

УДК 537.6

ГИДРОДИНАМИКА ПРОСТРАНСТВЕННО НЕОДНОРОДНЫХ РЕАЛЬНЫХ МЕМБРАН

В. А. Кирий^{*,**}, В. С. Шелистов^{*,**}, Е. А. Демехин^{*}

* Краснодарский филиал Финансового университета
при Правительстве Российской Федерации, 350051 Краснодар, Россия

** Кубанский государственный университет, 350040 Краснодар, Россия
E-mails: vladimir@kiry.ru, shelistov_v@mail.ru, edemekhi@gmail.com

Численно исследованы электрокинетические процессы вблизи неоднородных ионоселективных поверхностей (электродов, мембран, микро- и наноканалов), состоящих из чередующихся проводящих и непроводящих участков, при наличии нормального к поверхности электрического тока. Обнаружено увеличение плотности электрического тока при определенном чередовании проводящих и непроводящих участков поверхности. Показано, что вольт-амперные характеристики однородных и неоднородных электрических мембран качественно согласуются. Выявлены различные физические явления, приводящие к появлению сверхпредельного тока в однородных и неоднородных мембранах.

Ключевые слова: электрокинетическая неустойчивость, двойной электрический слой, полупроницаемые мембраны, микровихри Духина, микровихри Рубинштейна — Зальцмана, уравнения Нернста — Планка — Пуассона — Стокса, электролит.

DOI: 10.15372/PMTF20170407

Введение. Интерес к исследованию задач о движении жидкости в микромасштабах обусловлен интенсивным развитием нанотехнологий. Подобные практические задачи встречаются, в частности, в таких областях, как синтез и управление движением наночастиц (в том числе органических), конструирование микронасосов, микросмесителей, микросепараторов, распознавание биоматериалов и т. д. [1]. При очень малых числах Рейнольдса и, следовательно, большой вязкости целесообразно приводить жидкость в движение внешним электрическим полем. При этом жидкость должна быть проводящей. Носителями заряда являются ионы растворенной соли, щелочи или кислоты, т. е. жидкость считается электролитом.

При исследовании поведения электролита необходимо учитывать тип поверхности контакта. В настоящей работе рассматривается электрическая мембрана (электроселективная поверхность), пропускающая катионы и непроницаемая для анионов. Считается, что часть поверхности является непроницаемой ни для катионов, ни для анионов (свойство реальных мембран), т. е. поверхность раздела покрыта проводящими и непроводящими участками (пятнами) естественного происхождения с характерным размером неоднородности порядка 10 или 100 мкм (см. [2, 3]). Подобные области могут образовываться в процессе изготовления мембран и при их длительной эксплуатации в случае осаждения на

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 15-58-45123-Инд_а, 14-08-01171_а, 16-48-230107-р_а, 16-08-00643_а).

© Кирий В. А., Шелистов В. С., Демехин Е. А., 2017

их поверхность крупных заряженных молекул, например молекул ДНК, или в силу других причин [3]. Также существует способ искусственного нанесения неоднородностей на поверхность мембраны — паттернирование [4–6].

В мембранах, имеющих рассматриваемое строение, возможны два механизма возникновения сверхпределных токов, т. е. дополнительного притока ионов к мембранной поверхности. Первый механизм (механизм Рубинштейна — Зальцмана) — электрокинетическая неустойчивость [7]. Электрокинетическая неустойчивость представляет собой конвективный перенос ионов в дополнение к электромиграции и диффузии, что в конечном счете приводит к возникновению сверхпределного тока. Асимптотический и численный анализ линейной электрокинетической неустойчивости проведен в [8, 9]. Численному анализу нелинейной неустойчивости (двумерной и трехмерной) посвящены работы [10–12].

Существует также второй механизм увеличения потока ионов к поверхности неоднородных мембран. Наличие проводящих и непроводящих участков мембраны приводит к неравномерному распределению заряда вдоль мембраны и, следовательно, к возникновению неоднородного тангенциального электрического поля. Это, в свою очередь, обуславливает наличие неоднородной силы Кулона вблизи поверхности и появление микровихрей, усиливающих приток ионов к поверхности, что приводит к возникновению сверхпределного тока. Второй механизм впервые обнаружил для сферической поверхности С. С. Духин [13]. Резонансное взаимодействие двух механизмов в случае волнистой мембраны изучено в [14]. Исследуемый в настоящей работе тип поверхности неоднородной мембраны рассматривается впервые.

