

КАПИЛЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ЗАРЯЖЕННОЙ МЕМБРАНЫ С ВАРЬИРУЕМЫМИ ГИДРОФИЛЬНОСТЬЮ И ГИДРОФОБНОСТЬЮ

© 2025 г. А. Н. Филиппов

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

Аннотация. В работе предложена капиллярная модель заряженной мембраны, состоящей из совокупности разделенных непроницаемым материалом плоскопараллельных щелевых гидрофильтральных пор, на поверхности которых может задаваться дзета-потенциал либо плотность фиксированного заряда и условие прилипания жидкости, а также гидрофобных пор, отличающихся от гидрофильтральных размером, величиной дзета-потенциала (плотностью фиксированного заряда) и условием проскальзывания Навье. Выведены формулы для гидродинамической и электроосмотической проницаемости мембраны, ее электропроводности как функции относительной гидрофильтральной и гидрофобной пористостей, концентрации электролита, величины зарядов или 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-Хюкеля. 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 гидрофильтральным и гидрофобным порам мембранны. Полученные результаты позволяют прогнозировать транспортные свойства заряженной мембраны в зависимости от соотношения между долями гидрофильтральных и гидрофобных пор.

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

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.

Поступила в редакцию 18.08.2025
После доработки 13.09.2025
Принята к публикации 14.09.2025

CAPILLARY MODEL OF A CHARGED MEMBRANE WITH VARIABLE HYDROPHILICITY AND HYDROPHOBICITY

A. N. Filippov

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University),
Laboratory of Physico-Chemical Hydrodynamics of Two-Phase Flows in Porous Media, Department of Higher
Mathematics, Moscow, 119991 Russia
e-mail: filippov.a@gubkin.ru

Abstract. 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.

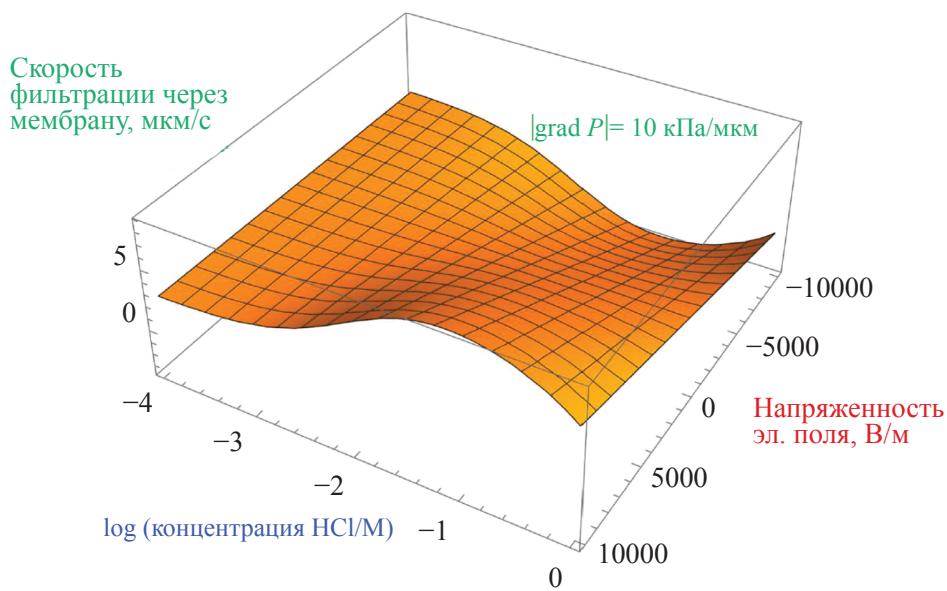
Keywords: hydrophilicity, hydrophobicity, charged membrane, capillary model, kinetic coefficients

Funding. The work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 23-19-00520, <https://rscf.ru/project/23-19-00520/>).

Ethics declarations. There are no human or animal studies in this work.

Conflict of interests. The author of this work declares that he has no conflict of interest.

Received August 18, 2025
Revised September 13, 2025
Accepted September 14, 2025



ВВЕДЕНИЕ

С середины XX века наблюдается интенсивное развитие и расцвет мембранных процессов и технологий, точкой отсчета которых можно считать создание первых асимметричных обратноосмотических (ОО) мембран Лоэбом и Сурираджаном (the Loeb-Sourirajan membrane) в 1960 году [1]. Поток воды через полученные ими мембранны в силу их высокой гидрофильтрующей 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 мембранны – межфазная полимеризация, отливка многослойных композитов, технология многослойных покрытий, формование мембранных пакетов, таких как спиральные, поливолоконные и плоскорамные модули, что привело к резкому росту производительности мембранных систем. В 1962 году для применения в электродиализе были синтезированы амфи菲尔ные катионообменные мембранны 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 мембранны для газоразделения (выделение азота из воздуха, диоксида углерода из природного газа), мембранный дистилляции, нанофильтрации органических смесей. Здесь можно выделить, например, гидрофобные мембранны на основе поли[1-(триметил-силил)-1-пропина] (ПТМСП) [3] и трековые мембранны на основе полиэтилентерефталата

(ПЭТФ) [4]. В настоящее время развитие мембранный технологии и науки идет по пути синтеза новых полимеров для увеличения производительности мембранны, 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 мембранны с асимметричными свойствами с разных сторон, т.н. Янус-мембранны. Краткое изложение последних достижений в этой области представлено в обзоре [5]. Типичными примерами Янус-мембранны являются мембранны с переходом от гидрофильтрующей стороны подачи двухкомпонентной смеси к гидрофобной стороне проникновения или наоборот, используемые в процессе прямой контактной дистилляции [6, 7], недисперсионной мембранный экстракции растворителем [8], а также мембранны с плотностями поверхностных зарядов сильно различающимися или даже разного знака на противоположных сторонах. В 1988 году Урагами впервые предложил создавать гидрофильтрующе-гидрофобные мембранны для первапорации [9], меняя соотношение между гидрофильтрующим 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 мембранным гидрофильтрующе-гидрофобных свойств получила развитие в виде создания для дистилляции двухслойных гидрофильтрующе-гидрофобных мембранны, имеющих гидрофильтрующий 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 мембранны

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 мембранны 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 мембранны, состоящие из более толстого слоя (около 220 мкм) сульфокационитовой мембранны МФ-4СК (российский аналог Нафцион-117) и тонкого слоя (примерно 1 мкм) слабо отрицательно заряженной мембранны 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-мембранны с асимметричной смачиваемостью успешно применяются для разделения прямых и обратных водомасляных эмульсий [13, 14]. Интересными с точки зрения физико-химических свойств являются мембранны на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ). После обработки этанолом или изопропанолом гидрофильные мембранны из ПТФЭ превращаются в гидрофобные мембранны из ПТФЭ [15], через которые после модификации можно фильтровать как водные, так и органические растворы. В таких мембранных 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 мембранны, 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 мембранны 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 мембранны. Теоретические результаты были подтверждены собственными экспериментальными данными по нанофильтрации водно-этаноловых смесей разной концентрации на мемbrane из ПТМСП.

Количество статей о Янус-мембранных 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 Янус-мембранны 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 мембранный дистилляции.

В известной нам литературе нет теоретических работ, рассматривающих перенос жидкости и ионов через мембранны, имеющую одновременно и гидрофильные, и гидрофобные поры. Есть работы по капиллярной модели для мембранных только с гидрофильными [19–22] или 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 перфорированной мембранны 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 мембранны при одновременном учете течения раствора через гидрофильные и гидрофобные поры мембранны. 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 мембранных, что представляет собой интересную фундаментальную проблему, которой посвящена данная работа.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Будем моделировать мембранны, 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

(дзета-потенциал), так и постоянная поверхностная плотность электрического заряда. Все четыре варианта пор у гидрофильтро-гидрофобной мембранны рассмотрены ниже. Поры отделены друг от друга непроницаемым для жидкости материалом. При этом полная пористость такой мембранны равна $m_0 = m_1 + m_2$, где m_1 – пористость мембранны по гидрофильтровым порам, а m_2 – пористость мембранны по гидрофобным порам. Схематичное изображение щелевой гидрофильтрной 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 умалия общности, относятся к поре единичной глубины. Отметим, что ультратонкие мембранны со щелевидными порами активно используются в устройствах lab-on-chip [27].

