

Моделирование влияния термических эффектов на возникновение электрокинетической неустойчивости

Ганченко Г. С.*; Хасматулина Н. Ю.†

12 октября 2014 г.

Аннотация

Рассматривается поведение электролита в микромасштабах под действием постоянного электрического поля, нормального относительно ионоселективных поверхностей канала. При достаточно большой напряженности поля равновесие в системе теряет устойчивость. Это явление называют электрокинетической неустойчивостью. Во всех предыдущих моделях электрокинетической неустойчивости не учитывался эффект нагрева электролита при прохождении через него электрического тока. Результаты расчетов, проводимых в рамках такой модели, хоть и давали качественное соответствие экспериментам, но количественно значительно отличались от них. Для учета влияния термических эффектов к системе уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Стокса было добавлено уравнение теплопроводности с источниковыми членами, вызванными джоулевым нагревом. Для поиска решения задачи и исследования его на устойчивость была применена τ -модификация метода Галёркина с многочленами Чебышёва в качестве базиса. В результате рассмотрения предложенной математической модели обнаружено, что неустойчивость может возникать раньше, чем в изотермическом случае. Учет термических эффектов позволил получить лучшее количественное соответствие с экспериментами.

1 Введение

В последние годы проблемы электрокинетики привлекают к себе всё большее внимание в связи с быстрым развитием микро-, нано- и биотехнологий. Среди многочисленных приложений электрокинетики создание микро-насосов, электрополировка моно- и поликристаллического алюминия, проблемы адресной доставки веществ в биологической клетке. Изучение пространственного заряда в двойном ионном электрическом слое в электролите между полупроницаемыми ионообменными мембранами является фундаментальной проблемой современной физики.

Явление электроосмоса достаточно широко используется при проектировании нано- и микроприборов, в которых возникает необходимость перемещения или перемешивания жидкостей в микромасштабах. В таких масштабах жидкость в движение приводится за счет электрического поля, которое, воздействуя на ионы солей, растворенных в жидкости, приводит в движение весь слой электролита. Для создания асимметричного потока ионов в качестве стенок микроканала используют полупроницаемые для одного типа ионов поверхности типа мембран, диодов или системы нанотрубок. Одной из характеристик, описывающих данный процесс, является вольт-амперная характеристика (ВАХ), зависимость электрического тока I от разности потенциалов ΔV .

Известно [1], что при малой разности потенциалов между поверхностями мембран ΔV электрический ток I пропорционален ΔV . Это фактически является проявлением закона Ома для данной задачи, поэтому подобный режим, кроме допредельного, иногда называется омическим или квазиравновесным. При достаточно больших ΔV ВАХ становится нелинейной, происходит насыщение зависимости тока от напряжения, то есть при таком режиме изменение напряжения практически не влияет на величину электрического тока, поэтому данный режим называется предельным (неравновесным).

Впервые режим предельных токов был теоретически обнаружен в работах Графова и Черненко [2], Смирла и Ньюмана [3] и Духина и Дерягина [4], далее он был описан Рубинштейном и Штильманом [5].

*Ганченко Георгий Сергеевич, аспирант кафедры вычислительной математики и информатики КубГУ

†Хасматулина Наталья Юрьевна, магистрант кафедры математического моделирования КубГУ

Механизм перехода от предельных к сверхпредельным токам, названный электрокинетической неустойчивостью, был теоретически предсказан Зальцманом и Рубинштейном [6]. Первое экспериментальное подтверждение электроконвективной неустойчивости, возникающей при увеличении разности потенциалов между ионоселективными мембранами, было получено Рубинштейном и др. [7]. Их эксперимент показал существование малых вихрей вблизи поверхности мембран. Йосифон и Чэнг [8] наблюдали серию электроконвективных вихрей, возникающих под действием переменного электрического поля, в то время как Ким и др. [9] обнаружили вихри неустойчивости под действием постоянного электрического поля. Универсальное теоретическое описание электрокинетической неустойчивости, подходящее для всех трёх наблюдаемых в экспериментах режимов, было представлено Зальцманом и Рубинштейном [6]. Численный анализ нелинейных режимов электрокинетической неустойчивости был проведен в [10–13]

При этом данные численного моделирования, совпадая качественно с данными экспериментов, количественно значительно отличаются от них. Причиной такого несоответствия могут служить термические эффекты, которые при малых масштабах и большой величине силы электрического тока приводят к нагреву жидкости и образованию теплового потока. Во всех существующих на данный момент математических моделях явления тепломассопереноса не учитываются.