Целями данной работы являются исследование влияния естественных неоднородностей на сверхпределные токовые режимы и разработка теоретических основ проектирования мембран с заданными свойствами, что позволит не только объяснять наблюдаемые в экспериментах процессы, но и управлять поведением мембранных систем.

1. Формулировка задачи. Рассматривается раствор симметричного бинарного электролита с одинаковыми коэффициентами диффузии ионов \tilde{D} , динамической вязкостью $\tilde{\mu}$, электрической проницаемостью $\tilde{\varepsilon}$ его компонентов, который занимает область, ограниченную двумя бесконечными ионоселективными поверхностями (здесь и далее знак “ \sim ” используется для обозначения размерных величин). Движение раствора электролита описывается системой уравнений Нернста — Планка — Пуассона — Стокса. Для обезразмеривания уравнений выбираются следующие величины: \tilde{h}_0 — среднее расстояние между мембранами, \tilde{h}_0^2/\tilde{D} — характерное время, $\tilde{\mu}$ — характерная вязкость, $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$ — характерный потенциал (\tilde{R} — универсальная газовая постоянная, \tilde{T} — абсолютная постоянная температура, \tilde{F} — постоянная Фарадея), \tilde{c}_0 — молярная концентрация электролита в начальный момент времени.

В безразмерных переменных система Нернста — Планка — Пуассона — Стокса принимает вид

$$\frac{\partial c^\pm}{\partial t} + u \frac{\partial c^\pm}{\partial x} + v \frac{\partial c^\pm}{\partial y} = \pm \frac{\partial}{\partial x} \left(c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \pm \frac{\partial}{\partial y} \left(c^\pm \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 c^\pm}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c^\pm}{\partial y^2},$$

$$\nu^2 \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \right) = c^- - c^+ \equiv -\rho,$$

$$\frac{\partial^4 \Psi}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 \Psi}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \Psi}{\partial y^4} = \varkappa \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\rho \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) \right].$$

Здесь c^\pm — концентрации ионов; $u = \partial \Psi / \partial y$, $v = -\partial \Psi / \partial x$ — компоненты скорости; Ψ — функция тока; Φ — электрический потенциал; $\rho = c^+ - c^-$ — плотность заряда; $\nu = \lambda_D / \tilde{h}_0$ — число Дебая; λ_D — размерная длина Дебая; $\varkappa = \tilde{\varepsilon} \tilde{\Phi}_0^2 / (\tilde{\mu} \tilde{D})$ — коэффициент,

связывающий гидродинамические и электростатические величины. В рассматриваемых задачах числа Рейнольдса малы (порядка $10^{-2} \div 10^{-3}$), поэтому уравнения Навье — Стокса могут рассматриваться в приближении ползущего течения.

Верхняя селективная поверхность (в данном случае идеальная катионообменная мембрана) описывается уравнением $y = 1$, нижняя (в данном случае неидеальная катионообменная мембрана) — уравнением $y = 0$. На верхней мембране задаются условия

$$y = 1: \quad c^+ = p, \quad -c^- \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^-}{\partial y} = 0, \quad \Phi = 0, \quad \Psi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial y} = 0,$$

означающие наличие на поверхности катионов с постоянной концентрацией, отсутствие потока анионов через поверхности, наличие разности потенциалов ΔV (без ограничения общности потенциал на одной из поверхностей можно положить равным нулю), условие прилипания на жесткой поверхности. Обсуждение постановки краевых условий на ионоселективной поверхности приведено в [8]. Следует отметить, что условие прилипания является частным случаем условия проскальзывания Стокса, которое более адекватно описывает поведение реальных мембран (см., например, [15]). При постановке такого краевого условия появляется дополнительный контрольный параметр.

