КАПИЛЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ЗАРЯЖЕННОЙ МЕМБРАНЫ С ВАРЬИРУЕМЫМИ ГИДРОФИЛЬНОСТЬЮ И ГИДРОФОБНОСТЬЮ

© 2025 г. А. Н. Филиппов^{1, *}

¹ РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, кафедра высшей математики, лаборатория «Физико-химическая гидродинамика двухфазных течений в пористых средах»

Ленинский просп. 65, корп. 1, Москва, 119991 Россия *e-mail: filippov.a@gubkin.ru

Поступила в редакцию 18.08.2025 г. После доработки 13.09.2025 г. Принята к публикации 14.09.2025 г.

В работе предложена капиллярная модель заряженной мембраны, состоящей из совокупности разделенных непроницаемым материалом плоскопараллельных щелевых гидрофильных пор, на поверхности которых может задаваться дзета-потенциал, либо плотность фиксированного заряда и условие прилипания жидкости, а также гидрофобных пор, отличающихся от гидрофильных размером, величиной дзета-потенциала (плотностью фиксированного заряда) и условием проскальзывания Навье. Выведены формулы для гидродинамической электроосмотической проницаемости мембраны, электропроводности как функции относительной гидрофильной гидрофобной концентрации электролита, величины зарядов потенциалов поверхностей, диэлектрических свойств раствора, коэффициентов диффузии ионов и их зарядовых чисел, размеров обоих типов пор. Во всех случаях показано соблюдение принципа взаимности Онзагера для перекрестных коэффициентов L_{12} и L_{21} , отвечающих за скорость электроосмоса и ток течения. Все краевые задачи для четырех типов пор решены аналитически в приближении Дебая-Хюккеля. Установлено, что при действии внешних градиентов давления и электрического потенциала в случае водно-органических смесей на фоне слабого раствора электролита возможно разнонаправленное течение компонентов по гидрофильным и гидрофобным порам мембраны. Полученные результаты позволяют прогнозировать транспортные свойства заряженной мембраны в зависимости от соотношения между долями гидрофильных и гидрофобных пор.

Ключевые слова: гидрофильность, гидрофобность, заряженная мембрана, капиллярная модель, кинетические коэффициенты

CAPILLARY MODEL OF A CHARGED MEMBRANE WITH VARIABLE HYDROPHILICITY AND HYDROPHOBICITY

© 2025 г. А. N. Filippov

The paper proposes a capillary model of a charged membrane consisting of a set of separated by impenetrable material plane-parallel slit hydrophilic pores, on the surface of which a zeta potential can be set, or a fixed charge density and a liquid adhesion condition, and hydrophobic pores that differ from hydrophilic ones in size, zeta potential (fixed charge density), and Navier slip condition. The hydrodynamic and electroosmotic permeability of the membrane and its electrical conductivity are derived as functions of relative hydrophilic and hydrophobic porosity, electrolyte concentration, surface charges or potentials, dielectric properties of the solution, ion diffusion coefficients and their charge numbers, and the sizes of both types of pores. In all cases, compliance with the Onsager reciprocity principle for cross coefficients L_{12} and L_{21} , responsible for the electroosmosis and the streaming current is shown. All boundary value problems for the four types of pores are solved analytically in the Debye-Hückel approximation. It has been established that, under the action of external pressure and electric potential gradients, in the case of aqueous organic mixtures against the background of a weak electrolyte solution, a multidirectional flow of components through the hydrophilic and hydrophobic pores of the membrane is possible. The results obtained make it possible to predict the transport properties of a charged membrane depending on the ratio between the fractions of hydrophilic and hydrophobic pores.

Keywords: hydrophilicity, hydrophobicity, charged membrane, capillary model, kinetic coefficients

ВВЕДЕНИЕ

С середины XX века наблюдается интенсивное развитие и расцвет мембранных процессов и технологий, точкой отсчета которого можно считать создание первых асимметричных обратноосмотических (ОО) мембран Лоэбом и Сурираджаном (the Loeb-Sourirajan membrane) в 1960-м году [1]. Поток воды через полученные ими мембраны, в силу их высокой гидрофильности и неоднородной структуры, был в 10 раз выше, чем у предшественников – это стало началом практического применения ОО мембран для обессоливания воды в промышленных масштабах. В 1960–1980-е годы произошло значительное изменение в статусе мембранных технологий. Появились новые процессы формирования мембран – межфазная полимеризация, отливка многослойных композитов, технология многослойных покрытий, формование мембранных пакетов, таких как спиральные, половолоконные и плоскорамные модули, что привело к резкому росту производительности мембранных систем. В 1962 году для применения в электродиализе были синтезированы амфифильные катионообменные мембраны Нафион на основе перфторированного сульфополимера (в процессе набухания исходно гидрофобный Нафион переходит в гидрофильное состояние, что сопровождается скачкообразным уменьшением угла смачивания [2]). Важнейшим событием в 1980-е годы стало появление гидрофобных мембран для газоразделения (выделение азота из воздуха, диоксида углерода из природного газа), мембранной дистилляции, нанофильтрации органических смесей. Здесь можно выделить, например, гидрофобные мембраны на основе поли[1-(триметил-силил)-1пропина] (ПТМСП) [3] и трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [4]. В настоящее время развитие мембранной технологии и науки идет по пути синтеза новых полимеров для увеличения производительности мембран, а также физической и химической поверхностной или объемной модификации имеющихся мембранных материалов с целью придания им новых разделительных свойств. Для этих целей сейчас интенсивно развиваются мембраны с асимметричными свойствами с разных сторон, т.н. Янус-мембраны. Краткое изложение последних достижений в этой области представлено в обзоре [5]. Типичными примерами Янус-мембран являются мембраны с переходом от гидрофильной стороны подачи двухкомпонентной смеси к гидрофобной стороне проникновения или наоборот, используемые в процессе прямой контактной дистилляции [6, 7], недисперсионной мембранной экстракции растворителем [8], а также мембраны с плотностями поверхностных зарядов сильно различающимися или даже разного знака на противоположных сторонах. В 1988 году Урагами впервые предложил создавать гидрофильно-гидрофобные мембраны для первапорации [9], меняя соотношение между гидрофильным метакрилатом полиэтиленгликоля и гидрофобным бензилметакрилатом при их объемной сополимеризации в пористой подложке (фильтровальной бумаге, зажатой между двумя стеклами). Следует отметить, что идея Урагами о придании мембранам гидрофильно-гидрофобных свойств получила развитие в виде создания для дистилляции двухслойных гидрофильно-гидрофобных мембран, имеющих гидрофильный слой, контактирующий с питающим раствором и интенсифицирующим доставку смеси к границе второго, тонкого гидрофобного слоя, в котором происходит разделение паровых компонентов смеси [10]. Заметим также, что и клеточные мембраны обладают гидрофильно-гидрофобными свойствами из-за составляющих их каркас липидов, имеющих гидрофильную головку и гидрофобный хвост и образующих два слоя так, что гидрофобные хвосты обращены внутрь, а головки наружу [11]. Двухслойные мембраны схожи по своим свойствам с Янус-мембранами, поскольку позволяют получить асимметричный транспорт ионов и воды в зависимости от направления приложения внешней движущей силы трансмембранных градиентов давления, электрического, химического потенциала или температуры. В работе [12], например, синтезированы и исследованы двухслойные мембраны, состоящие из более толстого слоя (около 220 мкм) сульфокатионитовой мембраны МФ-4СК (российский аналог Нафион-117) и тонкого слоя (примерно 1 мкм) слабо отрицательно заряженной мембраны ПТМСП. При этом удалось достичь троекратной асимметрии предельного тока по водным растворам HCl и NaCl, что открывает большие потенциальные возможности применения таких мембран в качестве сенсоров. Янус-мембраны с асимметричной смачиваемостью успешно применяются для разделения прямых и обратных водомасляных эмульсий [13, 14]. Интересными с точки зрения физикохимических свойств являются мембраны на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ). После обработки этанолом или изопропанолом гидрофильные мембраны из ПТФЭ превращаются в гидрофобные мембраны из ПТФЭ [15], через которые после модификации можно фильтровать как водные, так и органические растворы. В таких мембранах сохраняются как гидрофильные, так и гидрофобные поры, что интересно и важно при моделировании течения различных водно-органических смесей через них. В работе [16] теоретически показано, что анизотропное проникновение жидкости может быть достигнуто путем введения градиента смачиваемости по толщине мембраны, состоящей из параллельно упакованных микроцилиндров, при течении перпендикулярно этим цилиндрам. Авторы ввели понятие экструзионного давления проникновения, которое зависит от расстояния между цилиндрами и их поверхностных свойств (угла смачивания, поверхностного натяжения жидкости). В нашей работе [17] была предложена теория постепенного раскрытия пор гидрофобной мембраны при фильтрации водно-органической смеси и параллельной гидрофилизации поверхности цилиндрических пор молекулами органики (спирта). При этом рассмотрены случаи произвольного распределения пор по радиусам, получены конечные формулы для плотности потока и критического давления раскрытия пор в зависимости от состава смеси и поверхностных свойств мембраны. Теоретические результаты были подтверждены собственными экспериментальными данными по нанофильтрации водно-этаноловых смесей разной концентрации на мембране из ПТМСП.

Количество статей о Янус-мембранах для различных приложений в последнее время постоянно растет. Однако в большинстве из них описаны эксперименты и лишь несколько работ посвящены теории переноса. Одной из таких работ является упомянутая выше статья Тиана и др. [16], в которой объясняется направленный перенос жидкости. В недавней работе [18] предпринята новая попытка объяснить направленный перенос через Янусмембраны изменением поверхностной энергии, вызванным движением воды в порах, в которых угол смачивания изменяется от одной стороны к другой. В этом подходе, основанном на использовании уравнения Юнга, как и в нашей работе [17], не требуется создания повторной структуры, как это предполагается авторами [16], и наличия границы газ/жидкость (в [17] она учитывается). Предложенная авторами в работе [18] модель показывает, что Янус-мембрана с гидрофильной/гидрофобной конфигурацией может значительно повысить устойчивость к смачиванию пор при мембранной дистилляции.

В известной нам литературе нет теоретических работ, рассматривающих перенос жидкости и ионов через мембрану, имеющую одновременно и гидрофильные, и гидрофобные поры. Есть работы по капиллярной модели для мембран только с гидрофобными [23, 24] порами и разными граничными условиями на их поверхности для заряда или потенциала. В работе [25] простейшая капиллярная модель, основанная на использовании формулы Гельмгольца-Смолуховского для скорости электроосмоса, была применена к расчету числа переноса свободного растворителя в перфторированной мембране МФ-4СК в растворах хлоридов щелочных металлов и соляной кислоты. Вопрос о разделении вклада в электроосмос со стороны гидрофильных и гидрофобных пор в этой работе не обсуждался, хотя использованный авторами метод эталонной контактной порометрии в принципе позволяет выделять доли таких пор в их распределении по размерам.

Исходя из сказанного выше, мотивация предлагаемой работы заключалась в исследовании процессов переноса растворителя и ионов через мембрану при одновременном учете течения раствора через гидрофильные и гидрофобные поры мембраны. Была выбрана простейшая щелевидная геометрия пор с тем, чтобы при обнаружении новых эффектов, детально их исследовать на основании полученных аналитических формул. Отметим, что моделирование мембранных процессов постепенно переходит к созданию теорий, описывающих новые барьерные свойства и сложную структуру современных композитных мембран, что представляет собой интересную фундаментальную проблему, которой посвящена данная работа.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Будем моделировать мембрану, имеющую для простоты, два типа плоскощелевых пор полуширины h_1 (гидрофильные) и полуширины h_2 (гидрофобные). На поверхности гидрофильных пор будет задаваться условие прилипания жидкости [19–22], а на поверхности гидрофобных – условие скольжения Навье [23, 24, 26]. На поверхности и тех, и других пор может быть задан как постоянный электрический потенциал (дзетапотенциал), так и постоянная поверхностная плотность электрического заряда. Все четыре варианта пор у гидрофильно-гидрофобной мембраны рассмотрены ниже. Поры отделены друг от друга непроницаемым для жидкости материалом. При этом полная пористость такой мембраны равна $m_0 = m_1 + m_2$, где m_1 — пористость мембраны по гидрофильным порам, а m_2 — пористость мембраны по гидрофобным порам. Схематичное изображение щелевой гидрофильной или гидрофобной поры-капилляра длины L показано на Рис.1. В направлении перпендикулярном плоскости рисунка (по глубине) пора предполагается бесконечной, а все последующие расчеты расхода жидкости, не умаляя общности,

относятся к поре единичной глубины. Отметим, что ультратонкие мембраны со щелевидными порами активно используются в устройствах lab-on-chip [27].

Рис. 1. Схематичное изображение единичной поры мембраны под действием внешних постоянных градиентов давления $-\omega$ и электрического потенциала -E, находящейся в равновесном растворе электролита.