Данная статья призвана восполнить это пробел и выяснить влияние тепловых эффектов на возникновение и развитие электрокинетической неустойчивости.

2 Постановка задачи

Рассматривается поведение раствора бинарного электролита с равными коэффициентами диффузии катионов и анионов \tilde{D} , динамической вязкостью $\tilde{\mu}$ и электрической проницаемостью $\tilde{\varepsilon}$, ограниченного полупроницаемыми ионообменными мембранами ($\tilde{y} = 0$ и $\tilde{y} = \tilde{h}$) с разностью потенциалов $\Delta\tilde{V}$ между их поверхностями. При этом учитывается Джоулев нагрев электролита при прохождении через него электрического тока. Явление в безразмерном виде описывается уравнениями переноса анионов и катионов, уравнением Пуассона для электрического поля, уравнениями движения жидкости в стоковском приближении и уравнением теплопроводности с источниковыми членами для температуры. В качестве базисных величин для приведения к безразмерному виду взяты: расстояние между мембранами \tilde{h} , характерное время \tilde{h}^2/\tilde{D} , динамическая вязкость $\tilde{\mu}$, термический потенциал $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$, \tilde{c}_∞ — типичная концентрация электролита, $\tilde{T}_{ch} = \frac{\tilde{\Phi}_0\tilde{D}\tilde{F}\tilde{c}_\infty}{\tilde{a}\tilde{c}_p\tilde{r}_0}$ — характерная температура, определяемая источником тепла в уравнении теплопроводности. Тильда означает размерную величину. Далее \tilde{R} — универсальная газовая постоянная, \tilde{T}_0 — температура окружающей среды в градусах Кельвина, \tilde{F} — постоянная Фарадея, $\tilde{\varepsilon}$ — диэлектрическая проницаемость, \tilde{D} — длина Дебая, \tilde{a} — коэффициент термодиффузии (температуропроводности), \tilde{c}_p — удельная теплоёмкость, \tilde{r}_0 — плотность жидкости.

Безразмерная постановка задачи термоэлектроконвекции задается системой уравнений

$$\frac{\partial c^\pm}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla c^\pm = \pm \nabla \cdot (c^\pm \nabla \Phi) + \nabla^2 c^\pm, \quad (1)$$

$$\nu^2 \nabla^2 \Phi = -\rho, \quad (2)$$

$$\nabla \Pi = \nabla^2 \mathbf{u} - \frac{\kappa}{\nu^2} \nabla \Phi \cdot \rho + Ra \cdot T \mathbf{e}_y, \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (3)$$

$$Le \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) = \nabla^2 T - \mathbf{I} \cdot \nabla \Phi, \quad (4)$$

где

$$\mathbf{I} = -K \cdot \nabla \Phi - \nabla \rho + \mathbf{u} \cdot \rho, \quad K = c^+ + c^-, \quad \rho = c^+ - c^-, \quad (5)$$

с граничными условиями

$$y = 0 : \quad c^+ = p, \quad -c^- \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^-}{\partial y} = 0 \quad \Phi = 0, \quad \mathbf{u} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} - Bi \cdot T = 0; \quad (6)$$

$$y = 1 : \quad c^+ = p, \quad -c^- \frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^-}{\partial y} = 0 \quad \Phi = \Delta V, \quad \mathbf{u} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial y} + Bi \cdot T = 0, \quad (7)$$

где $T = (\tilde{T} - \tilde{T}_0)/\tilde{T}_{ch}$

В двумерном случае, если ввести стандартным образом функцию тока Ψ

$$\mathbf{u} = (U, V) = (\partial\Psi/\partial y, -\partial\Psi/\partial x),$$

векторное уравнение (3) можно заменить уравнением

$$\nabla^4\Psi = \frac{\varkappa}{\nu^2} \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\rho \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial y} \right) \right] + Ra \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (8)$$

Характерный электрический ток на поверхности в случае полупроницаемой мембраны, пропускающей только катионы

$$j = c^+ \frac{\partial\Phi}{\partial y} + \frac{\partial c^+}{\partial y}, \quad \text{для } y = 0. \quad (9)$$

Задача описывается семью безразмерными параметрами: ν — обезразмеренная длина Дебая, или число Дебая, \varkappa — коэффициент сцепления между гидродинамической и электростатической частями задачи, ΔV — разность потенциалов между поверхностями мембран, Ra — число Рэлея, Bi — число Био, Le — число Льюиса, p — концентрация положительных ионов на мембране.

