Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Кубанский государственный университет»

На правах рукописи

Кирий Владимир Александрович

Электрокинетическая неустойчивость вблизи реальных ионоселективных поверхностей

01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Научный руководитель:
доктор физико–математических наук,
Е. А. Демёхин

Краснодар – 2016

Оглавление

Введение **4**

Глава 1. История задачи, обзор практически важных приложений и важности задачи с фундаментальной точки зрения **12**

1.1 Особенности движения жидкости в малых масштабах. 12

1.2 Поведение электролита во внешнем электрическом поле. . . 14

1.3 Электроселективные поверхности: электрические мембраны, электроды и система микро- и наноканалов. 19

1.4 Вольт-амперная характеристика и понятие допредельных, предельных и сверхпредельных токовых режимов. 23

1.5 Физические механизмы сверхпредельных токов. 27

1.6 Электрокинетическая неустойчивость как новый вид электрогидродинамической неустойчивости и основной механизм, ответственный за переход к сверхпредельным токам. 31

Глава 2. Формулирование задачи о поведении электролита вблизи электроселективной поверхности **39**

2.1 Постановка задачи для несовершенной мембраны. 39

2.2 Постановка краевой задачи для совершенной мембраны. . . 48

2.3 Режим допредельных и предельных токов для неидеально селективных поверхностей. Сравнение точного численного решения с упрощенными аналитическими решениями. 50

Глава 3. Численное решение задачи о линейной устойчивости. Нахождение параметров перехода к сверхпредельным режимам **60**

3.1 Постановка краевой задачи на собственные значения об устойчивости одномерного состояния равновесия. 60

3.2 Обсуждение результатов спектральной устойчивости одномерного решения. Пороговые разности потенциалов и карта режимов. Монотонная и колебательная неустойчивости. . . . 64

Глава 4. Прямое численное моделирование электрокинетических эффектов в полной нелинейной постановке 73

4.1 Нелинейные неустойчивости, переходы и бифуркации вблизи неидеально селективных мембран. 73

4.2 Моделирование непроводящих пятен реальной мембраны. . . 86

4.3 Моделирование воздействия микрошероховатостей поверхности мембраны на динамику жидкости. 93

Заключение 102

Список литературы 104

Приложение А. Приложение метода декомпозиции к одномерной задаче и определение точки перехода от допредельных к предельных режимам 119

Приложение В. τ - метод Галёркина в приложении к решению полной системы Нернста-Планка-Пуассона-Стокса 124

ВВЕДЕНИЕ

Гидродинамические и электрические явления в микро- и наномасштабах в последнее время привлекают все большое внимание в связи с быстрым развитием микро-, нано- и биотехнологий. Среди многочисленных современных приложений отметим микронасосы, очистку воды, обессоливание, исследования биологических мембран и клеток, приложения в фармацевтической промышленности, медицинской диагностике и областях, связанных с изготовлением микрочипов [1,2]. В настоящее время сформировалась новая наука, занимающаяся данными явлениями: микрофлюидика. Иногда она называется нанофлюидикой или нано-микрофлюидикой.

Актуальность темы исследования.

Как правило, в приборах и устройствах, применяемых в микромасштабах, происходит движение жидкости. Во многих случаях рабочей жидкостью в них является раствор электролита, позволяющий приводить жидкость в движение не градиентом давления, как в макротечениях, а с помощью внешнего электрического поля. С практической точки зрения в однофазных течениях альтернативы электрическому полю не существует. С другой стороны, чтобы электрическое поле имело эффект, жидкость должна быть проводящей или содержать ионы некоторого вещества, то есть, быть электролитом. Необычно большой электрический заряд вблизи электроселективных поверхностей создает перспективы для создания мощных микронасосов. Электрокинетическая неустойчивость может быть использована для перемешивания жидкостей в микромасштабах. Упомянем недавно экспериментально открытый эффект сверхконцентрации и самофокусировки около электрических мембран, который авторы предполагают использовать для лечения болезни Альцгеймера и лечения ранних стадий рака. Другим важным приложением электрических мембран является очистка воды и обессоливание, которые становится особенно актуальными

в настоящее время. Следовательно, задачи данного типа очень интересны для приложений. Они стоят на стыке ряда наук: гидродинамики малых масштабов, электродинамики, электрохимии и т.д. Электрически заряженные жидкости теоретически подчиняются сложной нелинейной системе в частных производных, описывающих гидродинамическое движение жидкости, электрическое поле и концентрацию заряженных частиц. Для теоретика важен факт существования в микромасштабах, при практически нулевых числах Рейнольдса, особого типа неустойчивости. Наконец, укажем, что данные задачи весьма сложны для математического решения. К настоящему времени удалось значительно продвинуться в понимании физических механизмов явления образования микровихрей вблизи ионоселективных поверхностей как с экспериментальной, так и с чисто теоретической точки зрения. Тем не менее, ряд вопросов до сих пор остается открытым. **До настоящего времени не существовало достаточного количества исследований реальных мембранных систем, не являющихся идеально селективными и имеющих микронеоднородности различных типов.**

Основной целью диссертационной работы является численное исследование электрогидродинамики и гидродинамической устойчивости раствора электролита вблизи несовершенных ионоселективных мембран с учетом всегда присутствующих на их поверхности микронеоднородной проводимости и микрошероховатостей. Предлагаемая в работе модель, в первую очередь, дает качественную картину течения жидкости, распределения электрических полей и полей концентраций ионов внутри пористой мембраны и в электролите вблизи неоднородной электрической мембраны до и после потери устойчивости, а также, позволят теоретически получить численные значения параметров электрической мембраны, необходимые для приложений, без проведения дорогостоящих экспериментов.

Для выполнения поставленной цели предполагается **решить следующие задачи:**

1. Для случая неидеально селективных электрических мембран численно построить решения, описывающие допредельные, предельные и сверхпредельные токовые режимы.

2. Описать динамику, основные бифуркационные переходы и неустойчивости вблизи неидеально селективных электрических мембран при изменении селективности и приложенной разности потенциалов.

3. Теоретически исследовать электрокинетические эффекты вблизи неоднородных мембранных поверхностей, содержащих микронные непроводящие пятна.

4. Описать поведение раствора электролита под действием внешнего электрического поля вблизи ионоселективной поверхности, имеющей геометрические микрошероховатости.

   Все вышеуказанные задачи исследовались на основе нелинейной системы уравнений в частных производных Нернста-Планка-Пуассона-Стокса (НППС). Для решения этих задач пришлось разработать, либо обобщить специальные численные методы, основанные на разновидности τ-метода Галёркина, а именно:

5. Создать численный алгоритм для нахождения допредельных и предельных режимов в реальных мембранах.

6. Обобщить разработанную численною схему для решения задачи о линейной устойчивости предельных токовых режимов.

7. Разработать специальную численную схему решения полной системы НППС.

8. Обобщить разработанную численную схему для решения полной системы НППС в криволинейной системе координат.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые

- Для неидеально селективных мембранных систем получены точные численные решения, описывающие допредельные и предельные токовые режимы.

- Для неидеально селективных мембранных систем рассчитаны границы потери устойчивости одномерных состояний равновесия и, соответственно, смены токового режима на сверхпредельный.

- Описаны основные бифуркационные переходы и неустойчивости вблизи неидеально селективных электрических мембран при изменении селективности и приложенной разности потенциалов.
- Теоретически исследовано поведение электролита вблизи неоднородных электроселективных поверхностей, состоящих из чередующихся проводящих и непроводящих элементов при наличии нормального к поверхности электрического поля.
- Описана динамика раствора электролита под действием внешнего электрического поля вблизи ионоселективной поверхности, имеющей геометрические шероховатости микронного размера.

Теоретическая и практическая значимость. Результаты диссертационного исследования могут найти применение в дальнейшем исследовании течений электролита около электроселективных поверхностей во внешнем электрическом поле. Расчеты могут использоваться при проектировании новых мембранных устройств и при создании новых приборов, основанных на электроосмотическом движении, в частности, микронасосов и микросмесителей.

Методология и методы диссертационного исследования. Все основные результаты диссертации получены численно с применением современных вычислительных методов. При расчете двумерных течений жидкостей применялся метод конечных разностей третьего порядка по времени и второго порядка по пространству. Для решения системы НППС адаптирован псевдоспектральный метод: ряды Фурье вдоль мембраны и полиномы Чебышева по нормальной координате.

Положения, выносимые на защиту:

1. Численные решения, описывающие режимы допредельных, предельных и сверхпредельных токов для неидеально селективной мембраны.
2. Результаты исследования линейной устойчивости одномерных состояний равновесия для неидеально селективной мембраны.
3. Результаты решения полной нелинейной системы НППС для неидеально селективной мембраны. Описание бифуркационных переходов

и построение карты режимов в зависимости от селективности и приложенной разности потенциалов, как контрольных параметров.

4. Выявление и описание влияния на мембранную систему двух конкурирующих механизмов вихреобразования и перехода к сверхпредельным токовым режимам: механизмов Рубинштейна-Зальцмана и Духина-Мищук для неоднородных электроселективных поверхностей с непроводящими пятнами и микрошероховатостью.

Достоверность полученных результатов обусловлена применением классических математических и надежных численных методов, сопоставлением полученных численных результатов с аналитическими и численными результатами других авторов. Существует количественное согласие результатов расчета порога неустойчивости, полученного методами линейной теории устойчивости и прямым численным интегрированием полной нелинейной системы Нернста-Планка-Пуассона-Стокса.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на следующих научных конференциях:

1. I Международная конференция “Advanced Micro/Nanofluidics”, г. Нотр Дам (США), Университет Нотр Дам, 24–26 мая 2013 г.

2. Международная конференция “Ion transport in organic ans inorganic membranes”, г. Туапсе, 2–7 июня 2013 г.

3. X Всесоюзная научная конференция молодых ученых и студентов, г. Анапа, 2–11 октября 2013 г.

4. XXI Международная конференция “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность” (“НеЗаТеГиУс и турбулентность”), г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 25 февраля–4 марта 2014 г.

5. XI Международная конференция “Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей”, г. Санкт–Петербург, СПбГУ, 29 июня–3 июля 2015 г.

6. XXII Международная конференция “Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность” (“НеЗаТеГиУс и турбулентность”), г. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 14 февраля–21 февраля 2016 г.

а также докладывались и обсуждались на научных семинарах:

1. Семинар кафедры прикладной математики факультета компьютерных технологий и прикладной математики КубГУ под руководством М.Х. Уртенова, 23 мая 2016 г.

2. Семинар кафедры вычислительной математики и информатики факультета математики и компьютерных наук КубГУ под руководством В.Г. Гайденко, 10 июня 2016 г.

3. Семинар кафедры физической химии факультета химии и высоких технологий КубГУ под руководством В.И. Заболоцкого, 05 сентября 2016 г.

4. Пермский городской гидродинамический семинар им. Г.З. Гершуни и Е.Е. Жуховицкого, Пермь 14 сентября 2016 г.

Проведенные исследования были поддержаны научными фондами:

- Российский фонд фундаментальных исследований, грант “Гидродинамика и перенос ионов вблизи и внутри неидеальных ионоселективных мембран со сложной морфологией поверхности, а также управление ими”, проект № 15-58-45123-ИНД_а (исполнитель), 2015–2016 гг.

- Российский фонд фундаментальных исследований, грант “Исследование и создание математических моделей движения микро- и наночастиц в электрическом поле”, проект № 14-08-01171-А (исполнитель), 2014–2016 гг.

Основное содержание и результаты исследования изложены в четырнадцати печатных работах [3–16], в том числе в семи работах в рекомендованных ВАК журналах: [3–9].

- *Франц Е.А., Кирий В.А., Шелистов В.С., Куцепалов А.С., Демёхин Е.А.* Уточнение формулы скорости электроосмотического скольжения Рубинштейна-Зальцмана. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2015. № 3. С. 79–83.

- *Никитин Н.В., Хасматулина Н.Ю., Ганченко Г.С., Калайдин Е.Н., Кирий В.А., Демёхин Е.А.* Об одном типе гидродинамической неустойчивости при джоулевом нагреве жидкости вблизи ионоселективной поверхности. // Доклады РАН. 2016. Т. 468 № 6. С. 635.

- *Кирий В.А., Хасматулина Н.Ю., Демёхин Е.А.* Численное нахождение границы предельных и сверхпредельных токов в полупроводящей электрической мембране. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2014. № 3. С. 31–37.

- *Горбачева Е.В., Ганченко Г.С., Демёхин Е.А., Кирий В.А.* Численное решение задачи линейной устойчивости микро- и нанопленки электролита под действием внешнего электрического поля. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2014. № 4. С. 29–37.

- *Шелистов В.С., Никитин Н.В., Кирий В.А., Демёхин Е.А.* Последовательность бифуркаций электрокинетической неустойчивости, приводящей к хаотическому режима течения. // Доклады РАН. 2014. Т. 455. № 5. С. 536–539.

- *Кирий В.А., Калайдин Е.Н.* Электрокинетические эффекты вблизи пространственно-неоднородных электроселективных поверхностей. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2016. № 3. С. 43–49.

- *Shelistov, Nikitin, Kiriy, Demekhin* A Sequence of Electrokinetic Instability Bifurcations Resulting in a Chaotic Flow Regime//Doklady Physics, 2014, Vol. 59, No. 4, pp. 166–169.

и одной работе в журнале “Суперкомпьютеры”, отражающем последние достижения, достигнутые с помощью применения параллельных вычислений:

- *Никитин Н.В., Шелистов В.С., Кирий В.А., Демёхин Е.Е.* Прямой расчет турбулентных течений и электрокинетической неустойчивости в микро и наномасштабах. // Суперкомпьютеры. 2014. № 3(19). С. 39–45.

Личный вклад автора. Работы [5, 8, 16] написаны автором лично. В работах [3, 15] Е.А. Демёхину принадлежит постановка задачи, В.С. Шелистов осуществлял организацию некоторых параллельных вычислений на суперкомпьютере. В работе [5] Е.А. Демёхину принадлежит постановка задачи, а Н.Ю. Хасматулиной - обработка численных результатов. В работе [4] автору диссертации принадлежит разработка численного алгоритма, в работе [3] - проверка асимптотических выражений с помощью численного эксперимента. В работе [7] Н.В. Никитину, Е.А. Демёхину и В.С. Шелистову принадлежит постановка задачи, а ее реализация - автору диссертации. В работе [6] автор диссертационного исследования предложил численный алгоритм и провел анализ результатов. В работе [14] Н.В. Никитину, Е.А. Демёхину и В.С. Шелистову принадлежит постановка задачи, а автору диссертации - решение задачи на суперкомпьютерах “Чебышев” и “Ломоносов”. Во всех вышеперечисленных работах автору принадлежит вывод основных соотношений и формул, построение основных алгоритмов решения задачи, составление комплексов программ, а также получение и анализ результатов. Все положения, выносимые на защиту, отражены в работах [3, 5–9] и получены лично автором диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы (137 наименований) и двух приложений. Общий объем диссертации 127 страниц, включая 51 рисунок и 4 таблицы.

ГЛАВА 1. ИСТОРИЯ ЗАДАЧИ, ОБЗОР ПРАКТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ И ВАЖНОСТИ ЗАДАЧИ С ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

1.1. Особенности движения жидкости в малых масштабах.

Изучение течения жидкости и ряда других процессов, в том числе электростатических, электрохимических, в обычных, макроскопических масштабах длины обычно исходит из того, что жидкость можно рассматривать как некоторую сплошную среду или континуум. Все рассматриваемые величины, такие как электрическое поле, концентрация ионов, скорость, давление, плотность и т. д. предполагаются определенными повсюду в пространстве и непрерывно изменяющимися от точки к точке в пределах рассматриваемой области. Теоретические основы такого подхода для электрогидромеханики сплошных сред можно найти в монографиях [17–20]. В действительности же материя состоит из дискретных атомов и молекул, а не является равномерно распределенной. Насколько приложима идея сплошной среды во многом зависит от характерных геометрических размеров объекта: при уменьшении этих размеров до микро- и наноразмеров применение гипотезы континуума среды становится проблематичным. В этом случае приобретает значение второй подход, молекулярный (molecular dynamic simulation), в котором основой является расчет траектории каждой индивидуальной молекулы, подчиняющейся второму закону Ньютона, и где оставшиеся молекулы и границы области воспринимаются в виде внешних сил. Число молекул может меняться от нескольких до многих десятков и сотен тысяч. Это число увеличивается из года в год по мере роста вычислительных мощностей современных компьютеров. Как правило,

для расчетов используются современные суперкомпьютеры и параллельные вычисления. Получаемая из дискретных подходов информация очень велика по объему, поэтому для понимания и анализа расчетов производится усреднение по траекториям молекул по времени и по пространству.

Если принять во внимание а)дискретную природу материи, б)малые масштабы течения, рассматриваемые микрофлюидикой и нанофлюидикой, напрашиваются следующие вопросы: 1) Зачем, в XXI веке нужен континуальный подход к задачам микрофлюидики? 2) Как можно оценить границы приложимости молекулярного и континуального подходов?

Ответ на первый вопрос состоит в том, что очень велик задел в области континуального подхода, пользующегося разрабатывающейся в течение столетий теорией дифференциальных уравнений в частных производных. Поэтому, если позволяют размеры области, необходимо пользоваться этим подходом. Кроме того, молекулярный подход фактически представляет собой эксперимент, который в ряде случаев трудно объяснить и интерпретировать и поэтому в любом случае его хорошо бы сопровождать континуальным. Особое значение приобретают аналитические и асимптотические решения, позволяющие понять физическую природу процесса.

Отвечая на второй вопрос, отметим, что в литературе имеются грубые оценки границ континуального подхода [2]. Опуская длинные рассуждения и выкладки, сразу приведем конечный результат, при этом здесь и далее условимся размерные величины помечать тильдой, в отличие от безразмерных. Для газов это характерные размеры, бóльшие $\tilde{L}_{\text{газа}} = 1$ мкм; для жидкостей - размеры бóльшие $\tilde{L}_{\text{жидкости}} = 10$ нм. Это — типичные характерные масштабы длины, необходимые при нормальных условиях, чтобы плотность, вязкость, давление и прочие характеристики можно было считать непрерывными. Эти оценки являются весьма грубыми и предназначены только для того, чтобы получить представление, когда можно ожидать поведения среды как континуума и когда поток должен рассматриваться как дискретный набор взаимодействующих молекул. Кроме того, укажем, что даже в микроскопических масштабах объема обычно содержится много тысяч молекул. Например, объем с характерным линейным размером 10 нм будет содержать около 30 тысяч молекул воды, что, конечно, достаточно

для рассмотрения среды в этом микроканале как континуума. Наши оценки показывают, что даже в небольших микроустройствах течение жидкости можно считать непрерывным. Это дает основу для использования всех уравнений, методов и подходов теории сплошной среды.

Укажем типичные геометрические размеры для нашей задачи. Характерные размеры реальных мембранных элементов - доли мм, характерная длина зоны пространственного заряда порядка $0.1 - 1$ мкм, толщина зоны двойного электрического слоя меняется в зависимости от концентрации электролита от 1 нм до 100 нм.