ЗАДАННЫЙ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ ПОРЫ-КАПИЛЛЯРА

Гидрофильный капилляр

Плоскопараллельное установившееся течение водного раствора бинарного несимметричного электролита внутри плоского капилляра (-h < y < h) с гидрофильной поверхностью (Рис.1), имеющего заданный электрический потенциал ζ непроницаемой стенки, будем описывать уравнением Стокса при малых числах Рейнольдса («ползущее течение»), дополненным пространственной электрической силой:

$$\frac{\partial p^{\circ}}{\partial x} = \mu^{\circ} \frac{\partial^{2} u}{\partial y^{2}} - \rho^{\circ} \frac{\partial \varphi^{\circ}}{\partial x}, \frac{\partial p^{\circ}}{\partial y} = -\rho^{\circ} \frac{\partial \varphi^{\circ}}{\partial y}, \tag{1}$$

где

$$\rho^{\circ} = F_0 \left(Z_+ C_+^{\circ} - Z_- C_-^{\circ} \right) \tag{2}$$

представляет собой объемный подвижный электрический заряд, Z_{\pm} — модули зарядности катионов и анионов электролита, C_{\pm}° — их концентрации, F_{0} — постоянная Фарадея, μ° — динамическая вязкость раствора. Считаем заданными и постоянными продольные производные по координате x давления — ω и электрического потенциала —E, так что полные давление и потенциал равны [19]

$$p^{\circ}(x,y) = -\omega x + p(y), \ \omega = -\frac{\partial p^{\circ}}{\partial x} = \text{const},$$

$$\varphi^{\circ}(x,y) = -Ex + \varphi(y), \ E = -\frac{\partial \varphi^{\circ}}{\partial x} = \text{const}$$
(3)

а продольную производную концентрации ионов по координате x задаем равной нулю, то есть концентрация ионов зависит только от поперечной координаты, а сама мембрана находится в термодинамическом равновесии с окружающим ее раствором с концентрацией ионов $C_{\text{e}\pm}^{\text{o}} = \text{const}$:

$$C_{+}^{o} = C_{+}(y). \tag{4}$$

Поскольку в данной постановке имеется только горизонтальная компонента u скорости жидкости, зависящая от поперечной координаты y и не зависящая от продольной координаты x, то условие несжимаемости удовлетворяется автоматически:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0. ag{5}$$

Тогда Ур. (1) с учетом (3) и (4) перепишутся в следующем виде:

$$-\omega = \mu^{\circ} \frac{d^{2}u}{dy^{2}} + F_{0} \left(Z_{+}C_{+} - Z_{-}C_{-} \right), \frac{dp}{dy} = -F_{0} \left(Z_{+}C_{+} - Z_{-}C_{-} \right) \frac{d\varphi}{dy}. \tag{6}$$

Для полного электрического потенциала справедливо уравнение Пуассона

$$\frac{\partial^2 \varphi^{\circ}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi^{\circ}}{\partial y^2} = -\frac{F_0 \left(Z_+ C_+ - Z_- C_- \right)}{\varepsilon \varepsilon_0},\tag{7}$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость среды, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная. С учетом (3) уравнение Пуассона (7) упрощается

$$\frac{d^2 \varphi}{dy^2} = -\frac{F_0 \left(Z_+ C_+ - Z_- C_- \right)}{\varepsilon \varepsilon_0} \,. \tag{8}$$

В общем случае стационарной электрогидродинамической задачи система Ур. (6), (8) должна быть дополнена уравнениями сохранения зарядов:

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_{+} = 0, \tag{9}$$

где $\mathbf{J}_{\pm} = \left\{ j_{\pm}, 0 \right\}$ — векторы плотности потоков ионов, для компонент которых применяется представление Нернста,

$$j_{\pm} = uC_{\pm} - D_{\pm} \left(\frac{\partial C_{\pm}}{\partial x} \pm Z_{\pm} C_{\pm} \frac{\partial \varphi^{\circ}}{\partial x} \frac{F_{0}}{RT} \right), \tag{10}$$

$$0 = -D_{\pm} \left(\frac{\partial C_{\pm}}{\partial y} \pm Z_{\pm} C_{\pm} \frac{\partial \varphi^{\circ}}{\partial y} \frac{F_{0}}{RT} \right). \tag{11}$$

Здесь D_{\pm} — коэффициенты диффузии ионов в порах, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура. Отметим, что в ионообменных мембранах коэффициенты диффузии ионов на полтора — три порядка меньше, чем в свободном растворе. Из условия (9) следует, что единственная ненулевая компонента каждого из потоков ионов, направленная вдоль горизонтальной оси, является функцией только поперечной координаты y: $j_{\pm}(y)$. Учитывая вид зависимостей (3) и (4), Ур. (10) и (11) перепишутся в виде:

$$j_{\pm}(y) = C_{\pm}(y) \left(u(y) \pm Z_{\pm} D_{\pm} E \frac{F_0}{RT} \right), \tag{12}$$

$$0 = -D_{\pm} \left(\frac{dC_{\pm}(y)}{dy} \pm Z_{\pm}C_{\pm}(y) \frac{d\varphi}{dy} \frac{F_0}{RT} \right). \tag{13}$$

Для удобства анализа перейдем к безразмерным переменным и величинам:

$$\tilde{y} = y/h, \ \tilde{u} = u/U_0, \ \tilde{p} = p/p_0, \ \tilde{\sigma}_{xy} = \sigma_{xy}/p_0, \ \tilde{C}_{\pm} = C_{\pm}/C_0, \ \tilde{\varphi} = \frac{\varphi F_0}{RT}, \ \tilde{\zeta} = \frac{\zeta F_0}{RT}, \ p_0 = \omega h,
U_0 = hp_0/\mu^{\circ}, \ \delta = d/h, \ i_{\pm} = \frac{j_{\pm}}{U_0 C_0}, \ v_{\pm} = D_0/D_{\pm}, \ \tilde{E} = E \frac{F_0 h}{RT}, \ \text{Pe} = \frac{hU_0}{D_0}, \ \alpha = \frac{C_0 RT}{p_0}$$
(14)

где $C_0 = C_{\text{e}\pm} Z_{\pm}$ — эквивалентная концентрация равновесного с мембраной электролита, D_0

— масштаб коэффициентов диффузии,
$$d = \left(\frac{\left(Z_{+} + Z_{-}\right)C_{0}F_{0}^{2}}{\epsilon\epsilon_{0}RT}\right)^{-1/2}$$
 — Дебаевская длина

экранирования, U_0 – характерная скорость раствора, Ре – число Пекле. Тогда, переходя к безразмерным переменным и опуская тильду над ними, из (6), (8), (12), (13) получим следующие системы определяющих уравнений внутри плоской щели (-1 < y < 1):

$$-1 = \frac{d^2 u}{dv^2} + \alpha E \left(Z_+ C_+ - Z_- C_- \right), \quad \frac{dp}{dv} = -\alpha \left(Z_+ C_+ - Z_- C_- \right) \frac{d\varphi}{dv}, \tag{15}$$

$$\delta^2 \frac{d^2 \varphi}{dy^2} = -\frac{Z_+ C_+ - Z_- C_+}{Z_+ + Z_-},\tag{16}$$

$$i_{\pm}(y) = C_{\pm}(y) \left(u(y) \pm \frac{Z_{\pm}E}{v_{+} \text{Pe}} \right), \tag{17}$$

$$\frac{d\ln C_{\pm}(y)}{dy} \pm Z_{\pm} \frac{d\varphi}{dy} = 0. \tag{18}$$

Из Ур. (18) следует распределение Больцмана для ионов по ширине канала:

$$C_{\pm}(y) = \frac{1}{Z_{\pm}} e^{\mp Z_{\pm} \varphi(y)},$$
 (19)

где учтено, что при достаточном удалении от стенки концентрации ионов равны равновесным, а потенциал $\phi(y)$ равен нулю. Подставляя (19) в уравнение Пуассона (16), получим,

$$\delta^2 \frac{d^2 \varphi}{dy^2} = -\frac{e^{-Z_+ \varphi(y)} - e^{Z_- \varphi(y)}}{Z_+ + Z_-} \,. \tag{20}$$

Применяя приближение Дебая-Хюккеля (малых потенциалов), позволяющее линеаризовать Ур. (20), для электрического потенциала получим:

$$\delta^2 \frac{d^2 \varphi(y)}{dy^2} = \varphi(y). \tag{21}$$

Решение (21), удовлетворяющее граничному условию на стенках – заданному дзетапотенциалу и условию симметрии в центре канала:

$$\varphi(\pm 1) = \zeta, \quad \frac{d\varphi}{dv}(0) = 0, \tag{22}$$

имеет следующий вид:

$$\varphi(y) = \zeta \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch}\beta}, \ \beta = \frac{1}{\delta}, \tag{23}$$

где β – обратная безразмерная длина Дебая.

Подставляя (16) в Ур. (15), получим:

$$\frac{d^{2}u}{dy^{2}} = \alpha E \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-} \right) \frac{d^{2}\varphi}{dy^{2}} - 1, \quad \frac{dp}{dy} = \alpha \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-} \right) \frac{d^{2}\varphi}{dy^{2}} \frac{d\varphi}{dy}. \tag{24}$$

Решение первого уравнения из (24) для скорости потока при граничных условиях прилипания на обеих стенках и симметрии в центре канала,

$$u(\pm 1) = 0, \frac{du}{dv}(0) = 0,$$
 (25)

приводит к следующей формуле:

$$u(y) = \frac{1}{2} (1 - y^2) - \alpha \zeta E \delta^2 (Z_+ + Z_-) \left(1 - \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch}\beta} \right), \tag{26}$$

а решение второго уравнения из (24) дает связь между давлением p(y) и локальным электрическим полем, нормальным к поверхности капилляра:

$$p(y) = \frac{\alpha \delta^2 (Z_+ + Z_-)}{2} \left(\frac{d\varphi(y)}{dy} \right)^2 \equiv \frac{\alpha \zeta^2 (Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\sinh^2(\beta y)}{\cosh^2 \beta}.$$
 (27)

Таким образом, полное давление в капилляре, с учетом формул (3) и (27), имеет следующий размерный вид:

$$p^{\circ}(x,y) = -\omega x + \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta^2}{2d^2} \frac{\sinh^2(y/d)}{\cosh^2(h/d)},$$
(28)

а полный электрический потенциал в размерном виде, используя (3) и (23), приобретает форму:

$$\varphi^{\circ}(x,y) = -Ex + \zeta \frac{\operatorname{ch}(y/d)}{\operatorname{ch}(h/d)}.$$
(29)

Интегрируя профиль скорости (26) по ширине канала, найдем безразмерный расход жидкости через канал:

$$\tilde{Q} = \int_{0}^{1} u(y) dy = \frac{1}{3} - \alpha \tilde{\zeta} \tilde{E} \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-} \right) \left(1 - \frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} \right). \tag{30}$$

Переходя в (30) к размерным переменным, получим выражение для размерного расхода жидкости $Q=\frac{h^2\omega}{\mu^o}\tilde{Q}$, откуда найдем выражения для кинетических коэффициентов Онзагера — гидродинамической проницаемости L_{11} и электроосмотической проницаемости L_{12} :

$$Q = \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} \omega - \zeta \frac{\varepsilon \varepsilon_{0}}{\mu^{\circ}} \left(1 - \frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} \right) E \equiv -\frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} \frac{\partial p}{\partial x} + \zeta \frac{\varepsilon \varepsilon_{0}}{\mu^{\circ}} \left(1 - \frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

$$L_{11} = \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}}, L_{12} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_{0} \zeta}{\mu^{\circ}} \left(1 - \frac{\operatorname{th} \left(h/d \right)}{h/d} \right).$$
(31)

Из формулы (31) следует, что если градиенты внешнего электрического поля и давления сонаправлены, то расход жидкости через канал будет больше при отрицательном дзета-потенциале, чем при действии только внешнего градиента давления. А если эти градиенты противоположно направлены, то расход будет больше при положительном значении дзета-потенциала. Используя (17), найдем безразмерную локальную плотность тока,

$$i(y) = Z_{+}i_{+}(y) - Z_{-}i_{-}(y) = u(y)\left(Z_{+}C_{+}(y) - Z_{-}C_{-}(y)\right) + \frac{E}{Pe}\left(\frac{Z_{+}^{2}C_{+}(y)}{v_{+}} + \frac{Z_{-}^{2}C_{-}(y)}{v_{-}}\right) = \frac{E}{Pe}\left(\frac{Z_{+}}{v_{+}} + \frac{Z_{-}}{v_{-}}\right) + \frac{E}{Pe}\left(\frac{Z_{-}^{2}}{v_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{v_{+}}\right) - \left(Z_{+} + Z_{-}\right)\left[\frac{1 - y^{2}}{2} + \alpha E\delta^{2}\left(Z_{+} + Z_{-}\right)\zeta\left(\frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch}\beta} - 1\right)\right] + \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch}\beta}.$$

$$(32)$$

Интегрируя (32) по ширине канала, получим полную безразмерную плотность тока через заряженный капилляр:

$$\begin{split} \tilde{I} &= \int_{0}^{1} i(y) \, dy = \frac{\tilde{E}}{\text{Pe}} \left(\frac{Z_{+}}{\nu_{+}} + \frac{Z_{-}}{\nu_{-}} \right) + \frac{\tilde{E}\tilde{\zeta}}{\text{Pe}} \left(\frac{Z_{-}^{2}}{\nu_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{\nu_{+}} \right) \frac{\text{th } \beta}{\beta} - \\ &(Z_{+} + Z_{-}) \frac{\tilde{\zeta}}{\beta^{2}} \left(1 - \frac{\text{th } \beta}{\beta} \right) + \frac{\left(Z_{+} + Z_{-} \right)^{2}}{2} \alpha \tilde{E} \delta^{2} \tilde{\zeta}^{2} \left(\frac{\text{th } \beta}{\beta} - \frac{1}{\text{ch}^{2} \beta} \right) \end{split}.$$