Электрический ток через мембрану определяется исключительно плотностью тока катионов

$$j(x) = \frac{1}{4} \left(c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^+}{\partial y} \right),$$

так как поверхность непроницаема для анионов. Выбор коэффициента, равного $1/4$, обусловлен тем, что в этом случае плотность предельного тока при одномерной постановке задачи равна единице.

При моделировании неоднородности предполагается, что на нижней мембране имеются области, непроницаемые для ионов. Для упрощения постановки считается, что эти области имеют один и тот же размер, равный l , и расположены через равные промежутки длиной l_1 (рис. 1). Вместо l и l_1 целесообразно задавать волновое число неоднородности $k_0 = L/(l + l_1)$ и коэффициент покрытия $\gamma = l/(l + l_1)$. В этом случае условия на нижней мембране принимают вид

$$y = 0: \quad \begin{aligned} c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^+}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial y} = \sigma, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial y} = 0, \quad \left\{ k_0 \frac{x}{L} \right\} \leq \gamma, \\ c^+ = p, \quad \Phi = 0, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial y} = 0, \quad \left\{ k_0 \frac{x}{L} \right\} > \gamma \end{aligned}$$

(фигурные скобки означают дробную часть заключенного в них выражения). Параметр σ определяет напряженность поля на непроводящем участке. Условия для функций c^- и Ψ остаются без изменений:

$$y = 0: \quad -c^- \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^-}{\partial y} = 0, \quad \Psi = 0.$$

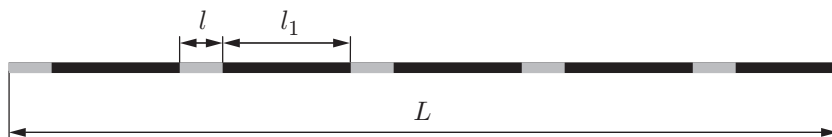


Рис. 1. Модель мембраны длиной L , состоящая из чередующихся непроводящих и проводящих областей длиной l и l_1 соответственно

Поставленная задача описывается шестью контрольными параметрами: ν , ΔV , \varkappa , k_0 , γ , σ . В [1, 8, 10] показано, что зависимость поведения системы от концентрации p очень слабая, поэтому значение p во всех расчетах фиксировалось: $p = 5$. Задавалось условие периодичности решения по продольной координате x . В начальный момент времени электролит считается однородным нейтральным с малыми случайными возмущениями.

Задача решалась с помощью конечно-разностного метода третьего порядка по времени и второго по пространству, аналогичного предложенному в [12]. Основным отличием метода, примененного в настоящей работе, является использование специальной процедуры для решения разностного аналога уравнения Пуассона (поскольку на поверхности $y = 0$ меняется тип краевых условий для потенциала, применение дискретного преобразования Фурье не представляется возможным).

2. Результаты расчетов. В расчетах использовались те же значения ν , \varkappa , что и в работах [10–12]: $\nu = 10^{-3}$, $\varkappa = 0,1$, а также значения $L = \pi$, $k_0 = 4$ (значение $k_0 = 4$ превышает характерное волновое число k вихрей Рубинштейна [11]). Случай $k_0 = k_*$ соответствует резонансному усилению вихрей, не позволяющему оценить влияние других параметров системы на электрокинетическую неустойчивость.

Установлено, что результаты расчетов слабо зависят от величины σ . В частности, при $\sigma = \pm 60$ и $\Delta V < \Delta V_*$ значения установившейся плотности тока различаются менее чем на 1,5 %. Приведенные ниже результаты получены при $\sigma = 0$, что соответствует отсутствию поверхностного заряда.

На рис. 2 приведена зависимость плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ от нормальной координаты y при $\Delta V = 26$, $\gamma = 1/8$. Отсутствие оттока катионов в непроводящей области приводит к их накоплению, что препятствует оттоку анионов. Поэтому в отличие от случая однородной мембраны плотность заряда в этой области увеличивается постепенно. Заметим также, что область пространственного заряда в непроводящей зоне выражена крайне слабо.

