

Изучение низкочастотных колебаний в процессе диффузии вещества через мембрану с помощью математического моделирования

Н. А. Тихонов, М. Г. Токмачев^а

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра математики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^а mike_tokm@yahoo.com

Статья поступила 25.03.2010, подписана в печать 15.05.2010

На основе математического моделирования изучаются экспериментально наблюдаемые низкочастотные колебания концентрации вещества при стационарных внешних условиях. Построена модель, учитывающая зависимость проводимости мембраны от концентрации раствора. Показано качественное совпадение экспериментальных и расчетных данных. Дано теоретическое объяснение явления. Продемонстрировано, что в этом процессе возникает положительная обратная связь между изменениями потоков и концентраций в мембране, что определяет возникновение колебаний в процессе диффузии вещества.

Ключевые слова: математическое моделирование, низкочастотные колебания, диффузия, мембрана.

УДК: 541.183. PACS: 89.90.+n.

Введение

Прохождение раствора через мембрану обычно сопровождается явлением диффузии, в результате которого при постоянных внешних условиях происходит монотонное изменение концентрации компонента. Однако в ряде экспериментов зарегистрированы колебания концентрации во времени.

Высокочастотные колебания и шумы в ионообменных мембранах, возникающие при высоких значениях проходящего тока, исследованы в работах [1, 2]. Они объясняются возникающими флуктуациями в растворе [3].

Эффект появления низкочастотных колебаний при диффузии и переносе ионов сквозь мембрану под действием внешнего электрического поля впервые описал Т. Торелл в 1959 г. [4]. Впоследствии низкочастотные периодические колебания с периодом порядка нескольких минут, а то и десятков минут, многократно наблюдались экспериментально [5, 6].

В работе [7] экспериментально получены устойчивые низкочастотные колебания концентрации витаминов в растворе, пропускаемом через мембрану при отсутствии внешнего электрического поля. Кроме самих колебаний наблюдалось также скачкообразное изменение положения равновесия, относительно которого изменялась концентрация.

В опыте, описываемом в работе [7], раствор, содержащий наблюдаемый компонент (витамины метионин, В₂ или В₁₂), прокачивался насосами сквозь трубку, стенки которой представляли собой мембрану (пути *ab* на рис. 1, стенки внутреннего цилиндра являются мембраной). Часть раствора после фильтрации сквозь мембрану уносилась по пути *cd* потоком чистой воды с большим расходом. Концентрация компонента поддерживалась постоянной на входе (в точке *a*) и измерялась на выходе (в точке *b*).

На входе в трубку обеспечивался постоянный расход раствора. Однако на выходе было зарегистрировано пульсирующее изменение концентрации компонента, которое имеет форму, представленную на рис. 2.

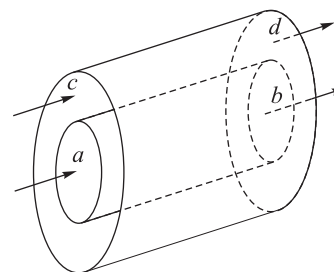


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментов по нарушению низкочастотных колебаний концентрации вещества в мембране

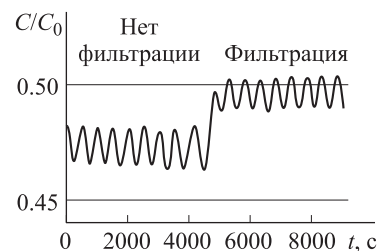


Рис. 2. Концентрационная кривая, снимаемая на выходе из трубки. По вертикальной оси отложена величина, пропорциональная концентрации компонента

Таким образом, в отличие от случаев, описанных в работах [1–6], в работе [7] были получены низкочастотные колебания в процессе диффузии вещества сквозь мембрану для случая, когда процесс проходил без воздействия внешнего электрического поля и в отсутствие ионообменных процессов. Это делает результаты особенно интересными, и их теоретическое объяснение представляется важным.

Теоретическое исследование эффекта было впервые проведено в работе [8], где была предложена математическая модель и дано объяснение эффекту. Однако в ней не были учтены некоторые факторы, влияющие

на динамику процесса, что определяет целесообразность дальнейшего изучения процесса. В настоящей работе для случая, одномерного по пространственным координатам, рассматривается более полная математическая модель, приведено аналитическое исследование простейших случаев и получены результаты численного моделирования.