$$\nu = \frac{\tilde{\lambda}_D}{\tilde{h}}, \quad \varkappa = \frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{\Phi}_0^2}{\tilde{\mu}\tilde{D}}, \quad \Delta V = \frac{\Delta\tilde{V}}{\tilde{\Phi}_0}, \quad Ra = \frac{\tilde{F}\tilde{g}\tilde{\beta}\tilde{\Phi}_0\tilde{c}_\infty\tilde{h}^3}{\tilde{a}\tilde{c}_p\tilde{\mu}}, \quad Bi = \frac{\tilde{\alpha}\tilde{h}}{\tilde{\lambda}_T}, \quad Le = \frac{\tilde{D}}{\tilde{a}}, \quad p = \frac{\tilde{p}}{\tilde{c}_\infty}, \quad (10)$$

где $\tilde{\lambda}_D = \sqrt{\frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{\Phi}_0}{\tilde{F}\tilde{c}_\infty}}$ — длина Дебая, $\tilde{\lambda}_T$ — коэффициент температуропроводности, \tilde{g} — ускорение свободного падения, $\tilde{\beta}$ — коэффициент объёмного расширения, $\tilde{\alpha}$ — коэффициент теплоотдачи между электролитом и окружающей средой.

Типичные размерные значения параметров для водного раствора соли NaCl при нормальных условиях следующие: $\tilde{\Phi}_0 = 0.025$ В, $\tilde{D} = 2 \times 10^{-9}$ м²/с, $\tilde{\varepsilon} = 7 \times 10^{-10}$ (Кл²с²)/(кг · м³), $\tilde{r}_0 = 1 \times 10^3$ кг/м³, $\tilde{\beta} = 2.07 \times 10^{-4}$ 1/К, $\tilde{c}_p = 4182$ Дж/(кг · К), $\tilde{a} = 1.53 \times 10^{-7}$ м²/с, $\tilde{\lambda}_T = 0.602$ Вт/(м · К)

Ширина канала варьируется от микро- к макромасштабам, $\tilde{h} = 0.1$ мкм — 1 мм, объёмная концентрация электролита $\tilde{c}_\infty = 1 - 10^3$ моль/м³. Коэффициент теплоотдачи между электролитом и окружающей средой $\tilde{\alpha}$ зависит от множества факторов и для каждого конкретного случая должен находиться отдельно. В данной статье будет рассмотрен диапазон $\tilde{\alpha} = 1 - 1000$ Вт/(м² · К), что в наименьшем значении может соответствовать сильно теплоизолированной установке, например, когда используется система микроканалов, плотно прилегающих друг к другу, а в наибольшем значении соответствует случаю, когда тепло от электролита напрямую уходит в воздух. Характерная температура \tilde{T}_{ch} , связанная с интенсивностью Джоулева нагрева, является малой величиной порядка $10^{-6} - 10^{-2}$ К. В монографии [14] авторы отмечают, что типичная разница между температурой в электролите и окружающей среде ≈ 3 К. Это означает, что безразмерная температура T в электролите очень высока, порядка $10^3 - 10^5$.

Исходя из вышеперечисленных размерных значений, получаем, что безразмерные параметры могут изменяться в следующих пределах: $\nu = 10^{-6} - 10^{-2}$, $\varkappa = 0.05 - 0.5$, $Ra = 10^{-12} - 10^{-1}$, $Bi = 10^{-7} - 10^{-3}$. Предполагается, что следующие параметры фиксированы: $p = 5$ (см. [?, 6, 15]), $Le = 0.013$ (для воды).

Система таким образом имеет три малых параметра ν , Ra и Bi , что значительно затрудняет численное исследование задачи. Первый малый параметр, число Дебая ν стоит при старшей производной, делая задачу сингулярной. Физически это означает формирование тонких двойных ионных слоев вблизи границ канала, $y = 0$ и $y = 1$. Асимптотическое разложение, исходя из предположения малости числа Дебая, дано в работах [5, 15, 16].

Малость параметров Ra и Bi позволяет искать решение краевой задачи (1)-(7) в виде разложения в ряд по степеням этих параметров. Заметим, что случай $Bi = 0$ сингулярен, поскольку в теплоизолированной области с внутренними источниками тепла температура внутри области с течением времени будет стремиться к бесконечности.