Переходя в последней формуле к размерным переменным, получим выражение для размерной плотности тока $I=\frac{h^2\omega}{\mu^{\rm o}}F_0C_0\tilde{I}$, откуда найдем выражения для кинетических коэффициентов Онзагера — удельной электропроводности L_{22} и ответственного за ток течения L_{21} (т.н. потоковой проводимости [28]):

$$I = \frac{\varepsilon \varepsilon_{0} \zeta}{\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} - 1 \right) \omega + \begin{bmatrix} D_{0} \left(\frac{Z_{+}}{\nu_{+}} + \frac{Z_{-}}{\nu_{-}} \right) + \frac{F_{0} D_{0} \zeta}{RT} \left(\frac{Z_{-}^{2}}{\nu_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{\nu_{+}} \right) \frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta} \\ \frac{(Z_{+} + Z_{-})}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon_{0} \zeta^{2}}{\mu^{\circ}} \left(\frac{1}{\operatorname{ch}^{2} \beta} - \frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} \right) \end{bmatrix} - \frac{F_{0}^{2} C_{0}}{RT} E = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{\beta} \right) \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{F_{0}^{2} C_{0}}{RT} \begin{bmatrix} D_{0} \left(\frac{Z_{+}}{\nu_{+}} + \frac{Z_{-}}{\nu_{-}} \right) + \frac{F_{0} D_{0} \zeta}{RT} \left(\frac{Z_{-}^{2}}{\nu_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{\nu_{+}} \right) \frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) - \frac{\partial \varphi}{\partial x}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{1}{2} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{1}{$$

$$L_{21} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_{0} \zeta}{\mu^{\circ}} \left(1 - \frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} \right), L_{22} = \frac{F_{0}^{2} C_{0}}{RT} \begin{bmatrix} (Z_{+} D_{+} + Z_{-} D_{-}) + \frac{F_{0} \zeta}{RT} (Z_{-}^{2} D_{-} - Z_{+}^{2} D_{+}) \frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} + \\ \frac{(Z_{+} + Z_{-})}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon_{0} \zeta^{2}}{\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} - \frac{1}{\operatorname{ch}^{2}(h/d)} \right) \end{bmatrix}.$$
(34)

Как видно из (31) и (34) для использованной капиллярной модели имеет место симметрия перекрестных коэффициентов матрицы Онзагера: $L_{21} = L_{12}$, а сами коэффициенты имеют знак, противоположный знаку дзета-потенциала, что подтверждается экспериментально [28]. Поэтому при отсутствии тока в системе и постоянном градиенте давления выражение для гидродинамической проницаемости с поправкой на электроосмос приобретает следующий размерный вид:

$$L_{11}^{90} = L_{11} - \frac{L_{12}^{2}}{L_{22}} = \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} - \frac{\frac{RT}{F_{0}^{2}} \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_{0}\zeta}{\mu^{\circ}}\right)^{2} \left(1 - \frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d}\right)^{2}}{C_{0} \left[\frac{\left(Z_{+}D_{+} + Z_{-}D_{-}\right) + \frac{F_{0}\zeta}{RT} \left(Z_{-}^{2}D_{-} - Z_{+}^{2}D_{+}\right) \frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} + \left(\frac{\left(Z_{+} + Z_{-}\right)\varepsilon\varepsilon_{0}\zeta^{2}}{2\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} - \frac{1}{\operatorname{ch}^{2}h/d}\right)\right]}.$$
(35)

В случае малого параметра $\beta = \frac{h}{d} = F_0 h \sqrt{\frac{Z_+ + Z_-}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}} C_0$ (малые концентрации электролита, d >> h), то есть сильного перекрытия двойных электрических слоев (ДЭС) в капилляре, раскладывая гиперболические косинус и тангенс в ряд, получим приближенные формулы для электроосмотической проницаемости, электропроводности и гидродинамической проницаемости (с учетом электроосмоса):

$$L_{21} = L_{12} \Big|_{d >> h} \approx -\zeta \Big(Z_{+} + Z_{-} \Big) \frac{F_{0}^{2} h^{2}}{3\mu^{\circ} RT} C_{0} , \qquad (36)$$

$$L_{22}\Big|_{d >> h} \approx \frac{F_0^2 C_0}{RT} \begin{bmatrix} (Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \frac{F_0 \zeta}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) + \\ \frac{1}{3} (Z_+ + Z_-) \frac{h^2 F_0^2}{RT} [(Z_+ + Z_-) \frac{\zeta^2}{\mu^{\circ}} - (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \frac{F_0 \zeta}{\epsilon \epsilon_0 RT}] C_0 \end{bmatrix}, \quad (37)$$

$$\begin{split} L_{11}^{so}\big|_{d>>h} \approx & \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} - \frac{\left(\frac{1}{3\mu^{\circ}}(Z_{+} + Z_{-})h^{2}\zeta\right)^{2}\frac{F_{0}^{2}}{RT}C_{0}}{\left[(Z_{+}D_{+} + Z_{-}D_{-}) + \frac{F_{0}\zeta}{RT}(Z_{-}^{2}D_{-} - Z_{+}^{2}D_{+}) + \frac{1}{3}(Z_{+} + Z_{-})\frac{h^{2}C_{0}F_{0}^{2}}{RT}\left[(Z_{+} + Z_{-})\frac{\zeta^{2}}{\mu^{\circ}} - (Z_{-}^{2}D_{-} - Z_{+}^{2}D_{+})\frac{F_{0}\zeta}{\varepsilon\varepsilon_{0}RT}\right]} \xrightarrow{C_{0}\to 0} \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}}. (38) \end{split}$$

В случае больших параметров β (большие концентрации электролита, d << h), то есть тонких ДЭС в капилляре, имеем

$$L_{21}\Big|_{d \ll h} \approx -\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\mu^{\circ}} \left(1 - \frac{d}{h} \right)^{C_0 \to \infty} - \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\mu^{\circ}},$$

$$L_{22}\Big|_{d \ll h} \approx \frac{F_0^2 C_0}{RT} \left[Z_+ D_+ + Z_- D_- + \zeta \left(\frac{F_0}{RT} \left(Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+ \right) + \left(Z_+ + Z_- \right) \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{2\mu^{\circ}} \right) \frac{d}{h} \right], \tag{39}$$

$$L_{11}^{\circ \circ}\Big|_{d \ll h} \approx \frac{h^2}{3\mu^{\circ}} - \frac{RT}{F_0^2 C_0} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\mu^{\circ}} \right)^2 \frac{1}{\left(Z_+ D_+ + Z_- D_- \right)} \xrightarrow{C_0 \to \infty} \frac{h^2}{3\mu^{\circ}}, d = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{\left(Z_+ + Z_- \right) C_0 F_0^2}}.$$

Первое из Ур. (39) приводит при больших концентрациях к известной формуле Гельмгольца-Смолуховского. Из (38) и (39) следует, что на зависимости $L_{11}^{so}\left(C_{0}\right)$ имеется минимум. То есть существует значение концентрации электролита, при котором гидродинамическая проницаемость мембраны в случае отсутствия электрического тока через нее достигает значения, меньшего проницаемости мембраны по чистой воде. Это происходит за счет встречного электроосмотического переноса растворителя, то есть наблюдается электровязкостный эффект. Аналогичное поведение гидродинамической проницаемости макропористых стекол было обнаружено при описании переноса электролитов через них с использованием ячеечной модели [29], что говорит в пользу обеих моделей заряженной мембраны.

Гидрофобный капилляр

В этом случае первое граничное условие прилипания на стенках капилляра в (25) должно быть заменено на условие проскальзывания Навье:

$$u(\pm 1) = -\tilde{l}\frac{du}{dy}(\pm 1), \tag{40}$$

где $\tilde{l} = l/h$ — безразмерная длина проскальзывания, а условие симметрии в центре канала остается прежним (второе соотношение в системе (25)). Размерное условие проскальзывания имеет следующий вид [26]:

$$u(\pm h) = -l\frac{du}{dy}(\pm h), \qquad (41)$$

где l – размерная длина проскальзывания [30].

Интегрируя первое из Ур. (24) при условиях (40), находим распределение безразмерной скорости по толщине гидрофобного канала (тильды над символами опущены):

$$u(y) = \frac{1}{2} (1 - y^2) - \alpha \zeta E \delta^2 (Z_+ + Z_-) \left(1 - \frac{\cosh(\beta y)}{\cosh \beta} \right) + l \left(1 - \alpha \zeta E \delta^2 (Z_+ + Z_-) \beta \tanh \beta \right). \tag{42}$$

Сравнивая выражения (26) и (42), замечаем, что скорость $u\left(y\right) = \frac{1}{2}\left(1-y^2\right) - \alpha\zeta E\delta^2\left(Z_+ + Z_-\right)\left(1-\frac{\mathrm{ch}\left(\beta y\right)}{\mathrm{ch}\,\beta}\right)$ при соблюдении условия прилипания не содержит третьего слагаемого, как в (42). Кроме того, если знак произведения ζE отрицателен, то и электрическое поле, и наличие проскальзывания ускоряют течение электролита в заряженной поре. Интегрируя (42) по ширине канала, получим безразмерный расход жидкости через капилляр при наличии проскальзывания:

$$\tilde{Q} = \int_{0}^{1} u(y) dy = \left(\frac{1}{3} + \tilde{l}\right) - \alpha \tilde{\zeta} \tilde{E} \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-}\right) \left(1 - \frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} + \tilde{l} \beta \operatorname{th} \beta\right). \tag{43}$$

Переходя в (43) к размерному виду, легко находим кинетические коэффициенты L_{11} и L_{12} :

$$Q = -\frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3\frac{l}{h} \right) \frac{\partial p}{\partial x} - \zeta \frac{\varepsilon \varepsilon_{0}}{\mu^{\circ}} \left(\frac{\tanh \beta}{\beta} - 1 - \frac{l}{d} \tanh \beta \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

$$L_{11} = \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3\frac{l}{h} \right), L_{12} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_{0} \zeta}{\mu^{\circ}} \left(1 + \left(\frac{l}{d} - \frac{d}{h} \right) \tanh \left(h/d \right) \right).$$
(44)

Как видим из (44) и (31), гидродинамическая, как и электроосмотическая проницаемость при наличии проскальзывания выше, чем в случае прилипания.

Используя (17) и (42), вычислим безразмерную локальную плотность тока,

$$i(y) = Z_{+}i_{+}(y) - Z_{-}i_{-}(y) = u(y)\left(Z_{+}C_{+}(y) - Z_{-}C_{-}(y)\right) + \frac{E}{\operatorname{Pe}}\left(\frac{Z_{+}^{2}}{v_{+}}C_{+}(y) + \frac{Z_{-}^{2}}{v_{-}}C_{-}(y)\right) = \frac{E}{\operatorname{Pe}}\left(\frac{Z_{+}}{v_{+}} + \frac{Z_{-}}{v_{-}}\right) + \left[\frac{E}{\operatorname{Pe}}\left(\frac{Z_{-}^{2}}{v_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{v_{+}}\right) - u(y)(Z_{+} + Z_{-})\right]\varphi(y) = \frac{E}{\operatorname{Pe}}\left(\frac{Z_{+}}{v_{+}} + \frac{Z_{-}}{v_{-}}\right) + \frac{E}{\operatorname{Pe}}\left(\frac{Z_{-}^{2}}{v_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{v_{-}}\right) - (Z_{+} + Z_{-})\left[\frac{1}{2}(1 - y^{2}) + \alpha E\zeta\delta^{2}(Z_{+} + Z_{-})\left(\frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch}\beta} - 1\right) + \frac{1}{2}\left(1 - \alpha E\zeta\delta^{2}(Z_{+} + Z_{-})\beta \operatorname{th}\beta\right)\right]$$

$$(45)$$

Интегрируя (45) по ширине канала, получим полную безразмерную плотность тока через заряженный капилляр:

$$\tilde{I} = \int_{0}^{1} i(y) dy = \frac{\tilde{E}}{Pe} \left(\frac{Z_{+}}{v_{+}} + \frac{Z_{-}}{v_{-}} \right) + \frac{\tilde{E}\tilde{\zeta}}{Pe} \left(\frac{Z_{-}^{2}}{v_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{v_{+}} \right) \frac{\sinh \beta}{\beta} - (Z_{+} + Z_{-}) \frac{\tilde{\zeta}}{\beta^{2}} \left(1 - \frac{\sinh \beta}{\beta} + \tilde{l}\beta \sinh \beta \right) - \frac{(Z_{+} + Z_{-})}{2} \alpha \tilde{E}\tilde{\zeta}^{2} \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-} \right) \left(\frac{1}{\cosh^{2} \beta} - \frac{\sinh \beta}{\beta} - 2\tilde{l} \sinh^{2} \beta \right) \tag{46}$$

Переходя в (46) к размерным переменным, получим выражение для размерной плотности тока, откуда найдем выражения для кинетических коэффициентов Онзагера — потоковой проводимости L_{21} и удельной электропроводности L_{22} :

$$I = -\frac{\varepsilon\varepsilon_{0}\zeta}{\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - 1 - \frac{l}{h}\beta \operatorname{th}\beta \right) \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{F_{0}^{2}C_{0}}{RT} \begin{bmatrix} D_{0} \left(\frac{Z_{+}}{v_{+}} + \frac{Z_{-}}{v_{-}} \right) + \frac{F_{0}D_{0}\zeta}{RT} \left(\frac{Z_{-}^{2}}{v_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{v_{+}} \right) \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - \frac{\partial \varphi}{\partial x}, (47) \\ \frac{(Z_{+} + Z_{-})}{2} \frac{\varepsilon\varepsilon_{0}\zeta^{2}}{\mu^{\circ}} \left(\frac{1}{\operatorname{ch}^{2}\beta} - \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - 2\frac{l}{h}\operatorname{th}^{2}\beta \right) \end{bmatrix} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, (47)$$

$$L_{21} = -\frac{\varepsilon \varepsilon_{0} \zeta}{\mu^{\circ}} \left(1 + \left(\frac{l}{d} - \frac{d}{h} \right) \operatorname{th} (h/d) \right),$$

$$L_{22} = \frac{F_{0}^{2} C_{0}}{RT} \begin{bmatrix} (Z_{+} D_{+} + Z_{-} D_{-}) + \frac{F_{0} \zeta}{RT} \frac{d}{h} (Z_{-}^{2} D_{-} - Z_{+}^{2} D_{+}) \operatorname{th} (h/d) + \\ \frac{(Z_{+} + Z_{-})}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon_{0} \zeta^{2}}{\mu^{\circ}} \left(\left(1 + 2 \frac{l}{h} \right) \operatorname{th}^{2} (h/d) + \frac{d}{h} \operatorname{th} (h/d) - 1 \right) \end{bmatrix}.$$
(48)

Как видно из (44) и (48) для рассматриваемой капиллярной модели в случае гидрофобного капилляра также имеет место симметрия перекрестных коэффициентов матрицы Онзагера: $L_{21} = L_{12}$. Поэтому учет электровязкостного эффекта дает формулу

$$L_{11}^{90} = L_{11} - \frac{L_{12}^{2}}{L_{22}} = \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3\frac{l}{h} \right) - \frac{\frac{RT}{F_{0}^{2}C_{0}} \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_{0} \zeta}{\mu^{\circ}} \right)^{2} \left(1 - \frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} + \frac{l}{h} \beta \operatorname{th} \beta \right)^{2}}{\left[(Z_{+}D_{+} + Z_{-}D_{-}) + \frac{F_{0}\zeta}{RT} \left(Z_{-}^{2}D_{-} - Z_{+}^{2}D_{+} \right) \frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} + \frac{l}{h} \right]}.$$

$$\left(\frac{(Z_{+} + Z_{-})}{2} \frac{\varepsilon \varepsilon_{0} \zeta^{2}}{\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} - \frac{1}{\operatorname{ch}^{2} \beta} + 2\frac{l}{h} \operatorname{th}^{2} \beta \right) \right]$$

$$(49)$$

Сравнивая формулы (34) и (48) для электропроводности, заключаем, что она выше у гидрофобной мембраны за счет большей скорости течения у стенок поры.