ЗАДАННЫЙ ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ ПОРЫ-КАПИЛЛЯРА

Гидрофильтрный капилляр

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

$$\frac{\partial p^o}{\partial x} = \mu^o \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \rho^o \frac{\partial \phi^o}{\partial x}, \quad \frac{\partial p^o}{\partial y} = -\rho^o \frac{\partial \phi^o}{\partial y}, \quad (1)$$

где

$$\rho^o = F_0 (Z_+ C_+^o - Z_- C_-^o) \quad (2)$$

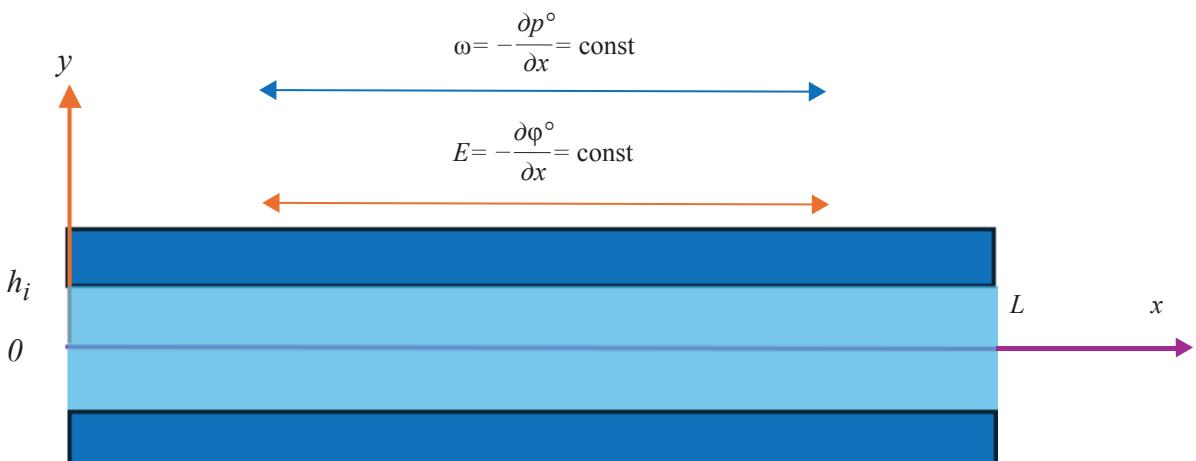


Рис. 1. Схематичное изображение единичной поры мембранны под действием внешних постоянных градиентов давления $-\omega$ и электрического потенциала $-E$, находящейся в равновесном растворе электролита.

Fig. 1. Schematic representation of a single pore of the membrane located in an equilibrium electrolyte solution and subjected to the action of constant external gradients of pressure $-\omega$ and electric potential $-E$.

представляет собой объемный подвижный электрический заряд, Z_{\pm} – модули зарядности катионов и анионов электролита, C_{\pm}^o – их концентрации, F_0 – постоянная Фарадея, μ^o – 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]

$$p^o(x, y) = -\omega x + p(y), \quad \omega = -\frac{\partial p^o}{\partial x} = \text{const}, \quad (3)$$

$$\phi^o(x, y) = -Ex + \phi(y), \quad E = -\frac{\partial \phi^o}{\partial x} = \text{const},$$

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 $C_{e\pm}^o = \text{const}$:

$$C_{\pm}^o = C_{\pm}(y). \quad (4)$$

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:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0. \quad (5)$$

Тогда уравнение (1) с учетом (3) и (4) перепишется в следующем виде:

$$-\omega = \mu^o \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + F_0 (Z_+ C_+ - Z_- C_-) E, \quad (6)$$

$$\frac{dp}{dy} = -F_0 (Z_+ C_+ - Z_- C_-) \frac{d\phi}{dy}.$$

Для полного электрического потенциала справедливо уравнение Пуассона

$$\frac{\partial^2 \varphi^o}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi^o}{\partial y^2} = -\frac{F_0 (Z_+ C_+ - Z_- C_-)}{\epsilon \epsilon_0}, \quad (7)$$

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

$$\frac{d^2 \varphi}{dy^2} = -\frac{F_0 (Z_+ C_+ - Z_- C_-)}{\epsilon \epsilon_0}. \quad (8)$$

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

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_\pm = 0, \quad (9)$$

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

$$j_\pm = u C_\pm - D_\pm \left(\frac{\partial C_\pm}{\partial x} \pm Z_\pm C_\pm \frac{\partial \varphi^o}{\partial x} \frac{F_0}{RT} \right), \quad (10)$$

$$0 = -D_\pm \left(\frac{\partial C_\pm}{\partial y} \pm Z_\pm C_\pm \frac{\partial \varphi^o}{\partial y} \frac{F_0}{RT} \right). \quad (11)$$

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), уравнения (10) и (11) перепишутся в виде:

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

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

Для удобства анализа перейдем к безразмерным переменным и величинам:

$$\tilde{y} = y/h, \tilde{u} = u/U_0, \tilde{p} = p/p_0, \tilde{\sigma}_{xy} = \sigma_{xy}/p_0,$$

$$\tilde{C}_\pm = C_\pm/C_0, \tilde{\varphi} = \varphi F_0 / (RT), \tilde{\zeta} = \zeta F_0 / (RT), p_0 = \omega h,$$

$$U_0 = h p_0 / \mu^o, \delta = d/h, i_\pm = \frac{j_\pm}{U_0 C_0}, \quad (14)$$

$$v_\pm = D_0/D_\pm, \tilde{E} = E \frac{F_0 h}{RT}, Pe = \frac{h U_0}{D_0},$$

$$\alpha = \frac{C_0 RT}{p_0},$$

где $C_0 = C_{e\pm} Z_\pm$ – эквивалентная концентрация равновесного с мембраной электролита, D_0 – масштаб ко-

эффициентов диффузии, $d = \left(\frac{(Z_+ + Z_-) C_0 F_0^2}{\epsilon \epsilon_0 R T} \right)^{-1/2}$ –

Дебаевская длина экранирования, U_0 – характерная скорость раствора, Pe – 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 ($-1 < y < 1$):

$$-1 = \frac{d^2 u}{dy^2} + \alpha E (Z_+ C_+ - Z_- C_-), \quad (15)$$

$$\frac{dp}{dy} = -\alpha (Z_+ C_+ - Z_- C_-) \frac{d\varphi}{dy},$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Решение (21), удовлетворяющее граничному условию на стенах – заданному дзета-потенциалу и условию симметрии в центре канала:

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

имеет следующий вид:

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

где β – обратная безразмерная длина Дебая.

Подставляя (16) в (15), получим:

$$\begin{aligned}\frac{d^2u}{dy^2} &= \alpha E \delta^2 (Z_+ + Z_-) \frac{d^2\phi}{dy^2} - 1, \\ \frac{dp}{dy} &= \alpha \delta^2 (Z_+ + Z_-) \frac{d^2\phi}{dy^2} \frac{d\phi}{dy}.\end{aligned}\quad (24)$$

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

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

приводит к следующей формуле:

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

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

$$\begin{aligned}p(y) &= \frac{\alpha \delta^2 (Z_+ + Z_-)}{2} \left(\frac{d\phi(y)}{dy} \right)^2 \equiv \\ &\equiv \frac{\alpha \zeta^2 (Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\operatorname{sh}^2(\beta y)}{\operatorname{ch}^2 \beta}.\end{aligned}\quad (27)$$

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

$$p^o(x, y) = -\omega x + \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta^2}{2d^2} \frac{\operatorname{sh}^2(y/d)}{\operatorname{ch}^2(h/d)}, \quad (28)$$

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

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

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

$$\tilde{Q} = \int_0^1 u(y) dy = \frac{1}{3} - \alpha \tilde{\zeta} \tilde{E} \delta^2 (Z_+ + Z_-) \left(1 - \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta}\right). \quad (30)$$

Переходя в (30) к размерным переменным, получим выражение для размерного расхода жидкости $Q = \frac{h^2 \omega}{\mu^0} \tilde{Q}$, откуда найдем выражения для кинетических коэффициентов Онзагера – гидродинамической проницаемости L_{11} и электроосмотической проницаемости L_{12} :

$$\begin{aligned}Q &= \frac{h^2}{3\mu^0} \omega - \zeta \frac{\epsilon \epsilon_0}{\mu^0} \left(1 - \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta}\right) E \equiv -\frac{h^2}{3\mu^0} \frac{\partial p}{\partial x} + \\ &+ \zeta \frac{\epsilon \epsilon_0}{\mu^0} \left(1 - \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta}\right) \frac{\partial \phi}{\partial x}, \\ L_{11} &= \frac{h^2}{3\mu^0}, \quad L_{12} = -\frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\mu^0} \left(1 - \frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d}\right).\end{aligned}\quad (31)$$