1. Математическая модель процесса

Схема рассматриваемого процесса приведена на рис. 3, где мембрана, разделяющая две камеры, отображена затемненной полосой.

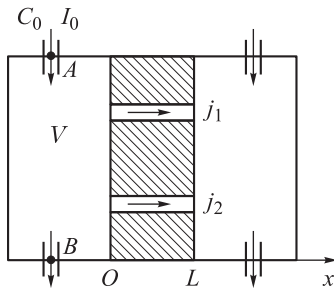


Рис. 3. Схема рассматриваемого процесса

В левую камеру, объемом V , в точке a , поступает раствор с расходом I_0 и концентрацией наблюдаемого компонента C_0 . Некоторая доля раствора просачивается сквозь мембрану, а оставшаяся часть выходит из камеры в точке b . Через правую камеру пропускается значительный расход чистой воды, уносящий все, что просочится сквозь мембрану, а между камерами поддерживается постоянная разность давлений.

Мембрана представляет собой набор пор и каналов между нитями вещества, образующими скелет мембраны. Под действием разности давлений между камерами чистая вода с растворенным в ней компонентом просачивается по системе каналов сквозь мембрану. Однако крупные молекулы компонента, окруженные водными оболочками, могут проходить лишь по относительно крупным каналам, а вода — по большему их количеству. Пусть j_1 — расход воды в тех каналах, по которым молекулы компонента не проходят (назовем эти каналы непроводящими), а j_2 — в каналах, переносящих компонент (проводящие каналы).

Будем полагать при моделировании, что длина левой камеры небольшая, а перемешивание в камере достаточно сильное, т.е. можно считать концентрацию C в этой камере функцией, зависящей только лишь от времени $C = C(t)$, т.е. одинаковой во всем объеме в любой момент времени. В этом случае концентрация рассматриваемого компонента внутри мембраны зависит только от времени и одной пространственной переменной x . Обозначим среднюю концентрацию компонента в слое с координатой x как $y(x, t)$. Если в проводящих каналах не было компонента, а потом он появился, то под действием парциального давления часть воды из пор и каналов, в которых компонента нет, перейдет в проводящие каналы, они расширятся и будут способны пропускать больший расход j_2 . Соответственно непроводящие каналы сжимаются вследствие оттока воды из них. Поэтому от концентрации y зависят

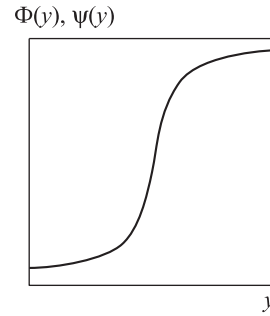


Рис. 4. Качественный вид зависимостей $\Phi(y)$ и $\psi(y)$

как локальная проводимость материала мембраны Φ для воды, так и доля части потока, переносящего компонент. Пусть $\psi = j_2/j$, где $j = j_1 + j_2$. В равновесном состоянии расход компонента $J = yj_2 = yj\psi(y)$. Будем считать, что при равновесии приблизительный вид $\Phi(y)$ и $\psi(y)$ соответствует рис. 4. (Эти функции качественно похожи, но, разумеется, не идентичны.)

Каналы и поры, по которым движется раствор в мембране, переплетаются сложным образом. Поэтому происходящее в некоторой точке влияет на близлежащую окрестность. За счет различия локальной скорости движения раствора по разным микропутям происходит «размазывание» y и J . В уравнениях модели это можно учесть в эффективной форме, введя малые диффузионные члены. Кроме того, при изменении величины y значения расходов воды и компонента становятся равными $\psi(y)$ и $J(y)$ лишь через некоторое время, необходимое для перераспределения воды между проводящими и непроводящими каналами. Поэтому считаем, что

$$J^{eq} = yj\psi(y), \tag{1}$$

$$\beta \cdot \frac{\partial J}{\partial t} = J^{eq} - J + h \frac{\partial^2 J}{\partial x^2}, \tag{2}$$

где J^{eq} — расход компонента в равновесном состоянии, h — эффективный коэффициент диффузии, β — параметр, характеризующий время перераспределения воды между каналами.