Таким образом, согласно этим оценкам, применение континуального подхода к нашей задаче обосновано везде, кроме зоны двойного электрического слоя. Тем не менее, применение континуального подхода в зоне двойного электрического слоя общепринято и применяется, начиная с фундаментальной работы Гельмгольца. В настоящее время имеет смысл проведение расчетов по молекулярной теории и сравнение с континуальным подходом прежде всего в этой зоне. Насколько известно автору, такие интересные расчеты и сравнения еще не проделаны и ждут своих будущих исследований. Экспериментальные работы, проясняющие структуру двойного электрического слоя, также отсутствуют. Некоторые предварительные исследования можно найти в работах [21–25]. Укажем также, что выполнение и обсуждение этой задачи выходит за рамки настоящей работы. Больше не будем касаться молекулярного подхода. Упомянем только, что основными вычислительными технологиями являются молекулярная динамика (molecular dynamic simulation) и прямое моделирование методом Монте—Карло.

1.2. Поведение электролита во внешнем электрическом поле.

В важных для современных приложений течений в микромасштабах поверхностные силы в жидкой фазе становятся сравнимыми по величине с объемными. Это влечет за собой, в частности, практическую невозможность использования обычных механических принципов прокачки жидкости созданием градиента давления. На первый план выходят способы

управления течением жидкости, в которых главную роль играют электрические эффекты, создаваемые внешним электрическим полем. Альтернатив им в настоящее время не существует. (Для двухфазных микротечений возможно еще и использование сил Марангони [26], основанное на зависимости поверхностного натяжения от температуры и концентрации поверхностно-активных веществ. Но для случая однофазных течений эти силы не играют никакой роли. Поэтому в дальнейшем мы будем говорить только об электрических полях и соответствующих им кулоновых силах. Описание подобных течений можно найти в работах [27–29]).

Для создания кулоновой силы $\tilde{\mathbf{F}}_e = \tilde{q}\tilde{\mathbf{E}}$ кроме внешнего электрического поля $\tilde{\mathbf{E}}$ еще необходим и заряд $\tilde{q}$, который в континуальном подходе "размазан" по пространству. Этот заряд в обычных жидкостях (типа воды) создается ионами растворенного электролита (соль, щелочь или кислота) с мольной концентрацией положительных ионов $\tilde{c}^+$ и отрицательных $\tilde{c}^-$ и с валентностями соответственно z^+ и z^-. (Размерные величины, в отличие от безразмерных, условимся обозначать тильдой.) Очень часто в качестве раствора электролита используется раствор поваренной соли $NaCl$, для которой мы будем предполагать полную диссоциацию

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-.$$

При наличии плотности заряда $z^+\tilde{c}^+ + z^-\tilde{c}^-$ (для одновалентной жидкости, $z^+ = -z^- = 1$, плотность заряда — это просто разность концентраций ионов, $\tilde{c}^+ - \tilde{c}^-$) и напряженности электрического поля $\tilde{\mathbf{E}} = -\nabla\tilde{\Phi}$ в правой части уравнений Навье-Стокса

$$-\tilde{\rho}\left(\frac{\partial\tilde{\mathbf{U}}}{\partial\tilde{t}} + (\tilde{\mathbf{U}}\nabla)\tilde{\mathbf{U}}\right) - \nabla\tilde{\Pi} + \tilde{\mu}\nabla^2\tilde{\mathbf{U}} = \tilde{F}(z^+\tilde{c}^+ + z^-\tilde{c}^-)\nabla\tilde{\Phi}, \quad \nabla\cdot\tilde{\mathbf{U}} = 0 \quad (1.1)$$

появляется плотность кулоновой силы $\tilde{F}(z^+\tilde{c}^+ + z^-\tilde{c}^-)\nabla\tilde{\Phi}$, где $\tilde{F}$ - число Фарадея, равное заряду одного моля ионизированных молекул и связанное с числом Авогадро $\tilde{N}_A$ и зарядом электрона e соотношением

$$\tilde{F} = \tilde{N}_A\tilde{e} = 9.65 \times 10^4 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Наличие плотности заряда и электрического тока, создаваемого потоком ионов, создает электрическое и магнитное поля, описываемые системой

уравнений Максвелла для сплошной среды (в отличие от уравнений Максвелла для вакуума) [17]. В задачах, рассматриваемых в данной работе, изменениями по времени электрического и магнитного полей можно пренебречь, $\partial\tilde{\mathbf{E}}/\partial\tilde{t} = \partial\tilde{\mathbf{B}}/\partial\tilde{t} = 0$ и система Максвелла расцепливается на две пары несвязанных между собой уравнений. Уравнения для напряженности электрического поля имеют вид [17]:

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{E}} = \frac{\tilde{F}(z^+\tilde{c}^+ + z^-\tilde{c}^-)}{\tilde{\varepsilon}}, \tag{1.2}$$

$$\nabla \times \tilde{\mathbf{E}} = 0. \tag{1.3}$$

Здесь $\tilde{\varepsilon}$ - диэлектрическая проницаемость среды. Последнее уравнение можно проинтегрировать, введя потенциал $\tilde{\Phi}$ из соотношения $\tilde{\mathbf{E}} = -\nabla\tilde{\Phi}$.

$$\tilde{\varepsilon}\nabla^2\tilde{\Phi} = \tilde{F}(z^+\tilde{c}^+ + z^-\tilde{c}^-). \tag{1.4}$$

Для замыкания системы уравнений, описывающих течение электролита в электрическом поле, необходимо добавить уравнение транспорта анионов и катионов, которое является обобщением уравнения конвекции-диффузии. Перенос ионов в жидкости осуществляется тремя различными механизмами. Два механизма общеизвестны, это перенос ионов конвекцией и диффузией. В силу электрической заряженности частиц добавляется третий механизм переноса, называемый электромиграцией: положительные ионы движутся в сторону катода, а отрицательные ионы – в сторону анода. Предположение, вводимое для потока, вызванного электромиграцией, аналогично закону Фика: поток ионов благодаря электромиграции пропорционален силе, действующей на частицу и концентрации частиц. Поток в молях тогда равен

$$\tilde{\mathbf{j}}_i = -\tilde{\nu}_i z_i \tilde{F}\tilde{c}_i\nabla\tilde{\Phi} = \tilde{\nu}_i z_i \tilde{F}\tilde{c}_i\tilde{\mathbf{E}} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}, \text{где} \quad i = +, -. \tag{1.5}$$

Между потоком и силой стоит коэффициент пропорциональности $\tilde{\nu}_i$, характеризующий свойства переноса. Он называется мобильностью, потому что показывает, насколько мобилен данный вид заряженных частиц в электрическом поле; мобильность легко измерять экспериментально. Ускорение потока компенсируется некоторым внутренним трением системы, и поэтому

частицы не ускоряются в соответствии со вторым законом Ньютона, а движутся с постоянной скоростью, “дрейфуют”. Внутреннее трение обуславливается броуновским движением и неупругим столкновением молекул, а при наличии некоторой внешней силы — электростатической, магнитной либо акустической — возникает дрейф. Поток может быть выражен в единицах массы, но более удобной величиной для практического использования в нашем случае является поток (1.5), измеряемый в молях, который и будет применен.

В случае слабого раствора электролита коэффициент мобильности может быть получен из следующих рассуждений. При отсутствии обычной диффузии электроконвекция, которая является особым родом диффузии, также отсутствует. Поэтому разумно предположить $\tilde{\nu}_i$ пропорциональным $\tilde{D}_i$. С другой стороны, силы трения, превращающие упорядоченное движение в неупорядоченное броуновское движение, пропорциональны кинетической энергии молекулы (иона) $\tilde{k}_B\tilde{T}$, где $\tilde{k}_B$ - постоянная Больцмана, а $\tilde{T}$ - абсолютная температура в градусах Кельвина. Соответственно, $\tilde{\nu}_i$ должно быть обратно пропорционально $\tilde{k}_B\tilde{T}$:

$$\tilde{\nu}_i = \frac{\tilde{D}_i}{\tilde{N}_A\tilde{k}_B\tilde{T}}. \tag{1.6}$$

Число Авогадро используется для нормировки величины к 1 моль. Эту формулу обычно записывают, используя определение универсальной газовой постоянной $\tilde{R} = \tilde{k}_B\tilde{N}_A$:

$$\tilde{\nu}_i = \frac{\tilde{D}_i}{\tilde{R}\tilde{T}}. \tag{1.7}$$

Полученное соотношение носит название зависимости Нернста-Эйнштейна.

Принимая во внимание перенос ионов также конвекцией и диффузией, придем к окончательному выражению для потока ионов всеми тремя механизмами [30]:

$$\tilde{\mathbf{j}}^+ = \tilde{c}^+\tilde{\mathbf{U}} - \tilde{D}^+ \cdot \nabla\tilde{c}^+ - \frac{z^+\tilde{D}^+\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{c}^+\nabla\tilde{\Phi}, \tag{1.8}$$

$$\tilde{\mathbf{j}}^- = \tilde{c}^-\tilde{\mathbf{U}} - \tilde{D}^- \cdot \nabla\tilde{c}^- - \frac{z^-\tilde{D}^-\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{c}^-\nabla\tilde{\Phi}, \tag{1.9}$$

где $\tilde{\mathbf{U}}$ - локальная скорость жидкости. Подстановка этих уравнений в законы сохранения ионов,

$$\frac{\partial \tilde{c}^+}{\partial \tilde{t}} + \nabla \cdot \tilde{\mathbf{j}}^+ = 0, \quad \frac{\partial \tilde{c}^-}{\partial \tilde{t}} + \nabla \cdot \tilde{\mathbf{j}}^- = 0, \tag{1.10}$$

даст уравнение транспорта ионов [30]:

$$\frac{\partial \tilde{c}^+}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\mathbf{U}} \cdot \nabla \tilde{c}^+ = \frac{z^+ \tilde{D}^+ \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \nabla \cdot \left(\tilde{c}^+ \nabla \tilde{\Phi} \right) + \tilde{D}^+ \nabla^2 \tilde{c}^+, \tag{1.11}$$

$$\frac{\partial \tilde{c}^-}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\mathbf{U}} \cdot \nabla \tilde{c}^- = \frac{z^- \tilde{D}^- \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \nabla \cdot \left(\tilde{c}^- \nabla \tilde{\Phi} \right) + \tilde{D}^- \nabla^2 \tilde{c}^-. \tag{1.12}$$

В случае отсутствия электромиграции (т. е. либо отсутствует электрическое поле, либо частицы нейтральны) и предполагая $\tilde{D}^+ = \tilde{D}^- = \tilde{D}$, получаем хорошо известное уравнение конвекции-диффузии:

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\mathbf{U}} \nabla \tilde{c} = \tilde{D} \nabla^2 \tilde{c}. \tag{1.13}$$

Движение заряженных частиц приводит к возникновению электрического тока. Плотность электрического тока определяется соотношением [30]

$$\tilde{\mathbf{i}} = \tilde{F} \sum_{(i)} z_i \tilde{\mathbf{j}}_i, \qquad (\text{А} \cdot \text{м}^{-2}) \tag{1.14}$$

где суммируются все потоки ионов с учетом валентности и знака. Если нет концентрационных градиентов и нет движения жидкости, то движение заряженных носителей вызывается только электромиграцией:

$$\tilde{\mathbf{i}} = \tilde{\sigma} \tilde{\mathbf{E}} = -\tilde{\varkappa} \nabla \tilde{\Phi}, \tag{1.15}$$

где

$$\tilde{\varkappa} = \tilde{F}^2 \sum_{(i)} z_i^2 \tilde{\nu}_i \tilde{c}_i \tag{1.16}$$

является электрической проводимостью, а обратная ей величина — сопротивлением. В уравнении (1.15) легко узнается закон Ома. Заметим, когда имеется диффузия в силу концентрационных градиентов или конвективного движения, закон Ома не выполняется вследствие дополнительного механизма переноса ионов диффузией или конвенцией.

Легко выводится формула для молярной проводимости:

$$\tilde{\Lambda}_i = \frac{\tilde{\varkappa}_i}{\tilde{c}_i} = \tilde{F}^2 z_i^2 \tilde{V}_i. \tag{1.17}$$

Это проводимость 1 м^3 раствора, содержащего 1 моль ионов.

1.3. Электроселективные поверхности: электрические мембраны, электроды и система микро- и наноканалов.

Происходящие в микромасштабах процессы очень сильно зависят от типа ограничивающей течение поверхности. Весьма перспективными с точки зрения приложений являются так называемые электро-селективные или ионо-селективные поверхности. Это поверхности, пропускающие только один тип ионов: либо анионы, либо катионы. В таком случае поверхности, соответственно, называются катионообменные (пропускают положительные ионы) или анионообменные (пропускают отрицательные ионы). Примерами электро-селективными поверхностей являются полупроницаемые электрические мембраны, электроды а также искусственные системы микро- или наноканалов. Поведение электролита около таких поверхностей приобретает многие необычные черты поведения, используемые в практических приложениях, см. например [31–33].

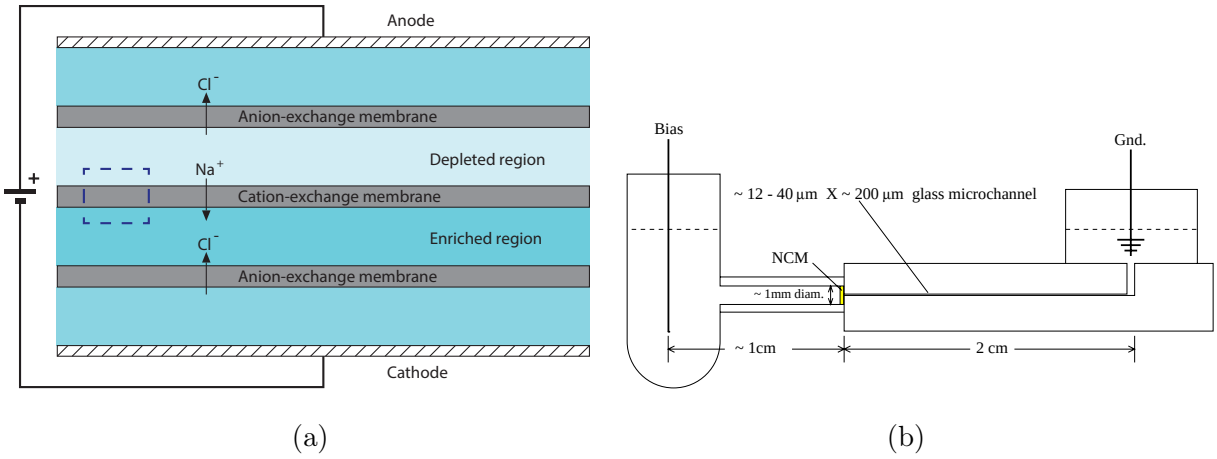
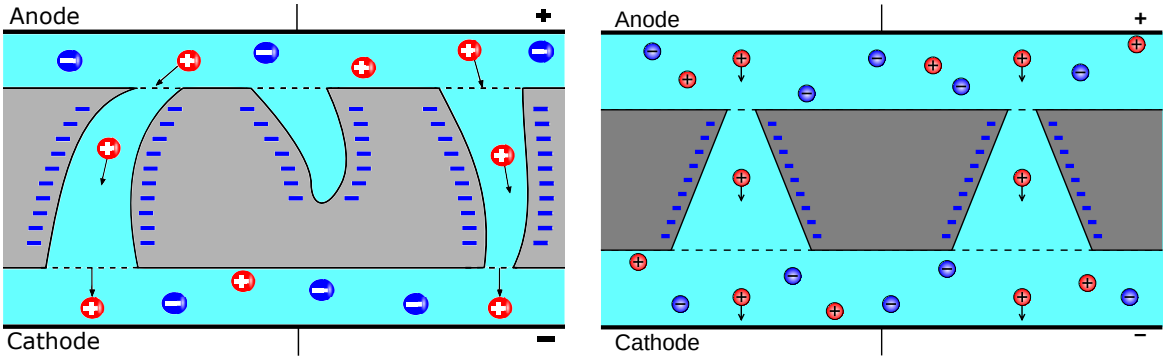


Рис. 1.1: (a) Схема простейшей электродиализной установки для опреснения воды. При наложенной разности потенциала на электродах между двумя верхними мембранами, катионообменной и анионообменной, образовывается область обессоленного раствора, между двумя нижними мембранами – область обогащенного раствора. (b) Использование мембраны толщиной 10 нм в жидкостном микродиоде [34].

На рис. 1.1(a) схематически изображен элемент или простейшая мембранная установка, применяемая, в частности, для обессоливания воды. Для простоты в качестве электролита взята поваренная соль NaCl. Отметим, что обессоливание - это одно из первых приложений электроселектив-

ных поверхностей. Смысл устройства состоит в том, что между электродами, располагаются погруженные в раствор электролита катионообменная и анионообменная мембраны. При включении постоянной разности напряжения на электродах положительные ионы устремляются к отрицательному электроду, а отрицательные - к положительному. Однако, стоящая на их пути катионообменная мембрана пропускает положительные ионы, а анионообменная - только отрицательные ионы. В результате образуются две зоны между мембранами - так называемая зона обогащенного раствора и зона обедненного раствора. Типичное расстояние между мембранами порядка долей мм, вплоть до мм. В обычных промышленных установках используются кассеты, где количество таких пар колеблется от нескольких десятков до нескольких сотен на пару катод–анод [35].



(a) (b)

Рис. 1.2: (a) Схематическое изображение заряженных нанопор внутри обычной мембраны. (b) Система искусственных конических нанопор, действующая как селективная поверхность.

Материалом мембран, в частности, являются ионообменные смолы, которые берутся в форме плоского листа [35]. Ионообменная смола - это органический полимер, являющийся пористой средой. Размер пор — от десятков до сотен нм и зависит от разновидности используемой в мембране смолы [35]. Нанопоры такого полимера переплетены случайным образом внутри мембраны, а стенки пор являются электрически заряженными, допустим, отрицательно. Тогда отрицательные ионы не могут заходить внутрь нанопоры, так как они будут выталкиваться одноименно заряженными стенками пор. Эти ионы называются неподвижными или фиксированными. Положительные ионы являются подвижными и могут двигать-

ся в мембрану и обратно. Именно подвижные ионы дают электрический ток. Качественная картина поведения ионов внутри мембраны дана на рис. 1.2(a). Типичная толщина мембраны, используемой для обессоливания, имеет толщину порядка 0.5 мм с концентрацией подвижных ионов порядка $\tilde{N} = 10^3$ моль/м^3 и с селективностью порядка 90%, которая зависит от концентрации ионов вне мембраны. Понятие электроселективности (иногда называемое эффективностью мембраны) означает, что реальные (несовершенные) мембраны, в отличие от идеальных (совершенных), пропускают какое-то количество отрицательных ионов, хотя их процент невелик. Как следствие потока ионов, в окрестности межфазной поверхности будет образовываться градиент концентрации ионов, называемый концентрационной поляризацией, и идентичный тому, что образуется около электродов. В результате - концентрация соли около мембраны мала, а электрическое поле велико. Упомянем, что система искусственных заряженных нанопор действует как ионоселективная поверхность. На рис. 1.2(b) изображена такая система для конических нанопор. Ценность такой поверхности в том, что расположением и формой нанопор можно регулировать свойства ионоселективной поверхности, в частности, при конических порах поверхность приобретает свойство выпрямления электрического тока [1].