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,

$$\begin{aligned}i(y) &= Z_+ i_+(y) - Z_- i_-(y) = \\ &= u(y) (Z_+ C_+(y) - Z_- C_-(y)) + \\ &+ \frac{E}{Pe} \left(\frac{Z_+^2 C_+(y)}{v_+} + \frac{Z_-^2 C_-(y)}{v_-} \right) = \\ &= \frac{E}{Pe} \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \\ &+ \left[\frac{E}{Pe} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) - (Z_+ + Z_-) \cdot \right. \\ &\left. + \left[\frac{1 - y^2}{2} + \alpha E \delta^2 (Z_+ + Z_-) \zeta \left(\frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch}\beta} - 1 \right) \right] \right] \zeta \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch}\beta}.\end{aligned}\quad (32)$$

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

$$\begin{aligned}\tilde{I} &= \int_0^1 i(y) dy = \frac{\tilde{E}}{Pe} \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \\ &+ \frac{\tilde{E} \tilde{\zeta}}{Pe} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - \\ &- (Z_+ + Z_-) \frac{\tilde{\zeta}}{\beta^2} \left(1 - \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} \right) + \\ &+ \frac{(Z_+ + Z_-)^2}{2} \alpha \tilde{E} \delta^2 \tilde{\zeta}^2 \left(\frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \beta} \right).\end{aligned}$$

Переходя в последней формуле к размерным переменным, получим выражение для размерной плотности тока $I = \frac{h^2 \omega}{\mu^0} F_0 C_0 \tilde{I}$, откуда найдем выражения для кинетических коэффициентов Онзагера – удельной электропроводности L_{22} и ответственного за ток течения L_{21} (т.н. потоковой проводимости [28]):

$$I = \frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\mu^o} \left(\frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - 1 \right) \omega + \left[D_0 \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \left. + \frac{F_0 D_0 \zeta}{RT} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) \operatorname{th}\beta \right] \frac{F_0^2 C_0}{RT} E = \left. + \frac{(Z_+ + Z_-) \epsilon\epsilon_0\zeta^2}{2} \frac{1}{\mu^o} \left(\frac{1}{\operatorname{ch}^2 \beta} - \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} \right) \right] \frac{F_0^2 C_0}{RT} E = \\ - \frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\mu^o} \left(\frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - 1 \right) \frac{\partial p}{\partial x} - \left[D_0 \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \left. - \frac{F_0^2 C_0}{RT} \left(\frac{F_0 D_0 \zeta}{RT} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) \operatorname{th}\beta \right) + \right. \right] \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (33)$$

$$L_{21} = - \frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\mu^o} \left(1 - \frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} \right), \\ L_{22} = \left. \frac{F_0^2 C_0}{RT} \left[(Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \left. + \frac{F_0 \zeta}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{(Z_+ + Z_-) \epsilon\epsilon_0\zeta^2}{2} \frac{1}{\mu^o} \left(\frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} - \frac{1}{\operatorname{ch}^2(h/d)} \right) \right] \right]. \quad (34)$$

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:

$$L_{11}^{2o} = L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} = \frac{h^2}{3\mu^o} - \left. - \frac{\frac{RT}{F_0^2} \left(\frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\mu^o} \right)^2 \left(1 - \frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} \right)^2}{\left[(Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \left. + \frac{F_0 \zeta}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} + \right. \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \left. \left. \left. + \frac{(Z_+ + Z_-) \epsilon\epsilon_0\zeta^2}{2} \left(\frac{\operatorname{th}(h/d)}{h/d} - \frac{1}{\operatorname{ch}^2 h/d} \right) \right] \right] \right] \right]. \quad (35)$$

В случае малого параметра $\beta = \frac{h}{d} = F_0 h \sqrt{\frac{Z_+ + Z_-}{\epsilon\epsilon_0 RT} C_0}$

(малые концентрации электролита, $d \gg h$), то есть сильно-го 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):

$$L_{21} = L_{12}|_{d \gg h} \approx -\zeta (Z_+ + Z_-) \frac{F_0^2 h^2}{3\mu^o RT} C_0, \quad (36)$$

$$L_{22}|_{d \gg h} \approx \left. \left[(Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \left. + \frac{F_0 \zeta}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{1}{3} (Z_+ + Z_-) \frac{h^2 F_0^2}{RT} \cdot \left[(Z_+ + Z_-) \frac{\zeta^2}{\mu^o} - \left. - (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \frac{F_0 \zeta}{\epsilon\epsilon_0 RT} \right] C_0 \right] \right] \right], \quad (37)$$

$$L_{11}^{2o}|_{d \gg h} \approx \frac{h^2}{3\mu^o} - \left. - \frac{\left(\frac{1}{3\mu^o} (Z_+ + Z_-) h^2 \zeta \right)^2 \frac{F_0^2}{RT} C_0|_{C_0 \rightarrow 0} h^2}{\left[(Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \left. + \frac{F_0 \zeta}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) + \right. \right. \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. \left. \left. \left. + \frac{1}{3} (Z_+ + Z_-) \frac{h^2 C_0 F_0^2}{RT} \cdot \left[(Z_+ + Z_-) \frac{\zeta^2}{\mu^o} - \left. - (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \frac{F_0 \zeta}{\epsilon\epsilon_0 RT} \right] \right] \right] \right] \right] \right] \rightarrow \frac{h^2}{3\mu^o}. \quad (38)$$

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

$$\begin{aligned} L_{21}|_{d \ll h} &\approx -\frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\mu^o} \left(1 - \frac{d}{h}\right)^{C_0 \rightarrow \infty} \rightarrow -\frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\mu^o}, \\ L_{22}|_{d \ll h} &\approx \frac{F_0^2 C_0}{RT} \left[Z_+ D_+ + Z_- D_- + \right. \\ &\quad \left. + \zeta \left(\frac{F_0}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) + \right) \frac{d}{h} \right], \\ L_{11}^{2o}|_{d \ll h} &\approx \frac{h^2}{3\mu^o} - \frac{RT}{F_0^2 C_0} \left(\frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\mu^o} \right)^2. \end{aligned} \quad (39)$$

$$d = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 RT}{(Z_+ + Z_-) C_0 F_0^2}}.$$

Первое из уравнений (39) приводит при больших концентрациях к известной формуле Гельмгольца-Смолуховского. Из (38) и (39) следует, что на зависимости $L_{11}^{2o}(C_0)$ имеется минимум. То есть существует значение концентрации электролита, при котором гидродинамическая проницаемость мембранны в случае отсутствия электрического тока через нее достигает значения, меньшего проницаемости мембранны по чистой воде. Это происходит за счет встречного электроосмотического переноса растворителя, то есть наблюдается электрорвзкостный эффект. Аналогичное поведение гидродинамической проницаемости макропористых стекол было обнаружено при описании переноса электролитов через них с использованием ячеекной модели [29], что говорит в пользу обеих моделей заряженной мембранны.

Гидрофобный капилляр

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

$$u(\pm 1) = \mp l \frac{du}{dy}(\pm 1), \quad (40)$$

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]:

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

где l – размерная длина проскальзывания [30].