На выходе из левой камеры (в точке b) расход раствора равен $(I_0 - j)$, а на входе в мембрану, т.е. на границе левой камеры и мембраны, концентрация компонента равна $y|_{x=0} = \frac{S_2}{S} C$, где S — площадь поверхности мембраны, S_2 — суммарная площадь проводящих каналов в сечении $x = 0$. В простейшем приближении $\frac{S_2}{S} = \frac{1}{S} (S_2(0) + \frac{\partial S_2}{\partial y}(0) \cdot y)$. Отсюда

$$y|_{x=0} = \frac{\alpha C}{1 - \lambda C}, \tag{3}$$

где $\alpha = \frac{S_2(0)}{S}$, $\lambda = \frac{1}{S} \frac{\partial S_2(0)}{\partial y}$.

Расход компонента, поступающего в мембрану из левой камеры, равен $j\psi(y)y|_{x=0}$. Поэтому баланс вещества в левой камере и проводящих каналах описывается следующими уравнениями:

$$V \frac{dC}{dt} = I_0 C_0 - (I_0 - j)C - j\psi(y)y|_{x=0}, \tag{4}$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = H \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \tag{5}$$

$$j = P_0 \left[\int_0^L \Phi^{-1}(y) dx \right]^{-1}. \quad (6)$$

Здесь P_0 — разность давлений с двух сторон мембраны, фиксированная в опыте величина; H — эффективный коэффициент диффузии компонента.

Уравнения (1)–(6) вместе с начальными условиями для концентраций C в растворе и мембране образуют модель процесса.

2. Результаты численного моделирования

Математическая модель реализована в компьютерной программе, с помощью которой были проведены расчеты. Результаты численного моделирования показывают, что в некоторых диапазонах коэффициентов колебания наблюдаются, а в некоторых нет. В дальнейшем будем рассматривать только те случаи, в которых колебания наблюдаются. На рис. 5 показана динамика изменения концентрации C во времени при следующих значениях параметров $L = 1$ мм, $V = 1.5$ см³, $\alpha = 0.2$, $\lambda = 0.14$ л/ммоль, $I_0 = 0.025$ см³/мин, $P_0 \approx 0.06$, $\beta = 20$ с, $H = h = 3 \cdot 10^{-4}$ см²/мин. Свойства функций $\psi(y)$ и $\phi(y)$ будут уточнены ниже при обсуждении решения уравнения (10).

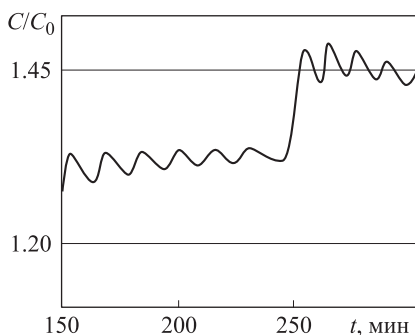


Рис. 5. Концентрационная кривая $C(t)/C_0$, снимаемая на выходе из трубки

Результаты расчетов, представленные на рис. 5, показывают хорошее качественное соответствие с результатами экспериментальных наблюдений, приведенными на рис. 2, на котором отображены низкочастотные колебания и скачок равновесного значения концентрации, относительно которого они происходят.

2.1. Механизм возникновения низкочастотных колебаний

Рассматриваемая математическая модель нелинейна и достаточно сложна. Поэтому будем рассматривать отдельные блоки модели, учитывающие тот или иной фактор, и на основании их изучения давать качественное объяснение, поясняющее физический смысл процесса.

Возникновение колебаний расхода через мембрану. Равновесное значение J^{eq} расхода компонента J зависит от концентрации y . При изменении y расход J стремится к J^{eq} с некоторым запаздыванием. Это запаздывание определяется тем, что как величина расхода воды в проводящих каналах, так и доля от общего

количества компонента, находящаяся в них, зависят от величины этих пор. Для изменения последних, при изменении y , требуется время, необходимое для перераспределения воды (под действием сил осмотического давления) между проводящими и непроводящими порами.