Теперь запишем уравнения, описывающие процессы внутри пористой мембраны с плотностью заряда $\tilde{N}$ внутри нее. $\tilde{N}$ обычно указывается в паспорте мембраны. В уравнение Пуассона (1.4) добавится источниковый член:

$$\tilde{\varepsilon}\nabla^2\tilde{\Phi} = \tilde{F}(z^+\tilde{c}^+ + z^-\tilde{c}^-) + \tilde{F}\tilde{N}. \tag{1.18}$$

Движение жидкости в пористой среде внутри мембраны описывается уравнением Дарси. Так как скорость жидкости в пористой среде намного меньше, чем в окружающем мембрану электролите [35], то будем полагать скорость внутри мембраны равной нулю, $\tilde{\mathbf{U}} = 0$. Тогда перенос ионов внутри мембраны будет осуществляться только диффузией и электромиграцией:

$$\tilde{\mathbf{j}}^+ = -\tilde{D}^+ \cdot \nabla\tilde{c}^+ - \frac{z^+\tilde{D}^+\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{c}^+\nabla\tilde{\Phi}, \tag{1.19}$$

$$\tilde{\mathbf{j}}^- = -\tilde{D}^- \cdot \nabla\tilde{c}^- - \frac{z^-\tilde{D}^-\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{c}^-\nabla\tilde{\Phi}. \tag{1.20}$$

Как сказано выше, современные установки по обессоливанию воды состоят из сотен элементарных ячеек, расположенных параллельно [36]. В других применениях электроселективных поверхностей может использоваться только одна ячейка, например, в микроустройствах, выпрямляющих переменный электрический ток, в так называемых жидкостных микродиодах [34]. В жидкостных диодах вместо полупроводников используются электрические мембраны. Пример такого устройства дан на рис. 1.1(б). Отметим недавно экспериментально открытый эффект сверхконцентрации и самофокусировки около электрических мембран, который авторы предполагают использовать для лечения болезни Альцгеймера и ранних стадий рака,см. [31–33, 37]. Другие многочисленные примеры использования электроселективных поверхностей можно найти в обзоре [1].

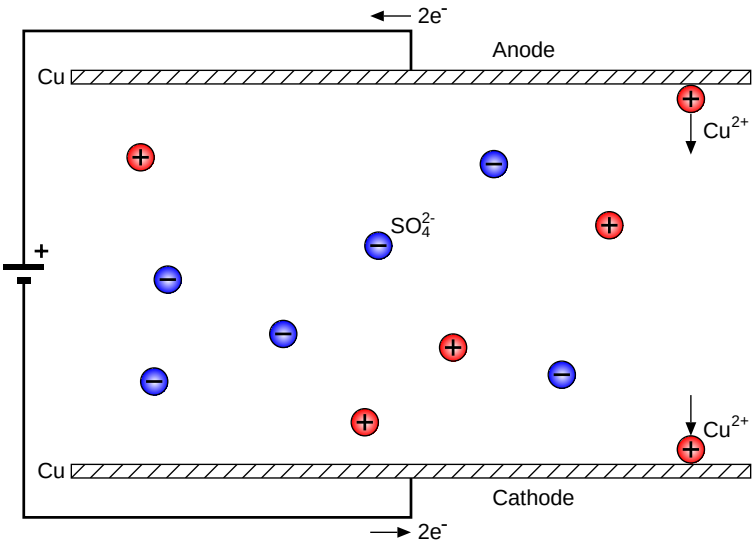


Рис. 1.3: Гальванический элемент с медными электродами, которые могут рассматриваться как электроселективные поверхности.

Рассмотрим еще один пример электроселективной поверхности, схематически изображенной на рис. 1.3. Пусть два медных электрода погружены в раствор сульфата меди, $CuSO_4$, и образуют электрохимическую ячейку. Если мы прикладываем к ячейке ЭДС, то она называется электролизером, а процесс, который будет происходить, — электролизом. Электролит в воде диссоциирует на ионы Cu^{2+} и SO_4^{2-}. Если приложить разность потенциалов, то на электродах начнет происходить реакция и пойдет электрический ток. Разность потенциалов будет двигать катионы Cu^{2+} к като-

ду, а анионы SO_4^{2-} — к аноду. На аноде будет происходить эмиссия меди с поверхности электрода в раствор:

$$Cu \to Cu^{2+} + 2e^-.$$

Два свободных электрона пойдут по проводам цепи, а ионы Cu^{2+} начнут свое движение через электролит к катоду, где будет происходить отложение меди:

$$Cu^{2+} + 2e^- \to Cu.$$

Электроны по внешней части цепи подойдут к катоду для превращения иона меди в нейтральный атом. Для данного вида электрической цепи только ионы меди будут взаимодействовать с электродами, которые действуют как идеальная электрическая мембрана, не пропускающая анионы. В случае несоответствия ионов металла и металла на электродах происходят более сложные электрохимические реакции, но опять таки система действует как электроселективная поверхность.

1.4. Вольт-амперная характеристика и понятие допредельных, предельных и сверхпредельных токовых режимов.

Исследование эффектов, возникающих при пропускании электрического тока через раствор электролита, является фундаментальной задачей современной физики [38–45], впервые рассмотренной Гельмгольцем. Детальный обзор современного состояния проблемы можно найти в обзоре [1].

При приложении к электродам мембраны разности потенциалов $\Delta\tilde{V}$ в электролите создается поток анионов и катионов, описываемых формулами (1.8), (1.9), (1.19) и (1.20). Движущиеся ионы, как носители заряда, создают электрический ток (1.14). Первичную и очень важную информацию о мембранных системах дает вольт-амперная характеристика – зависимость плотности электрического тока $\tilde{j}$ через поверхность ионообменной мембраны от приложенной разности потенциалов $\Delta\tilde{V}$ [35, 46–49], которую достаточно просто измерить в эксперименте.

Экспериментальные данные ясно отражают существование трех характерных токовых режимов, схематически изображенных на рис. 1.4 и

помеченных I, II и III. При малых разностях потенциалов ток оказывается пропорциональным приложенной разности потенциалов, то есть подчиняется закону Ома (1.15)–(1.16), где коэффициентом пропорциональности является проводимость системы. Режим I называют омическим или допредельным. При увеличении $\Delta\tilde{V}$ наступает насыщение электрического тока, когда при увеличении разности потенциалов ток практически не меняется и выходит на плато, режим II – на рисунке. Этот режим называется предельным, а достигнутый ток называется током насыщения $\tilde{j}_{lim}$. Наконец, при дальнейшем увеличении тока наступает сверхпредельный токовый режим III, когда опять происходит рост тока с увеличением разности потенциалов. В этой области наблюдаются временны́е колебания тока около среднего значения, регулярные при малых закритичностях и хаотичные при больших, на рисунке помеченные IIIa IIIb [50].

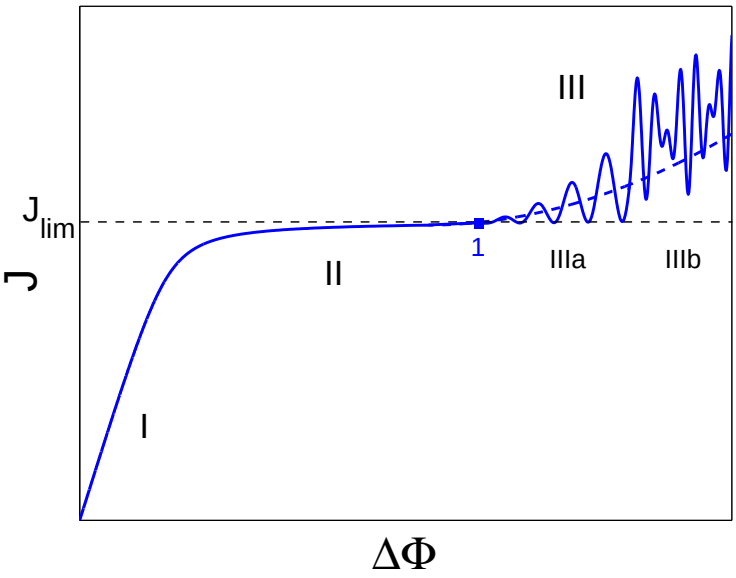


Рис. 1.4: Типичная вольт-амперная характеристика с тремя характерными участками: режимы допредельных, предельных и сверхпредельных токов, I, II и III.

Режим допредельных токов был объяснен еще В. Левичем [46], который дал правильное описание электрогидродинамической структуры пространства между мембранами при допредельных омических режимах. Он показал, что в окрестности поверхности мембраны, сразу за тонким двойным электрическим слоем, находится равновесный диффузионный слой, удовлетворяющий условию электронейтральности. Толщина двойно-

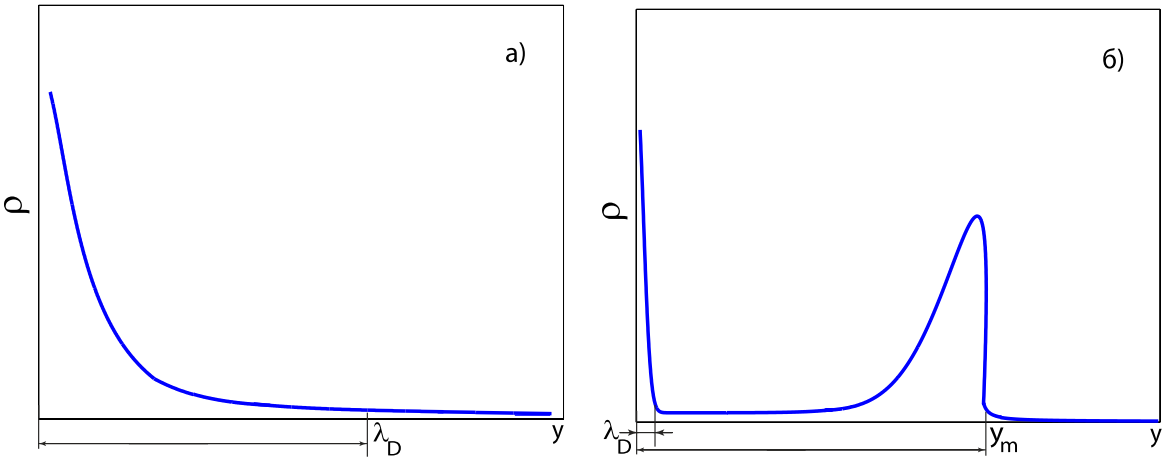
го электрического слоя, в зависимости от концентрации ионов, меняется 1 от до 100 нм. Как правило, его толщина считается порядка 10 нм. Для описания допредельного тока достаточно считать задачу стационарной, $\partial/\partial t = 0$, и однородной вдоль поверхности мембраны, $\partial/\partial x = \partial/\partial y = 0$. В таком случае система уравнений в частных производных Нернста-Планка-Пуассона-Стокса приводится к обыкновенному дифференциальному уравнению и при малом двойном электрическом слое задача может быть решена асимптотическими методами. Для нахождения этого решения нет необходимости рассматривать процессы внутри пористой мембраны. При решении [30, 46] было неявно использовано понятие совершенной мембраны, селективность которой равна 100%. Решение можно физически интерпретировать как результат баланса между диффузией и электромиграцией; перенос ионов конвекцией отсутствует. Приведем только результат, опустив детали решения. Выражение для вольт-амперной характеристики

$$\frac{\tilde{j}}{\tilde{j}_{lim}} = \frac{e^{\Delta V} - 1}{e^{\Delta V} + 1}, \tag{1.21}$$

где $\tilde{j}_{lim}$- предельный ток, разность потенциала ΔV отнесена к термическому потенциалу. Из этого выражения легко видеть, что при $\Delta V \to 0$ ток линейно зависит от разности потенциала, $\tilde{j}/\tilde{j}_{lim} = 2\Delta V$, а при $\Delta V \to \infty$ ток стремится к предельному значению, $\tilde{j} \to \tilde{j}_{lim}$. Типичное поведение плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ показано на рис. 1.5(a): внутри двойного ионного слоя заряд экспоненциально тухнет при отходе от мембраны и равен нулю в диффузионном слое.

В. Левич указал в конце 50-х годов прошлого века на математические сложности возникающие в модели электронейтральности вблизи режима предельных токов и решение (1.21) не имеет физического смысла, когда $j \geqslant j_{lim}$. Начиная с 60-х годов, многие исследователи внесли свой вклад в исследование электрического двойного слоя, пытаясь разрешить вышуказанное противоречие. Б.М. Графов и А.А. Черненко [51] провели первое аналитическое исследование электрического двойного слоя при наличии электрического тока. В. Смирл и Дж. Ньюман [38] проделали переход от квази-равновесного состояния к неравновесному электрическому двойному слою.

Исследования предельных режимов завершились работой И. Рубинштейна и Л. Штильмана [40], которые разработали работающую модель для объяснения поведения неравновесного электрического двойного слоя. Они предложили существование области пространственного заряда, как составной части макроскопического диффузионного слоя. Зона пространственного заряда намного больше толщины двойного электрического слоя и может увеличиваться вплоть до 1 мкм. Эта область затрудняет подход ионов к мембране и, таким образом, создается большое электрическое сопротивление и, как результат, ток практически не меняется с изменением разности потенциала. Неожиданным оказался тот факт, что пространственный заряд имеет локальный максимум вдали от стенки, см. рис. 1.5(б). Зона пространственного заряда все более отходит от стенки с увеличением разности потенциалов между мембранами. Авторы статьи действовали в рамках стационарной, $\partial/\partial t = 0$, и однородной вдоль поверхности мембраны, $\partial/\partial x = 0$, модели, они предполагали поверхность мембраны совершенной, т. е. с селективностью 100%. Конвективная составляющая потока ионов не включалась, и решение рассматривалось как результат баланса между диффузией и электромиграцией. Процессы в пористой мембране также не рассматривались.



(a) (b)

Рис. 1.5: Распределение плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ (a) в случае допредельного режима и (b) в случае режима предельного тока.

Математически задача сводится к решению обыкновенного дифференциального уравнения Пенлеве второго рода. Уравнение Пенлеве имеет

очень сложную структуру решений, это нелинейное уравнение с переменными коэффициентами, Рубинштейн и Штильман, несмотря на наличие аналитического решения, предпочли решать его численно. Работа [40] дала ключ к пониманию предельных режимов и обеспечила успех в их дальнейших исследованиях [44, 52–55]. Эффективный асимптотический метод решения задачи (метод декомпозиции), разработанный в серии работ М.Х. Уртенова, В.А. Бабешко, В.В. Никоненко и др. [44, 52–55], дал простое аналитическое решение одномерной стационарной задачи в пределе малого числа Дебая.

1.5. Физические механизмы сверхпредельных токов.

Долгое время, начиная с работ В. Левича, загадкой представлялся режим сверхпредельных токов, так как не было понятно, почему, начиная с некоторого напряжения, ток переставал быть константой и начинал резко возрастать с увеличением разности потенциалов, иногда даже резче, чем в омической зоне. Работа И. Рубинштейна и Л. Штильмана [40] не отвечала на этот вопрос. Причиной возникновения сверхкритических токов может служить несколько физических механизмов, указанных на диаграмме 1.6 [50]:

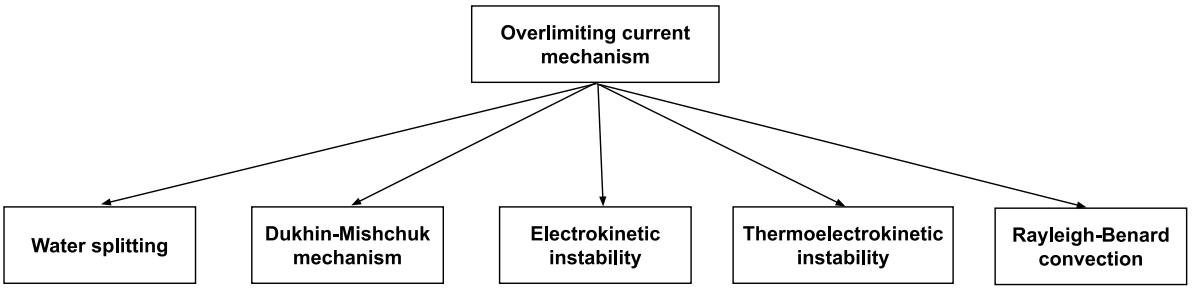


Рис. 1.6: Диаграмма возможных механизмов появления сверхкритических токов [50].

а) Возникновение диссоциации воды при высоких напряжениях является причиной дополнительных носителей заряда,

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-,$$

а значит, дает рост тока на вольт-амперной характеристике.

б) Диссоциация косвенно приводит к более важному эффекту, не столь очевидному, как первый, но длительное время считавшемуся основным физическим механизмом, ответственным за появление сверхкритических режимов, так называемой экзальтации Харкаца. Генерация ионов OH^- и H^+ около поверхности мембраны возмущает электрическое поле, что в свою очередь увеличивает (экзальтирует) перенос ионов соли, то есть OH^- - ионы в обедненном ионном слое, прилегающем к мембране, притягивают катионы соли (например, Na^+) из объема и этим приводят к сверхкритическим токам. Данный механизм обсуждался в недавних экспериментальных работах Ю. Танаки [56], группы В. Никоненко [57], Х. Чэнга [58] и в теоретической работе О. Матара [59]. Из результатов этих работ можно сделать вывод: для возбуждения данного механизма требуются очень большие электрические поля, не меньше, чем 10^4 В/см. Такие большие поля невозможны в монополярных мембранах, анион-обменных или катион-обменных, которые являются темой данной работы. Следовательно, первый механизм для нашего случая не работает. Однако, укажем, что для биполярных мембран, применяемых для производства кислот и щелочей, первый механизм вполне работоспособен и может приводить к возникновению сверхпредельного тока, см. рис. 1.7, взятый из работы [58]. Дальнейшее обсуждение биполярных мембран и механизма диссоциации воды, как объяснение сверхкритических токов выходит за рамки настоящего исследования, посвященного монополярным мембранам.

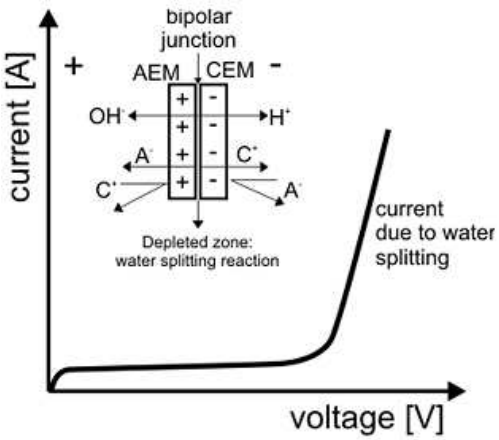


Рис. 1.7: Вольт-амперная характеристика и режим сверхпредельных токов в биполярной мембране [58]

в) Типичным явлением в гидродинамике является потеря устойчивости режима, приводящая к его смене, так называемая гидродинамическая неустойчивость [26,60,61]. Внутри электролита и мембраны проходит электрический ток, поэтому выделяется джоулево тепло. Поэтому в системе в принципе возможна неустойчивость Рэлея-Бенара, но не классическая, когда задается разность температуры на границах области (см. монографии С. Чандрасекара [62], Г.З. Гершуни и Е.М. Жуховицкого [63]), а связанная с внутренними источниками тепла. Этот случай весьма коротко разобран в главе V, параграфе 40, монографии Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкого, А.А. Непомнящего [64], однако применять результаты к нашему случаю затруднительно, так как для расчета источниковых членов необходимо знание электрического поля, распределение концентраций ионов, которое определяет электрическое сопротивление и условия теплоотдачи на внешних границах мембраны. Вопросу об оценке выделенного тепла в микросистемах при прохождении через них электрического поля посвящены работы [65–78].