Принимая во внимание вышеописанные умозаключения, будем считать: $Ra \rightarrow 0$, $Bi \rightarrow 0$, но $Ra/Bi \sim O(1)$. Эти предположения позволяют ограничиться линейной частью разложений по малым параметрам

$$c^\pm \sim c_1^\pm + Ra c_2^\pm, \quad \Phi \sim \Phi_1 + Ra \Phi_2, \quad \Psi \sim \Psi_1 + Ra \Psi_2, \quad T \sim \frac{1}{Bi} T_1 + T_2. \quad (11)$$

Подставляя разложения (11) в уравнения (4) и (8) и собирая слагаемые одного порядка, приходим к следующей системе относительно переменных $c_{1,2}^\pm$, $\Phi_{1,2}$, $\Psi_{1,2}$ и $T_{1,2}$

$$\frac{\partial c_1^\pm}{\partial t} + \mathbf{u}_1 \cdot \nabla c_1^\pm = \pm \nabla \cdot (c_1^\pm \nabla \Phi_1) + \nabla^2 c_1^\pm, \quad (12)$$

$$\frac{\partial c_2^\pm}{\partial t} + \mathbf{u}_1 \cdot \nabla c_2^\pm + \mathbf{u}_2 \cdot \nabla c_1^\pm = \pm \nabla \cdot (c_1^\pm \nabla \Phi_2) \pm \nabla \cdot (c_2^\pm \nabla \Phi_1) + \nabla^2 c_2^\pm, \quad (13)$$

$$\nu^2 \nabla^2 \Phi_{1,2} = -\rho_{1,2}, \quad (14)$$

$$\nabla^4 \Psi_1 = \frac{\varkappa}{\nu^2} \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_1 \cdot \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_1 \cdot \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} \right) \right] + \frac{Ra}{Bi} \frac{\partial T_1}{\partial x}, \quad (15)$$

$$\nabla^4 \Psi_2 = \frac{\varkappa}{\nu^2} \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\rho_1 \cdot \frac{\partial \Phi_2}{\partial x} + \rho_2 \cdot \frac{\partial \Phi_1}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho_1 \cdot \frac{\partial \Phi_2}{\partial y} + \rho_2 \cdot \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} \right) \right] + \frac{\partial T_2}{\partial x}, \quad (16)$$

$$Le \cdot \left(\frac{\partial T_1}{\partial t} + \mathbf{u}_1 \cdot \nabla T_1 \right) = \nabla^2 T_1, \quad Le \cdot \left(\frac{\partial T_2}{\partial t} + \mathbf{u}_1 \cdot \nabla T_2 + \frac{Ra}{Bi} \mathbf{u}_2 \cdot \nabla T_1 \right) = \nabla^2 T_2 - \mathbf{I}_1 \cdot \nabla \Phi_1, \quad (17)$$

где $\mathbf{u}_1 \equiv (\partial \Psi_1 / \partial y, -\partial \Psi_1 / \partial x)$, $\mathbf{u}_2 \equiv (\partial \Psi_2 / \partial y, -\partial \Psi_2 / \partial x)$, $\mathbf{I}_1 \equiv \mathbf{I}(\mathbf{u} = \mathbf{u}_1, c^\pm = c_1^\pm, \Phi = \Phi_1)$. Слагаемые высших порядков по Ra и Bi отбрасываются, исходя из предположений предельной малости этих параметров. Система (12) – (17) дополняется граничными условиями

$$y = 0: \quad c_1^+ = p, \quad c_2^+ = 0, \quad -c_1^- \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} + \frac{\partial c_1^-}{\partial y} = 0, \quad -c_2^- \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} - c_1^- \frac{\partial \Phi_2}{\partial y} + \frac{\partial c_2^-}{\partial y} = 0, \quad \Phi_1 = 0, \quad \Phi_2 = 0, \quad (18)$$

$$y = 1: \quad c_1^+ = p, \quad c_2^+ = 0, \quad -c_1^- \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} + \frac{\partial c_1^-}{\partial y} = 0, \quad -c_2^- \frac{\partial \Phi_1}{\partial y} - c_1^- \frac{\partial \Phi_2}{\partial y} + \frac{\partial c_2^-}{\partial y} = 0, \quad \Phi_1 = \Delta V, \quad \Phi_2 = 0, \quad (19)$$

$$y = 0: \quad \frac{\partial T_2}{\partial y} - T_1 = 0, \quad \frac{\partial T_1}{\partial y} = 0, \quad \mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2 = 0; \quad y = 1: \quad \frac{\partial T_2}{\partial y} + T_1 = 0, \quad \frac{\partial T_1}{\partial y} = 0, \quad \mathbf{u}_1 = \mathbf{u}_2 = 0; \quad (20)$$

Количество уравнений удвоилось, но новая краевая задача (12) – (20) содержит вместо двух малых параметров Ra и Bi только один – Ra/Bi , который конечен.