Рассмотрим простейший модельный случай, когда h и H равны нулю, а $J^{eq}(y) = \rho y$. Тогда из (2) и (5) имеем следующую систему уравнений:

$$\frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = 0, \quad (7)$$

$$\beta \frac{\partial J}{\partial t} = \rho y - J. \quad (8)$$

Исключая величину J из уравнений (7) и (8), получаем

$$\rho \frac{\partial y}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial t} = -\beta \frac{\partial^2 y}{\partial t^2}. \quad (9)$$

Это уравнение типа уравнения теплопроводности с переносом, где переменные x и t поменяны местами и изменен знак перед членом со второй производной. Соответственно, должен наблюдаться эффект переноса решения и эффект, обратный сглаживанию. Действительно, пусть при $x = 0$ возникло малое колебание $y|_{x=0} = y_0 + \delta \cdot e^{i\omega t}$. Тогда из (9) следует, что $y = y_0 + \delta \cdot e^{i\omega(t-x/\rho)} \cdot e^{2\omega\beta x/\rho}$. Амплитуда колебаний возрастает при движении вглубь мембраны. Численные расчеты показывают, что зависимость y от x при фиксированном t имеет вид, приведенный на рис. 6.

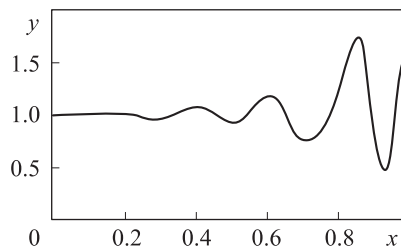


Рис. 6. Характерный вид зависимости y (нормированной на $y|_{x=0}$) от x (нормированного на L) при фиксированном t , получаемый при численном моделировании

Итак, возрастание величины колебаний по мере их прохождения вглубь мембраны определяется эффектом запаздывания изменения расхода J относительно изменения концентрации y .

Отсутствие колебаний на высоких частотах. Учтем наличие вторых производных в уравнениях (2) и (5). Для получения аналитического результата считаем H, h, β малыми, а $J(y) = \rho y$. Имеем

$$\frac{\partial y}{\partial t} + \frac{\partial J}{\partial x} = H \frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \quad (10)$$

$$\beta \frac{\partial J}{\partial t} = \rho y - J + h \frac{\partial^2 J}{\partial x^2}. \quad (11)$$

Ищем решение этой системы в виде $y = e^{i\omega t} \cdot e^{kx}$. Подставляя искомый вид решения в (10) и (11), получаем дисперсионное уравнение, связывающее ω и k :

$$i\omega + \frac{k\rho}{1 + i\omega\beta - hk^2} = Hk^2.$$

Рассматриваем это соотношение как уравнение относительно k .

Дисперсионное уравнение решается методом последовательных приближений. Учитывая малость H , h и β , полагаем их равными нулю. Получаем начальное приближение $k = -i\omega/\rho$. Подставляем это приближение в квадратичные по k слагаемые в дисперсионном уравнении и, решая его, находим

$$k\rho = \omega^2 \left(\beta - \frac{H}{\rho^2} \right) - \omega^4 \frac{Hh}{\rho^4} - i\omega \left(1 + \frac{\omega^2}{\rho^2} (h + \beta H) \right). \quad (12)$$

Из (12) следует, что возникшее на границе мембраны гармоническое возмущение на частоте ω распространяется внутрь мембраны (мнимая часть в правой части (12) отрицательна) и амплитуда возмущения меняется по x экспоненциально с показателем

$$\frac{\omega^2}{\rho} \left(\left(\beta - \frac{H}{\rho^2} \right) - \omega^2 \frac{Hh}{\rho^4} \right).$$

Таким образом, во-первых, для нарастания амплитуды возмущения требуется, чтобы было выполнено условие $\beta > H/\rho^2$, и, во-вторых, на частоте $\omega^2 = (\beta - H/\rho^2)\rho^4/(2Hh)$ возрастание максимально, а на высоких частотах его нет.

Мы рассмотрели линейную систему уравнений (10)–(11). Аналогичный эффект имеет место и для рассматриваемой математической модели (1)–(6).