На рис. 3 показаны распределения линий тока $\Psi(x, y)$ в докритическом и закритическом токовых режимах. В силу неоднородности распределения заряда на границе проводящих и непроводящих областей мембраны происходит вихреобразование (механизм Духи-

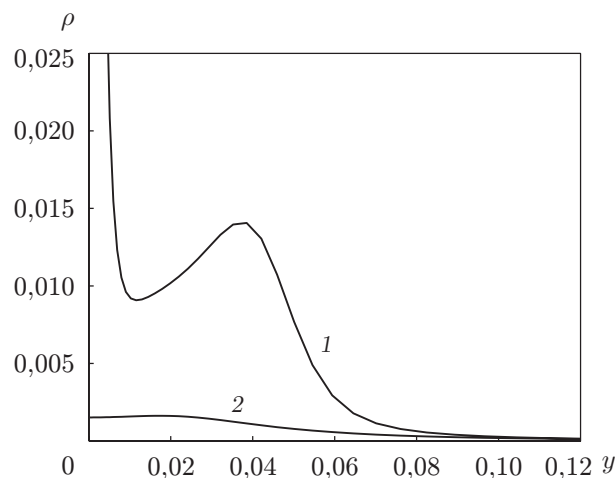


Рис. 2. Зависимость плотности заряда ρ от нормальной координаты y при $\Delta V = 26$, $\gamma = 1/8$:

1 — распределение заряда над проводящей зоной, 2 — распределение заряда над непроводящей зоной

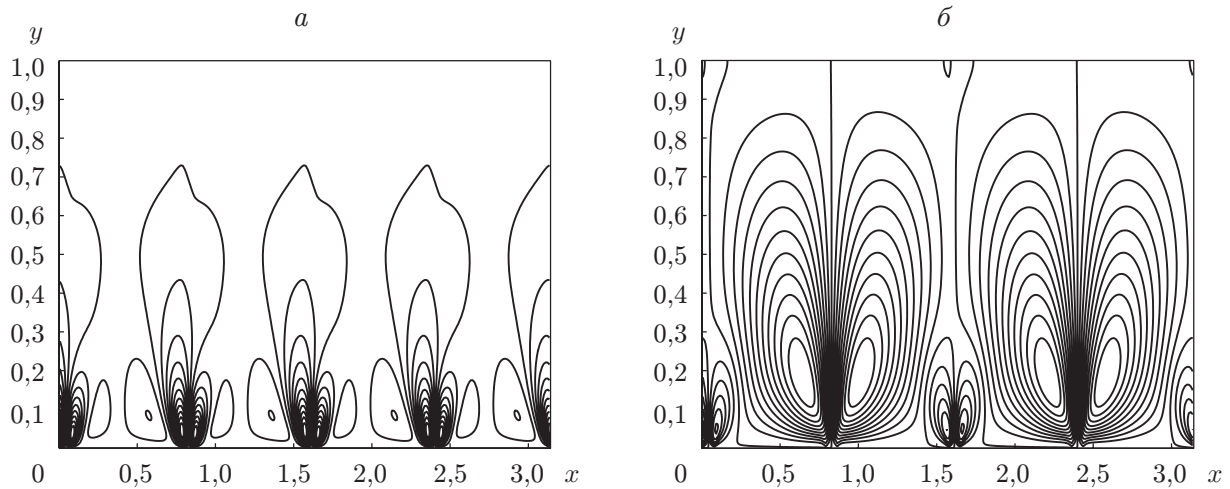


Рис. 3. Распределения линий тока $\Psi(x, y)$ электролита в докритическом и за- критическом токовых режимах ($k_0 = 4$, $\gamma = 1/8$):
 a — $\Delta V = 26$, b — $\Delta V = 30$

на). При увеличении разности потенциалов значение характерного волнового числа изменяется и появляется неустойчивость Рубинштейна — Зальцмана (вихри Рубинштейна — Зальцмана). В дальнейшем вихри Духина подавляются вихрями Рубинштейна — Зальцмана.