Интегрируя первое из уравнений (24) при условиях (40), находим распределение безразмерной скорости

по толщине гидрофобного канала (тильды над символами опущены):

$$\begin{aligned} u(y) &= \frac{1}{2} (1 - y^2) - \\ &- \alpha \zeta E \delta^2 (Z_+ + Z_-) \left(1 - \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch} \beta} \right) + \\ &+ l (1 - \alpha \zeta E \delta^2 (Z_+ + Z_-) \beta \operatorname{th} \beta). \end{aligned} \quad (42)$$

Сравнивая выражения (26) и (42), замечаем, что скорость $u(y) = \frac{1}{2} (1 - y^2) - \alpha \zeta E \delta^2 (Z_+ + Z_-) \left(1 - \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch} \beta} \right)$ 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:

$$\begin{aligned} \tilde{Q} &= \int_0^1 u(y) dy = \left(\frac{1}{3} + \tilde{l} \right) - \\ &- \alpha \tilde{\zeta} \tilde{E} \delta^2 (Z_+ + Z_-) \left(1 - \frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} + \tilde{l} \beta \operatorname{th} \beta \right). \end{aligned} \quad (43)$$

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

$$\begin{aligned} Q &= -\frac{h^2}{3\mu^o} \left(1 + 3 \frac{l}{h} \right) \frac{\partial p}{\partial x} - \\ &- \zeta \frac{\epsilon\epsilon_0}{\mu^o} \left(\frac{\operatorname{th} \beta}{\beta} - 1 - \frac{l}{d} \operatorname{th} \beta \right) \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \\ L_{11} &= \frac{h^2}{3\mu^o} \left(1 + 3 \frac{l}{h} \right), \\ L_{12} &= -\frac{\epsilon\epsilon_0\zeta}{\mu^o} \left(1 + \left(\frac{l}{d} - \frac{d}{h} \right) \operatorname{th}(h/d) \right). \end{aligned} \quad (44)$$

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,

$$\begin{aligned}
 i(y) &= Z_+i_+(y) - Z_-i_-(y) = \\
 &= u(y)(Z_+C_+(y) - Z_-C_-(y)) + \\
 &+ \frac{E}{Pe} \left(\frac{Z_+^2}{v_+} C_+(y) + \frac{Z_-^2}{v_-} C_-(y) \right) = \\
 &\frac{E}{Pe} \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \left[\frac{E}{Pe} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) - \right] \varphi(y) = \\
 &= \frac{E}{Pe} \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \\
 &\zeta \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch}\beta} \left[\begin{array}{l} \frac{E}{Pe} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) - \\ \left[\frac{1}{2}(1-y^2) + \right. \\ \left. + \alpha E \zeta \delta^2 (Z_+ + Z_-) \cdot \right. \\ \left. - (Z_+ + Z_-) \left[\left(\frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{ch}\beta} - 1 \right) + \right. \right. \\ \left. \left. l \left(1 - \alpha E \zeta \delta^2 \cdot \right) \right] \right] \end{array} \right]. \quad (45)
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 \tilde{I} &= \int_0^1 i(y) dy = \frac{\tilde{E}}{Pe} \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \\
 &+ \frac{\tilde{E}\zeta}{Pe} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - \\
 &- (Z_+ + Z_-) \frac{\tilde{\zeta}}{\beta^2} \left(1 - \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} + \tilde{l}\beta \operatorname{th}\beta \right) - \\
 &- \frac{(Z_+ + Z_-)}{2} \alpha \tilde{E} \zeta^2 \delta^2 (Z_+ + Z_-) \cdot \\
 &\cdot \left(\frac{1}{\operatorname{ch}^2 \beta} - \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - 2\tilde{l} \operatorname{th}^2 \beta \right). \quad (46)
 \end{aligned}$$

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} :

$$I = -\frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\mu^o} \left(\frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - 1 - \frac{l}{h} \beta \operatorname{th}\beta \right) \frac{\partial p}{\partial x} - \\
 - \frac{F_0^2 C_0}{RT} \left[\begin{array}{l} D_0 \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \\ + \frac{F_0 D_0 \zeta}{RT} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - \\ - \frac{(Z_+ + Z_-) \epsilon \epsilon_0 \zeta^2}{2 \mu^o} \cdot \end{array} \right] \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (47)$$

$$\begin{aligned}
 L_{21} &= -\frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\mu^o} \left(1 + \left(\frac{l}{d} - \frac{d}{h} \right) \operatorname{th}(h/d) \right), \\
 L_{22} &= \left[\begin{array}{l} (Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \\ + \frac{F_0 \zeta d}{RT h} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \operatorname{th}(h/d) + \\ + \frac{(Z_+ + Z_-) \epsilon \epsilon_0 \zeta^2}{2 \mu^o} \cdot \end{array} \right] \cdot \\
 &\cdot \left[\begin{array}{l} \left(1 + 2 \frac{l}{h} \right) \operatorname{th}^2(h/d) + \\ + \frac{d}{h} \operatorname{th}(h/d) - 1 \end{array} \right]. \quad (48)
 \end{aligned}$$

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 электропроводности дает формулу

$$\begin{aligned}
 L_{11}^{20} &= L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} = \frac{h^2}{3\mu^o} \left(1 + 3 \frac{l}{h} \right) - \\
 &- \frac{RT}{F_0^2 C_0} \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\mu^o} \right)^2 \left(1 - \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} + \frac{l}{h} \beta \operatorname{th}\beta \right)^2 \\
 &- \left[\begin{array}{l} (Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \frac{F_0 \zeta}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} + \\ + \frac{(Z_+ + Z_-) \epsilon \epsilon_0 \zeta^2}{2 \mu^o} \left(\frac{\operatorname{th}\beta}{\beta} - \frac{1}{\operatorname{ch}^2 \beta} + 2 \frac{l}{h} \operatorname{th}^2 \beta \right) \end{array} \right]. \quad (49)
 \end{aligned}$$

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 ($d \gg h$), то есть сильного перекрытия ДЭС в капилляре, раскладывая косинус и тангенс гиперболический в ряд, получим приближенные формулы:

$$L_{11}^{30}|_{C_0 \rightarrow 0} = \frac{h^2}{3\mu^0} \left(1 + 3 \frac{l}{h}\right), \quad (50)$$

то есть при малых концентрациях электролита электровязкостный эффект исчезает.

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

$$\begin{aligned} L_{11}^{30}|_{C_0 \rightarrow \infty} &= \\ &= \frac{h^2}{3\mu^0} \left(1 + 3 \frac{l}{h} \frac{\mu^0 (Z_+ D_+ + Z_- D_-)}{\mu^0 (Z_+ D_+ + Z_- D_-) + (Z_+ + Z_-) \epsilon \epsilon_0 \zeta^2 \frac{l}{h}}\right) < \\ &< L_{11}^{30}|_{C_0 \rightarrow 0}. \end{aligned} \quad (51)$$

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

ЗАДАННАЯ ПЛОТНОСТЬ ЗАРЯДА ПОВЕРХНОСТИ ПОРЫ-КАПИЛЛЯРА

Гидрофильтрный капилляр

В этом случае решение уравнения (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):

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

имеет следующий вид:

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

где σ может иметь любой знак.

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} p(y) &= \frac{\alpha \delta^2 (Z_+ + Z_-)}{2} \left(\frac{d\phi(y)}{dy} \right)^2 \equiv \\ &\equiv \frac{\alpha \sigma^2 (Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\operatorname{sh}^2(\beta y)}{\beta^2 \operatorname{sh}^2 \beta}. \end{aligned} \quad (56)$$

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

$$p^o(x, y) = -\omega x + \frac{\sigma^2}{2 \epsilon \epsilon_0} \frac{\operatorname{sh}^2(y/d)}{\operatorname{sh}^2(h/d)}, \quad (57)$$

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

$$\phi^o(x, y) = -Ex + \frac{\sigma d}{\epsilon \epsilon_0} \frac{\operatorname{ch}(y/d)}{\operatorname{sh}(h/d)}. \quad (58)$$

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

$$\begin{aligned} \tilde{Q} &= \int_0^1 u(y) dy = \\ &= \frac{1}{3} - \alpha \tilde{\sigma} \tilde{E} \delta^2 (Z_+ + Z_-) \left(\operatorname{cth} \beta - \frac{1}{\beta^2} \right). \end{aligned} \quad (59)$$

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} :

$$\begin{aligned} Q &= -\frac{h^2}{3\mu^0} \frac{\partial p}{\partial x} + \sigma \frac{h}{\mu^0} \left(\operatorname{cth} \beta - \frac{1}{\beta^2} \right) \frac{\partial \phi}{\partial x}, \\ L_{11} &= \frac{h^2}{3\mu^0}, \quad L_{12} = -\frac{\sigma d}{\mu^0} \left(\operatorname{cth} \frac{h}{d} - \frac{d}{h} \right). \end{aligned} \quad (60)$$

Используя (17), найдем безразмерную локальную плотность тока,

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

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

$$\begin{aligned}
 \tilde{I} &= \int_0^1 i(y) dy = \frac{\tilde{E}}{Pe} \left[\left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \frac{\tilde{\sigma}}{\beta^2} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) \right] + \\
 &+ \frac{(Z_+ + Z_-)^2}{2} \frac{\alpha \tilde{E} \delta^2 \tilde{\sigma}^2}{\beta^2} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \beta} \right) - \\
 &- \tilde{\sigma} \delta^2 (Z_+ + Z_-) \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} \right). \tag{62}
 \end{aligned}$$

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} :