Возникновение колебаний концентрации в камере. Рассмотренные выше колебания величины y приводят к изменению локальной проводимости Φ . От проводимости Φ , в соответствии с уравнением (6), зависит расход воды j сквозь мембрану. Периодическое изменение j , согласно (4), определяет периодическое изменение расхода компонента J , уходящего из левой (на рис. 3) камеры в мембрану: $J|_{x=0} = mCj\psi(mC)$, где $m = \alpha/(1 - \lambda C)$. Вследствие этого происходят колебания концентрации в левой камере и колебания y при $x = 0$. Возникает обратная связь, которая будет положительной на некоторых частотах. На высоких частотах, как следует из (12), колебаний быть не может. Кроме того, из (6) видно, что чем выше частота колебаний, тем слабее изменения j , а следовательно, и обратная связь. Поэтому основной модой колебаний будут низкочастотные колебания на той частоте, где имеется положительная обратная связь. Таким образом, колебания расхода через мембрану приводят к колебаниям концентрации в камере.

2.2. Интерпретация скачкообразного изменения положения равновесия

Рассмотрим возможные стационарные значения C и y , т.е. решения, не зависящие от времени. Все функции соответствующие стационарному случаю будем отмечать чертой сверху. Из (3) и (4) имеем

$$I_0(\bar{C} - C_0) = \bar{C} \frac{P_0}{L} (1 - \bar{m}\bar{\psi})\bar{\Phi}, \quad (13)$$

где $\bar{m} = \alpha/(1 - \lambda\bar{C})$, $\bar{\psi} = \psi(\bar{m}\bar{C})$, $\bar{\Phi} = \Phi(\bar{m}\bar{C})$. При этом $\bar{y} = \bar{m}\bar{C}$.

Считая, что зависимости $\psi(y)$ и $\phi(y)$ имеют вид, приведенный на рис. 4, получаем, что правая и левая

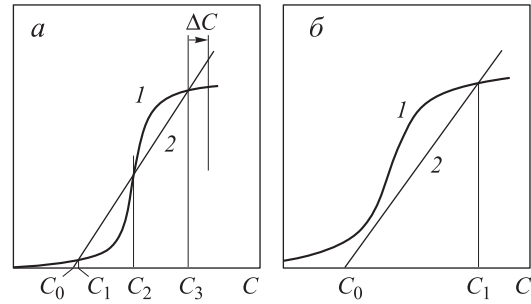


Рис. 7. Зависимость правой части (кривая 1) и левой части (кривая 2) уравнения (13) от концентрации C для двух случаев

части (13) описываются кривыми, представленными на рис. 7.

В зависимости от значений параметров возможно различное количество корней уравнения (13). Для случая, изображенного на рис. 7, а, имеются три корня C_1 , C_2 и C_3 . Два из них, C_1 и C_3 , устойчивы, а C_2 неустойчив. Действительно, в правой части (13) величина $\frac{P_0}{L}(1 - \bar{m}\bar{\psi})\bar{\Phi}$ описывает расход воды по непроводящим каналам, т.е. отбор пресной воды из левой камеры. Вся правая часть (13) — это расход компонента $J^{\text{filt}}(C)$, который «не смог уйти» из камеры вместе с раствором при его фильтрации сквозь мембрану. Он задерживается, поступает обратно в камеру и повышает концентрацию в ней. Правая часть (13) описывает приращение концентрации в камере по сравнению с входящей. Рассмотрим для примера точку C_3 на рис. 7, а. Пусть C случайно увеличилось на ΔC . Тогда «задержанное» при фильтрации количество $J^{\text{filt}}(C + \Delta C)$, как видно из рис. 7, а, будет меньше, чем то количество, которое нужно для подъема концентрации в поступающем потоке, а именно $I_0(C + \Delta C - C_0)$. Поскольку в камеру поступает меньше компонента, чем нужно для поддержания в камере уровня $(C + \Delta C)$, то концентрация падает и возвращается к уровню C_3 . Аналогично устойчивой является точка C_1 . В окрестности точки C_2 ситуация противоположная. При отклонении концентрации от C_2 изменение J^{filt} превышает изменение величины $I_0(C - C_0)$. Процесс уходит от положения равновесия C_2 .

Итак, для случая, изображенного на рис. 7, а, имеются два устойчивых значения C стационарного процесса. Если система находится в состоянии, когда $C < C_2$, то при отсутствии колебаний она перейдет к состоянию $C = C_1$, если же $C > C_2$, то система перейдет в состояние C_3 .