Экспериментально разницу температур в мембране и окружающей среде в этих работах оценивают в несколько градусов. Используя эту экспериментальную информацию и принимая типичное расстояние между мембранами $\tilde{H}$=0.5 мм, можно оценить число Рэлея:

$$Ra = \frac{\tilde{g}\tilde{\beta}\Delta\tilde{T}\tilde{H}^3}{\tilde{\nu}\tilde{a}},$$

где $\tilde{g}$- ускорение свободного падения, β- коэффициент теплового расширения, $\Delta\tilde{T}$- типичная разность температур, $\tilde{H}$- типичный геометрический размер, $\tilde{\nu}$- кинематическая вязкость и $\tilde{a}$- температуропроводность. Для вышеуказанных параметров число Рэлея для мембранной системы имеет порядок 1. В простейшем модельном случае нагрева нижней стенки с некоторой постоянной вдоль стенки температурой и охлаждения верхней стенки критическое значение числа Рэлея Ra^* и критическое волновое число k^* находится аналитически (см., например, [63]):

$$Ra^* = \frac{27}{4}\pi^4 \approx 660, \quad k^* = \frac{\pi}{\sqrt{2}}.$$

Соответствующая кривая нейтральной устойчивости показана на рис.1.8.

Другие краевые условия на стенках меняют значение Ra^* (см. [62]), но порядок критического числа Рэлея остается прежним. Поэтому можно сделать предварительный вывод, что для вышеуказанных параметров число Рэлея явно мало для проявления неустойчивости Рэлея–Бенара.

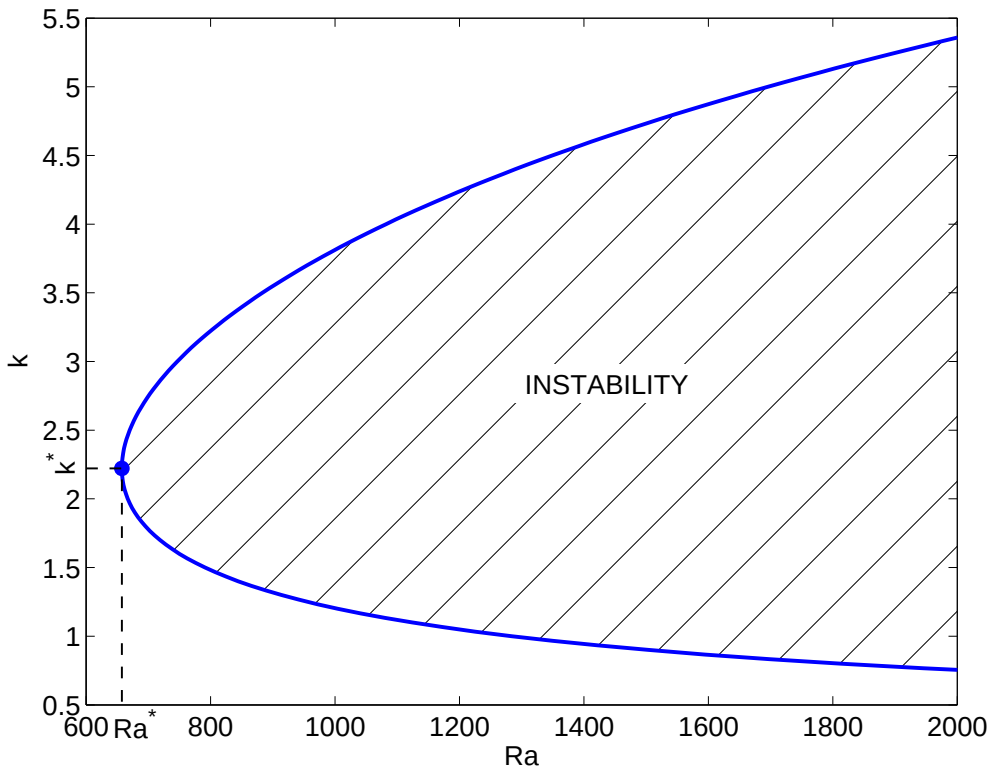


Рис. 1.8: Кривая нейтральной устойчивости Рэлея-Бенара с критическими значениями $Ra^* = 660$ $k^* = 2.22$ [63].

Вышеприведенной оценки недостаточно для окончательных выводов о роли конвекции Рэлея-Бенара в нашей проблеме, так как в случае мембранной системы движущим механизмом неустойчивости является не разность температур верхней и нижней стенок, а выделяющееся джоулево тепло. Выделение тепла в единицу времени в единице объема пропорционально скалярному произведению векторов электрического тока и напряженности поля $\tilde{\mathbf{j}} \cdot \tilde{\mathbf{E}}$ или квадрату напряженности и проводимости $\tilde{\varkappa} \cdot \tilde{E}^2$. Для окончательного вывода о возможности конвекции Рэлея-Бенара для мембраны необходимо добавить к уравнениям Нернста-Планка-Пуассона-Стокса уравнение баланса энергии с источниковым членом, ответственным за джоулево тепло, и решать совместную систему. В настоящее время такая задача не решена, и необходимы дальнейшие исследования в этом на-

правлении. Предварительный вывод, сформулированный в нашей работе, – неустойчивость Рэлея-Бенара не проявляется для мембранных систем.

В экспериментах [79, 80] также было установлено, что эффекты гравитационной конвекции при характерном для экспериментов расстоянии между мембранами 0.5÷1.5 мм не могут быть ответственными за появление сверхпредельных токов.

г) Электрокинетическую неустойчивость, являющуюся темой настоящей диссертации, разберем в отдельном параграфе.

1.6. Электрокинетическая неустойчивость как новый вид электрогидродинамической неустойчивости и основной механизм, ответственный за переход к сверхпредельным токам.

Режимы допредельных и предельных токов соответствуют одномерным состояниям равновесия, в которых диффузия и электромиграция уравновешивают друг друга, а конвекция не включена в процесс, так как скорость жидкости равна нулю. Это состояние равновесия напоминает равновесие в тепловой конвекции Рэлея-Бенара. Такое состояние равновесия может потерять устойчивость. Имеются два вида электрогидродинамической неустойчивости в электролитах при прохождении через них электрического тока: 1) неустойчивость, возникающая из–за объемных электрических сил [81–88]; 2)электро-осмотическая или электрокинетическая неустойчивость “первого” рода (в нашей терминологии - неустойчивость допредельных режимов) [89–94], и “второго” рода по терминологии Духина-Мищук (в нашей терминологии - неустойчивость предельных режимов) [89–92]. В электроосмосе первого рода скорость проскальзывания порождается действием тангенциального электрического поля на заряд в двойном электрическом слое [95], тогда как в случае электроосмоса второго рода скорость проскальзывания порождается действием электрического поля на заряд в зоне пространственного заряда, см. рис. 1.5.

Подчеркнем, что во всех перечисленных в данной секции теоретических работах принята схема совершенной мембраны. В этой модели рассматривается только фаза электролита, а нанопористая мембрана исключе-

на из рассмотрения. На границе электролит-мембрана $\tilde{y} = 0$ принимаются следующие условия:

$$\frac{\tilde{F}\tilde{c}^-}{\tilde{R}\tilde{T}}\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}} + z^-\frac{\partial\tilde{c}^-}{\partial\tilde{y}} = 0, \quad \tilde{c}^+ = \tilde{p} \gg \tilde{c}_0, \quad \tilde{\Phi} = 0, \quad \tilde{\mathbf{U}} = 0. \tag{1.22}$$

Первое условие означает абсолютную непроницаемость для отрицательных ионов, второе условие — концентрация положительных ионов равна некоторой величине, намного большей характерной концентрации ионов в растворе, третье условие — электрический потенциал вдоль мембраны постоянен и без ограничения общности может принят равным нулю, четвертое — вектор скорости на поверхности равен нулю. Обсуждение этих условий оставим до следующей главы.

Как было выяснено 15 лет назад, в пионерской работе Б. Рубинштейна и И. Зальцмана [95], при наличии потока ионов к селективной поверхности наблюдается новый тип электрогидродинамической неустойчивости — так называемая электрокинетическая или электроконвективная неустойчивость; именно она ответственна за возникновение сверхкритических токов. Эта неустойчивость электро-осмотического типа “второго” рода. То есть двойной электрический слой или объемные силы не могут быть причиной неустойчивости. Мы будем использовать в нашей работе термин электрокинетическая неустойчивость или неустойчивость Рубинштейна-Зальцмана, так как термин электроконвективная неустойчивость используется еще и для других типов электрогидродинамической неустойчивости, не связанных с нашей задачей.

В работе Рубинштейна–Зальцмана [96] использовался метод асимптотических разложений, и линейная устойчивость была исследована аналитическими методами. Авторы разбили всю исследованную область на область пространственного заряда и электронейтральную область. Основным достижением работы было обобщение формулы Гельмгольца-Смолуховского на случай наличия потока ионов j к селективной поверхности и получение знаменитого выражения Рубинштейна-Зальцмана для скорости скольжения U_m на границе области y_m пространственного заряда:

$$U_m = -\frac{1}{8}\Delta V^2\frac{1}{j}\frac{\partial j}{\partial x}, \quad y = y_m. \tag{1.23}$$

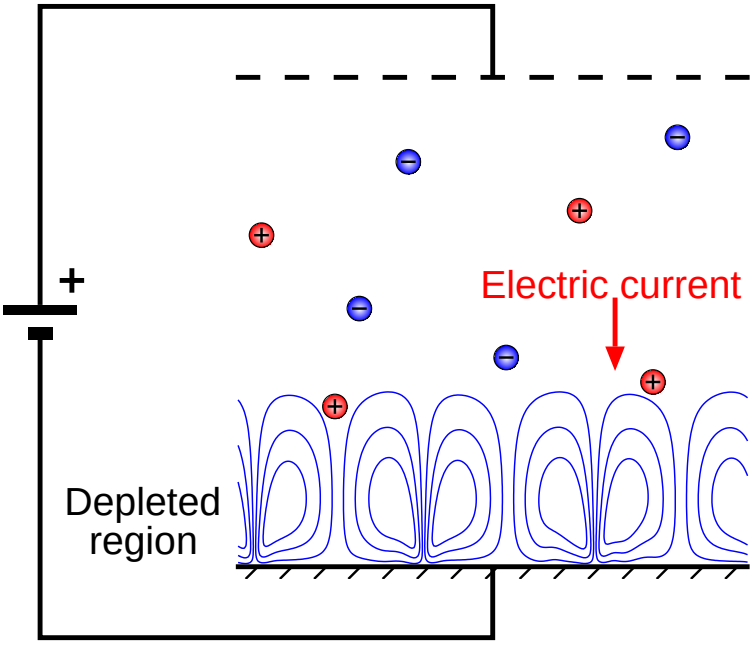


Рис. 1.9: Схема совершенной мембраны, принятая во всех перечисленных в данной секции математических моделях

Именно наличие скорости скольжения вызывает электрокинетическую неустойчивость, проявляющуюся, в частности, в индуцировании микровихрей в электронейтральной области. Для сверхпредельных режимов малая неоднородность электрического тока вдоль мембраны порождает ненулевую скорость электроосмотического проскальзывания. Скорость (1.23) в свою очередь порождает движение жидкости в диффузионном электронейтральном слое, что приводит к дальнейшему увеличению тока и появлению сверхпредельных режимов. Эта работа дала понимание физики процесса: гидродинамическое движение раствора электролита в мембранных системах порождается электрокинетическими эффектами вблизи поверхности мембраны, а не неоднородностью ионных концентраций в диффузионном слое, как это считалось раньше. Работа позволила сделать еще один фундаментальный вывод: наличие отошедшего заряда в области пространственного заряда является главной причиной и основным физическим механизмом потери устойчивости одномерного состояния равновесия, возникновения электрокинетической неустойчивости и, в конечном итоге, сверхпредельных токов. Следует указать, что математические методы, использованные для получения решения, во многом имеют своей основой примененные для одномерной стационарной задачи М.Х. Уртеновым, В.А. Бабешко и

др. [44, 52–55, 89].

И. Рубинштейн и Б. Зальцман [96] прояснили физический механизм найденной неустойчивости, они показав, что электрический заряд в зоне пространственного заряда создает тонкую пленку порядка числа Дебая в степени 2/3 около электроселективной поверхности, которая во многих смыслах ведет себя как свободная поверхность. Если область пространственного заряда локально утоньшается в некотором пятне, то в этом месте создается локальная область высокого электростатического давления Максвелла. Это высокое давление движет жидкость от пятна и индуцирует микровихри в электронейтральной области.

После пионерской работы [96] последовал цикл работ данных авторов, посвященных электрокинетической неустойчивости. В частности, выражение Рубинштейна-Зальцмана для скорости скольжения было обобщено в [97] принятием во внимание изменение разности потенциалов ΔV_1 поперек зоны пространственного заряда:

$$U_m = -\frac{1}{8}\Delta V_1^2 \frac{1}{j}\frac{\partial j}{\partial x} - \Delta V_1 \frac{\partial \Delta V_1}{\partial x}. \tag{1.24}$$

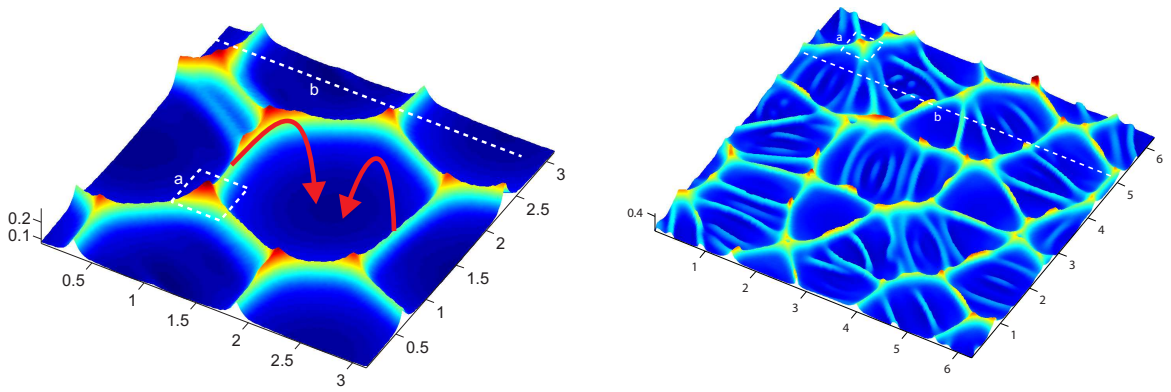
Падением потенциала в электронейтральной области часто пренебрегают, полагая $\Delta V = \Delta V_1$, и тогда выражение Рубинштейна-Зальцмана принимает особенно простой и элегантный вид (1.23).

В работах [96–101] асимптотические методы и результаты [95] были развиты и обобщены. Линейная теория устойчивости построенного одномерного решения в различных асимптотических приближениях вместе с полуасимптотическим методом исследования линейной устойчивости представлена в работе Рубинштейна, Зальцмана и Лермана [99]. Было окончательно показано, что одномерное стационарное состояние равновесия устойчиво для случая допредельных режимов и неустойчиво для сверхпредельных. Решение одномерной задачи [95] имело сингулярность плотности заряда, сильно затруднявшее его анализ. Регуляризованная задача, включающая старшие члены разложений, была предложена в работе [98]. Унифицированное решение, пригодное одновременно для допредельных и предельных режимов, получено И. Рубинштейном и Б. Зальцманом в [95].

Аналитические решения даже для одномерных состояний равновесия

имеют ограниченную область применения, и полное исследование требует численных методов. Причина сложностей - нелинейность уравнений, наличие малого параметра перед старшей производной и нескольких вложенных друг в друга пограничных слоев как около мембраны, так и в окрестности внутренней точки $y = y_m$, см. рис. 1.5(б). Последнее обстоятельство делает уже одномерную задачу похожей на задачу о классической неустойчивости уравнения Орра-Зоммерфельда с наличием внутренней особенности. Задача резко усложняется при исследовании линейной устойчивости состояния равновесия. Наиболее полный асимптотический анализ, приведенный в [95], является не полностью аналитическим, а полуаналитическим, так как многие подзадачи в нем разрешены численно; этот анализ весьма сложен для физического осмысления и в конечном итоге имеет ограниченную область приложения. Если же говорить о решении нелинейной задачи об устойчивости, которое только и позволяет теоретически получить вольт-амперную характеристику и поля концентраций, скоростей и потенциала, то применение численных методов является неотвратимым.

В работах Е.А. Демёхина, В.В. Лапченко, Е.М. Шапарь [102] , Е.Н. Калайдина, С.В. Полянских, Е.А. Демёхина [103], Е.А. Демёхина, С.В. Полянских, Ю.М. Штемлера [104] был показан автомодельный характер развития возмущений во времени, и исследована численно устойчивость этого решения, ведущая к сверхпредельным режимам. В работах Е.А. Демёхина, В.С. Шелистова, С.В. Полянских [105], Е.А. Демёхина, Н.В. Никитина, В.С. Шелистова [106], группы Дж. Хана [107] и группы А. Мани [108] проведено прямое численное решение задачи в полной постановке уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Стокса, а в работе Е.А. Демёхина, Н.В. Никитина, В.С. Шелистова [109] – в трехмерной постановке. В [105] выявлены основные когерентные структуры, возникающие при первичной неустойчивости, определены физические механизмы взаимодействия этих структур и проявления вторичной неустойчивости. В [109] исследована третичная неустойчивость, приводящая к трехмерным когерентным структурам типа гексагонов. На рис.1.10 изображены типичные когерентные структуры, полученные в [109]. Укажем исследования электрокинетической неустойчивости в более сложных случаях, когда эти исследования возможны только



(a) (b)

Рис. 1.10: Типичные гексагональные когерентные структуры электрокинетической неустойчивости: (a) в случае регулярного режима и (b) в случае хаотического [11, 109].

численно. В работе Дж. Шиффбауера, Е.А. Демёхина, Г.С. Ганченко [110] исследована электрокинетическая неустойчивость в микроканалах, Х. Чэнга, Е.А. Демёхина, В.С. Шелистова [111] влияние волнистой мембраны (эффект Духина–Мищук) на электрокинетическую неустойчивость, в статье В.С. Шелистова, Е.А. Демёхина, Г.С. Ганченко [112] - дестабилизирующее влияние гидрофобности поверхности мембраны.

Отметим в заключении, что с теоретической точки зрения электрокинетическая неустойчивость проявляет многие черты классической гидродинамической неустойчивости: имеется стационарное одномерное состояние равновесия, как, например, для классического случая неустойчивости Рэлея-Бенара, в котором состояние равновесия при превышении контрольным параметром разности температур для неустойчивости Рэлея-Бенара и разности потенциалов в случае электрокинетической неустойчивости некоторого критического значения теряет устойчивость Затем следует каскад переходов, в конечном случае приводящий к хаотизации движения жидкости. Существуют и многочисленные отличия электрокинетической неустойчивости от гидродинамической неустойчивости классического типа. Уже факт неустойчивости при практически нулевых числах Рейнольдса, является уникальным. Стоит отметить, что наблюдаемые в электроконвекции пространственные когерентные структуры (двумерные конвективные валы, трехмерные гексагональные ячейки, хаотические структуры и т. п.)

выглядят качественно аналогично известным структурам для обычной конвекции Рэлея–Бенара и Бенара–Марангони (см. [26,61,63,64]). Таким образом, несмотря на внешнюю схожесть, электрокинетическая неустойчивость представляет собой гораздо более сложное явление как с точки зрения физики явления, так и с точки зрения математической формализации задачи.