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{\sigma h}{\mu^o} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} \right) \frac{\partial p}{\partial x} - \\
 &- \frac{F_0^2 C_0}{RT} \left[\left(Z_+ D_+ + Z_- D_- \right) + \right. \\
 &\left. + \frac{F_0 \sigma h}{\epsilon \epsilon_0 RT} \frac{(Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+)}{\beta^2} + \right. \\
 &\left. + \frac{(Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\sigma^2 h^2}{\epsilon \epsilon_0 \mu^o} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \beta} \right) \frac{1}{\beta^2} \right] \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \tag{63}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 L_{21} &= -\frac{\sigma d}{\mu^o} \left(\operatorname{cth} \frac{h}{d} - \frac{d}{h} \right), \\
 L_{22} &= (Z_+ D_+ + Z_- D_-) \frac{F_0^2 C_0}{RT} + \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \frac{\sigma F_0}{h RT} + \\
 &+ \frac{\sigma^2}{2 \mu^o} \left(\frac{d}{h} \operatorname{cth} \frac{h}{d} - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \frac{h}{d}} \right). \tag{64}
 \end{aligned}$$

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:

$$\begin{aligned}
 L_{11}^{so} &= L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} = \frac{h^2}{3 \mu^o} - \\
 &- \frac{RT \left(\frac{\sigma h}{\mu^o} \right)^2 \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} \right)^2}{F_0^2} \\
 &- \left[\begin{array}{l} (Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \\ + \frac{F_0 \sigma h}{\epsilon \epsilon_0 RT} \frac{(Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+)}{\beta^2} + \\ + \frac{(Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\sigma^2 h^2}{\epsilon \epsilon_0 \mu^o} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \beta} \right) \frac{1}{\beta^2} \end{array} \right]. \tag{65}
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 L_{21} &= L_{12} \Big|_{C_0 \rightarrow 0} \approx \\
 &\approx -\frac{\sigma h}{3 \mu^o} \left(1 - \frac{(Z_+ + Z_-) h^2 F_0^2}{15 \epsilon \epsilon_0 R T} C_0 \right), \tag{66}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 L_{22} \Big|_{C_0 \rightarrow 0} &\approx \\
 &\approx \left[\begin{array}{l} \frac{\sigma^2}{3 \mu^o} + \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \frac{\sigma F_0}{R T h} + \\ + \left[Z_+ D_+ + Z_- D_- - \frac{(Z_+ + Z_-) h^2 \sigma^2}{90 \epsilon \epsilon_0 \mu^o} \right] \frac{F_0^2}{R T} C_0 \end{array} \right], \tag{67}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
L_{11}^{2o} \Big|_{C_0 \rightarrow 0} &\approx \\
&\approx \frac{h^2}{3\mu^o} \left(1 - \frac{\frac{\sigma^2}{3\mu^o} \left(1 - \frac{2(Z_+ + Z_-)h^2 F_0^2}{15\epsilon\epsilon_0 RT} C_0 \right)}{\frac{\sigma^2}{3\mu^o} \left(1 - \frac{(Z_+ + Z_-)h^2 F_0^2 C_0}{30\epsilon\epsilon_0 RT} \right) +} \right. \\
&\quad \left. + \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \frac{\sigma F_0}{RTh} + \right. \\
&\quad \left. + \frac{(Z_+ D_+ + Z_- D_-) F_0^2 C_0}{RT} \right) \quad (68) \\
&\rightarrow \frac{h^2}{3\mu^o} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{3\mu^o F_0}{\sigma RTh} \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-}} \right).
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
L_{11}^{2o} \Big|_{C_0 \rightarrow \infty} &\approx \frac{h^2}{3\mu^o} - \frac{\frac{RT}{F_0^2} \left(\frac{\sigma h}{\mu^o} \right)^2 \left(\frac{\operatorname{cth}\beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} \right)^2}{\left[\frac{\sigma^2}{3\mu^o} + \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \frac{\sigma F_0}{RTh} + \right.} \\
&\quad \left. \left(Z_+ D_+ + Z_- D_- - \right) \frac{F_0^2}{RT} C_0 \right] \quad (69) \\
&\rightarrow \frac{h^2}{3\mu^o}.
\end{aligned}$$

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:

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

При этом формулы (56)–(58) для электрического потенциала и давления сохраняются. Для сравнения скорость (55) при соблюдении условий прилипания, $u(y) = \frac{1}{2} (1 - y^2) - \frac{\alpha \sigma E \delta^2 (Z_+ + Z_-)}{\beta} \left(\operatorname{cth}\beta - \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{sh}\beta} \right)$, 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:

$$\begin{aligned}
\tilde{Q} &= \int_0^1 u(y) dy = \left(\frac{1}{3} + \tilde{l} \right) - \\
&- \alpha \delta^2 (Z_+ + Z_-) \tilde{\sigma} \tilde{E} \left(\frac{\operatorname{cth}\beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} + \tilde{l} \right). \quad (71)
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
Q &= -\frac{h^2}{3\mu^o} \left(1 + 3 \frac{l}{h} \right) \frac{\partial p}{\partial x} + \sigma \frac{h}{\mu^o} \left(\frac{\operatorname{cth}\beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} + \frac{l}{h} \right) \frac{\partial \phi}{\partial x}, \\
L_{11} &= \frac{h^2}{3\mu^o} \left(1 + 3 \frac{l}{h} \right), L_{12} = -\frac{\sigma d}{\mu^o} \left(\operatorname{cth} \frac{h}{d} - \frac{d}{h} + \frac{l}{d} \right). \quad (72)
\end{aligned}$$

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,

$$\begin{aligned}
i(y) &= Z_+ i_+(y) - Z_- i_-(y) = \\
&= \frac{E}{\operatorname{Pe}} \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \\
&+ \left[\frac{E}{\operatorname{Pe}} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) - u(y) (Z_+ + Z_-) \right] \phi(y) = \\
&= \frac{E}{\operatorname{Pe}} \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) - \\
&+ \left[\frac{E}{\operatorname{Pe}} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) + \right. \\
&\quad \left. \left[\frac{1}{2} (1 - y^2) - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - \frac{\alpha E \delta^2 (Z_+ + Z_-) \sigma}{\beta} \cdot \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \cdot \left(\operatorname{cth}\beta - \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\operatorname{sh}\beta} \right) + \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + l (1 - \alpha E \delta^2 (Z_+ + Z_-) \sigma) \right] \right] \sigma \frac{\operatorname{ch}(\beta y)}{\beta \operatorname{sh}\beta}. \quad (73)
\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
\tilde{I} &= \int_0^1 i(y) dy = \frac{\tilde{E}}{\operatorname{Pe}} \left[\left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \right. \\
&\quad \left. + \frac{\tilde{\sigma}}{\beta^2} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) \right] - \\
&- \tilde{\sigma} \delta^2 (Z_+ + Z_-) \left(\frac{\operatorname{cth}\beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} + \tilde{l} \right) + \\
&+ \alpha \tilde{E} \tilde{\sigma}^2 \frac{(Z_+ + Z_-)^2}{2} \left(\frac{\operatorname{cth}\beta}{\beta} - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \beta} + 2\tilde{l} \right). \quad (74)
\end{aligned}$$

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} :

$$I = \frac{\sigma h}{\mu^o} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\beta^2} + \frac{l}{h} \right) \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{F_0^2 C_0}{RT} \cdot \begin{bmatrix} D_0 \left(\frac{Z_+}{v_+} + \frac{Z_-}{v_-} \right) + \\ + \frac{F_0 D_0 \sigma h}{\epsilon \epsilon_0 RT} \left(\frac{Z_-^2}{v_-} - \frac{Z_+^2}{v_+} \right) \frac{1}{\beta^2} + \\ + \frac{(Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\sigma^2 h^2}{\epsilon \epsilon_0 \mu^o} \left(\frac{\operatorname{cth} \beta}{\beta} - \frac{1}{\operatorname{sh}^2 \beta} + 2 \frac{l}{h} \right) \frac{1}{\beta^2} \end{bmatrix} \frac{\partial \phi}{\partial x}, \quad (75)$$

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

$$L_{22} = (Z_+ D_+ + Z_- D_-) \frac{F_0^2 C_0}{RT} + \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \frac{\sigma F_0}{hRT} + \frac{\sigma^2}{2\mu^o} \left(\frac{d}{h} \operatorname{cth}(h/d) - \frac{1}{\operatorname{sh}^2(h/d)} + 2 \frac{l}{h} \right). \quad (76)$$