В случае малого параметра β (d>>h), то есть сильного перекрытия ДЭС в капилляре, раскладывая косинус и тангенс гиперболический в ряд, получим приближенные формулы:

$$L_{11}^{90}\Big|_{C_0\to 0} = \frac{h^2}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3\frac{l}{h}\right),\tag{50}$$

то есть при малых концентрациях электролита электровязкостный эффект исчезает.

В случае больших параметров β (d << h), то есть тонких ДЭС в капилляре, имеем

$$L_{11}^{90}\Big|_{C_0\to\infty} = \frac{h^2}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3\frac{l}{h} \frac{\mu^{\circ} (Z_+ D_+ + Z_- D_-)}{\mu^{\circ} (Z_+ D_+ + Z_- D_-) + (Z_+ + Z_-) \varepsilon \varepsilon_0 \zeta^2 \frac{l}{h}} \right) < L_{11}^{90}\Big|_{C_0\to0}.$$
 (51)

Из формулы (50) в сравнении с (31) следует, что гидродинамическая проницаемость с учетом электровязкостного эффекта выше в случае гидрофобной поверхности порыкапилляра и убывает с ростом концентрации, как это следует из (51).

ЗАДАННАЯ ПЛОТНОСТЬ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ПОРЫ-КАПИЛЛЯРА

Гидрофильный капилляр

В этом случае решение Ур. (21) для электрического потенциала, удовлетворяющее граничному условию на стенках — заданной плотности заряда $\sigma = \frac{RT \epsilon \epsilon_0}{F_0 h} \tilde{\sigma}$ и условию симметрии в центре канала (тильда над безразмерными величинами опущена):

$$\frac{d\varphi}{dy}(\pm 1) = \pm \sigma, \ \frac{d\varphi}{dy}(0) = 0, \tag{52}$$

имеет следующий вид:

$$\varphi(y) = \sigma \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\beta \operatorname{sh} \beta},\tag{53}$$

где о может иметь любой знак.

Из (15) и (16) получаем дифференциальные уравнения для определения скорости течения и давления:

$$\frac{d^{2}u}{dy^{2}} = \alpha E \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-} \right) \frac{d^{2}\phi}{dy^{2}} - 1, \quad \frac{dp}{dy} = \frac{\alpha \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-} \right)}{2} \frac{d}{dy} \left(\frac{d\phi}{dy} \right)^{2}. \tag{54}$$

Решение первого уравнения из (54) для скорости потока при граничных условиях прилипания на обеих стенках и симметрии в центре канала (25) приводит с учетом (53) к следующей формуле:

$$u(y) = \frac{1}{2} \left(1 - y^2 \right) - \frac{\alpha \sigma E \delta^2 \left(Z_+ + Z_- \right)}{\beta} \left(\operatorname{cth} \beta - \frac{\operatorname{ch} (\beta y)}{\operatorname{sh} \beta} \right), \tag{55}$$

а решение второго уравнения из (54) дает связь между давлением p(y) и электрическим полем, нормальным к поверхности капилляра:

$$p(y) = \frac{\alpha \delta^2 (Z_+ + Z_-)}{2} \left(\frac{d\varphi(y)}{dy} \right)^2 \equiv \frac{\alpha \sigma^2 (Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\sinh^2 (\beta y)}{\beta^2 \sinh^2 \beta}.$$
 (56)

Таким образом, полное давление в капилляре, с учетом формул (3) и (27), имеет следующий размерный вид:

$$p^{\circ}(x,y) = -\omega x + \frac{\sigma^{2}}{2\varepsilon\varepsilon_{0}} \frac{\sinh^{2}(y/d)}{\sinh^{2}(h/d)},$$
(57)

а полный электрический потенциал в размерном виде, используя (3) и (53), приобретает форму:

$$\varphi^{\circ}(x,y) = -Ex + \frac{\sigma d}{\varepsilon \varepsilon_{0}} \frac{\operatorname{ch}(y/d)}{\operatorname{sh}(h/d)}.$$
(58)

Интегрируя профиль скорости (55) по ширине канала, найдем безразмерный расход жидкости через канал:

$$\tilde{Q} = \int_{0}^{1} u(y) dy = \frac{1}{3} - \alpha \tilde{\sigma} \tilde{E} \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-} \right) \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^{2}} \right). \tag{59}$$

Переходя в (59) к размерным переменным, получим выражение для размерного расхода жидкости, откуда найдем выражения для кинетических коэффициентов Онзагера – гидродинамической проницаемости L_{11} и электроосмотической проницаемости L_{12} :

$$Q = -\frac{h^2}{3\mu^{\circ}} \frac{\partial p}{\partial x} + \sigma \frac{h}{\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x}, L_{11} = \frac{h^2}{3\mu^{\circ}}, L_{12} = -\frac{\sigma d}{\mu^{\circ}} \left(\operatorname{cth} \frac{h}{d} - \frac{d}{h} \right). \tag{60}$$

Используя (17), найдем безразмерную локальную плотность тока,

$$i(y) = Z_{+}i_{+}(y) - Z_{-}i_{-}(y) = \frac{E\left(\frac{Z_{+}}{v_{+}} + \frac{Z_{-}}{v_{-}}\right) + \left[\frac{E\left(\frac{Z_{-}^{2}}{v_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{v_{+}}\right) - u(y)(Z_{+} + Z_{-})\right] \varphi(y) = \frac{E\left(\frac{Z_{+}}{v_{+}} + \frac{Z_{-}}{v_{-}}\right) - \left[\frac{E\left(\frac{Z_{-}^{2}}{v_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{v_{+}}\right) + (Z_{+} + Z_{-})\left[\frac{1}{2}(1 - y^{2}) - \frac{\alpha E\delta^{2}(Z_{+} + Z_{-})\sigma}{\beta}\left(\operatorname{cth}\beta - \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{sh}\beta}\right)\right]\right] \sigma \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\beta \operatorname{sh}\beta}$$
(61)

Интегрируя (61) по ширине канала, получим полную безразмерную плотность тока через заряженный капилляр:

$$\tilde{I} = \int_{0}^{1} i(y) dy = \frac{\tilde{E}}{\text{Pe}} \left[\left(\frac{Z_{+}}{\nu_{+}} + \frac{Z_{-}}{\nu_{-}} \right) + \frac{\tilde{\sigma}}{\beta^{2}} \left(\frac{Z_{-}^{2}}{\nu_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{\nu_{+}} \right) \right] + \frac{(Z_{+} + Z_{-})^{2}}{2} \frac{\alpha \tilde{E} \delta^{2} \tilde{\sigma}^{2}}{\beta^{2}} \left(\frac{\text{cth } \beta}{\beta} - \frac{1}{\text{sh}^{2} \beta} \right) - \tilde{\sigma} \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-} \right) \left(\frac{\text{cth } \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^{2}} \right) .$$
(62)

Переходя в (62) к размерным переменным, получим выражение для размерной плотности тока, откуда найдем выражения для кинетических коэффициентов Онзагера — потоковой проводимости L_{21} и удельной электропроводности L_{22} :

$$I = \frac{\sigma h}{\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^{2}} \right) \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{F_{0}^{2} C_{0}}{RT} \begin{bmatrix} \left(Z_{+} D_{+} + Z_{-} D_{-} \right) + \frac{F_{0} \sigma h}{\varepsilon \varepsilon_{0} RT} \frac{\left(Z_{-}^{2} D_{-} - Z_{+}^{2} D_{+} \right)}{\beta^{2}} + \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \qquad (63)$$

$$L_{21} = -\frac{\sigma d}{\mu^{\circ}} \left(\operatorname{cth} \frac{h}{d} - \frac{d}{h} \right),$$

$$L_{22} = \left(Z_{+} D_{+} + Z_{-} D_{-} \right) \frac{F_{0}^{2} C_{0}}{RT} + \frac{Z_{-}^{2} D_{-} - Z_{+}^{2} D_{+}}{Z_{+} + Z_{-}} \frac{\sigma F_{0}}{hRT} + \frac{\sigma^{2}}{2\mu^{\circ}} \left(\frac{d}{h} \operatorname{cth} \frac{h}{d} - \frac{1}{\operatorname{sh}^{2} \frac{h}{d}} \right).$$
(64)

Как видно из (60) и (64) для капиллярной модели в случае задания постоянной плотности заряда на гидрофильной поверхности поры также имеет место симметрия перекрестных коэффициентов матрицы Онзагера, то есть $L_{21} = L_{12}$. Поэтому при отсутствии тока в системе и постоянном градиенте давления выражение для гидродинамической проницаемости с поправкой на электроосмос приобретает следующий вид:

$$L_{11}^{90} = L_{11} - \frac{L_{12}^{2}}{L_{22}} = \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} - \frac{\frac{RT}{F_{0}^{2}} \left(\frac{\sigma h}{\mu^{\circ}}\right)^{2} \left(\frac{\operatorname{cth}\beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^{2}}\right)^{2}}{C_{0} \left[\frac{\left(Z_{+}D_{+} + Z_{-}D_{-}\right) + \frac{F_{0}\sigma h}{\varepsilon\varepsilon_{0}RT} \left(Z_{-}^{2}D_{-} - Z_{+}^{2}D_{+}\right)}{\beta^{2}} + \frac{C_{0}}{2} \left(\frac{\left(Z_{+} + Z_{-}\right)}{2} \frac{\sigma^{2}h^{2}}{\varepsilon\varepsilon_{0}\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{cth}\beta}{\beta} - \frac{1}{\sinh^{2}\beta}\right) \frac{1}{\beta^{2}}\right)}{C_{0} \left[\frac{\left(Z_{+} + Z_{-}\right)}{2} \frac{\sigma^{2}h^{2}}{\varepsilon\varepsilon_{0}\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{cth}\beta}{\beta} - \frac{1}{\sinh^{2}\beta}\right) \frac{1}{\beta^{2}}\right]}{C_{0} \left[\frac{\left(Z_{+} + Z_{-}\right)}{2} \frac{\sigma^{2}h^{2}}{\varepsilon\varepsilon_{0}\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{cth}\beta}{\beta} - \frac{1}{\sinh^{2}\beta}\right) \frac{1}{\beta^{2}}\right]}$$