3 Численное решение

Система (12) – (17) всегда имеет одномерное положение равновесия, для которого скорость тождественно равна нулю и перенос ионов определяется двумя механизмами: диффузией и электромиграцией.

Для поиска решения системы (12) – (17) в предположении $\partial/\partial t = \partial/\partial x = 0$ использовалась τ -модификация метода Галёркина. В качестве базисной системы была выбрана полная система ортогональных с весом $1/\sqrt{1-z^2}$ многочленов Чебышёва. Выбор обусловлен тем, что такие многочлены имеют сгущение нулей вблизи границ, то есть обладают лучшей разрешающей способностью вблизи тонких слоёв Дебая. Решение системы (12) – (17) разыскивалось в виде отрезка ряда по базисным функциям:

$$K = \sum_{m=0}^N K_m Q_m(z), \quad \rho = \sum_{m=0}^N \rho_m Q_m(z), \quad \Phi = \sum_{m=0}^N \Phi_m Q_m(z), \quad T = \sum_{m=0}^N T_m Q_m(z), \quad (21)$$

где $z = 2y - 1$, $z \in [-1, 1]$

Разложения (21) подставлялись в систему для нахождения одномерного решения и проектировались с весом $1/\sqrt{1-z^2}$ на базисные функции $Q_m(z)$, $m = 0, 1, \dots, N$. Последние проекции заменялись на линейные относительно K_m, ρ_m, Φ_m, T_m уравнения, полученные в результате подстановки разложений (21) в граничные условия. В последнем и заключается суть τ -метода.

Получившаяся система нелинейных алгебраических уравнений решалась методом Ньютона. В качестве начального приближения использовалось либо аналитическое решение для малых ν [18, 19], либо предыдущее решение. Таким образом, фактически был использован метод продолжения по параметру (таких параметров три: \varkappa , ΔV и ν).

Для одномерного положения равновесия электростатическая часть задачи может быть решена независимо от уравнения теплопроводности, поэтому анализ равновесия совпадает с проведенным в [17]. Согласно найденному электрстатическому решению, вся область $0 < y < 1$ состоит из электронейтральной зоны и зоны пространственного заряда. В соответствии с этим, температура $T(y)$ по-разному ведет себя в этих областях, а именно: в зоне пространственного заряда, которая характеризуется высокой напряженностью электрического поля E , температура имеет наибольшее значение, а в электронейтральной области (между $y = y_m$ и $y = 1$) источники тепла отсутствуют и температура убывает линейно. Численное решение представлено на рис. 1.

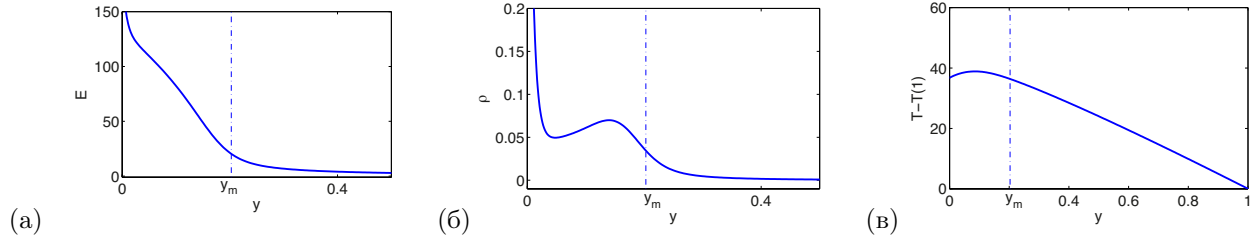


Рис. 1: Одномерное решение для $\nu = 0.01$, $\kappa = 0.2$, $\Delta V = 20$. (а) Напряженность поля E , (б) Плотность заряда ρ вблизи мембраны и (в) температура $T - T(1)$. Штрих-пунктирная линия проведена в $y = y_m$.

Точка перехода от предельных токов к сверхпредельным, в соответствии с идеей Зальцмана и Рубинштейна [6], определяется как точка потери устойчивости одномерного решения. Наложим на решение малые экспоненциальные возмущения с волновым числом k вида $f = f_0 + \hat{f} \exp(\lambda t + i k x)$, где $f = \{c_{1,2}^\pm, \Phi_{1,2}, \Psi_{1,2}, T_{1,2}\}$. В результате получим дифференциальную задачу на собственные значения, для дискретизации которой используем τ -модификацию метода Галёркина с многочленами Чебышёва в качестве базиса. Число базисных функций будем менять вплоть до 512 до достижения требуемой точности. В результате получим обобщенную задачу на собственные значения вида $\det(A - \lambda B) = 0$, которая решается с применением стандартного QR-алгоритма.