После теоретического открытия существование электрокинетической неустойчивости было подтверждено многочисленными экспериментами. В экспериментальной работе Рубинштейна и соавт. [47] было обнаружено, что переход к сверхпредельным режимам сопровождается колебаниями около средних значений, амплитуда которых с увеличением разности потенциалов растет; эти колебания при больших разностях потенциалов становятся хаотическими. Эксперименты указывают на связь между появлением сверхпредельных токов и неустойчивостью основного равновесия при больших значениях разности потенциалов. В работе ф. Малецки и соавт. [113] и И. Рубинштейн и соавт. [114] была продемонстрирована связь между электрокинетической неустойчивостью и сверхпредельными режимами. Было показано, что перехода от предельных режимов к сверхпредельным не происходит, если возникающую около поверхности мембраны гидродинамическую неустойчивость искусственно подавить. Экспериментальное доказательство возникновения при больших разностях потенциалов электрокинетической неустойчивости было получено в работе С. Рубинштейна и соавт. [115]. Г. Йоссифон и Х Чэнг [116] наблюдали серию электрокинетических вихрей, возникающих в электрическом поле. Качественно подобную картину вихрей наблюдали Дж. Хан и соавт. в [117]. Колебания, регулярные при малых закритичностях и хаотические при большой закритичности, наблюдались в исследованиях В.В. Никоненко и соав. [36], см. рис.1.11. Наконец, укажем на свежую работу Дж. Валенцы и соавт. [118], в которой не только подтвержден факт существования электрокинетической неустойчивости, но и экспериментально получены формы и размеры микровихрей и их эволюцию во времени. На рис.1.12 воспроизведены экспериментальные графики этой эволюции.

Исходя из приведенных наблюдений, был сделан естественный вывод о том, что причиной возникновения сверхпредельных токов может являть-

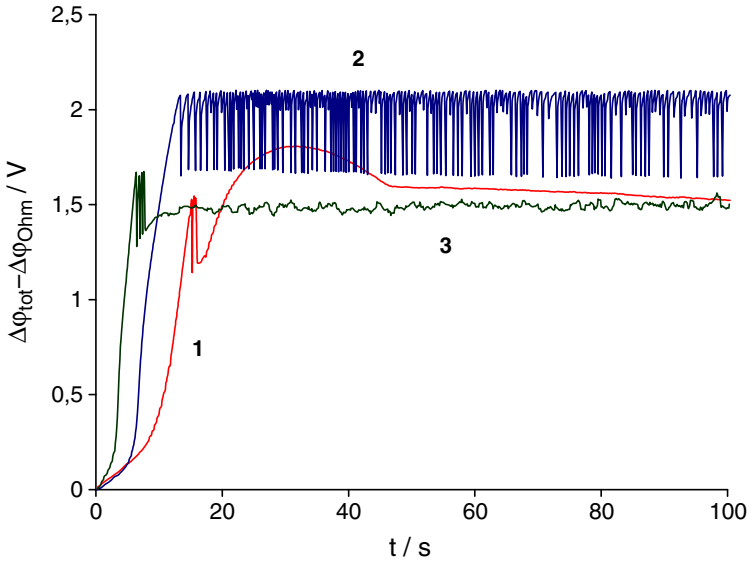


Рис. 1.11: Колебания разности потенциала от времени: отсутствуют при докритических режимах 1, приобретают регулярные колебания при небольшой закритичности 2 и, наконец, становятся хаотическими при большой закритичности 3 [36].

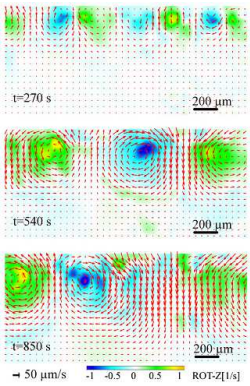


Рис. 1.12: Микровихри около ионо-селективной поверхности и их развитие во времени [36].

ся особый тип электрогидродинамической неустойчивости: при достаточно больших разностях потенциалов $\Delta\tilde{V}$ равновесное состояние системы становится неустойчивым, что приводит к инициации движения раствора, перемешиванию и, как следствие, к возникновению сверхпредельных токов.

ГЛАВА 2. ФОРМУЛИРОВАНИЕ ЗАДАЧИ О ПОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОЛИТА ВБЛИЗИ ЭЛЕКТРОСЕЛЕКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

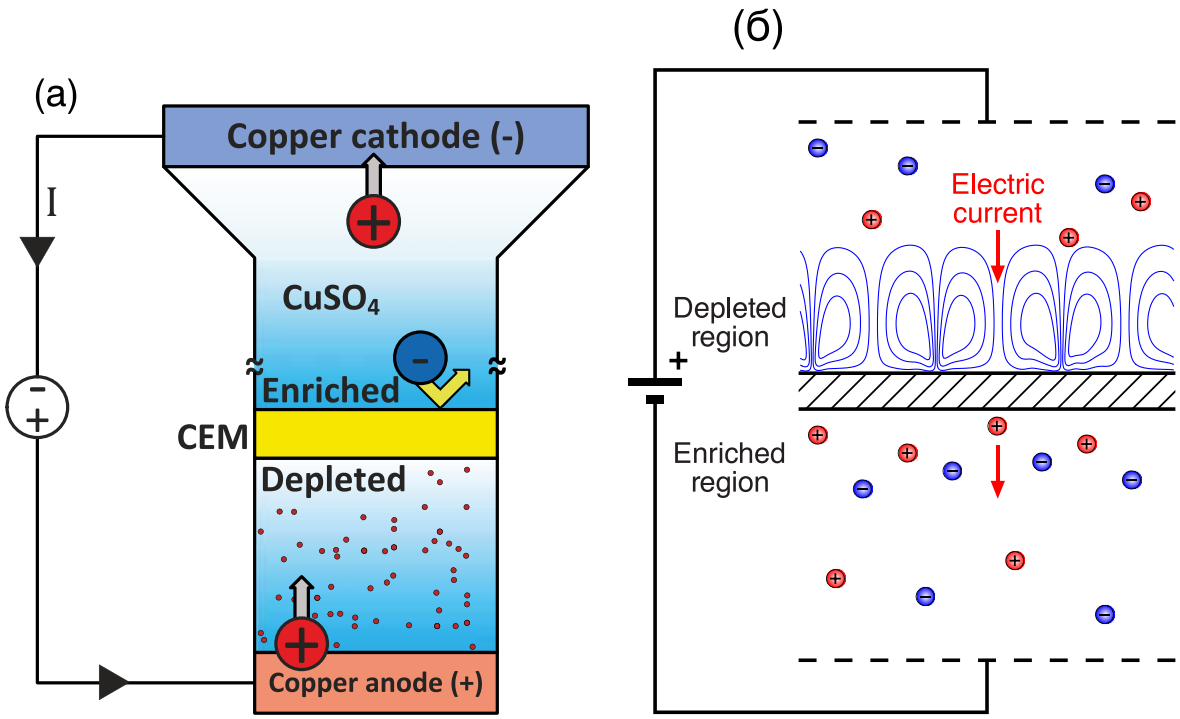
К настоящему времени удалось значительно продвинуться в понимании физических механизмов явления образования микровихрей вблизи ионоселективных поверхностей как с экспериментальной, так и с чисто теоретической точки зрения. Тем не менее, ряд вопросов до сих пор остается открытым. До настоящего времени не существовало исследования реальных мембранных систем, не являющихся идеально селективными и имеющих микронеоднородности различных типов. Это является целью настоящей работы.

2.1. Постановка задачи для несовершенной мембраны.

Схема простейшей электродиализной ячейки, взятой из экспериментов Дж. Валенсы и соавт. [118], приведена на рис.2.1 (a). Аналогичная ячейка была использована в работе С. Рубинштейна [115] и диссертации Дж. Шиффбауэра [34]. Подобную ячейку также можно выделить из установки для опреснения воды, см. рис. 1.1(a) — участок, показанный штриховой линией.

Геометрия этой ячейки была принята за основу расчетной области, изображенной на рис. 2.1 (b); при этом было удобно поменять катод и анод местами, чтобы область, где наблюдается электрокинетическая неустойчивость, оказалась над мембраной. Пористая мембрана на рис.2.1 (b) занимает полосу $0 < \tilde{y} < \tilde{H}$. Как указывалось выше, величина с тильдой означает размерные величины, без тильды - безразмерные.

На аноде $\tilde{y} = \tilde{L} + \tilde{H}$ принимаются условия резервуара [34, 96, 97, 107, 108, 119]. Задается разность потенциалов между анодом и катодом; раствор



(a) (b)

Рис. 2.1: (a) Схема простейшей электродиализной ячейки, взятой из эксперимента [118]. При наложенной разности потенциалов вблизи верхнего электрода образуется зона обогащенного раствора, а вблизи нижнего электрода - зона обедненного раствора. (b) Геометрия электродиализной ячейки, принятая за расчетную область; укажем, что было удобно поменять местами катод и анод по сравнению с изображенным на (a).

считается электронейтральным, а концентрация анионов и катионов равна концентрации внешнего раствора; y – компоненты скорости и тангенциальное напряжение равны нулю:

$$\tilde{\Phi} = \Delta \tilde{V}, \tag{2.1}$$

$$\tilde{c}^{+} = \tilde{c}_{\infty}, \quad \tilde{c}^{-} = \tilde{c}_{\infty}, \tag{2.2}$$

$$\tilde{V} = 0, \quad \frac{\partial \tilde{U}}{\partial \tilde{y}} + \frac{\partial \tilde{V}}{\partial \tilde{x}} = 0. \tag{2.3}$$

В области между анодом и мембраной $\tilde{L} + \tilde{H} < \tilde{y} < \tilde{H}$ должны выполняться уравнения Нернста–Планка–Пуассона–Стокса, т.е. уравнения транспорта ионов, положительных и отрицательных, уравнение Пуассона для электрического поля, уравнения Навье-Стокса в приближении ползучего течения.

При характерных для задачи параметрах числа Рейнольдса имеют порядок

$10^{-4} \div 10^{-2}$, так что уравнения Навье–Стокса (1.1) естественно рассматривать в стоксовском приближении (см. [95, 101]):

$$\frac{\partial \tilde{c}^+}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\mathbf{U}} \cdot \nabla \tilde{c}^+ = \frac{z^+ \tilde{D}^+ \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \nabla \cdot \left(\tilde{c}^+ \nabla \tilde{\Phi} \right) + \tilde{D}^+ \nabla^2 \tilde{c}^+, \tag{2.4}$$

$$\frac{\partial \tilde{c}^-}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\mathbf{U}} \cdot \nabla \tilde{c}^- = \frac{z^- \tilde{D}^- \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \nabla \cdot \left(\tilde{c}^- \nabla \tilde{\Phi} \right) + \tilde{D}^- \nabla^2 \tilde{c}^-, \tag{2.5}$$

$$\tilde{\varepsilon} \nabla^2 \tilde{\Phi} = \tilde{F}(z^+ \tilde{c}^+ + z^- \tilde{c}^-). \tag{2.6}$$

$$-\nabla \tilde{\Pi} + \tilde{\mu} \nabla^2 \tilde{\mathbf{U}} + \tilde{F} \left(z^+ \tilde{c}^+ + z^- \tilde{c}^- \right) \nabla \tilde{\Phi} = 0, \quad \nabla \cdot \tilde{\mathbf{U}} = 0. \tag{2.7}$$

На поверхности электролит–пористая мембрана должны выполнятся краевые условия: электрический потенциал считается непрерывным, нормальные компоненты электрической индукции в электролите и мембране равны [17, 18], концентрации ионов непрерывны при пересечении границы. Так как поверхность раздела не является ни источником, ни стоком ионов, то их потоки при пересечении поверхности раздела непрерывны. Скорость жидкости в пористой среде намного меньше, чем в растворе электролита; в нашей модели скорость в пористой среде считается нулевой. Итак,

$$\tilde{\Phi} \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}+0} = \tilde{\Phi} \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}-0} \ , \tag{2.8}$$

$$\tilde{\varepsilon} \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}+0} = \tilde{\varepsilon}_m \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}-0} \ , \tag{2.9}$$

$$\tilde{c}^+ \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}+0} = \tilde{c}^+ \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}-0} \ , \quad \tilde{c}^- \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}+0} = \tilde{c}^- \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}-0} \ , \tag{2.10}$$

$$\tilde{D}^+ \Big(\frac{\partial \tilde{c}^+}{\partial \tilde{y}} + \frac{z^+ \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{c}^+ \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} \Big) \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}+0} = \tilde{D}^+_m \Big(\frac{\partial \tilde{c}^+}{\partial \tilde{y}} + \frac{z^+ \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{c}^+ \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} \Big) \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}-0} \ , \tag{2.11}$$

$$\tilde{D}^- \Big(\frac{\partial \tilde{c}^-}{\partial \tilde{y}} + \frac{z^- \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{c}^- \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} \Big) \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}+0} = \tilde{D}^-_m \Big(\frac{\partial \tilde{c}^-}{\partial \tilde{y}} + \frac{z^- \tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}} \tilde{c}^- \frac{\partial \tilde{\Phi}}{\partial \tilde{y}} \Big) \mid_{\tilde{y}=\tilde{H}-0} \ , \tag{2.12}$$

$$\tilde{U}\mid_{\tilde{y}=\tilde{H}+0}=0,\ \tilde{V}\mid_{\tilde{y}=\tilde{H}+0}=0\ . \tag{2.13}$$

Здесь $\tilde{\varepsilon}$ и $\tilde{\varepsilon}_m$ — диэлектрические проницаемости электролита и мембраны соответственно, а $\tilde{D}_m^+$ и $\tilde{D}_m^-$ — коэффициенты диффузии внутри мембраны.

Внутри пористой мембраны необходимо переписать уравнения транспорта ионов с учетом твердого скелета мембраны и, следовательно, пористости m [120] (пористость – это доля объема пор в объеме мембраны), пористость меняется от 0.44 до 0.75 (см. [121], таблица 3). Уравнение Пуассона должно быть записано с учетом фиксированной плотности пространственного заряда $\tilde{N}$. Законом движения жидкости является обобщенный закон Дарси с включенными в него кулоновыми силами, однако в нашей модели пренебрегается движение жидкости в пористой среде. В конечном итоге система уравнений в пористой среде имеет вид:

$$m\frac{\partial\tilde{c}^+}{\partial\tilde{t}} = \frac{z^+\tilde{D}_m^+\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\nabla\cdot\left(\tilde{c}^+\nabla\tilde{\Phi}\right)+\tilde{D}_m^+\nabla^2\tilde{c}^+, \tag{2.14}$$

$$m\frac{\partial\tilde{c}^-}{\partial\tilde{t}} = \frac{z^-\tilde{D}_m^-\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\nabla\cdot\left(\tilde{c}^-\nabla\tilde{\Phi}\right)+\tilde{D}_m^-\nabla^2\tilde{c}^-, \tag{2.15}$$

$$\tilde{\varepsilon}_m\nabla^2\tilde{\Phi}=\tilde{F}(z^+\tilde{c}^++z^-\tilde{c}^-)+\tilde{F}\tilde{N}, \tag{2.16}$$

$$\tilde{U}=\tilde{V}=0. \tag{2.17}$$

На нижней границе раздела мембрана-раствор электролита $\tilde{y}=0$ выполняются такого же рода условия, как и на верхней:

$$\tilde{\Phi}\mid_{\tilde{y}=-0}=\tilde{\Phi}\mid_{\tilde{y}=+0},\quad \tilde{\varepsilon}_m\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}}\mid_{\tilde{y}=+0}=\tilde{\varepsilon}\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}}\mid_{\tilde{y}=0}\ , \tag{2.18}$$

$$\tilde{c}^+\mid_{\tilde{y}=+0}=\tilde{c}^+\mid_{\tilde{y}=-0},\quad \tilde{c}^-\mid_{\tilde{y}=+0}=\tilde{c}^-\mid_{\tilde{y}=-0}\ , \tag{2.19}$$

$$\tilde{D}_m^+\Big(\frac{\partial\tilde{c}^+}{\partial\tilde{y}}+\frac{z^+\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{c}^+\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}}\Big)\mid_{\tilde{y}=-0}=\tilde{D}^+\Big(\frac{\partial\tilde{c}^+}{\partial\tilde{y}}+\frac{z^+\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{c}^+\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}}\Big)\mid_{\tilde{y}=+0}\ , \tag{2.20}$$

$$\tilde{D}_m^-\Big(\frac{\partial\tilde{c}^-}{\partial\tilde{y}}+\frac{z^-\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{c}^-\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}}\Big)\mid_{\tilde{y}=-0}=\tilde{D}^-\Big(\frac{\partial\tilde{c}^-}{\partial\tilde{y}}+\frac{z^-\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{c}^-\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}}\Big)\mid_{\tilde{y}=+0}\ , \tag{2.21}$$

$$\tilde{V}\mid_{\tilde{y}=-0}=0,\quad \tilde{U}\mid_{\tilde{y}=-0}=0. \tag{2.22}$$

Раствор электролита в нижней области устройства, примыкающий к катоду, описывается той же системой уравнений, что и в области, примыкающей к аноду:

$$\frac{\partial\tilde{c}^+}{\partial\tilde{t}}+\tilde{\mathbf{U}}\cdot\nabla\tilde{c}^+=\quad\frac{z^+\tilde{D}^+\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\nabla\cdot\Big(\tilde{c}^+\nabla\tilde{\Phi}\Big)+\tilde{D}^+\nabla^2\tilde{c}^+, \tag{2.23}$$

$$\frac{\partial\tilde{c}^-}{\partial\tilde{t}}+\tilde{\mathbf{U}}\cdot\nabla\tilde{c}^-=\frac{z^-\tilde{D}^-\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\nabla\cdot\Big(\tilde{c}^-\nabla\tilde{\Phi}\Big)+\tilde{D}^-\nabla^2\tilde{c}^-, \tag{2.24}$$

$$\tilde{\varepsilon}\nabla^2\tilde{\Phi}=\tilde{F}(z^+\tilde{c}^++z^-\tilde{c}^-), \tag{2.25}$$

$$-\nabla\tilde{\Pi}+\tilde{\mu}\nabla^2\tilde{\mathbf{U}}+\tilde{F}\left(\tilde{c}^--\tilde{c}^+\right)\nabla\tilde{\Phi}=0,\quad \nabla\cdot\tilde{\mathbf{U}}=0. \tag{2.26}$$

Условия на катоде $\tilde{y}=-\tilde{L}$ аналогичны условиям на аноде:

$$\tilde{\Phi}=0, \tag{2.27}$$

$$\tilde{c}^+=\tilde{c}_\infty,\quad \tilde{c}^-=\tilde{c}_\infty, \tag{2.28}$$

$$\tilde{V}=0,\quad \frac{\partial\tilde{U}}{\partial\tilde{y}}+\frac{\partial\tilde{V}}{\partial\tilde{x}}=0. \tag{2.29}$$

Важной характеристикой мембранной системы является плотность электрического тока через мембрану, которая определяется как потоком положительных ионов, так и отрицательных при $y=1$, то есть на границе обессоленного раствора и мембраны:

$$\tilde{j}^+-\tilde{j}^-=\tilde{D}^+\left(\frac{z^+\tilde{F}^2}{\tilde{R}\tilde{T}}\,\tilde{c}^+\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}}+\tilde{F}\frac{\partial\tilde{c}^+}{\partial\tilde{y}}\right)-\tilde{D}^-\left(\frac{z^-\tilde{F}^2}{\tilde{R}\tilde{T}}\,\tilde{c}^-\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}}+\tilde{F}\frac{\partial\tilde{c}^-}{\partial\tilde{y}}\right). \tag{2.30}$$

Плотность тока (2.30) далее будет для краткости называться током.