В случае малого параметра β (d>>h), то есть сильного перекрытия ДЭС в капилляре, раскладывая гиперболические функции в ряд, получим приближенные формулы для всех кинетических коэффициентов:

$$L_{21} = L_{12} \Big|_{C_0 \to 0} \approx -\frac{\sigma h}{3\mu^{\circ}} \left(1 - \frac{(Z_+ + Z_-)h^2 F_0^2}{15\varepsilon \varepsilon_0 RT} C_0 \right), \tag{66}$$

$$L_{22}\big|_{C_0\to 0} \approx \left[\frac{\sigma^2}{3\mu^{\circ}} + \frac{Z_{-}^2 D_{-} - Z_{+}^2 D_{+}}{Z_{+} + Z_{-}} \frac{\sigma F_0}{RTh} + \left[Z_{+} D_{+} + Z_{-} D_{-} - \frac{(Z_{+} + Z_{-})h^2\sigma^2}{90\varepsilon\varepsilon_0\mu^{\circ}}\right] \frac{F_0^2}{RT} C_0\right], \quad (67)$$

$$\begin{split} L_{11}^{90}\Big|_{C_{0}\to0} &\approx \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} \left(1 - \frac{\frac{\sigma^{2}}{3\mu^{\circ}} \left(1 - \frac{2(Z_{+} + Z_{-})h^{2}F_{0}^{2}}{15\varepsilon\varepsilon_{0}RT}C_{0}\right)}{\frac{\sigma^{2}}{3\mu^{\circ}} \left(1 - \frac{(Z_{+} + Z_{-})h^{2}F_{0}^{2}C_{0}}{30\varepsilon\varepsilon_{0}RT}\right) + \frac{Z_{-}^{2}D_{-} - Z_{+}^{2}D_{+}}{Z_{+} + Z_{-}} \frac{\sigma F_{0}}{RTh} + \frac{(Z_{+}D_{+} + Z_{-}D_{-})F_{0}^{2}C_{0}}{RT}\right)}{1 + \frac{3\mu^{\circ}F_{0}}{\sigma RTh} \frac{Z_{-}^{2}D_{-} - Z_{+}^{2}D_{+}}{Z_{+} + Z_{-}}}. \end{split}$$

$$(68)$$

В случае больших значений параметра β ($d \le h$), то есть тонких ДЭС в капилляре, имеем

$$L_{11}^{3o}\Big|_{C_{0}\to\infty} \approx \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} - \frac{\frac{RT}{F_{0}^{2}} \left(\frac{\sigma h}{\mu^{\circ}}\right)^{2} \left(\frac{\operatorname{cth}\beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^{2}}\right)^{2}}{\left[\frac{\sigma^{2}}{3\mu^{\circ}} + \frac{Z_{-}^{2}D_{-} - Z_{+}^{2}D_{+}}{Z_{+} + Z_{-}} \frac{\sigma F_{0}}{RTh} + \left(\left(Z_{+}D_{+} + Z_{-}D_{-} - \frac{(Z_{+} + Z_{-})h^{2}\sigma^{2}}{90\varepsilon\varepsilon_{0}\mu^{\circ}}\right) \frac{F_{0}^{2}}{RT}C_{0}\right]}\right] \to \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}}.$$
(69)

Гидрофобный капилляр

В этом случае используем граничные условия симметрии течения и проскальзывания Навье (40) при решении уравнений для скорости и давления (54), в то время как распределение электрического потенциала (53) по вертикальной координате остается таким же, как и в случае гидрофильного капилляра, поэтому имеем:

$$u(y) = \frac{1}{2} (1 - y^{2}) - \frac{\alpha \sigma E \delta^{2} (Z_{+} + Z_{-})}{\beta} \left(\operatorname{cth} \beta - \frac{\operatorname{ch} (\beta y)}{\operatorname{sh} \beta} \right) + l \left(1 - \alpha \sigma E \delta^{2} (Z_{+} + Z_{-}) \right). \tag{70}$$

При этом формулы (56)–(58) для электрического потенциала и давления сохраняются. Для сравнения скорость (55) при соблюдении условии прилипания,

$$u\left(y\right) = \frac{1}{2}\left(1 - y^2\right) - \frac{\alpha\sigma E\delta^2\left(Z_+ + Z_-\right)}{\beta}\left(\operatorname{cth}\beta - \frac{\operatorname{ch}\left(\beta y\right)}{\operatorname{sh}\beta}\right), \text{ не содержит постоянного по сечению}$$

поры третьего слагаемого, как это имеет место в выражении (70), которое в зависимости от величины и знака произведения σE может как ускорять, так и замедлять течение. Интегрируя (70) по ширине канала, получим безразмерный расход через капилляр при проскальзывании на его стенках:

$$\tilde{Q} = \int_{0}^{1} u(y) dy = \left(\frac{1}{3} + \tilde{l}\right) - \alpha \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-}\right) \tilde{\sigma} \tilde{E} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^{2}} + \tilde{l}\right). \tag{71}$$

Переходя в (71) к размерному виду, легко находим кинетические коэффициенты:

$$Q = -\frac{h^2}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3\frac{l}{h} \right) \frac{\partial p}{\partial x} + \sigma \frac{h}{\mu^{\circ}} \left(\frac{\coth \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} + \frac{l}{h} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x},$$

$$L_{11} = \frac{h^2}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3\frac{l}{h} \right), L_{12} = -\frac{\sigma d}{\mu^{\circ}} \left(\coth \frac{h}{d} - \frac{d}{h} + \frac{l}{d} \right).$$
(72)

Сравнивая (72) и (44), заключаем, что гидродинамическая проницаемость не зависит от способа задания заряда на поверхности (дзета-потенциала или плотности заряда). Используя теперь (17) и (42), найдем безразмерную локальную плотность тока,

$$i(y) = Z_{+}i_{+}(y) - Z_{-}i_{-}(y) = \frac{E\left(Z_{+} + Z_{-} + Z_{-} + \frac{Z_{-}}{v_{-}}\right) + \left[\frac{E\left(Z_{-}^{2} - Z_{+}^{2}\right) - u(y)(Z_{+} + Z_{-})\right] \varphi(y) = \frac{E\left(Z_{+} + Z_{-} + Z_{-}\right) - \frac{E\left(Z_{+} + Z_{-}\right) -$$

$$i(y) = Z_{+}i_{+}(y) - Z_{-}i_{-}(y) = \frac{E\left(Z_{+} + Z_{-} +$$

Интегрируя (73) по ширине канала, получим полную безразмерную плотность тока через заряженный капилляр:

$$\tilde{I} = \int_{0}^{1} i(y) dy = \frac{\tilde{E}}{\text{Pe}} \left[\left(\frac{Z_{+}}{v_{+}} + \frac{Z_{-}}{v_{-}} \right) + \frac{\tilde{\sigma}}{\beta^{2}} \left(\frac{Z_{-}^{2}}{v_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{v_{+}} \right) \right] - \tilde{\sigma} \delta^{2} \left(Z_{+} + Z_{-} \right) \left(\frac{\text{cth } \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^{2}} + \tilde{l} \right) + \alpha \tilde{E} \tilde{\sigma}^{2} \frac{\left(Z_{+} + Z_{-} \right)^{2}}{2} \left(\frac{\text{cth } \beta}{\beta} - \frac{1}{\text{sh}^{2} \beta} + 2\tilde{l} \right) \right) .$$
(74)

Переходя в (74) к размерным переменным, получим выражение для размерной плотности тока, откуда найдем выражения для кинетических коэффициентов Онзагера — потоковой проводимости L_{21} и удельной электропроводности L_{22} :

$$I = \frac{\sigma h}{\mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^{2}} + \frac{l}{h} \right) \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{F_{0}^{2} C_{0}}{RT} \begin{bmatrix} D_{0} \left(\frac{Z_{+}}{\nu_{+}} + \frac{Z_{-}}{\nu_{-}} \right) + \frac{F_{0} D_{0} \sigma h}{\varepsilon \varepsilon_{0} RT} \left(\frac{Z_{-}^{2}}{\nu_{-}} - \frac{Z_{+}^{2}}{\nu_{+}} \right) \frac{1}{\beta^{2}} + \frac{1}{\beta^{2}} + \frac{1}{\beta^{2}} \left(\frac{Z_{+}^{2} + Z_{-}}{2} + \frac{Z_{-}^{2}}{\varepsilon \varepsilon_{0} \mu^{\circ}} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\operatorname{sh}^{2} \beta} + 2\frac{l}{h} \right) \frac{1}{\beta^{2}} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (75)$$

$$L_{21} = -\frac{\sigma d}{\mu^{\circ}} \left(\operatorname{cth} \frac{h}{d} - \frac{d}{h} + \frac{l}{d} \right),$$

$$L_{22} = \left(Z_{+} D_{+} + Z_{-} D_{-} \right) \frac{F_{0}^{2} C_{0}}{RT} + \frac{Z_{-}^{2} D_{-} - Z_{+}^{2} D_{+}}{Z_{+} + Z_{-}} \frac{\sigma F_{0}}{hRT} + \frac{\sigma^{2}}{2\mu^{\circ}} \left(\frac{d}{h} \operatorname{cth} \left(h/d \right) - \frac{1}{\operatorname{sh}^{2} \left(h/d \right)} + 2 \frac{l}{h} \right).$$
(76)

Как видно из (72) и (76) для рассмотренной капиллярной модели в случае гидрофобного капилляра также имеет место симметрия перекрестных коэффициентов матрицы Онзагера: $L_{21} = L_{12}$. Поэтому

$$L_{11}^{3o} = L_{11} - \frac{L_{12}^{2}}{L_{22}} = \frac{h^{2}}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3\frac{l}{h} \right) - \frac{\left(\frac{\sigma h}{\mu^{\circ}} \right)^{2} \left(\frac{d}{h} \operatorname{cth} \left(h/d \right) - \frac{d^{2}}{h^{2}} + \frac{l}{h} \right)^{2}}{\left[\left(Z_{+} D_{+} + Z_{-} D_{-} \right) \frac{F_{0}^{2} C_{0}}{RT} + \frac{Z_{-}^{2} D_{-} - Z_{+}^{2} D_{+}}{Z_{+} + Z_{-}} \frac{\sigma F_{0}}{hRT} + \frac{\sigma F_{0}}{L^{2}} \left(\frac{d}{h} \operatorname{cth} \left(h/d \right) - \frac{1}{\sinh^{2} \left(h/d \right)} + 2\frac{l}{h} \right)} \right]}.$$
(77)

В случае малого параметра β (d>>h, или $C_0\to 0$), то есть сильного перекрытия ДЭС в капилляре, раскладывая гиперболические функции в ряд, получим приближенные формулы:

$$L_{21} = L_{12} \Big|_{C_{0} \to 0} \approx -\frac{\sigma h}{\mu^{\circ}} \left(\frac{1}{3} + \frac{l}{h} - \frac{(Z_{+} + Z_{-})h^{2}F_{0}^{2}}{45\varepsilon\varepsilon_{0}RT} C_{0} \right),$$

$$L_{22} \Big|_{C_{0} \to 0} \approx \frac{Z_{-}^{2}D_{-} - Z_{+}^{2}D_{+}}{Z_{+} + Z_{-}} \frac{\sigma F_{0}}{hRT} + \left(Z_{+}D_{+} + Z_{-}D_{-} \right) \frac{F_{0}^{2}C_{0}}{RT} + \frac{\sigma^{2}}{2\mu^{\circ}} \left(\frac{1}{3} + 2\frac{l}{h} - \frac{(Z_{+} + Z_{-})h^{2}F_{0}^{2}}{45\varepsilon\varepsilon_{0}RT} C_{0} \right), \quad (78)$$

$$\lim_{C_{0} \to 0} L_{11}^{\circ o} = \frac{h^{2}}{\mu^{\circ}} \left(\frac{1}{3} + \frac{l}{h} \right) \left(1 - \frac{\frac{1}{3} + \frac{l}{h}}{\frac{1}{6} + \frac{l}{h} + \frac{\mu^{\circ}F_{0}}{h\sigma RT} \frac{Z_{-}^{2}D_{-} - Z_{+}^{2}D_{+}}{Z_{+} + Z_{-}} \right).$$

В случае больших параметров β (d << h), то есть тонких ДЭС в капилляре, имеем

$$L_{11}^{90}\Big|_{C_0\to\infty}\to \frac{h^2}{3\mu^{\circ}}\bigg(1+3\frac{l}{h}\bigg),\tag{79}$$

то есть гидродинамическая проницаемость капилляра при больших концентрациях электролита ведет себя так, как будто его поверхность не заряжена.

Гидрофильно-гидрофобная мембрана

Пусть мембрана имеет гидрофильные плоские поры полуширины h_1 , задающие пористость m_1 и гидрофобные поры полуширины h_2 , составляющие пористость m_2 (общая пористость мембраны $m=m_1+m_2<1$). В этом случае, очевидно, имеем для кинетических коэффициентов, например в случае задания разных дзета-потенциалов на поверхностях пор, следующие формулы:

$$L_{11} = m_{1} \frac{h_{1}^{2}}{3\mu^{\circ}} + m_{2} \frac{h_{2}^{2}}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3 \frac{l}{h_{2}} \right),$$

$$L_{12} = L_{21} = -m_{1} \frac{\varepsilon_{0} \varepsilon_{1} \zeta_{1}}{\mu^{\circ}} \left(1 - \frac{d_{1}}{h_{1}} \operatorname{th} \left(h_{1} / d_{1} \right) \right) - m_{2} \frac{\varepsilon_{0} \varepsilon_{2} \zeta_{2}}{\mu^{\circ}} \left(1 + \left(\frac{l}{d_{2}} - \frac{d_{2}}{h_{2}} \right) \operatorname{th} \left(h_{2} / d_{2} \right) \right),$$
(80)

$$L_{22} = \frac{F_0^2 C_0}{RT} \begin{bmatrix} m_1 \left[(Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \frac{F_0 \zeta_1}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \frac{d_1}{h_1} \operatorname{th}(h_1/d_1) + \frac{1}{h_2} \right] + \frac{(Z_+ + Z_-) \varepsilon_0 \varepsilon_1 \zeta_1^2}{2 \mu^{\circ}} \left(\frac{d_1}{h_1} \operatorname{th}(h_1/d_1) - \frac{1}{\operatorname{ch}^2(h_1/d_1)} \right) \right] + \frac{1}{2 \mu^{\circ}} \left[(Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \frac{F_0 \zeta_2}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \frac{d_2}{h_2} \operatorname{th}(h_2/d_2) + \frac{(Z_+ + Z_-) \varepsilon_0 \varepsilon_2 \zeta_2^2}{2 \mu^{\circ}} \left(\frac{d_2}{h_2} \operatorname{th}(h_2/d_2) + \left(1 + 2\frac{l}{h_2} \right) \operatorname{th}^2(h_2/d_2) - 1 \right) \right]$$
(81)

где
$$\beta_{1,2} = \frac{1}{\delta_{1,2}}$$
, $\delta_{1,2} = d_{1,2}/h_{1,2}$, $d_{1,2} = \left(\frac{\varepsilon_{1,2}\varepsilon_0RT}{\left(Z_+ + Z_-\right)C_0F_0^2}\right)^{1/2}$, l — длина проскальзывания для

гидрофобных пор. При этом при отсутствии тока в системе и постоянном градиенте давления выражение для гидродинамической проницаемости с поправкой на электроосмос приобретет в соответствии с (65) следующий вид:

$$L_{11}^{90} = L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}}$$
.