В задаче присутствует два конкурирующих механизма возникновения неустойчивости: электрокинетическая неустойчивость Зальцмана-Рубинштейна и неустойчивость, связанная с Джоулевым нагревом электролита при прохождении через него электрического тока. В случае, когда нагрев отсутствует ($Ra = 0$) неустойчивость вызвана силой Кулона в зоне пространственного заряда $0 < y < y_m$, что соответствует формированию скорости проскальзывания в $y = y_m$. Неоднородность скорости проскальзывания приводит к возникновению электрокинетической неустойчивости [6]. Конкурирующий механизм неустойчивости связан с Джоулевым нагревом, однако отличается от известного механизма Рэля-Бенара. Неустойчивость в этом случае возникает при намного меньших числах Рэля: малые возмущения потока ионов вызывают возмущения температуры, которые, в свою очередь, перемещают электролит в электронейтральной области, нарушая концентрацию соли в этой области. В итоге концентрация соли возмущает поток ионов и электрический ток $\hat{j} = d\hat{K}/dy$ в электронейтральной области. В отличие от конвекции Рэля-Бенара, второй из указанных механизмов возникновения электрокинетической неустойчивости стабилизирует систему при нагреве сверху ($Ra > 0$) и дестабилизирует при нагреве снизу ($Ra < 0$). Согласно классификации Кросса и Хохенберга [20], электрокинетическая неустойчивость является коротковолновой, а неустойчивость, вызванная Джоулевым нагревом — длинноволновой, см. рис 2.

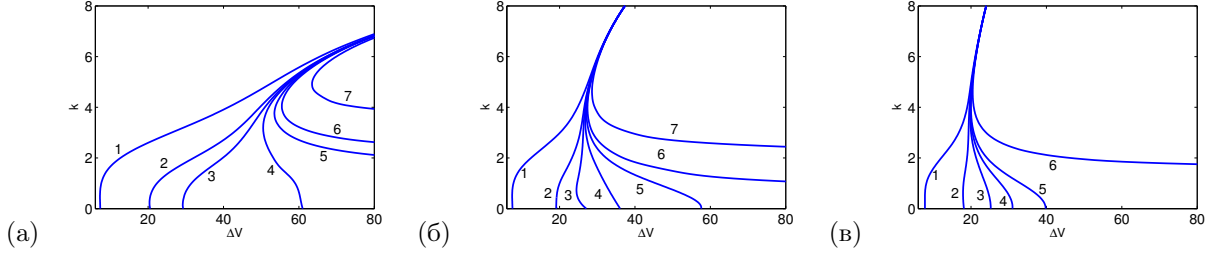


Рис. 2: Кривые нейтральной устойчивости для $\nu = 0.01$, (а) $\varkappa = 0.05$. 1: $Ra/Bi = -50$, 2: -10 , 3: -5 , 4: 0, 5: 5, 6: 10, 7: 50; (б) $\varkappa = 0.2$ 1: $Ra/Bi = -50$, 2: -10 , 3: -5 , 4: 0, 5: 5, 6: 10, 7: 50; (в) $\varkappa = 0.5$. 1: $Ra/Bi = -50$, 2: -10 , 3: 0, 4: 5, 5: 10, 6: 50.

Переходя к пределу $\varkappa \rightarrow 0$, чистая электрокинетическая неустойчивость начинает ослабевать, так как в этом случае гидродинамическая и электростатическая части задачи расщепляются и критическое значение ΔV уходит в бесконечность. Однако при учете теплового слагаемого неустойчивость может остаться при условии что $Ra/Bi < 0$ и критическое ΔV стремится в конечном значению, см. рис. 1 (б). Это может быть вызвано тем фактом, что хотя в этом случае поток ионов не приводит в движение жидкость, но движение жидкости, вызванное нагревом, продолжает увлекать за собой ионы (для $Ra < 0$, когда подъемная сила действует в одном направлении с потоком электрического тока через систему, остается длинноволновая неустойчивость связанная с нагревом)

Для $Ra < 0$ с уменьшением \varkappa или увеличением $|Ra/Bi|$ тепловые эффекты преобладают над электрокинетическими и происходит смена режимов неустойчивости: коротковолновая неустойчивость сменяется длинноволновой. Также наблюдается явление гистерезиса для волновых чисел максимального роста, или наиболее опасных возмущений, см. рис. 3.