Другими важными искомыми характеристиками системы являются средняя по длине мембраны плотность тока $\tilde{j}(\tilde{t})$ и, в том случае, если решение нестационарное, усредненная по времени плотность тока $\tilde{J}$:

$$\tilde{j} = \frac{1}{\tilde{l}} \int_0^{\tilde{l}} (\tilde{j}^+ - \tilde{j}^-) d\tilde{x}, \quad \tilde{J} = \lim_{\tilde{T}\to\infty} \frac{1}{\tilde{T}} \int_0^{\tilde{T}} \tilde{j} d\tilde{t}. \tag{2.31}$$

Данная сложная нелинейная краевая задача может быть решена только численно. В задаче при ее численном исследовании оказывается слишком много параметров для их перебора при конкретных вычислениях. Поэтому ниже будут взяты только типичные параметры. Коэффициент пористости брался $m = 0.75$. Коэффициенты диэлектрической проницаемости в электролите и мембране (заполненной электролитом) предполагались равными $\tilde{\varepsilon}_m = \tilde{\varepsilon}$. Хотя известно, что коэффициент диффузии электролита при его помещении в пористую среду существенно уменьшается [48], в настоящей работе мы считаем их равными, более того, считаем равными коэффициенты диффузии положительных или отрицательных ионов $\tilde{D}^+ = \tilde{D}^- = \tilde{D}$. Если не говорится противоположного, считается, что толщина мембраны равна высоте зоны, занятой электролитом, $\tilde{L} = \tilde{H}$; это условие использовалось в работах И. Рубинштейна и М. Базанта [119, 122]. В расчетах рассматривается одновалентный и двухвалентный растворы электролита, $NaCl$ и $CuSO_4$, $z^+ = -z^- = z$.

Для приведения к безразмерному виду в качестве характерных масштабов взяты:

$\tilde{H}$ – толщина пористой мембраны,
$\frac{\tilde{H}^2}{\tilde{D}}$ – характерное время,
$\frac{\tilde{H}}{\tilde{D}}$ – характерная скорость,
$\tilde{\mu}$ – динамическая вязкость,
$\frac{\tilde{\mu}\tilde{D}}{\tilde{H}^2}$ – характерное давление,
$\tilde{\Phi}_0 = \frac{\tilde{R}\tilde{T}}{z\tilde{F}}$ – термический потенциал,
$\tilde{c}_\infty$ – нейтральная концентрация ионов во внешнем растворе.

В безразмерном виде уравнения (2.1)-(2.29) примут вид:

$$y = 2:$$

$$\Phi = \Delta V, \tag{2.32}$$

$$c^+ = 1, \quad c^- = 1, \tag{2.33}$$

$$V = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \tag{2.34}$$

$$2 < y < 1:$$

$$\frac{\partial c^+}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla c^+ = \nabla \cdot \left(c^+ \nabla \Phi\right) + \nabla^2 c^+, \tag{2.35}$$

$$\frac{\partial c^-}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla c^- = -\nabla \cdot \left(c^- \nabla \Phi\right) + \nabla^2 c^-, \tag{2.36}$$

$$\nu^2 \nabla^2 \Phi = c^- - c^+. \tag{2.37}$$

$$-\nabla \Pi + \nabla^2 \mathbf{U} = \frac{\varkappa}{\nu^2} \left(c^+ - c^-\right) \nabla \Phi, \quad \nabla \cdot \mathbf{U} = 0, \tag{2.38}$$

$$y = 1:$$

$$\Phi \mid_{y=1+0} = \Phi \mid_{y=1-0}, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial y} \mid_{y=1+0} = \frac{\partial \Phi}{\partial y} \mid_{y=1-0}, \tag{2.39}$$

$$c^+ \mid_{y=1+0} = c^+ \mid_{y=1-0}, \quad c^- \mid_{y=1+0} = c^- \mid_{y=1-0}, \tag{2.40}$$

$$\frac{\partial c^+}{\partial y} \mid_{y=1+0} = \frac{\partial c^+}{\partial y} \mid_{y=1-0}, \quad \frac{\partial c^-}{\partial y} \mid_{y=1+0} = \frac{\partial c^-}{\partial y} \mid_{y=1-0}, \tag{2.41}$$

$$U \mid_{y=1+0} = 0, \quad V \mid_{y=1+0} = 0, \tag{2.42}$$

$$1 < y < 0:$$

$$m \frac{\partial c^+}{\partial t} = \nabla \cdot \left(c^+ \nabla \Phi\right) + \nabla^2 c^+, \tag{2.43}$$

$$m\frac{\partial c^-}{\partial t} = -\nabla\cdot\left(c^-\nabla\Phi\right) + \nabla^2 c^-, \tag{2.44}$$

$$\nu^2\nabla^2\Phi = c^- - c^+ + N. \tag{2.45}$$

$$y = 0:$$

$$\Phi\mid_{y=-0} = \Phi\mid_{y=+0} \tag{2.46}$$

$$\frac{\partial\Phi}{\partial y}\mid_{y=+0} = \frac{\partial\Phi}{\partial y}\mid_{y=-0} \tag{2.47}$$

$$c^+\mid_{y=+0} = c^+\mid_{y=-0}, \quad c^-\mid_{y=+0} = c^-\mid_{y=-0}, \tag{2.48}$$

$$\frac{\partial c^+}{\partial y}\mid_{y=+0} = \frac{\partial c^+}{\partial y}\mid_{y=-0}, \quad \frac{\partial c^-}{\partial y}\mid_{y=+0} = \frac{\partial c^-}{\partial y}\mid_{y=-0} \tag{2.49}$$

$$U\mid_{y=-0} = 0, \quad V\mid_{y=-0} = 0, \tag{2.50}$$

$$\frac{\partial c^+}{\partial t} + \mathbf{U}\cdot\nabla c^+ = \nabla\cdot\left(c^+\nabla\Phi\right) + \nabla^2 c^+, \tag{2.51}$$

$$\frac{\partial c^-}{\partial t} + \mathbf{U}\cdot\nabla c^- = -\nabla\cdot\left(c^-\nabla\Phi\right) + \nabla^2 c^-, \tag{2.52}$$

$$\nu^2\nabla^2\Phi = c^- - c^+. \tag{2.53}$$

$$-\nabla\Pi + \nabla^2\mathbf{U} = \frac{\varkappa}{\nu^2}\left(c^+ - c^-\right)\nabla\Phi, \quad \nabla\cdot\mathbf{U} = 0. \tag{2.54}$$

$$y = -1:$$

$$\Phi = 0, \tag{2.55}$$

$$c^+ = 1, \quad c^- = 1, \tag{2.56}$$

$$V = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \tag{2.57}$$

Сразу заметим, что при принятых допущениях из (2.11)–(2.12) и (2.20)–(2.21), учитывая условия (2.9), (2.10) и (2.20), (2.21), следуют более простые условия непрерывности нормальных производных c^+ и c^- на верхней и нижней поверхностях мембрана–электролит (2.39)-(2.41), (2.46)-(2.49).

Задача описывается следующими четырьмя безразмерными параметрами:

ΔV	–	разность потенциалов,
$\nu = \frac{\tilde{\lambda}_D}{\tilde{H}}$	–	число Дебая, где $\tilde{\lambda}_D^2 = \frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{\Phi}_0}{\tilde{F}\tilde{c}_\infty} = \frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{R}\tilde{T}}{z\tilde{F}^2\tilde{c}_\infty}$ – толщина двойного электрического слоя,
$\varkappa = \frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{\Phi}_0^2}{\tilde{\mu}\tilde{D}} = \frac{\tilde{\varepsilon}\tilde{R}^2\tilde{T}^2}{z^2\tilde{F}^2\tilde{\mu}\tilde{D}}$	–	коэффициент сцепления между гидродинамикой и электростатикой в уравнениях Стокса; при $\varkappa = 0$ эти задачи расцепливаются,
$N = \frac{\tilde{N}}{\tilde{c}_\infty}$	–	безразмерная объемная концентрация фиксированного заряда внутри мембраны.

Чтобы дать перспективу задаче, приведем характерные размерные величины. Средняя концентрация ионов $\tilde{c}_\infty$ в водном растворе электролита согласно известным экспериментам составляет порядка $1 \div 10^3$ моль/м^3; разность потенциалов $\Delta\tilde{V}$ составляет $0 \div 5$ В; абсолютная температура $\tilde{T}$ берется неизменной и равной 300 К; коэффициент диффузии ионов для поваренной соли $\tilde{D}$ равен $0.919 \cdot 10^{-9}$ м^2/с, а для сульфата меди $1.15 \cdot 10^{-9}$ м^2/с; укажем, что этот коэффициент мало меняется при переходе к другим растворам электролитов, см. [30] таблица 2.4.3, толщина нанопористой мембраны для установок обессоливания порядка 0.5 мм., однако, для других приборов и устройств, использующих мембраны, толщина может быть намного меньше – порядка десятков мкм, расстояние между электродами обычно составляет порядка $1.0 \div 3.0$ мм. Фиксированная концентрация заряда $\tilde{N}$ внутри мембраны зависит от типа применяемой мембраны и обычно записана в паспорте мембраны; эта величина для мембран, используемых для обессоливания, порядка $\tilde{N} = 10^3$ моль/м$^3 \div 2 \cdot 10^3$ моль/м^3, однако для некоторых типов мембран и систем микро-и наноканалов может быть меньше, порядка 10^2 моль/м^3. Дебаевская длина $\tilde{\lambda}_D = (\tilde{\varepsilon}\tilde{R}\tilde{T}/z\tilde{c}_\infty)^{1/2}/\tilde{F}$ ме-

няется в пределах от 1 до 100 нм в зависимости от концентрации $\tilde{c}_\infty$.

В таком случае типичным является изменение безразмерных параметров задачи в следующих диапазонах: $\varkappa = 0.05 \div 0.5$, $\Delta V = 0 \div 100$, $\nu = 10^{-5} \div 10^{-3}$. Основная масса расчетов выполнена при $\nu = 10^{-3}$, а безразмерная объемная концентрация заряда меняется в пределах $N = 0.1 \div 20$. Малые N соответствуют сильным растворам электролита, а большие N – слабым растворам.

2.2. Постановка краевой задачи для совершенной мембраны.

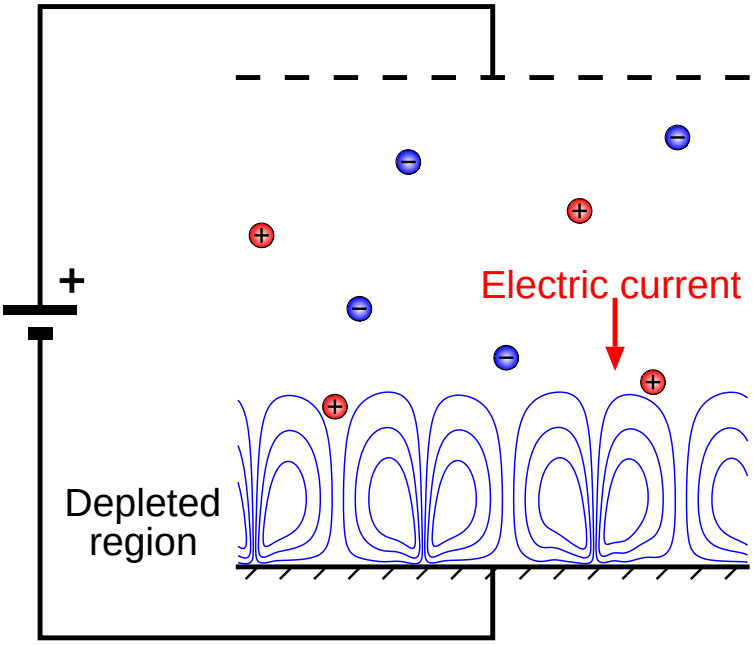


Рис. 2.2: Схема расчетной области совершенной мембраны.

Рассмотрим теперь постановку для совершенной катионообменной мембраны. Схема расчетной области показана на рис. 2.2. Схема представляет из себя верхнюю часть области, с теми же краевыми условиями на аноде, что и для несовершенной мембраны, рассмотренной в предыдущей секции.

$$\tilde{y} = \tilde{L}:$$

$$\tilde{\Phi} = \Delta\tilde{V},\ \tilde{c} = \tilde{c}_\infty^-,\ \tilde{V} = 0,\ \frac{\partial\tilde{U}}{\partial\tilde{y}} + \frac{\partial\tilde{V}}{\partial\tilde{x}} = 0, \tag{2.58}$$

$$\tilde{L} < \tilde{y} < \tilde{0}:$$

$$\frac{\partial \tilde{c}^{\pm}}{\partial t} + \tilde{\mathbf{U}}\nabla\tilde{c}^{\pm} = \frac{z^{\pm}\tilde{D}^{\pm}\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\nabla\cdot(\tilde{c}^{\pm}\nabla\tilde{\Phi}) + \tilde{D}^{\pm}\nabla^2\tilde{c}^{\pm}, \tag{2.59}$$

$$\tilde{\varepsilon}\nabla^2\tilde{\Phi} = \tilde{F}(z^{+}\tilde{c}^{+} + z^{-}\tilde{c}^{-}), \tag{2.60}$$

$$-\nabla\tilde{\Pi} + \tilde{\mu}\nabla^2\tilde{\mathbf{U}} + \tilde{F}(z^{+}\tilde{c}^{+} + z^{-}\tilde{c}^{-})\nabla\tilde{\Phi} = 0, \quad \nabla\cdot\tilde{\mathbf{U}} = 0, \tag{2.61}$$

$$\tilde{y} = 0: \ z^{-}\frac{\tilde{F}\tilde{c}^{-}}{\tilde{R}\tilde{T}}\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}} + \frac{\partial\tilde{c}^{-}}{\partial\tilde{y}} = 0, \ \tilde{\Phi} = 0, \ \tilde{c}^{+} = \tilde{p} \gg \tilde{c}_{\infty}, \ \tilde{\mathbf{U}} = 0. \tag{2.62}$$

Теперь нижней границей расчетов является мембранная поверхность, которая одновременно и предполагается электродом, и совершенной мембранной поверхностью, т.е абсолютно непроницаемой для анионов.

Уравнения (2.58)–(2.61) совпадают с (2.1)–(2.7), однако “платой” за отбрасывание зоны пористой мембраны и области обогащенного раствора является постановка неестественных краевых условий на межфазной границе (2.62).

Здесь первое условие является условием полной непроницаемости для отрицательных ионов, что, конечно, является сильным упрощением. Второе условие означает постоянство на всей поверхности мембраны потенциала, строго говоря, справедливого только для проводников, для мембраны это условие тоже под вопросом. Третье условие является наиболее искусственным, это предположение, что концентрация катионов равно некоторой постоянной, намного большей характерной концентрации катионов, $\tilde{p}/\tilde{c}_{\infty} \gg 1$, причем $\tilde{p}$ является неизвестной величиной. Наконец последнее условие – условие равенства нулю всех компонентов скорости является разумным предположением, так как хотя мембрана является не твердым телом, а пористым, где скорость действительно мала [35]. Описанная модель была впервые введена в [95].

Так как мембрана абсолютно непроницаема для отрицательных ионов, то плотность электрического тока через мембрану определяется только потоком положительных ионов на границе электролит- мембрана, $\tilde{y} = 0$:

$$\tilde{j}^{+} - \tilde{j}^{-} = \tilde{j}^{+} = \frac{z^{+}\tilde{D}^{+}\tilde{F}^{2}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{c}^{+}\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}} + \tilde{D}^{+}\tilde{F}\frac{\partial\tilde{c}^{+}}{\partial\tilde{y}}. \tag{2.63}$$

Для приведения к безразмерному виду в качестве характерных масштабов взяты:

$\tilde{L}$ – расстояние от электрода до мембраны,
$\frac{\tilde{L}^2}{\tilde{D}}$ – характерное время,
$\frac{\tilde{L}}{\tilde{D}}$ – характерная скорость,
$\tilde{\mu}$ – динамическая вязкость,
$\frac{\tilde{\mu}\tilde{D}}{\tilde{L}^2}$ – характерное давление,
$\tilde{\Phi}_0 = \frac{\tilde{R}\tilde{T}}{z\tilde{F}}$ – термический потенциал,
$\tilde{c}_\infty$ – нейтральная концентрация ионов во внешнем растворе.

Задача для идеально селективной мембраны описывается четырьмя безразмерными параметрами: разностью потенциалов ΔV, безразмерным числом Дебая $\nu = \tilde{\lambda}_D/\tilde{L}$, коэффициентом сцепления $\varkappa = \tilde{\varepsilon}\tilde{\Phi}_0^2/\tilde{\mu}\tilde{D}$ между гидродинамической и электростатической частями системы, концентрацией p катионов на мембране.

2.3. Режим допредельных и предельных токов для неидеально селективных поверхностей. Сравнение точного численного решения с упрощенными аналитическими решениями.

Рассмотрим случай допредельных и предельных токов, см. рис.1.4 области I и II. Для этих токовых режимов кулонова сила мала для реализации электрокинетической неустойчивости, и течение оказывается одномерным и стационарным, $\partial/\partial t = \partial/\partial x = 0$. Решение зависит только от координаты y и однородно по x; физически это решение - результат баланса электромиграции и диффузии. Для одномерного решения система уравнений в частных производных (2.32)–(2.57) переходит в записанную ниже систему обыкновенных дифференциальных уравнений с соответствующими краевыми условиями.

На аноде выполняются условия:

$$y = 2:$$

$$\Phi = \Delta V, \ c^+ = c^- = 1 \tag{2.64}$$

Внутри зоны обессоливания в электролите неизвестные удовлетворяют

уравнениям баланса ионов и уравнению Пуассона:

$$1 < y < 2:$$

$$c^+E + \frac{dc^+}{dy} = j^+, \tag{2.65}$$

$$-c^-E + \frac{dc^-}{dy} = j^-, \tag{2.66}$$

$$\nu^2\frac{dE}{dy} = c^- - c^+. \tag{2.67}$$

На границах $y = 0$ и $y = 1$ берутся условия непрерывности $c^\pm, \Phi$ и их производных по y.

Внутри мембраны выполняются уравнения (2.43)–(2.45), взятые для одномерного случая:

$$0 < y < 1:$$

$$c^+E + \frac{\partial c^+}{\partial y} = j^+, \tag{2.68}$$

$$-c^-E + \frac{dc^-}{dy} = j^-, \tag{2.69}$$

$$\nu^2\frac{dE}{dy} = c^- - c^+ + N. \tag{2.70}$$

В зоне обогащенного раствора:

$$c^+E + \frac{dc^+}{dy} = j^+, \tag{2.71}$$

$$-c^-E + \frac{dc^-}{dy} = j^-, \tag{2.72}$$

$$\nu^2\frac{dE}{dy} = c^- - c^+. \tag{2.73}$$

На катоде выполняется условия для электрического потенциала и концентраций:

$$y = -1:$$

$$\Phi = 0, \quad c^+ = c^- = 1 \tag{2.74}$$

Здесь уравнения транспорта катионов и анионов для стационарного одномерного случая проинтегрированы один раз по y, j^+ и j^- – это неизвестные константы интегрирования, физически означающие потоки положительных и отрицательных ионов и должны определяться из краевых условий. Укажем, что для катионообменной мембраны $j^+ > 0$, $j^- < 0$, $j^+ - j^-$ – общий ток, создаваемый как катионами, так и анионами. В уравнениях было введено обозначение $E \equiv d\Phi/dy$.