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

$$L_{11}^{2o} = L_{11} - \frac{L_{12}^2}{L_{22}} = \frac{h^2}{3\mu^o} \left(1 + 3 \frac{l}{h} \right) - \frac{\left(\frac{\sigma h}{\mu^o} \right)^2 \left(\frac{d}{h} \operatorname{cth}(h/d) - \frac{d^2}{h^2} + \frac{l}{h} \right)^2}{\left[(Z_+ D_+ + Z_- D_-) \frac{F_0^2 C_0}{RT} + \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \frac{\sigma F_0}{hRT} + \frac{\sigma^2}{2\mu^o} \left(\frac{d}{h} \operatorname{cth}(h/d) - \frac{1}{\operatorname{sh}^2(h/d)} + 2 \frac{l}{h} \right) \right]}. \quad (77)$$

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

$$L_{21} = L_{12} \Big|_{C_0 \rightarrow 0} \approx -\frac{\sigma h}{\mu^o} \left(\frac{1}{3} + \frac{l}{h} - \frac{(Z_+ + Z_-) h^2 F_0^2}{45 \mu^o R T} C_0 \right),$$

$$L_{22} \Big|_{C_0 \rightarrow 0} \approx \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \frac{\sigma F_0}{hRT} + (Z_+ D_+ + Z_- D_-) \frac{F_0^2 C_0}{RT} + \frac{\sigma^2}{2\mu^o} \left(\frac{1}{3} + 2 \frac{l}{h} - \frac{(Z_+ + Z_-) h^2 F_0^2}{45 \epsilon \epsilon_0 R T} C_0 \right),$$

$$\lim_{C_0 \rightarrow 0} L_{11}^{2o} = \frac{h^2}{\mu^o} \left(\frac{1}{3} + \frac{l}{h} \right) \left(1 - \frac{\frac{1}{3} + \frac{l}{h}}{\frac{1}{6} + \frac{l}{h} + \frac{\mu^o F_0}{h \sigma R T} \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-}} \right). \quad (78)$$

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

$$L_{11}^{2o} \Big|_{C_0 \rightarrow \infty} \rightarrow \frac{h^2}{3\mu^o} \left(1 + 3 \frac{l}{h} \right), \quad (79)$$

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 мембранны $m = m_1 + m_2 < 1$). В этом случае, очевидно, имеем для кинетических коэффициентов, например в случае задания разных дзета-потенциалов на поверхностях пор, следующие формулы:

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

$$L_{12} = L_{21} = -m_1 \frac{\epsilon_0 \epsilon_1 \zeta_1}{\mu^o} \left(1 - \frac{d_1}{h_1} \operatorname{th}(h_1/d_1) \right) - m_2 \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 \zeta_2}{\mu^o} \left(1 + \left(\frac{l}{d_2} - \frac{d_2}{h_2} \right) \operatorname{th}(h_2/d_2) \right), \quad (80)$$

$L_{22} =$

$$= \frac{F_0^2 C_0}{RT} \left\{ \begin{array}{l} m_1 \left[(Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \right. \\ \left. + \frac{F_0 \zeta_1}{RT} \left(\frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \right) \frac{d_1}{h_1} \operatorname{th}(h_1/d_1) + \frac{(Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_1 \zeta_1^2}{\mu^\circ} \left(\frac{d_1}{h_1} \operatorname{th}(h_1/d_1) - \frac{1}{\operatorname{ch}^2(h_1/d_1)} \right) \right] + \\ m_2 \left[(Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \right. \\ \left. + \frac{F_0 \zeta_2}{RT} \left(\frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \right) \frac{d_2}{h_2} \operatorname{th}(h_2/d_2) + \frac{(Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\epsilon_0 \epsilon_2 \zeta_2^2}{\mu^\circ} \left(\frac{d_2}{h_2} \operatorname{th}(h_2/d_2) + \left(1 + 2 \frac{l}{h_2} \right) \operatorname{th}^2(h_2/d_2) - 1 \right) \right] \end{array} \right\}, \quad (81)$$

где $\beta_{1,2} = \frac{1}{\delta_{1,2}}$, $\delta_{1,2} = d_{1,2}/h_{1,2}$,

$$d_{1,2} = \left(\frac{\epsilon_{1,2} \epsilon_0 RT}{(Z_+ + Z_-) C_0 F_0^2} \right)^{1/2}, \quad l - \text{длина проскальзыва-}$$

ния 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:

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

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:

$$\begin{aligned} L_{11} &= m_1 \frac{h_1^2}{3\mu^\circ} + m_2 \frac{h_2^2}{3\mu^\circ} \left(1 + 3 \frac{l}{h_2} \right), \\ L_{12} &= L_{21} = -m_1 \frac{\sigma_1 d_1}{\mu^\circ} \left(\operatorname{cth}(h_1/d_1) - \frac{d_1}{h_1} \right) - \\ &- m_2 \frac{\sigma_2 d_2}{\mu^\circ} \left(\operatorname{cth}(h_2/d_2) - \frac{d_2}{h_2} + \frac{l}{d_2} \right), \end{aligned} \quad (82)$$

$$L_{22} = \left\{ \begin{array}{l} \frac{F_0^2 C_0}{RT} (m_1 + m_2) (Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \\ + \frac{F_0}{RT} \frac{Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+}{Z_+ + Z_-} \left(m_1 \frac{\sigma_1}{h_1} + m_2 \frac{\sigma_2}{h_2} \right) + \\ m_1 \frac{\sigma_1^2}{2\mu^\circ} \left(\frac{d_1}{h_1} \operatorname{cth}(h_1/d_1) - \frac{1}{\operatorname{sh}^2(h_1/d_1)} \right) + \\ + m_2 \frac{\sigma_2^2}{2\mu^\circ} \left(\frac{d_2}{h_2} \operatorname{cth}(h_2/d_2) - \frac{1}{\operatorname{sh}^2(h_2/d_2)} + 2 \frac{l}{h_2} \right) \end{array} \right\}. \quad (83)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные точные формулы для электрохимических коэффициентов, скоростей течения, расхода жидкости и плотности электрического тока позволяют оценить транспортные характеристики мембран, обладающих гидрофильными и гидрофобными порами

одновременно. Пористые среды (мембранны, 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 порообразующих 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 $\omega = 10 \text{ кПа/мкм}$, что соответствует перепаду давления 1 атм на 100 мкм, а напряженность E 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-Хюкеля. Указанным характеристикам в той или иной степени может удовлетворять трековая мембрана на основе ПЭТФ, мембрана на основе ПТМСП [17], а также ионообменные мембранны МФ-4СК и МК-40, если судить по распределению пор последних по радиусам, представленным 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 $E = 10^4 \text{ В/м}$ (а) и отрицательном такой же величины $E = -10^4 \text{ В/м}$ (б), суммарного расхода жидкости (в) через мембрану в зависимости от концентрации

фонового электролита C_0 и напряженности электрического поля E при фиксированной силе давления $\omega = 10 \text{ кПа}/\text{мкм}$, а также гидродинамической проницаемости L_{11} и L_{11}^{30} (г), электроосмотической проницаемости L_{12} (д), электропроводности L_{22} (е) и зависимости относительных толщин двойного электрического слоя $\delta_{1,2}$ от концентрации электролита (ж).

На Рис. 2 дается представление о транспортных свойствах мембраны, имеющей крупные щелевые гидрофильные поры полуширины $h_1 = 5 \text{ нм}$, несущие отрицательный дзета-потенциал $\zeta_1 = -5 \text{ мВ}$, и более мелкие гидрофобные поры полуширины $h_2 = 1 \text{ нм}$, несущие положительный дзета-потенциал $\zeta_2 = 5 \text{ мВ}$. На Рис. 2а показано, что при одинаково направленных силах давления ω и напряженности электрического