Известно, что перенос ионов микровихрями является основной причиной увеличения плотности электрического тока через мембрану и появления сверхпредельных токов. Наличие непроводящих областей приводит к уменьшению проводимости мембраны, а следовательно, и к уменьшению плотности тока. Однако на границе проводящей и непроводящей областей образуются микровихри Духина, взаимодействующие с вихрями Рубинштейна — Зальцмана. Зависимость интенсивности обеих микровихрей от коэффициента γ является сложной. На рис. 4 приведена зависимость вольт-амперной характеристики от коэффициента γ в момент, когда электрокинетическая неустойчивость отсутствует. По этой зависимости можно судить о взаимовлиянии указанных выше механизмов. При малых и больших значениях γ с увеличением скважности непроводящих участков плотность тока уменьшается. При $\gamma < 0,2$ плотность тока уменьшается незначительно, поскольку при этом происходит образование вихрей Духина. Заметим, что микровихри локализованы в области длиной порядка l (см. рис. 3), поэтому при малых l их влияние незначительно и проявляется только в замедлении уменьшения проводимости в докритическом режиме (кривая 1 на рис. 4). При $\gamma = 0,2 \div 0,7$ влияние сопротивления зоны обессоливания на общее сопротивление системы превышает влияние проводимости мембраны. Тем не менее при дальнейшем увеличении γ влияние проводимости мембраны увеличивается. Следует отметить, что максимум $\langle j \rangle(\gamma)$ соответствует равенству размеров вихрей Духина и парных им вихрей над проводящими областями ($\gamma \approx 1/2$).

При $\gamma \leq 0,7$ наличие на части мембраны непроводящих участков приводит к увеличению средней плотности тока через поверхность. При этом средняя плотность тока может на 60 % превышать среднюю плотность тока в однородной мембране. Это свойство может быть использовано при проектировании искусственных мембранных поверхностей с заданными свойствами.

На рис. 5 приведена вольт-амперная характеристика системы при $\gamma = 1/8$. В этом случае система уравнений Нернста — Планка — Пуассона — Стокса не имеет одномерного решения (сплошная кривая 2). В отличие от случая однородной мембраны при $y = 0$

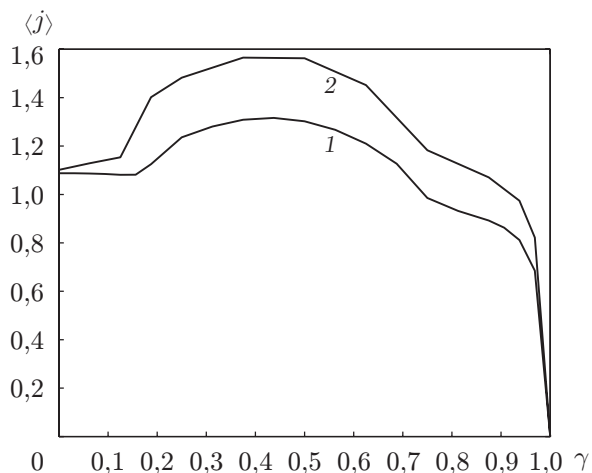


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость средней по периоду плотности тока через мембрану от коэффициента покрытия γ при $k_0 = 4$:

1 — $\Delta V = 26$, 2 — $\Delta V = 30$

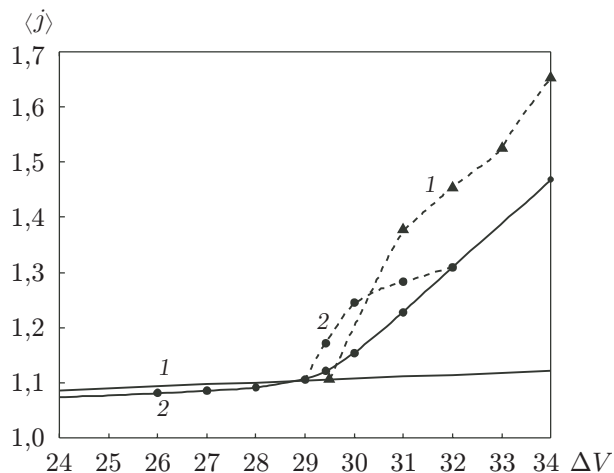


Рис. 5

Рис. 5. Вольт-амперная характеристика:

1 — $\gamma = 0$, 2 — $\gamma = 1/8$; точки — результаты расчета (1 — неоднородная мембрана, 2 — однородная мембрана с дефектами проводимости); сплошные линии — вольт-амперная характеристика системы, в случае если механизм Рубинштейна — Зальцмана не реализуется, штриховые линии — бифуркация, обусловленная механизмом Рубинштейна — Зальцмана

(штриховая кривая 1) в случае неоднородной мембраны механизм Рубинштейна — Зальцмана преобладает над механизмом Духина только в ограниченной области (штриховая кривая 2). Тем не менее увеличение плотности электрического тока происходит так же, как вблизи однородной мембраны.