Систему уравнений (2.64)–(2.74) можно свести к одному нелинейному дифференциальному уравнению третьего порядка с разрывными коэффициентами относительно электрического потенциала Φ. Опуская детали вывода, приведенного в приложении А, выпишем само уравнение:

$$\nu^2 \frac{d^3\Phi}{dy^3} - \left\{ \frac{\nu^2}{2} \left(\frac{d\Phi}{dy} \right)^2 + (j^+ + j^-)(y - y_m^{(k)}) - N^{(k)}\Phi \right\} \frac{d\Phi}{dy} + j^+ - j^- = 0 \tag{2.75}$$

где $k = 1$ соответствует зоне обогащенного раствора; $k = 2$ – зона нанопористой мембраны; $k = 3$ – зона обессоленного раствора. $y_m^{(1)}$, $y_m^{(2)}$, $y_m^{(3)}$ – три константы интегрирования в вышеуказанных областях. $N^{(1)} = 0$, $N^{(2)} = N$, $N^{(3)} = 0$.

На границе области электролит–мембрана выполняется условие непрерывности потенциала и его производных. Краевые условия для уравнения (2.75) берутся из (2.64) и (2.74):

$$y = 2: \quad \Phi = \Delta V, \quad \frac{d^2\Phi}{dy^2} = 0, \tag{2.76}$$

$$y = -1: \quad \Phi = 0, \quad \frac{d^2\Phi}{dy^2} = 0, \tag{2.77}$$

т.е. имеются четыре краевых условия для уравнения 3-го порядка, однако противоречие отсутствует, так как $y_m^{(k)}$ являются тремя неизвестными константами интегрирования, которые находятся в процессе интегрирования. Для решения нелинейной краевой задачи (2.75)–(2.77) был обобщен метод и компьютерная программа, применявшиеся в [123] для решения нелиней-

ных краевых задач для обыкновенных дифференциальных уравнений. В ходе решения краевой задачи определялась важная характеристика процесса: ток через поверхность мембраны, который берется при $y = 1$; и представляет собой разность потоков анионов и катионов: $j^+ - j^-$.

$$j^+ - j^- = (c^+ + c^-)\frac{\partial \Phi}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y}(c^+ - c^-), \quad j^+ > 0, \quad j^- < 0. \tag{2.78}$$

Другой важной характеристикой процесса, которая определяется в ходе решения краевой задачи – является селективность мембраны, иногда называемая совершенством мембраны. Это отношение потока положительных ионов к их общему потоку:

$$\frac{j^+}{j^+ - j^-}. \tag{2.79}$$

В случае совершенной катионообменной мембраны этот коэффициент равен 1.

Реже в качестве селективности мембраны берут отношение потока отрицательных ионов к общему потоку:

$$-\frac{j^-}{j^+ - j^-} \tag{2.80}$$

В случае совершенной мембраны последнее выражение равно нулю.

Рассмотрим основные результаты решения одномерной стационарной задачи, характеризующей допредельные и предельные токовые режимы.

На рис. 2.3 (a), (b) изображены зависимости концентрации катионов c^+ и соли $K = c^+ + c^-$, а на рис. 2.4 (a), (b) – зависимости плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ и электрического потенциала Φ от расстояния от мембранной поверхности при $N = 1$ и при четырех значениях разности потенциала ΔV.

Первые два значения ΔV, равные 10 и 30, соответствуют допредельному токовому режиму, c^+ и $c^+ + c^-$ изменяются от расстояния практически линейно, исключая узкие пограничные слои $O(\nu)$ около поверхности, разделяющей мембрану и электролит. При переходе к предельному режиму –

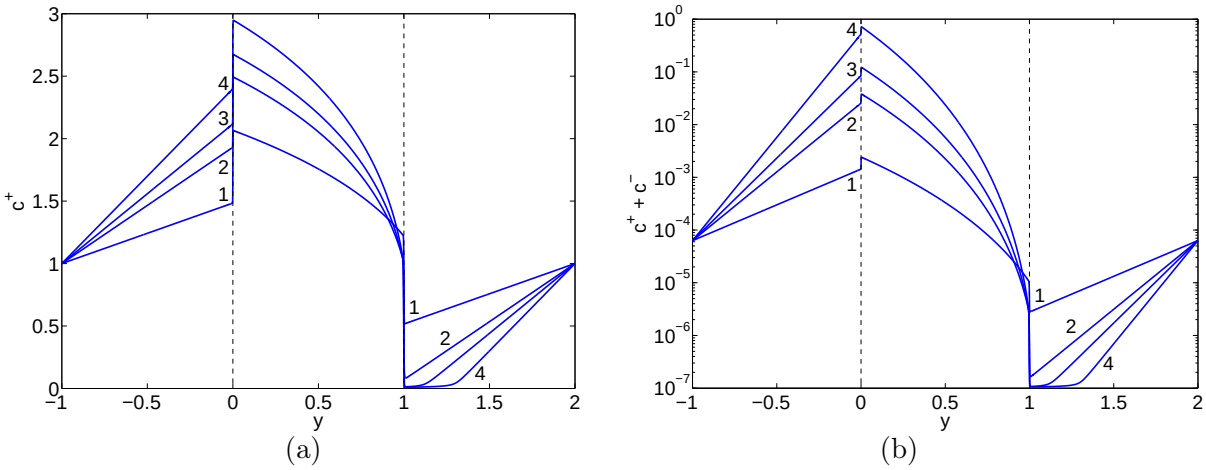


Рис. 2.3: Типичное распределение плотности катионов (a) и концентрации соли $K = c^+ + c^-$. (b) в зоне обогащенного раствора $-1 < y < 0$, мембраны $0 < y < 1$ и зоны обедненного раствора $1 < y < 2$. Параметры расчета $N = 1, 1 - \Delta V = 10,\ 2 - \Delta V = 30,\ 3 - \Delta V = 100,\ 4 - \Delta V = 300$

на рисунке это соответствует $\Delta V = 100$ и $\Delta V = 300$ – поведение в зоне обогащенного раствора качественно не меняется, как и поведение внутри мембраны. Поведение же всех неизвестных в зоне обедненного раствора сильно меняется. На зависимостях c^+, $K = c^+ + c^-$ около мембранной поверхности появляется зона практически нулевой концентрации соли, которая расширяется при увеличении разности потенциала. На рис. 2.4 (a), в распределении плотности заряда ρ появляется типичный максимум отошедшего пространственного заряда, при увеличении ΔV максимум отходит от поверхности мембраны и величина $\rho = c^+ - c^-$ в зоне максимума увеличивается.

В распределении потенциала вдоль мембранной установки, $\Phi = \Phi(y)$, рис. 2.4(b) есть свои особенности. Падение потенциала внутри мембраны практически линейно, что говорит о применимости закона Ома внутри пористой мембраны. Изменение потенциала в области обогащенного раствора относительно мало. В случае критических токовых режимов скачком потенциала как в мембране, так и в зоне обогащенного раствора, можно пренебречь по сравнению с изменением потенциала в зоне обедненного раствора. Наиболее значительный вклад в изменение Φ происходит в зоне пространственного заряда.

Как указывалось выше, в процессе расчетов определялся ток через

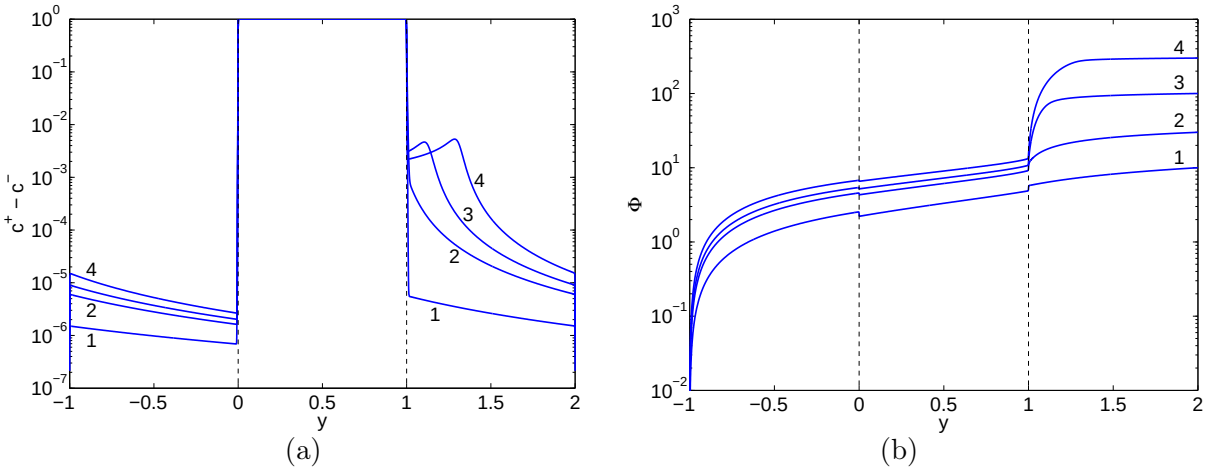


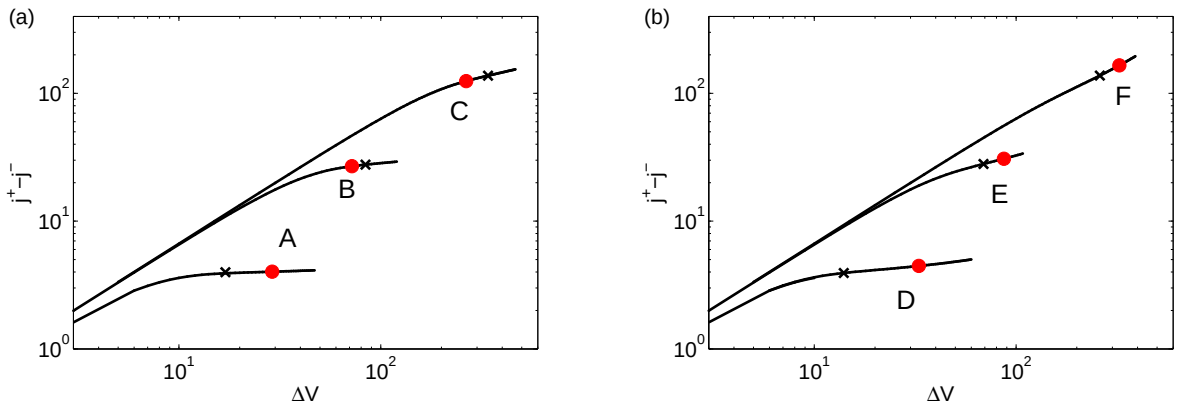
Рис. 2.4: Распределение плотности заряда $c^+ - c^-$ (a) и электрического потенциала (b) в различных областях мембраны. Параметры расчета соответствуют рис. 2.3.

систему, см. соотношение (2.78). Зависимость тока от разности потенциала, так называемая вольт–характеристика, при разных значениях фиксированной плотности заряда N приведена на рис. 2.5. Для всех значений N, при достаточно больших значениях разности потенциала ΔV происходит бифуркация - переход от допредельных токовых режимов (омических режимов) к предельным. Если в зоне обедненного раствора $y_m - 1 < 0$, то это соответствует допредельным токовым режимам, а $y_m - 1 > 0$ – предельным режимам. Крестиком на рисунке показана точка перехода $y_m - 1 = 0$ (смотри приложение A). При стремлении N к бесконечности мембрана становится совершенной; этот случай будет разобран в следующей главе.

Результаты $N = 10$ качественно близки к результатам для совершенной мембраны, а при $N = 50$ совпадают с графической точностью с $N = \infty$, и, соответственно, с результатами для совершенной мембраны. Предельный ток уменьшается с ростом N, стремясь в пределе к значению $j = 2$ для совершенных мембран.

На рис. 2.6 дано сравнение нашего численного решения с аналитическими решениями [122], [119] для вольт–амперной характеристики. Отметим отличное совпадение результатов, что, в частности, свидетельствует о правильности численного алгоритма и программы.

Другое сравнение с вышеуказанными работами приведено на рис. 2.7. Сплошной линией на рисунке показано изменение плотности катионов при $N = 10, \Delta V = 30$, полученное численно. На границе мембрана–электролит



(a) (b)

Рис. 2.5: Вольт-амперные характеристики посчитаны при (a) $\nu = 5 \times 10^{-4}$ и (b) при $\nu = 5 \times 10^{-3}$. A и D соответствуют $N = 5$, B и E - $N = 1$ и C и F - $N = 0.1$. $\times$ на кривых означает точку перехода от допредельных к предельным токовым режимам, а $\bullet$ - точку перехода к сверхпредельным режимам.

$y = 0$ (область обогащенного раствора) и $y = 1$ (область пониженного солесодержания) согласно точной численной модели, изменение всех неизвестных, в том числе и концентрации катионов, меняется непрерывно, хотя и резко, так как в окрестности $y = 0$ и $y = 1$ имеются тонкие пограничные слои, $O(\nu)$ (смотри увеличенные окрестности точек $y = 0$ и $y = 1$, показанные на рисунке). В работах [122] и [119] находилось упрощенное решение, использующее только внешнее асимптотическое разложение, без нахождения внутреннего разложения, учитывающего тонкие дебаевские слои. При продлении нашего численного решения по касательной до границы мембрана–электролит, как показано на рис.2.7, штриховой прямой линией, по определению при $\nu \to 0$ внешнее решение должно выйти на свой предел. Эти точки обозначены цифрой 1 для обогащенного раствора и цифрой 2 для обедненного раствора. Эти предельные точки должны совпасть со значениями [122] и [119]. Совокупность точек 1 и 2 при разных значениях N собрана на рис. 2.6, сплошная линия – результаты [122], а кружки – результаты нашего численного анализа. Следует также отметить графическое совпадение результатов при $y = 1$, в зоне обедненного раствора. При $y = 0$, в районе обогащенного раствора расхождение составляет порядка 10^{-3}.

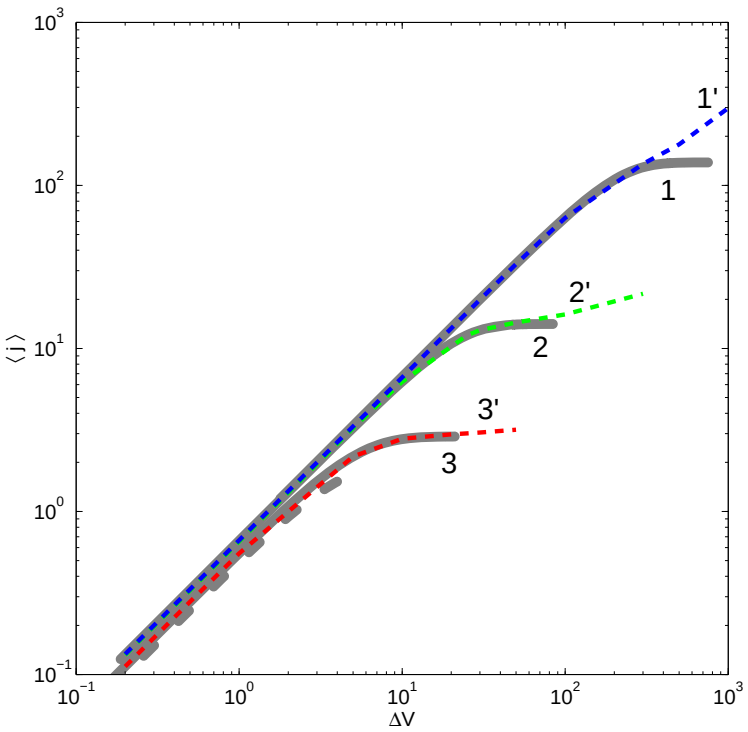


Рис. 2.6: Сравнение вольт–амперной характеристики, полученной численно в данной работе. (пунктирная линия), с аналитическими результатами [119] (сплошные линии) при разных значениях N : 1 – $N = 0.1$, 2 – $N = 1$, 3 – $N = 10$

Важной с практической точки зрения величиной является селективность мембраны. На рис. 2.8(а) дана зависимость селективности от разности потенциала ΔV при параметрическом изменении N. Интересно, что зависимость от разности потенциала практически отсутствует.

Зависимость обобщена на рис. 2.8, где представлена еще и зависимость от параметра L. При больших N зависимость примерно описывается формулой:

$$1.977N^{-0.783}$$

Как правило, размерное значение фиксированной плотности заряда $\tilde{N}$ является характеристикой мембраны, которая записывается в паспорт мембраны в листе с селективностью мембраны. На рис. 2.9 сплошной линией показана расчетная кривая j^+/j от размерной $\tilde{N}$. Расчет проводился при $L = 0.1$ как это делается в экспериментах по измерению $\tilde{N}$, [35, 121], селективность измеряется при нулевом L.