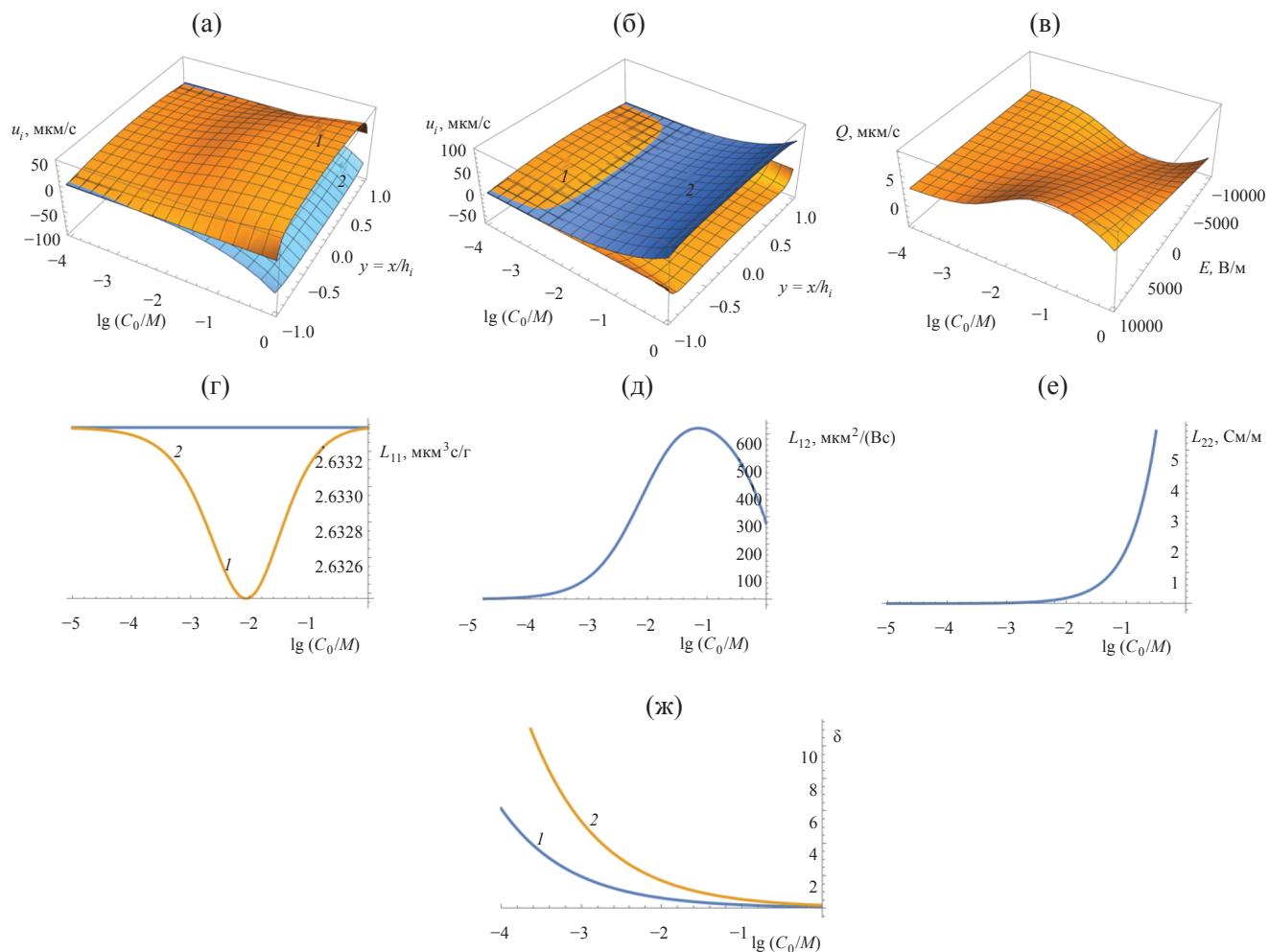


Рис. 2. Профили скорости $u_{1,2}$ течения раствора в гидрофильных (1) и гидрофобных (2) порах в зависимости от логарифма концентрации C_0 фонового электролита HCl при напряженности электрического поля равной $E = 10^4 \text{ В/м}$ (а) и $E = -10^4 \text{ В/м}$ (б); расход Q жидкости через мембрану (в) в зависимости от логарифма концентрации фонового электролита и напряженности электрического поля E ; гидродинамическая проницаемость мембраны L_{11} (г, прямая 2) и гидродинамическая проницаемость при нулевом токе L_{11}^{30} (г, кривая 1), электроосмотическая проницаемость L_{12} (д), удельная электропроводность L_{22} (е) и толщина ДЭС в гидрофильных (ж, кривая 1) и гидрофобных (ж, кривая 2) порах как функции концентрации фонового электролита. Остальные параметры: $h_1 = 5 \text{ нм}$; $h_2 = 1 \text{ нм}$; $l = 1 \text{ нм}$; $\varepsilon_1 = 80.4$; $\varepsilon_2 = 20.3$; $\omega = 1 \text{ кПа}/\text{мкм}$; $\zeta_1 = -5 \text{ мВ}$; $\zeta_2 = 5 \text{ мВ}$.

Fig. 2. Flow velocity profiles $u_{1,2}$ of the solution in hydrophilic (1) and hydrophobic (2) pores as a function of the logarithm of the HCl background electrolyte concentration C_0 at an electric field strength of $E = 104 \text{ V/m}$ (a) and $E = -104 \text{ V/m}$ (b); flow rate Q of the liquid through the membrane (c) in dependence on the logarithm of the background electrolyte concentration and the electric field strength E ; the hydrodynamic permeability of the membrane L_{11} (d, line 2) and hydrodynamic permeability at zero current (d, curve 1), the electroosmotic permeability L_{12} (e), the specific electrical conductivity L_{22} (f) and the thickness of EDL in hydrophilic (g, curve 1) and hydrophobic (g, curve 2) pores as a function of the concentration of background the electrolyte. Other parameters: $h_1 = 5 \text{ nm}$; $h_2 = 1 \text{ nm}$; $l = 1 \text{ nm}$; $\varepsilon_1 = 80.4$; $\varepsilon_2 = 20.3$; $\omega = 1 \text{ kPa}/\mu\text{m}$; $\zeta_1 = -5 \text{ mV}$; $\zeta_2 = 5 \text{ mV}$.

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 гидрофильтральных, движется в противоположную от направления полей сторону из-за положительного дзета-потенциала, 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. 2б), то картина изменится на противоположную – теперь при концентрации фонового электролита > 1 ммоль/л течение по гидрофильтральным порам будет происходить по направлению электрического поля, а по гидрофобным – по направлению силы давления. Что касается суммарного потока жидкости через мембранны, то, как видно из рис. 2в, при положительном направлении поля $E = 10^4$ В/м 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 мембранны. Отметим, что гидродинамическая проницаемость при нулевом токе, L_{11}^{00} , слабо зависит от концентрации электролита (Рис. 2г, кривая 1) 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.

Известно, однако, что более крупные поры обычно относятся к гидрофобным. Поэтому на Рис. 3 представлены результаты расчетов, когда поры меняются размерами – гидрофильтральные становятся более мелкими, а гидрофобные крупными: $h_1 = 1$ нм, $h_2 = 5$ нм. Остальные параметры не меняются. Сравнивая Рис. 3а, 3б и Рис. 2а, 2б, заключаем, что ситуация по профилям скоростей изменилась несущественно – в основном для малых концентраций электролита (< 5 ммоль/л) на 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).

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. 4б), то начиная с концентраций примерно 10 ммоль/л фонового электролита в обоих 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 мембранны (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. Значение 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 гидрофильтрально-гидрофобной мембранны 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 ячеичной одновременно, поскольку поры в ней являются щелевыми капиллярами, а расчет кинетических коэффициентов осуществляется по ячеичному методу. Никто ранее не рассматривал перенос через заряженные гидрофобные и гидрофильтральные поры, расположенные в одной мембранны, используя капиллярную или ячеичную модель при минимуме упрощающих допущений. Фактически здесь используется только одно упрощение – малость электрического потенциала по сравнению с величиной $RT/F_0 \approx 25$ мВ (подход Дебая-Хюккеля). Получены точные выражения для четырех кинетических