Теперь рассмотрим нестационарный процесс. В начале процесса $C = 0$. После того как на вход левой (рис. 3) камеры начинает поступать поток раствора с концентрацией C_0 , значение концентрации в камере C выходит на ближайший стационарный уровень C_1 . В системе, по причинам, изложенным выше, возникают колебания концентрации и расхода раствора сквозь мембрану. Будем обозначать среднюю по периоду колебаний величину произвольной функции g как \bar{g} . Пусть на фоне стационарного решения \bar{y} возникли колебания δy такие, что $\overline{\delta y} = 0$. Пусть в диапазоне, в которой меняется величина y , вторая производная $d^2\Phi/dy^2 > 0$ (рис. 4). Тогда $\overline{\Phi(\bar{y} + \delta y)}$ больше $\Phi(\bar{y})$,

и в соответствии с (6) увеличивается проводимость мембраны и расход j . При этом согласно (3) повышается значение C и средний (по периоду колебаний) уровень \bar{C} . Когда \bar{C} становится больше C_2 , система переходит в область влияния устойчивого корня C_3 .

В расчетах, результаты которых приведены на рис. 5, функции $\psi(y)$ и $\phi(y)$ выбраны в виде, представленном на рис. 4, таким образом, что уравнение (13) имеет три корня. Результат расчетов на рис. 5 качественно согласуется с наблюдавшимися экспериментальными данными, приведенными на рис. 2. Таким образом, рассматриваемая математическая модель (1)–(6) объясняет как возникновение колебаний, так и переход с меньшего среднего уровня концентрации C на больший. Если в расчетах выбрать функции $\psi(y)$ и $\varphi(y)$ в виде, представленном на рис. 4, но таким образом, чтобы уравнение (13) имело только один корень (рис. 7, б), то этот корень будет устойчивым. Рассматриваемый процесс сразу после начала выйдет на режим колебаний вокруг среднего уровня $C = C_1$.

Выводы

В настоящей работе проведено аналитическое исследование простых случаев и проведено численное моделирование экспериментально полученного явления низкочастотных колебаний концентрации вещества

в мембране. Получены следующие основные результаты в рамках рассмотренной математической модели:

— колебания внутри мембраны могут возникнуть, если локальные изменения концентрации компонента приводят к изменению потока раствора с некоторой задержкой по времени. Последнее может иметь место в результате изменения сечения проводящих каналов под действием осмотического давления;

— при некоторых характеристиках материала мембраны, определяющих зависимость проводимости от концентрации, возможно существование двух стационарных режимов диффузии вещества. Этим объясняется феномен перехода концентраций с одного уровня на другой, зарегистрированный в экспериментах.

Список литературы

1. Yafuso M., Green M.E. // J. Phys. Chem. 1971. **75**. P. 654.
2. Stern S.H., Green M.E. // J. Phys. Chem. 1973. **77**. P. 1567.
3. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. // Электрохимия. 2002. **38**, № 8. С. 956.
4. Teorell T. // J. Gen. Physiol. 1959. **42**. P. 831.
5. Forgacs C. // Nature. 1961. **190**. P. 339.
6. Каплан С.Р., Микулевски Д.С. Процессы переноса в мембранах. М., 1968.
7. Kanamori T., Ohmori T., Yamagushi T., Shiubo T. // J. Membr. Sci. 2001. **184**. P. 287.
8. Тихонов Н.А. // Журнал физ. химии. 2010. № 8 (в печати).

Study of low-frequency oscillation phenomena associated with a diffusion process via a hollow-fiber membrane

N. A. Tikhonov, M. G. Tokmachev^a

Department of Mathematics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^a mike_tokm@yahoo.com.

Experimental data related to low-frequency oscillations of substance concentration are under consideration. The phenomenon has been mathematically modelled for stationary external conditions. The model developed takes account dependence of local membrane conductivity on solution concentration. The calculation results fit experimental data with a good quality. Theoretical explanation of the phenomenon is presented.

Keywords: mathematical modeling, low-frequency oscillations, diffusion.

PACS: 89.90.+n.

Received 25 March 2010.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 6(2010).

Сведения об авторах

1. Тихонов Николай Андреевич — докт. физ.-мат. наук, профессор; e-mail: niktandr@yandex.ru.

2. Токмачев Михаил Геннадьевич — канд. физ.-мат. наук, науч. сотр.; e-mail: mike_tokm@yahoo.com.