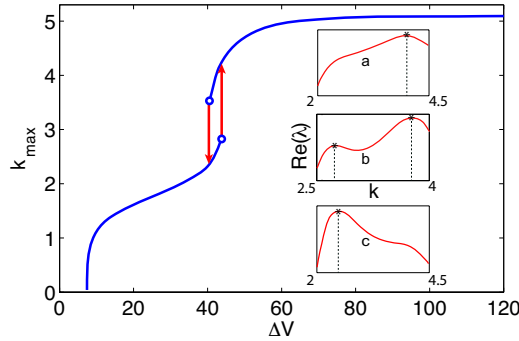


Рис. 3: Волновое число k_{max} наиболее опасных возмущений в зависимости от разности потенциалов, ΔV , для $\nu = 0.01$, $\varkappa = 0.2$ и $Ra/Bi = -50$.

При $Ra/Bi > 0$ в основном происходит стабилизация системы в длинноволновой области, при таком воздействии критическое значение ΔV^* в коротковолновой области смещается вправо и происходит стабилизация системы в целом. Интенсивность такой стабилизации зависит от соотношения параметров \varkappa и Ra/Bi , которые характеризуют два конкурирующих механизма неустойчивости.

При $Ra/Bi < 0$ происходит дестабилизация, причем наибольшее снижение критического значения ΔV^* (рис. 4(a)) происходит после гистерезиса, который связан со сменой режимов неустойчивости с коротковолнового на длинноволновый. При $Ra/Bi > 0$ в основном происходит стабилизация системы в длинноволновой области, при таком воздействии критическое значение ΔV^* в коротковолновой области смещается вправо и происходит стабилизация системы в целом. Интенсивность такой стабилизации зависит от отношения параметров \varkappa и Ra/Bi , которые характеризуют два конкурирующих эффекта.

При $Ra/Bi < 0$ происходит дестабилизация, причем наибольшее снижение критического значения ΔV^* (рис. 4(a)) происходит после гистерезиса, который связан со сменой режимов неустойчивости с коротковолнового на длинноволновый (рис. 4(b)).

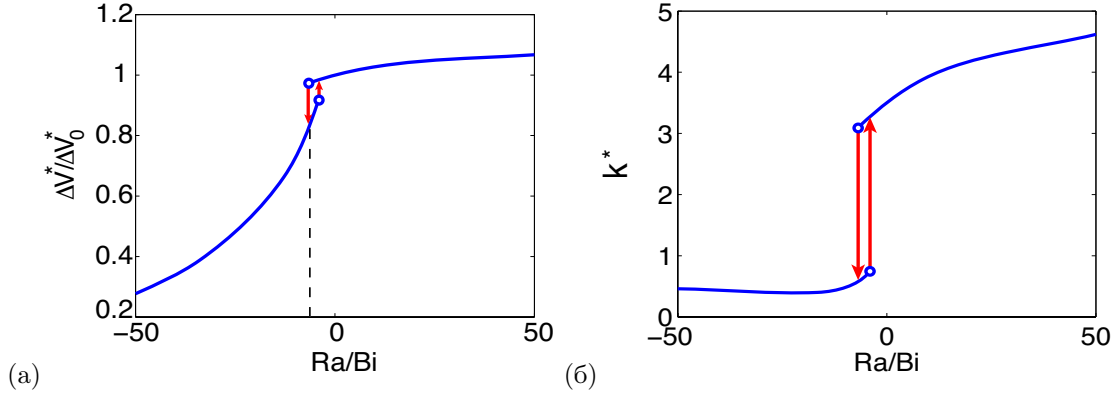


Рис. 4: (а) Критическая разность потенциалов ΔV^* , нормализованная своим значением при $Ra/Bi = 0$ and (б) критические значения волнового числа k^* в зависимости от Ra/Bi , $\varkappa = 0.2$, $\nu = 0.01$.

4 Заключение

Построена математическая модель, позволяющая оценить влияние термических эффектов на явление электрокинетической неустойчивости в электролите около полупроницаемых ионообменных мембран. С помощью некоторых физических соображений, исходную систему удалось преобразовать таким образом, что вместо двух малых параметров, Ra и Bi , в ней остался один, конечный, Ra/Bi , что во многом упростило численный анализ задачи. Трудности, связанные с наличием малого параметра ν при старшей производной, были преодолены, благодаря использованию многочленов специального вида в τ -методе Галеркина со сгущением нулей вблизи границы (этот приём был также использован в [21]). В результате численного исследования полученной математической модели обнаружено, что неустойчивость может возникать раньше, чем в изотермическом случае. Интересно, что обнаруженные эффекты микромасштабной неустойчивости оказываются противоположными тем, что приводят к известной неустойчивости Рэлея-Бенара. Так, нагрев в верхней части канала интенсифицирует движение, а нагрев снизу, наоборот, стабилизирует систему. Учет термических эффектов позволил получить лучшее количественное соответствие с экспериментами [7].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №№ 14-08-31260-мол_a, 14-08-00789-a.