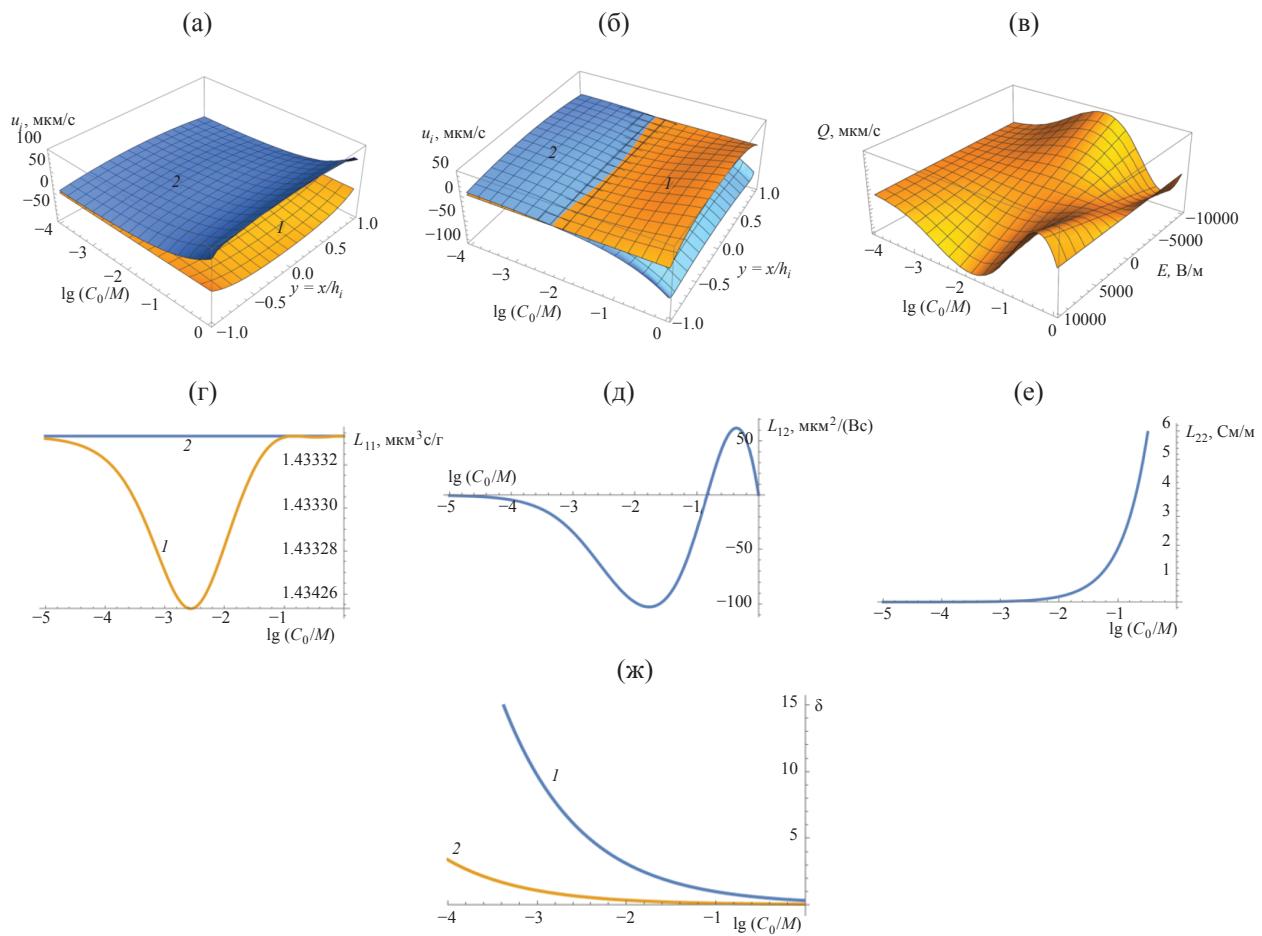


Рис. 3. То же, что и на Рис. 2 при $h_1 = 1 \text{ нм}$; $h_2 = 5 \text{ нм}$.

Fig. 3. The same as in Fig. 2 at $h_1 = 1 \text{ nm}$; $h_2 = 5 \text{ nm}$.

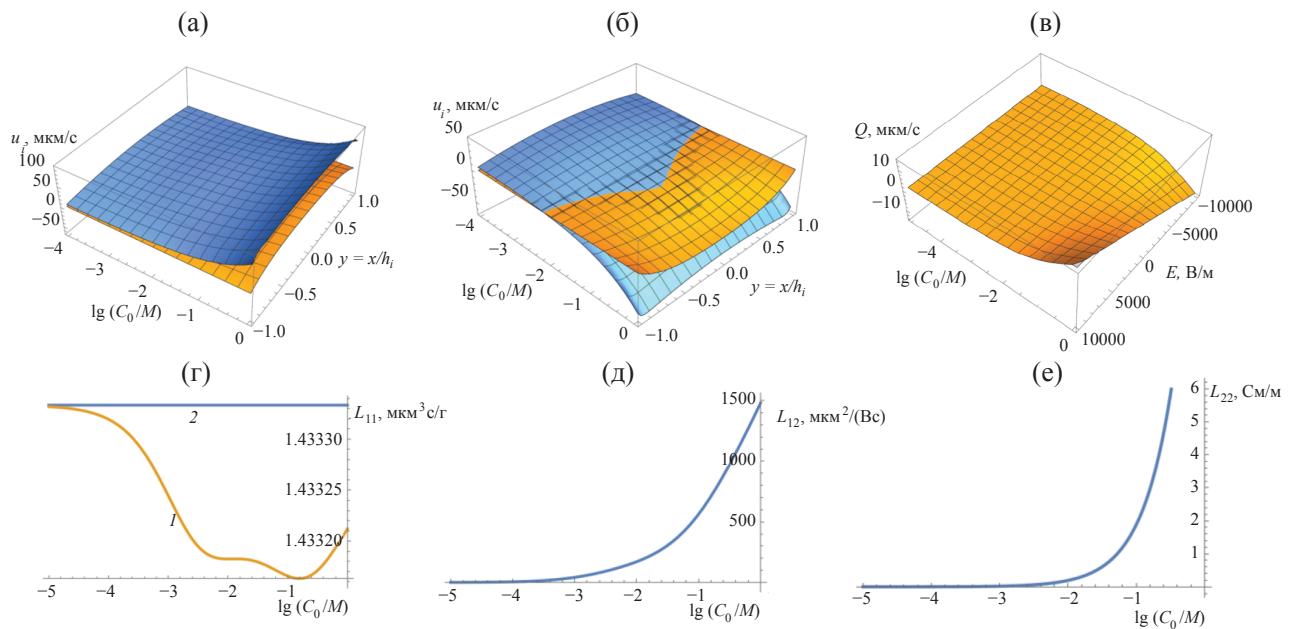


Рис. 4. То же, что и на Рис. 3 при $\zeta_1 = \zeta_2 = -5 \text{ мВ}$.

Fig. 4. The same as in Fig. 3 at $\zeta_1 = \zeta_2 = -5 \text{ mV}$.

коэффициентов, и 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 гидрофильтным и гидрофобным порам, что потенциально на практике может привести к разделению воды и растворенного в ней органического вещества по разные стороны мембранны. Данный процесс может быть альтернативой известному процессу первапорационного разделения жидких смесей за счет более высокой производительности системы и отсутствия 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 АСI-мембран на основе полистирола и АМF-мембран на основе привитых сополимеров полиэтилена и стирола. Следует с осторожностью относиться к полученным здесь результатам при сильном перекрытии ДЭС, так как распределение (19) может в этом случае нарушаться. С другой стороны, в работе [33] утверждается, что электроосмотический перенос свободного растворителя в гетерогенных и гомогенных ионообменных мембранных осуществляется главным образом в мезопорах радиусом 10–100 нм, что позволяет рассматривать низкие концентрации фонового электролита в диапазоне 10^{-4} – 10^{-2} М.

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., Сафоненков Р.С., Болоцкова П.Н., Горелик В.С., Джсураев Й., Сабиров Л.М., Применко А.Э., Юи 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. Мембранны на основе ПТМСП и сверхсшитого полистирола для газоразделения и термопервапорационного выделения летучих органических соединений из водных сред // Мембранны и мембранны технологии. 2022. Т. 12. № 6. С.459–469. <https://doi.org/10.31857/S2218117222060037>
4. Yamauchi Yu., Блонская И.В., Апель П.Ю. Осмос в отрицательно заряженных нанокапиллярах и его усиление анионным поверхностью-активным веществом // Коллоид. журн. 2019. Т. 81. № 1. С. 125–136. <https://doi.org/10.1134/S0023291219010166>
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., Россу А., Вершинина Т.Н., Нечаев А.Н. Формирование гибридных мембран для обессоливания водных растворов методом мембранный дистилляции // Коллоид. журн. 2024. Т. 86. № 5. С. 533–548.
<https://doi.org/10.31857/S0023291224050029>
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 // Мембранные и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 2. С. 103–119.
<https://doi.org/10.1134/S2218117215020054>
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](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., Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Грицай М.В. Экспериментальное и теоретическое исследование влияния природы противоиона на на электроосмотический перенос воды в сульфокатионитовых мембранах // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 323–332.
<https://doi.org/10.31857/S2218117222050042>

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 (гелем) // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. № 2. С. 237–249.
<https://doi.org/10.7868/S0023291213020055>
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 S., Filippov A., Tiwari A., Vasin S., Starov V.* 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-factory-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>