Аналогичные выражения можно получить и при любой другой комбинации задания граничных условий на поверхности пор. Например, в случае задания плотности фиксированных зарядов на поверхности гидрофильных и гидрофобных пор, вместо (80) и (81) получим следующие формулы:

$$L_{11} = m_1 \frac{h_1^2}{3\mu^{\circ}} + m_2 \frac{h_2^2}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3 \frac{l}{h_2} \right),$$

$$L_{12} = L_{21} = -m_1 \frac{\sigma_1 d_1}{\mu^{\circ}} \left(\operatorname{cth} \left(h_1 / d_1 \right) - \frac{d_1}{h_1} \right) - m_2 \frac{\sigma_2 d_2}{\mu^{\circ}} \left(\operatorname{cth} \left(h_2 / d_2 \right) - \frac{d_2}{h_2} + \frac{l}{d_2} \right),$$
(82)

$$L_{11} = m_1 \frac{h_1^2}{3\mu^{\circ}} + m_2 \frac{h_2^2}{3\mu^{\circ}} \left(1 + 3 \frac{l}{h_2} \right),$$

$$L_{12} = L_{21} = -m_1 \frac{\sigma_1 d_1}{\mu^{\circ}} \left(\operatorname{cth} \left(h_1 / d_1 \right) - \frac{d_1}{h_1} \right) - m_2 \frac{\sigma_2 d_2}{\mu^{\circ}} \left(\operatorname{cth} \left(h_2 / d_2 \right) - \frac{d_2}{h_2} + \frac{l}{d_2} \right),$$
(83)

$$L_{22} = \begin{pmatrix} \frac{F_0^2 C_0}{RT} (m_1 + m_2) (Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \frac{F_0}{RT} \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \left(m_1 \frac{\sigma_1}{h_1} + m_2 \frac{\sigma_2}{h_2} \right) + \\ m_1 \frac{\sigma_1^2}{2\mu^{\circ}} \left(\frac{d_1}{h_1} \operatorname{cth} (h_1/d_1) - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 (h_1/d_1)} \right) + m_2 \frac{\sigma_2^2}{2\mu^{\circ}} \left(\frac{d_2}{h_2} \operatorname{cth} (h_2/d_2) - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 (h_2/d_2)} + 2\frac{l}{h_2} \right) \end{pmatrix}. \tag{84}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные точные формулы для электрокинетических коэффициентов, скоростей течения, расхода жидкости и плотности электрического тока позволяют оценить транспортные характеристики мембран, обладающих гидрофильными и гидрофобными порами одновременно. Пористые среды (мембраны, в том числе), имеющие гидрофильные и гидрофобные поры, характеризуются смешанной и микроструктурной смачиваемостью. Смешанная смачиваемость является видом гетерогенной смачиваемости, когда гидрофобные поверхности образуют сквозные пути по крупным порам, а мелкие остаются гидрофильными. Микроструктурная смачиваемость возникает, когда гидрофильные и гидрофобные участки связаны с отдельными порами, что и приводит к неоднородности смачивания на уровне отдельных пор. В частности, распределение гидрофобных и гидрофильных участков в коллекторах, их число и чередование зависят от природы породообразующих минералов, структуры порового пространства и физико-химических свойств насыщающих жидкостей и содержания в нем воды [31].

В качестве примера для иллюстрации рассмотрим течение через модельную мембрану водо-этаноловой смеси на фоне раствора электролита HCl. Мембрана содержит два типа пор – 1 и 5 нм, которые могут быть как гидрофильными, так и гидрофобными. Для определенности гидрофильная пористость составляет 30%, гидрофобная – 10%. Считаем, что по гидрофильным порам идет только вода и ее диэлектрическая проницаемость равна 80.4, по гидрофобным только спирт с диэлектрической проницаемостью 24.3. Силу давления фиксируем равной ω=10кПа/мкм, что соответствует перепаду давления 1 атм на

100 мкм, а напряженность Е внешнего электрического поля будем менять как по величине от 0 до 10 000 В/м (что соответствует перепаду напряжения 1 В на 100 мкм), так и по направлению. Потенциал поверхности пор принимаем равным 5 мВ (любого знака), чтобы наверняка удовлетворить условию Дебая-Хюккеля. Указанным характеристикам в той или иной степени может удовлетворять трековая мембрана на основе ПЭТФ, мембрана на основе ПТМСП [17], а также ионообменные мембраны МФ-4СК и МК-40, если судить по распределению пор последних по радиусам, представленном в работе [25]. На рис. 2-4 приведены результаты расчетов профилей скорости течения (а, б) раствора по гидрофильным (1) и гидрофобным (2) порам в зависимости от концентрации фонового электролита C_0 при положительном направлении поля $E=10^4\,\mathrm{B/m}$ (a) и отрицательном такой же величины $E=-10^4$ B/м (б), суммарного расхода жидкости (в) через мембрану в зависимости от концентрации фонового электролита C_0 и напряженности электрического поля E при фиксированной силе давления $\omega = 10 \text{к} \Pi \text{а/мкм}$, а также гидродинамической L_{11} и $L_{11}^{\circ o}$ (г), электроосмотической проницаемости L_{12} проницаемости $(\mathbf{Z}),$ электропроводности L_{22} (e) и зависимости относительных толщин двойного электрического слоя $\delta_{1,2}$ от концентрации электролита (ж).

Рис. 2. Профили скорости течения $u_{1,2}$ раствора в гидрофильных (I) и гидрофобных (2) порах в зависимости от логарифма концентрации C_0 фонового электролита HCl при напряженности электрического поля равной $E = 10^4$ В/м (а) и $E = -10^4$ В/м (б); расход Q жидкости через мембрану (в) в зависимости от логарифма концентрации фонового электролита и напряженности электрического поля E; гидродинамическая проницаемость мембраны L_{11} (Γ , прямая 2) и гидродинамическая проницаемость при нулевом токе L_{11}^{30} (Γ , кривая 1), электроосмотическая проницаемость L_{12} (д), удельная электропроводность L_{22} (е) и толщина ДЭС в гидрофильных (ж, кривая I) и гидрофобных (ж, кривая 2) порах как

функции концентрации фонового электролита. Остальные параметры:

 $h_{\!\scriptscriptstyle 1} = 5\,{\rm HM};\; h_{\!\scriptscriptstyle 2} = 1\,{\rm HM};\; l = 1\,{\rm HM};\; \epsilon_{\!\scriptscriptstyle 1} = 80.4;\; \epsilon_{\!\scriptscriptstyle 2} = 20.3;\; \omega = 1\,{\rm к}\Pi {\rm a/mkm};\; \zeta_{\!\scriptscriptstyle 1} = -5\,{\rm mB};\; \zeta_{\!\scriptscriptstyle 2} = 5\,{\rm mB}.$

Рисунок 2 дает представление о транспортных свойствах мембраны, имеющей крупные щелевые гидрофильные поры полуширины $h_1 = 5$ нм, несущие отрицательный дзета-потенциал $\zeta_1 = -5$ мB, и более мелкие гидрофобные поры полуширины $h_2 = 1$ нм, несущие положительный дзета-потенциал $\zeta_1 = 5$ мВ. Рисунок 2a показывает, что при одинаково направленных силе давления ω и напряженности электрического поля E, профили скорости в разных порах слабо отличаются от нуля при концентрациях фонового электролита <5 ммоль/л, что понятно, если посмотреть на Рис. 2ж – двойные слои в данном случае сильно перекрыты и препятствуют течению раствора. Однако при больших концентрациях (> 10 ммоль/л) раствор в гидрофобных порах, в отличие от гидрофильных, движется в противоположную от направления полей сторону из-за положительного дзетапотенциала, наличия проскальзывания и достаточно высоких положительных значениях электроосмотической проницаемости L_{12} (Рис. 2д), что приводит к перекрытию фильтрационного потока (за счет давления) электроосмотическим (за счет электрического поля). Это следует из формулы (42). Если же электрическое поле той же напряженности направить в сторону противоположную силе давления (Рис. 26), то картина изменится на противоположную – теперь при концентрации фонового электролита > 1 ммоль/л течение по гидрофильным порам будет происходить по направлению электрического поля, а по гидрофобным – по направлению силы давления. Что касается суммарного потока жидкости через мембрану, то, как видно из Рис. 2в, при положительном направлении поля $E=10^4~{\rm B/m}$ он достигает максимального значения при концентрации примерно 50 ммоль/л и направлен в сторону пермеата (правая часть на Рис.1) с преимущественным проникновением в пермеат воды и концентрированием спирта в питающем растворе. Если же поле направлено справа налево, т.е. $E=-10^4$ В/м, то наибольший поток достигается при $C_0=0.1$ моль/л и направлен в сторону питающего раствора, который теперь обогащается водой, а спирт концентрируется в пермеате. Предложенная схема разделения может быть альтернативой первапорационному разделению водо-спиртовых растворов за счет большей производительности мембраны. Отметим, что гидродинамическая проницаемость при нулевом токе, L_{11}^{30} , слабо зависит от концентрации электролита (Рис. 2г, кривая I) и почти не отличается от L_{11} (Рис. 2г, прямая 2). Удельная электропроводность L_{22} ведет себя стандартным образом: растет с концентрацией (Рис. 2е) и принимает физически приемлемые значения.

Рис. 3. То же, что и на Рис. 2 при $h_1 = 1$ нм; $h_2 = 5$ нм.

Известно, однако, что более крупные поры обычно относятся к гидрофобным. Поэтому на Рис. 3 представлены результаты расчетов, когда поры меняются размерами — гидрофильные становятся более мелкими, а гидрофобные крупными: $h_1 = 1$ нм, $h_2 = 5$ нм. Остальные параметры не меняются. Сравнивая Рис. 3а, 36 и Рис. 2а, 26, заключаем, что ситуация по профилям скоростей изменилась несущественно — в основном для малых концентраций электролита (<5 ммоль/л), Рис. 3а, когда наблюдается смена направления течения в гидрофобных порах. Более сложный характер зависимости расхода Q от концентрации электролита и напряженности электрического поля (Рис. 3в) объясняется сменой знака электроосмотической проницаемости (Рис. 3д). При этом, в рассматриваемом диапазоне общий поток смеси всегда направлен в сторону пермеата (Q > 0) и его значение меньше, чем в первом рассмотренном случае (Рис. 2в), что связано с меньшей гидродинамической (Рис. 3г) и электроосмотической (Рис. 3д) проницаемостью, так как

пористость по крупным порам в 3 раза ниже, чем по мелким. Удельная электропроводность во втором случае несколько выше (Рис. 3е).

Рис. 4. То же, что и на Рис. 3 при
$$\zeta_1 = \zeta_2 = -5 \,\mathrm{MB}$$
 .

Третья серия графиков (Рис. 4) построена в предположении, что оба типа пор несут одинаковый отрицательный дзета-потенциал $\zeta_1 = \zeta_2 = -5$ мВ. Остальные параметры, как на Рис. 3. При совпадении направлений силы давления и электрического поля (Рис. 4а) движение во всех порах идет в том же направлении и его скорость растет вместе с концентрацией электролита. Если электрическое поле противоположно направлению поля давления (Рис. 46), то начиная с концентраций примерно 10 ммоль/л фонового электролита в обеих типах пор движение жидкости осуществляется по направлению электрического поля, что связано с существенно более высокими положительными значениями электроосмотической проницаемости (Рис. 4д), чем во втором случае. Величины скорости фильтрации жидкости через мембрану (расход Q, Рис.4в) выше, чем в предыдущих двух случаях и без экстремальных особенностей. С ростом фоновой концентрации электролита и напряженности электрического поля расход монотонно растет. При отрицательном направлении поля, начиная с концентрации электролита 1 ммоль/л наблюдается смена знака скорости фильтрации с одновременным ростом ее величины. гидродинамической проницаемости остается таким же, как во втором случае (Рис. 4г, прямая 2) и на ее значение при осуществлении процесса при нулевом токе практически не влияет встречный электроосмотический поток (кривая 1 на Рис. 4г). Удельная электропроводность в третьем случае немного выше, чем во втором (Рис. 4е), что объясняется сменой знака на положительный у второго слагаемого в квадратной скобке в выражении (48). Зависимость толщины ДЭС для третьего случая, такая же, как и на рис.3ж и здесь не приводится.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в данной работе предложена капиллярная модель заряженной гидрофильно-гидрофобной мембраны с двумя типовыми размерами щелевых пор при задании на их поверхности постоянных значений электрического потенциала или плотности фиксированных зарядов. Вообще говоря, предложенная модель относится и к капиллярной, и к ячеечной одновременно, поскольку поры в ней являются щелевыми капиллярами, а расчет кинетических коэффициентов осуществляется по ячеечному методу. Никто ранее не рассматривал перенос через заряженные гидрофобные и гидрофильные поры, расположенные в одной мембране, используя капиллярную или ячеечную модель при минимуме упрощающих допущений. Фактически здесь используется только одно упрощение — малость электрического потенциала по сравнению с величиной $RT/F_0 \approx 25 \text{ MB}$ (подход Дебая-Хюккеля). Получены точные выражения для четырех кинетических коэффициентов подтверждена симметрия перекрестных коэффициентов электроосмотической проницаемости и потоковой проводимости. Показано, что в условиях наложения вдоль оси пор постоянного градиента давления и переменного как по величине, так и по направлению электрического поля, при добавлении в раствор фонового электролита низкой концентрации, можно добиться эффекта разнонаправленного течения раствора по гидрофильным и гидрофобным порам, что потенциально на практике может привести к разделению воды и растворенного в ней органического вещества по разные стороны мембраны. Данный процесс может быть альтернативой известному процессу первапорационного разделения жидких смесей за счет более высокой производительности системы и отсутствии необходимости дополнительных тепловых затрат. Случай цилиндрических пор будет рассмотрен отдельно на основании результатов нашей работы [26]. Можно ожидать качественно тех же результатов, что и в данном исследовании, однако рассмотрение цилиндрических пор более сложное, так как приходится иметь дело с Бесселевыми функциями. Отметим также, что использование в капиллярной модели плоскощелевых пор вместо цилиндрических позволяет с высокой степенью точности описать эксперименты по электроосмосу, как это было продемонстрировано в работе [32] для гомогенных АСІ-мембран на основе полистирола и АМГ-мембран на основе привитых сополимеров полиэтилена и стирола. Следует с осторожностью относится к полученным здесь результатам при сильном перекрытии ДЭС, так как распределение (19) может в этом случае может нарушаться. С другой стороны, в работе [33] утверждается, что электроосмотический перенос свободного растворителя в гетерогенных и гомогенных ионообменных мембранах осуществляется главным образом в мезопорах радиусом 10–100 нм, что позволяет рассматривать низкие концентрации фонового электролита в диапазоне 10^{-4} — 10^{-2} М.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 23-19-00520, https://rscf.ru/project/23-19-00520/).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tseng H.-H., Lau W.J., Al-Ghouti M.A., An L.* (editors) 60 Years of the Loeb-Sourirajan membrane. Principles, New Materials, Modelling, Characterization, and Applications. Elsevier. 2022.