Заключение. В работе рассмотрена модель неоднородной мембраны, состоящей из чередующихся проводящих и непроводящих участков. Численно исследовано движение жидкости вблизи такой мембраны под действием внешнего электрического поля. Выявлено влияние на систему механизмов вихреобразования Духина и Рубинштейна — Зальцмана. Показано, что механизм Духина является преобладающим при всех значениях разности потенциалов, за исключением небольшой области ее значений. Установлено, что при малом размере непроводящих участков основной вклад в импеданс системы вносит сопротивление электролита, а при большом — проводимость мембраны. Обнаружено, что при $\gamma \leq 0,7$ наличие на части мембраны непроводящих участков приводит к увеличению средней плотности тока через поверхность. При этом средняя плотность тока может на 60 % превышать среднюю плотность тока в однородной мембране.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chang H.-C., Yossifon G., Demekhin E. A. Nanoscale electrokinetics and microvortices: How microhydrodynamics affects nanofluidic ion flux // Annu. Rev. Fluid Mech. 2012. V. 44. P. 401–426.
2. Belova E. I., Lopatkova G. Yu., Pismenskaya N. D., et al. Effect of anion-exchange membrane surface properties on mechanisms of overlimiting mass transfer // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13458–13469.

3. **Slouka Z., Senapati S., Yan Yu., Chang H.-C.** Charge inversion, water splitting and vortex suppression due to DNA sorption on ion-selective membranes and their ion-current signatures // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 8275–8283.
4. **Belayev A. V., Vinogradova O. I.** Electro-osmosis on anisotropic superhydrophobic surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. 098301.
5. **Vinogradova O. I., Dubov A. L.** Superhydrophobic textures for microfluidics // *Mendeleeev Comm.* 2012. V. 22. P. 229–236.
6. **Maduar S. R., Lobaskin V., Vinogradova O. I.** Electrostatic interaction of heterogeneously charged surfaces with semipermeable membranes // *Faraday Discuss.* 2013. V. 166. P. 317–329.
7. **Rubinstein I., Zaltzman B.** Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // *Phys. Rev. E.* 2000. V. 62. P. 2238–2251.
8. **Rubinstein I., Zaltzman B.** Electro-osmotic slip and electroconvective instability // *J. Fluid Mech.* 2007. V. 579. P. 173–226.
9. **Демехин Е. А., Шапарь Е. М., Лапченко В. В.** К возникновению электроконвекции в полупроницаемых электрических мембранах // *Докл. АН.* 2008. Т. 421, № 4. С. 478–481.
10. **Demekhin E. A., Shelistov V. S., Polyanskikh S. V.** Linear and nonlinear evolution and diffusion layer selection in electrokinetic instability // *Phys. Rev. E.* 2011. V. 84. 036318.
11. **Demekhin E. A., Nikitin N. V., Shelistov V. S.** Direct numerical simulation of electrokinetic instability and transition to chaotic motion // *Phys. Fluids.* 2013. V. 25, N 6. 12201.
12. **Demekhin E. A., Nikitin N. V., Shelistov V. S.** Three-dimensional coherent structures of electrokinetic instability // *Phys. Rev. E.* 2014. V. 90, N 1. 013031.
13. **Dukhin S. S.** Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1991. V. 35. P. 173–196.
14. **Chang H.-C., Demekhin E. A., Shelistov V. S.** Competition between Dukhin’s and Rubinstein’s electrokinetic modes // *Phys. Rev. E.* 2012. V. 86. 046319.
15. **Maduar S. R., Belyaev A. V., Lobaskin V., Vinogradova O. I.** Electrohydrodynamics near hydrophobic surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 114. 118301.

*Поступила в редакцию 27/V 2016 г.,
в окончательном варианте — 22/VIII 2016 г.*
