical model takes into account non-ideal selectivity of the ion-exchange area, and the presence of a convective electrolyte solution flow through it. The flow has been proven to influence the eventual selectivity of the ion-exchange area; the electric current through the system can both increase and decrease depending on the resulting current regime: underlimiting or limiting. The understanding of this effect will be useful in applications, including analyte preconcentration systems in microlaboratories for chemical analysis of biological liquids and electrobaromembrane separation systems for metal ions.

Keywords: electrokinetics, ion-exchange membrane, electroosmosis, concentration polarization, numerical simulation, electromembrane cell, lab-on-a-chip