https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89977-2.00030-0

2. Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Кирьянова М.С., Сафроненков Р.С., Болоцкова П.Н., Горелик В.С., Джураев Й., Сабиров Л.М., Применко А.Э., Vu М.Т. Исследование эффектов нестационарности при набухании полимерных мембран с помощью Фурье ИК спектроскопии // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. № 4. С. 472–482.

https://doi.org/10.21883/OS.2021.04.50777.241-20

3. Голубев Г.С., Соколов С.Е., Рохманка Т.Н., Бахтин Д.С., Борисов И.Л., Волков А.В. Мембраны на основе ПТМСП и сверхсшитого полистирола для газоразделения и термопервапорационного выделения летучих органических соединений из водных сред // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 6. С.459–469.

https://doi.org/10.31857/S2218117222060037 [Golubev G.S., Sokolov S.E., Rokhmanka T.N. et al. Membranes based on PTMSP and hypercrosslinked polystyrene for gas separation and thermopervaporative removal of volatile organic compounds from aqueous media // Membr. Membr. Technol. 2022. V. 4. P. 404–413.

https://doi.org/10.1134/S2517751622060038]

4. *Yamauchi Yu., Блонская И.В., Апель П.Ю*. Осмос в отрицательно заряженных нанокапиллярах и его усиление анионным поверхностно-активным веществом // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 1. С. 125–136. https://doi.org/10.1134/S0023291219010166 [*Yamauchi Y., Blonskaya I.V., Apel P.Y.* Osmosis in negatively charged nanocapillaries and its enhancement by an anionic surfactant // Colloid J. 2018. V. 80. № 6. P. 792–802.

https://doi.org/10.1134/S1061933X19010162]

5. *Meng L.*, *Shi W.*, *Li Y.*, *Li X.*, *Tong X.*, *Wang Z.* Janus membranes at the water-energy nexus: A critical review // Advances in Colloid and Interface Science. 2023. V. 318. P. 102937.

https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102937

6. Zou L., Gusnawan P., Zhang G., Yu J. Novel Janus composite hollow fiber membrane-based direct contact membrane distillation (DCMD) process for produced water desalination // Journal of Membrane Science. 2020. V. 597. P. 117756.

https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117756

7. Zhao S., Tao Z., Han M., Huang Yu-xi., Zhao B., Wang L., Tian X., Meng F. Hierarchical Janus membrane with superior fouling and wetting resistance for efficient water recovery from challenging wastewater via membrane distillation // Journal of Membrane Science. 2021. V. 618. P. 118676.

https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118676

8. Rodrigues L.N., Sirkar R.R., Weisbrod K.R., Ahern J.C., Beuscher U. Porous hydrophobic-hydrophilic Janus membranes for nondispersive membrane solvent extraction // Journal of Membrane Science. 2021. V. 637. P. 119633.

https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119633

9. *Uragami T., Saito M., Takigawa K.* Studies on syntheses and permeabilities of special polymer membranes, 69. Comparison of permeation and separation characteristics for aqueous alcoholic solutions by pervaporation and new evapomeation methods through chitosan membranes // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1988. V. 9. № 5. P. 361–365.

https://doi.org/10.1002/marc.1988.030090513

10. Виноградов И.И., Дрожжин Н.А., Кравец Л.И., Россоу А., Вершинина Т.Н., Нечаев А.Н. Формирование гибридных мембран для обессоливания водных растворов методом мембранной дистилляции // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 5. С. 533–548.

https://doi.org/10.31857/S0023291224050029 [*Vinogradov I.I., Drozhzhin N.A., Kravets L.I. et al.* Formation of hybrid membranes for water desalination by membrane distillation // Colloid Journal. 2024. V. 86. № 5. P. 667–679.

https://doi.org/10.1134/S1061933X24600519]

11. *Anamourlis C*. The cell membrane // South Afr. J. Anaesth. Analg. 2020. V. 6. № 26. P. S1–7.

https://doi.org/10.36303/SAJAA.2020.26.6.S3.2527

12. *Filippov A.N., Kononenko N.A., Loza N.V., Petrova D.A.* Modeling asymmetry of a current–voltage curve of a novel MF-4SC/PTMSP bilayer membrane // Membranes MDPI. 2022. V.12. № 1. P. 22.

https://doi.org/10.3390/membranes12010022

13. Zhang R., Sun Y., Guo Z., Liu W. Janus membranes with asymmetric wettability applied in oil/water emulsion separations // Adv. Sustainable Syst. 2021. V. 5. № 5. P. 2000253.

https://doi.org/10.1002/adsu.202000253

14. Zuo J-H., Gu Y-H., Wei C., Yan X., Chen Y., Lang W-Z. Janus polyvinylidene fluoride membranes fabricated with thermally induced phase separation and spray-coating technique for the separations of both W/O and O/W emulsions // Journal of Membrane Science. 2020. V. 595. P. 117475.

https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117475

15. Main applications of hydrophobic and hydrophilic PTFE membrane filter.

https://www.hawachmembrane.com/main-applications-of-hydrophobic-and-hydrophilic-ptfe-membrane-filter. (accessed on June 30, 2025).

16. *Tian X.*, *Li J.*, *Wang X*. Anisotropic liquid penetration arising from a cross-sectional wettability gradient // Soft Matter. 2012. V. 8. № 9. P. 2633–2637.

https://doi.org/10.1039/c2sm07111h

17. Филиппов А.Н., Иванов В.И., Юшкин А.А., Волков В.В., Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. Моделирование возникновения течения водно-этанольной смеси через полимерную мембрану на основе ПТМСП при нанофильтрации // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 2. С.103–119.

https://doi.org/10.1134/S2218117215020054 [Filippov A.N., Ivanov V.I., Yushkin A.A., Volkov V.V., Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D. Simulation of the onset of flow through a PTMSP-based polymer membrane during nanofiltration of water—ethanol mixture // Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. № 5. P. 347–362.

https://doi.org/10.1134/S0965544115050059]

18. *Chamani A., Rana D., Matsuura T., Lan Ch.* Directional water transport of Janus membrane - theoretical approach // Desalination. 2025. V. 601. P. 118577.

https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.118577

19. *Tseng S., Kao C-Y., Hsu J-P.* Electrokinetic flow in a planar slit covered by an ion-penetrable charged membrane // Electrophoresis. 2000. V. 21. № 17. P. 3541–3551.

https://doi.org/10.1002/1522-2683(200011)21:17%3C3541::aid-elps3541%3E3.0.co;2-9

20. Ryzhkov I. I., Minakov A. V. Theoretical study of electrolyte transport in nanofiltration membranes with constant surface potential/charge density // J. Membr. Sci. 2016. V. 520. P. 515–528.

https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.08.004

21. Ramos E. A., Bautista O., Lizardi J. J., Mendez F. A perturbative thermal analysis for an electro-osmotic flow in a slit microchannel based on a Lubrication theory // Int. J. Therm. Sci. 2017. V. 111. P. 499–510.

https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2016.09.028

22. *Malick A., Barman B.* Electroosmotic flow modulation through soft nanochannel filled with power-law fluid under impacts of ion steric and ion partitioning effects // Colloid J. 2024. V. 86. № 4. P. 610–626.

https://doi.org/10.1134/S1061933X24600222

23. Silkina E. F., Asmolov E. S., Vinogradova O. I. Electro-osmotic flow in hydrophobic nanochannels // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 41. P. 23036.

https://doi.org/10.1039/c9cp04259h

24. *Vinogradova O. I., Silkina E. F., Asmolov E. S.* Transport of ions in hydrophobic nanotubes // Phys. Fluids. 2022. V. 34 № 12. P. 122003.

https://doi.org/10.1063/5.0131440

25. Фалина И. В., Кононенко Н. А., Шкирская С. А., Демина О. А., Вольфкович Ю. М., Сосенкин В. Е., Грицай М. В. Экспериментальное и теоретическое исследование влияния природы противоиона на на электроосмотический перенос воды в сульфокатионитовых мембранах // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 323–332. https://doi.org/10.31857/S2218117222050042 [Falina I. V., Kononenko N. A., Shkirskaya S. A., Demina O. A., Volfkovich Yu. M., Sosenkin V. E., Gritsay M. V. Experimental and Theoretical Study of Influence of Nature of Counterion on Electroosmotic Water Transport in Sulfonated Cation-Exchange Membranes // Membr. Membr. Technol. 2022. V. 4. P. 281–289.

https://doi.org/10.1134/S2517751622050043]

26. Филиппов А.Н., Ханукаева Д.Ю., Васин С.И., Соболев В.Д., Старов В.М. Течение жидкости внутри цилиндрического капилляра, стенки которого покрыты пористым слоем C. // T. 75. $N_{\underline{0}}$ 2. (гелем) Коллоид. журн. 2013. 237–249. https://doi.org/10.7868/S0023291213020055 [Filippov A.N., Khanukaeva D.Yu., Vasin S.I., Sobolev V.D., Starov V.M. Liquid flow inside a cylindrical capillary with walls covered with a porous layer (gel) // Colloid J. 2013. V. 75. № 2. P. 214–225.

https://doi.org/10.1134/S1061933X13020051]

27. *Li A., He X., Wu J., et al* Ultrathin silicon nitride membrane with slit-shaped pores for high-performance separation of circulating tumor cells // Lab Chip. 2022. V. 22. № 19. P. 3676–3686. https://doi.org/10.1039/D2LC00703G

28. van der Heyden F.H.J., Stein D., and Dekker C. Streaming currents in a single nanofluidic channel // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 95. P. 116104.

https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.95.116104

29. *Filippov A.N., Ermakova L.E., Philippova T.S.* Hydrodynamic permeability of charged porous glass-like membranes. Conference Proceeding "Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes". I.T.I.M. 2024, Sochi, Russia. 2024. P. 80–82.

30. Deo Satya, Filippov Anatoly, Tiwari Ashish, Vasin Sergey, Starov Victor. Hydrodynamic permeability of aggregates of porous particles with an impermeable core // Advances in Colloid and Interface Science. 2011. V. 164. № 1–2. P. 21–37.

https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.08.004

- 31. https://neftegaz.ru/science/development/331612-geologicheskie-faktory-smachivaemosti-porod-kollektorov-nefti-i-gaza/?ysclid=mefjzesknq360987694
- 32. *Breslau B. R., Miller I. F.* A hydrodynamic model for electrophoresis // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. 1971. V. 10. № 4. P. 554–565.
- 33. Фалина И. В., Демина О. А., Заболоцкий В.И. Верификация капиллярной модели электроосмотического переноса свободного растворителя в ионообменных мембранах различной природы // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 6. С. 792–801. https://doi.org/10.7868/S002329121706012X [Falina I. V., Demina O.A., Zabolotskii V.I. Verification of a capillary model for the electroosmotic transport of a free solvent in ion-exchange membranes of different natures // Colloid J. 2017. V. 79. № 6. P. 829–837.

https://doi.org/10.1134/S1061933X17060084]

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

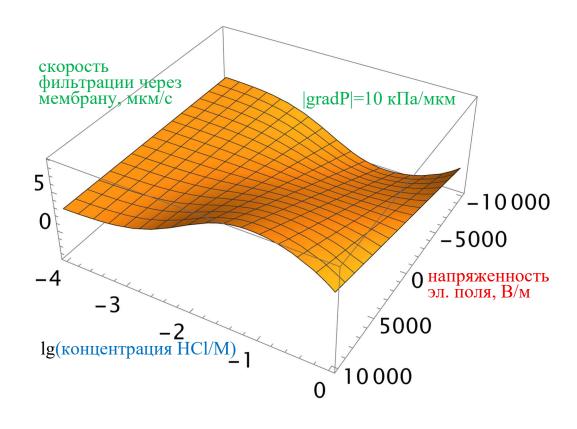
Рис. 1. Схематичное изображение единичной поры мембраны под действием внешних постоянных градиентов давления $-\omega$ и электрического потенциала -E, находящейся в равновесном растворе электролита.