Список литературы

- [1] Левич В. Г. *Физико-химическая гидродинамика* — Москва: Физматгиз, 1959 — 700 с.
- [2] Графов Б. М., Черненко А. А. Теория прохождения постоянного тока через раствор бинарного электролита // Доклады АН СССР. 1962, т. 146, №1, С. 135-138
- [3] W. H. Smyrl and J. Newman. Double layer structure at the limiting current // Trans. Faraday Soc. 1967, №163, pp. 207-216.
- [4] С. С. Духин, Б. В. Дерягин. *Электрофорез* — Москва: Наука, 1976 — 328 с.
- [5] I. Rubinstein and L. Shtilman. Voltage against current curves of cation exchange membranes // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979, №15, pp. 231-246.
- [6] Zaltzman B., Rubinstein I. Electroosmotic slip and electroconvective instability. // Fluid Mech., 2007, № 579, pp. 173–226.
- [7] Rubinstein S.M., Manukyan G., Staicu A., Rubinstein I., Zaltzman B, Lammertink R. G. H., Nagele F., Wessling M. Direct observation of nonequilibrium electroosmotic instability. // Phys. Rev. Lett., 2008, № 101, 236101.

- [8] H.-C. Chang, G. Yossifon and E. A. Demekhin. Nanoscale electrokinetics and microvortices: how microhydrodynamics affects nanofluidic Ion Flux // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2012, № 44, pp. 401-427.
- [9] S. J. Kim, Y.-C. Wang, J. H. Lee, H. Jang and J. Han. Concentration polarization and nonlinear electrokinetic flow near a nanofluidic channel. // *Phys. Rev. Lett.* 2007, №99, 044501.1.
- [10] E. A. Demekhin, V. S. Shelistov and S. V. Polyanskikh. Linear and nonlinear evolution and diffusion layer selection in electrokinetic instability. // *Phys. Rev. E.* 2011, № 84, 036318.
- [11] H.-C. Chang, E. A. Demekhin, and V. S. Shelistov. Competition between Dukhin's and Rubinstein's electrokinetic modes. // *Phys. Rev. E.* 2012, № 86, 046319.
- [12] V. S. Pham, Z. Li, K. M. Lim, J. K. White, and J. Han. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane. // *Phys. Rev. E.* 2012 №86, 046310.
- [13] Шелистов В. С., Никитин Н. В, Ганченко Г. С, Демёхин Е. А. Численное моделирование электрокинетической неустойчивости в полупроницаемых мембранах // *ДАН.* 2011, Т. 440 № 5, С. 625–630.
- [14] В. И. Заболоцкий, В. В. Никоненко, *Перенос ионов в мембранах* — Москва: Наука, 1996 — 392 с.
- [15] I. Rubinstein and B. Zaltzman. Wave number selection in a nonequilibrium electro-osmotic instability // *Phys. Rev. E.* 2003 №68, 032501.
- [16] I. Rubinstein and B. Zaltzman. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // *Phys. Rev. E.* 2000, №62, 2238.
- [17] E. A. Demekhin, N. V. Nikitin, and V. S. Shelistov. Three-dimensional Coherent Structures of Electrokinetic Instability. // *Phys. Fluids.* 2013, №25, 122001.
- [18] Уртенев М.Х., Сеидов Р.Р. *Математические модели электромембранных систем очистки воды.* Краснодар: КубГУ, 2000 — 140 с.
- [19] Уртенев М. Х., Никоненко В. В. Анализ решения краевой задачи для уравнений Нернста–Планка–Пуассона: Случай 1:1 электролита // *Электрохимия.* 1993. Т. 29. №2. С. 239–245.
- [20] M. C. Cross and P. C. Hohenberg. Pattern formation outside of equilibrium // *Rev. Mod. Phys.* 1993, №65, pp. 851-1112.
- [21] Кирий В.А., Хасматулина Н.Ю., Демёхин Е.А. Численное нахождение границы предельных и сверх-предельных токов в полупроводящей электрической мембране // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества.* 2014, №3. С. 31-37.