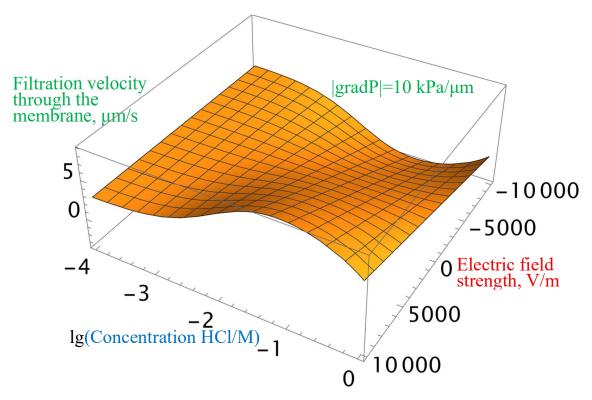
Рис. 2. Профили скорости течения $u_{1,2}$ раствора в гидрофильных (l) и гидрофобных (2) порах в зависимости от логарифма концентрации C_0 фонового электролита HCl при напряженности электрического поля равной $E=10^4$ В/м (а) и $E=-10^4$ В/м (б); расход Q жидкости через мембрану (в) в зависимости от логарифма концентрации фонового электролита и напряженности электрического поля E; гидродинамическая проницаемость мембраны L_{11} (Γ , прямая 2) и гидродинамическая проницаемость при нулевом токе L_{11}^{30} (Γ , кривая 1), электроосмотическая проницаемость L_{12} (д), удельная электропроводность L_{22} (е) и толщина ДЭС в гидрофильных (ж, кривая l) и гидрофобных (ж, кривая l) порах как функции концентрации фонового электролита. Остальные параметры: $h_1 = 5$ нм; $h_2 = 1$ нм; l = 1 нм; l = 1

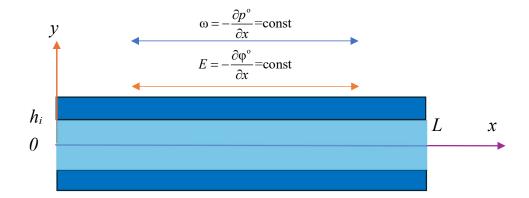
Рис. 3. То же, что и на Рис. 2 при $h_1 = 1$ нм; $h_2 = 5$ нм .

Рис. 4. То же, что и на Рис. 3 при $\zeta_1 = \zeta_2 = -5\,\mathrm{MB}$.

ГРАФИЧЕСКИЙ АБСТРАКТ (Филиппов)







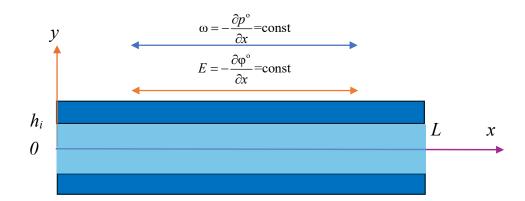


Рисунок 1. Филиппов

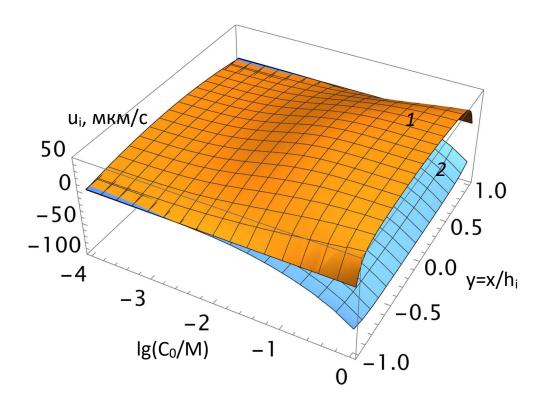


Рисунок 2а. Филиппов

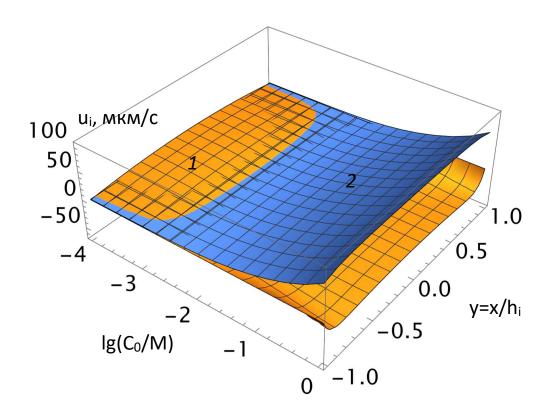


Рисунок 2б. Филиппов

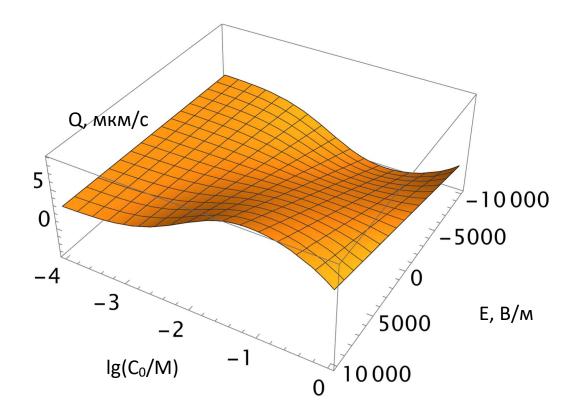


Рисунок 2в. Филиппов

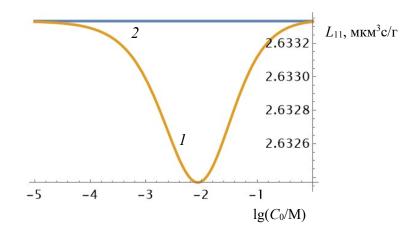


Рисунок 2г. Филиппов

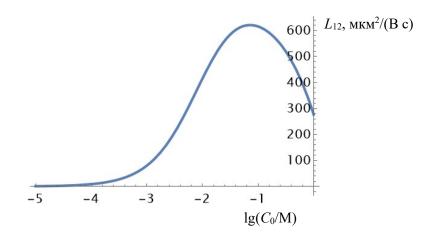


Рисунок 2д. Филиппов

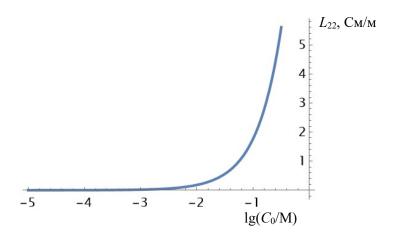


Рисунок 2е. Филиппов

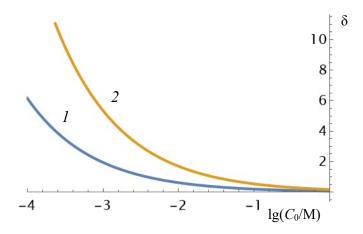


Рисунок 2ж. Филиппов

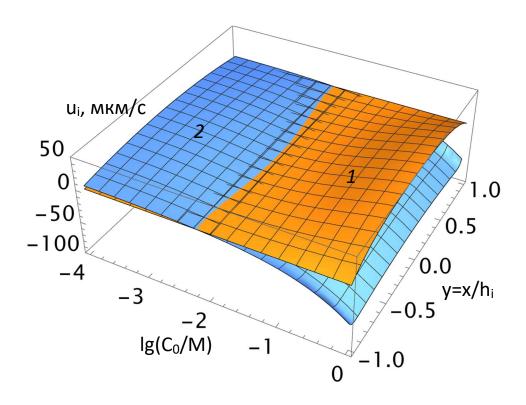


Рисунок 3а. Филиппов

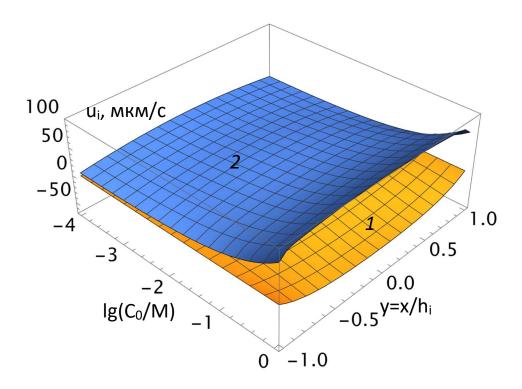


Рисунок 3б. Филиппов

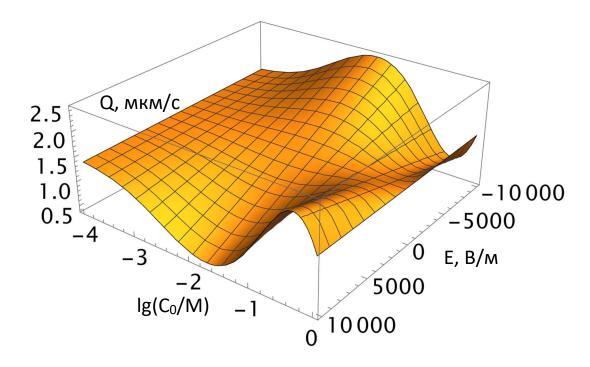


Рисунок Зв. Филиппов

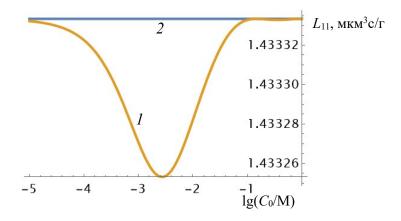


Рисунок 3г. Филиппов

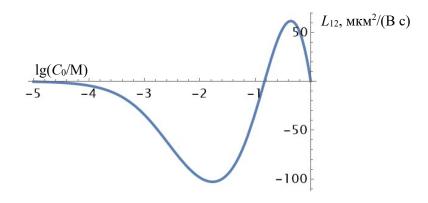


Рисунок 3д. Филиппов

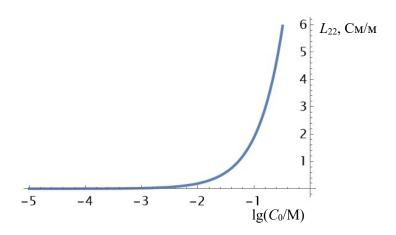


Рисунок 3е. Филиппов

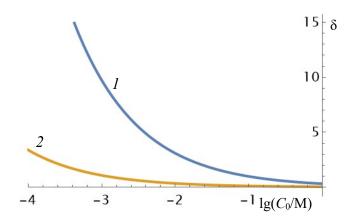


Рисунок 3ж. Филиппов

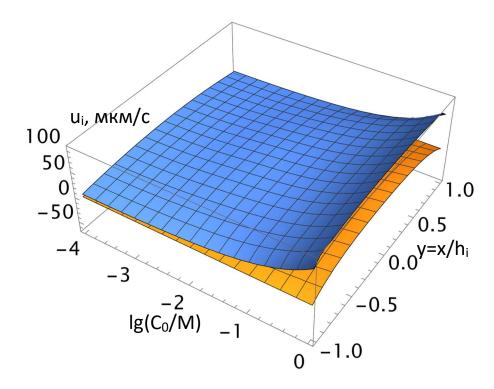


Рисунок 4а. Филиппов

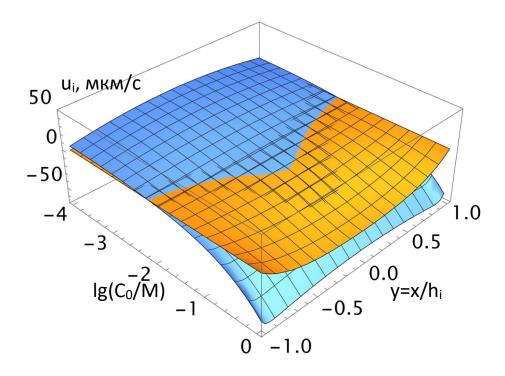


Рисунок 4б. Филиппов

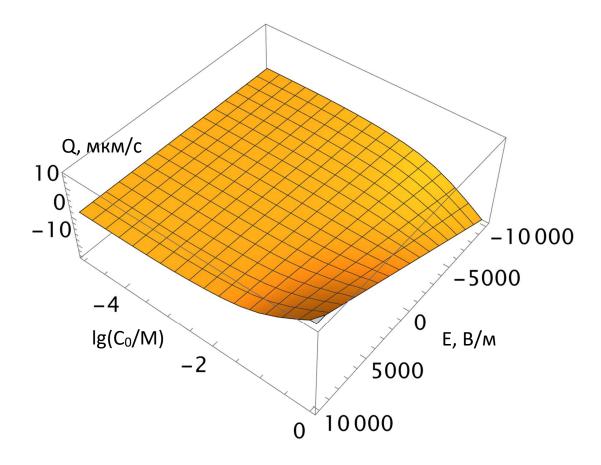


Рисунок 4в. Филиппов

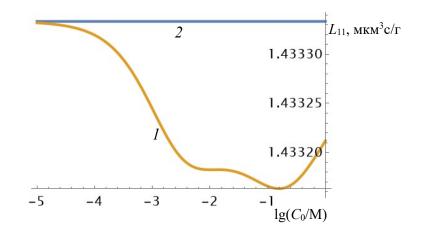


Рисунок 4г. Филиппов

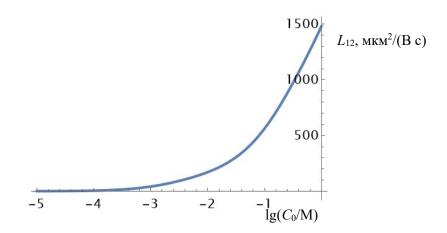


Рисунок 4д. Филиппов

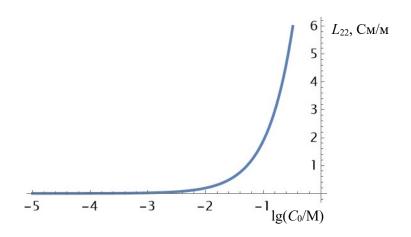


Рисунок 4е. Филиппов