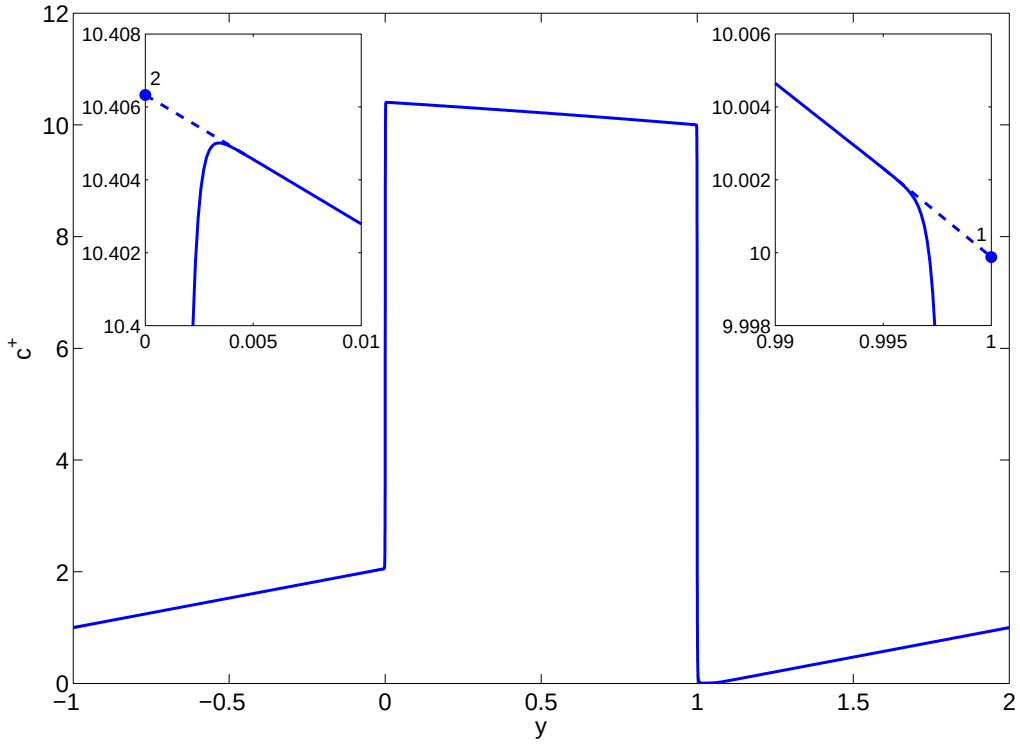
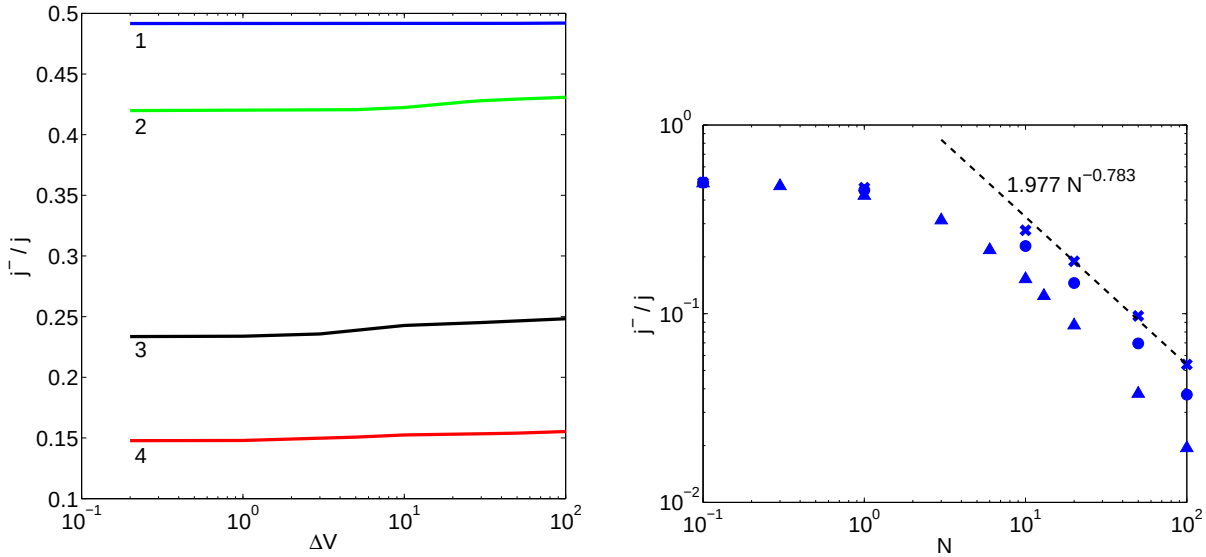


Рис. 2.7: Изменение плотности катионов от расстояния y при $N = 10$, $\Delta V = 30$ и $\nu = 10^{-3}$. Дебаевские слои $O(\nu)$ неразличимы в масштабах основного рисунка, однако ясно видны во вставках. Пунктирная линия и точки 1 и 2 соответствуют внешнему разложению [122] и [119].



(a) (b)

Рис. 2.8: (a) Селективность мембраны как функция разности потенциала, $1: \ N = 0.1$; $2: \ N = 1$; $3: \ N = 5$; $4: \ N = 10$, (b) При больших значениях N зависимости селективности от N может быть представлена аналитически. Здесь: ■ : $\Delta V = 10$; ▲ : $L = 1$; • : $L = 2$; **x** : $L = 3$.

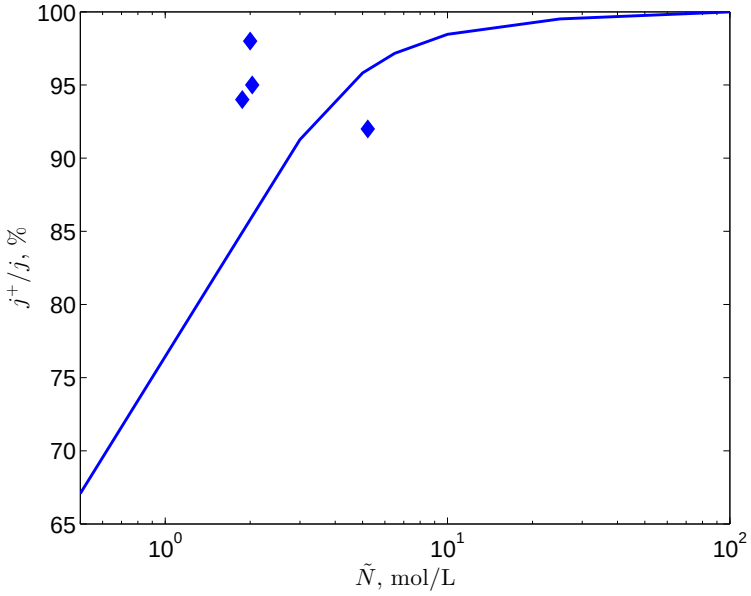


Рис. 2.9: Зависимость селективности мембраны от размерной плотности пространственного заряда. Сплошная линия – получена численно и ♦ соответствует экспериментам [124, 125].

ГЛАВА 3.
ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ О ЛИНЕЙНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ. НАХОЖДЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕХОДА К СВЕРХПРЕДЕЛЬНЫМ РЕЖИМАМ

3.1. Постановка краевой задачи на собственные значения об устойчивости одномерного состояния равновесия.

Как показано в предыдущей главе, система уравнений (2.32)–(2.57) всегда имеет тривиальное решение, соответствующее одномерному состоянию равновесия – балансу между электромиграцией и диффузией. При малых значениях ΔV состояние равновесия соответствует режиму допредельных токов и при достаточно больших – режиму предельных токов.

Наложим на одномерное состояние равновесия (2.75)-(2.77) малые синусоидальные возмущения с волновым числом k и коэффициентом роста λ на всех трех пространственных участках мембраны, $-1 < y < 2$:

$$\begin{aligned} c^{\pm} &= c_0^{\pm}(y) + \widehat{c}^{\pm}(y)\exp(ikx + \lambda t), \\ \Phi &= \Phi_0(y) + \widehat{\Phi}(y)\exp(ikx + \lambda t), \\ U &= \hat{U}(y)\exp(ikx + \lambda t), \end{aligned} \tag{3.1}$$

$$V = \widehat{V}(y)\exp(ikx + \lambda t). \tag{3.2}$$

Здесь k – действительное волновое число, $k \in (0,\infty)$, и λ – комплексный коэффициент роста (затухания). Подчеркнем, что возмущение решения вдоль мембраны, т.е. вдоль координаты x, приводит к возникновению тангенциального электрического поля, а, следовательно, кулоновой вынуждающей силы, что в свою очередь приводит к возбуждению поля скоростей. Ситуация напоминает ситуацию с неустойчивостью Рэлея-Бенара, когда существует одномерное состояние равновесия с нулевой скоростью; и это

поле скоростей возбуждается только при наличии неоднородности температуры вдоль поверхности. Технически ситуация в нашем случае значительно более сложная.

Итак, подставим в возмущенное одномерное решение, описываемое в (2.75)–(2.77), в полную систему (2.32)–(2.57) и, после линеаризации, получим следующую проблему собственных значений λ для системы обыкновенных дифференциальных уравнений и соответствующих краевых условий x (нижний индекс 0 будем опускать):

$$y = 2:$$

$$\widehat{\Phi} = 0,\ \widehat{c}^{+} = \widehat{c}^{-} = 0,\ \widehat{V} = 0,\ \frac{d\widehat{U}}{dy} + ik\widehat{V} = 0, \tag{3.3}$$

$$2 < y < 1:$$

$$\lambda\widehat{c}^{+} + \widehat{V}\frac{dc^{+}}{dy} = \frac{d}{dy}\left(c^{+}\frac{d\widehat{\Phi}}{dy} + \frac{d\Phi}{dy}\widehat{c}^{+} + \frac{d\widehat{c}^{+}}{dy}\right) - k^2c^{+}\widehat{\Phi} - k^2\widehat{c}^{+}, \tag{3.4}$$

$$\lambda\widehat{c}^{-} + \widehat{V}\frac{dc^{-}}{dy} = \frac{d}{dy}\left(-c^{-}\frac{d\widehat{\Phi}}{dy} - \frac{d\Phi}{dy}\widehat{c}^{-} + \frac{d\widehat{c}^{-}}{dy}\right) - k^2c^{-}\widehat{\Phi} - k^2\widehat{c}^{-}, \tag{3.5}$$

$$\nu^2\left(\frac{d^2\widehat{\Phi}}{dy^2} - k^2\widehat{\Phi}\right) = \widehat{c}^{-} - \widehat{c}^{+}, \tag{3.6}$$

$$-ik\widehat{\Pi} + \frac{d^2\widehat{U}}{dy^2} - k^2\widehat{U} = \frac{\varkappa}{\nu^2}(c^{+} - c^{-})ik\widehat{\Phi}, \tag{3.7}$$

$$\frac{d\widehat{\Pi}}{dy} + \frac{d^2\widehat{V}}{dy^2} - k^2\widehat{V} = \frac{\varkappa}{\nu^2}(\widehat{c}^{+} - \widehat{c}^{-})\frac{d\Phi}{dy} + \frac{\varkappa}{\nu^2}(c^{+} - c^{-})\frac{d\widehat{\Phi}}{dy}, \tag{3.8}$$

$$\frac{\partial\widehat{V}}{\partial y} + ik\widehat{U} = 0,$$

$$y = 1:$$

$$\widehat{\Phi}\Big|_{y=1+0} = \widehat{\Phi}\Big|_{y=1-0}, \quad \frac{d\widehat{\Phi}}{dy}\Big|_{y=1+0} = \frac{d\widehat{\Phi}}{dy}\Big|_{y=1-0}, \tag{3.9}$$

$$\widehat{c}^{\pm}\Big|_{y=1+0} = \widehat{c}^{\pm}\Big|_{y=1-0}, \quad \frac{d\widehat{c}^{\pm}}{dy}\Big|_{y=1+0} = \frac{d\widehat{c}^{\pm}}{dy}\Big|_{y=1-0}, \tag{3.10}$$

$$\widehat{V} = \widehat{U} = 0, \tag{3.11}$$

$$1 < y < 0:$$

$$\lambda m\widehat{c}^{+} = \frac{d}{dy}\left(c^{+}\frac{d\widehat{\Phi}}{dy} + \frac{d\Phi}{dy}\widehat{c}^{+} + \frac{d\widehat{c}^{+}}{dy}\right) - k^2 c^{+}\widehat{\Phi} - k^2\widehat{c}^{+}, \tag{3.12}$$

$$\lambda m\widehat{c}^{-} = \frac{d}{dy}\left(-c^{-}\frac{d\widehat{\Phi}}{dy} - \frac{d\Phi}{dy}\widehat{c}^{-} + \frac{d\widehat{c}^{-}}{dy}\right) - k^2 c^{-}\widehat{\Phi} - k^2\widehat{c}^{-}, \tag{3.13}$$

$$\nu^2\left(\frac{d^2\widehat{\Phi}}{dy^2} - k^2\widehat{\Phi}\right) = \widehat{c}^{-} - \widehat{c}^{+}, \tag{3.14}$$

$$\widehat{U} = \widehat{V} = 0, \tag{3.15}$$

$$y = 0:$$

$$\widehat{\Phi}\Big|_{y=-0} = \widehat{\Phi}\Big|_{y=+0}, \quad \frac{d\widehat{\Phi}}{dy}\Big|_{y=-0} = \frac{d\widehat{\Phi}}{dy}\Big|_{y=+0}, \tag{3.16}$$

$$\widehat{c}^{\pm}\Big|_{y=-0} = \widehat{c}^{\pm}\Big|_{y=+0}, \quad \frac{d\widehat{c}^{\pm}}{dy}\Big|_{y=-0} = \frac{d\widehat{c}^{\pm}}{dy}\Big|_{y=+0}, \tag{3.17}$$

$$-1 < y < 0:$$

$$\lambda\widehat{c}^{+} + \widehat{V}\frac{dc^{+}}{dy} = \frac{d}{dy}\left(c^{+}\frac{d\widehat{\Phi}}{dy} + \frac{d\Phi}{dy}\widehat{c}^{+} + \frac{d\widehat{c}^{+}}{dy}\right) - k^2 c^{+}\widehat{\Phi} - k^2\widehat{c}^{+}, \tag{3.18}$$

$$\lambda\widehat{c}^{-} + \widehat{V}\frac{dc^{-}}{dy} = \frac{d}{dy}\left(-c^{-}\frac{d\widehat{\Phi}}{dy} - \frac{d\Phi}{dy}\widehat{c}^{-} + \frac{d\widehat{c}^{-}}{dy}\right) - k^2 c^{-}\widehat{\Phi} - k^2\widehat{c}^{-}, \tag{3.19}$$

$$\nu^2\left(\frac{d^2\widehat{\Phi}}{dy^2} - k^2\widehat{\Phi}\right) = \widehat{c}^{-} - \widehat{c}^{+}, \tag{3.20}$$

$$ik\widehat{\Pi} + \frac{d^2\widehat{U}}{dy^2} - k^2\widehat{U} = \frac{\varkappa}{\nu^2}(c^+ - c^-)ik\widehat{\Phi}, \tag{3.21}$$

$$\frac{d\widehat{\Pi}}{dy} + \frac{d^2\widehat{V}}{dy^2} - k^2\widehat{V} = \frac{\varkappa}{\nu^2}(\widehat{c}^+ - \widehat{c}^-)\frac{d\Phi}{dy} + \frac{\varkappa}{\nu^2}(c^+ - c^-)\frac{d\widehat{\Phi}}{dy}, \tag{3.22}$$

$$\frac{\partial\widehat{V}}{\partial y} + ik\widehat{U} = 0, \tag{3.23}$$

$$y = -1:$$

$$\widehat{\Phi} = 0, \quad \widehat{c}^+ = \widehat{c}^- = 0, \quad \widehat{V} = 0, \quad \frac{d\widehat{U}}{dy} + ik\widehat{V} = 0. \tag{3.24}$$

Решение краевой задачи (3.3)–(3.24) на собственные значения λ в общем случае не имеет аналитического решения; сложность решению придает и тот факт, что коэффициенты этого уравнения зависят от численно найденного одномерного решения. Здесь следует отметить, что найденное в [119] решение является полуаналитическим и справедливо только при некоторых предельных значениях параметров. Для решения задачи (3.3)–(3.24) был обобщен метод, который применялся ранее для других задач на устойчивость (см. [105, 106, 126]) и учитывает специфику данной задачи.

Вблизи границы раздела мембрана — раствор электролита появляются очень тонкие пограничные слои, в которых неизвестные очень резко меняются, см., например, зависимости на рисунке 2.4, где эти резкие изменения воспринимаются как скачки. Эти пограничные слои обусловлены существованием малого параметра ν, числа Дебая, перед старшей производной в уравнениях (3.6), (3.14), (3.20)и имеют порядок $O(\nu)$. В методе дискретизации краевой задачи должны учитываться данные резкие изменения неизвестных и наличие малого параметра при старшей производной.

С учетом вышесказанного в каждой из трех областей — область обедненного раствора, мембрана, область обогащенного раствора — проводилась дискретизация методом Галёркина, причем в качестве базисных функций использовались полиномы Чебышева $T_i(z)$:

$$\widehat{c}^{\pm} = \sum_i c_i^{\pm} T_i(z),\ \widehat{\Phi} = \sum_i \Phi_i T_i(z),\ \widehat{U} = \sum_i U_i T_i(z),\ \widehat{V} = \sum_i V_i T_i(z) \quad (3.25)$$

Длина каждой из областей равна 1. Так как областью изменения функций Чебышева является интервал $-1 < z < +1$, то принималось растяжение всех трех подобластей в два раза. Использование полиномов Чебышева для решения (3.3)–(3.24) обусловлено тем, что они идеально учитывают специфику данной задачи: их разрешающая способность увеличивается по мере приближения к границам мембрана—электролит, где происходит сгущение нулей полиномов Чебышева.

По отдельности полиномы Чебышева не удовлетворяют краевым условиям на аноде и катоде (3.3), (3.24) и условиям непрерывности (3.9), (3.10), (3.16), (3.17), поэтому применялась τ — разновидность метода Галёркина [127]. Суть метода заключается в том, что соотношения (3.25) подставлялись в уравнения (3.3)–(3.24) и применялось условие ортогональности невязки правой части полиномам Чебышева. Последние 22 условия ортогональности исключались из системы и заменялись краевыми условиями (3.3), (3.9),(3.10),(3.16),(3.17),(3.24), куда также подставлялись разложения Галёркина (3.25).

Таким образом, проблема собственных значений краевой задачи для системы обыкновенных дифференциальных уравнений заменялась на обобщенную алгебраическую проблему собственных значений матриц типа

$$\det \|\lambda B + A\| = 0,$$

которая решалась численно стандартным QR—алгоритмом. Максимальная размерность матриц в нашем случае достигала 6000, обычно же мы ограничивались меньшим их числом, 2000.

3.2. Обсуждение результатов спектральной устойчивости одномерного решения. Пороговые разности потенциалов и карта режимов. Монотонная и колебательная неустойчивости.

Значение $\Delta V = \Delta V^*$ дает порог неустойчивости и границу между одномерным состоянием равновесия, определяющим допредельный или пре-

дельный токовый режимы, и двумерными микровихревыми решениями, определяющими сверхпредельный токовый режим. Порог неустойчивости также зависит от фиксированной плотности заряда в мембране N и числа Дебая ν.

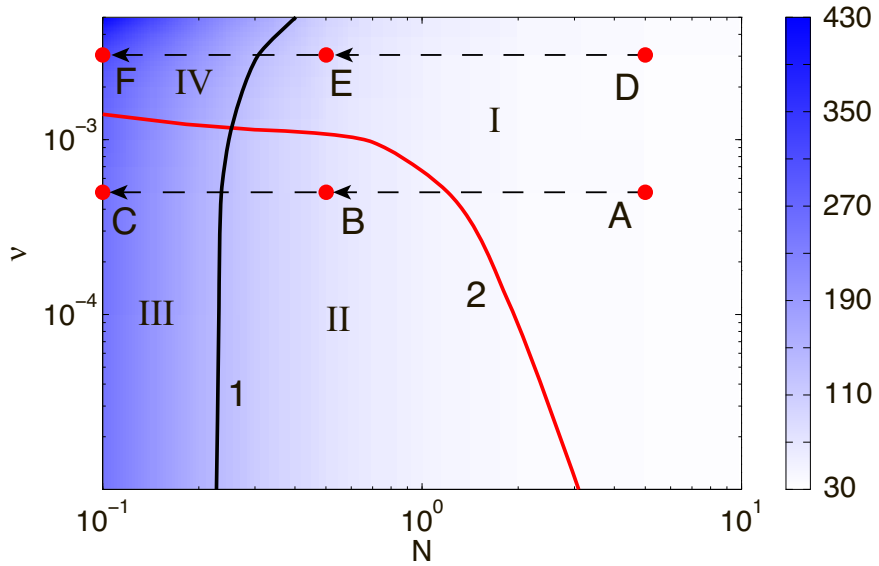


Рис. 3.1: Карта режимов неидеально селективной мембраны. Кривая 1 отделяет области монотонной I, II и осцилляционной III, IV неустойчивости. Кривая 2 отделяет области I, IV неравновесной и равновесной II, III неустойчивостей. Контрастность фона соответствует значению критической разности потенциала ΔV^*, смотри бар справа от рисунка.

На рис. 3.1 показана карта режимов в координатах N-ν. Контрастность фона соответствует значению критической разности потенциалов ΔV^*, а рисунки 3.5, 3.6,3.2, 3.3 и рис. 3.4 дают дополнительную и исчерпывающую информацию к этой карте режимов. Дискретный спектр собственных значений, посчитанный при критических значениях параметров $(k^*, \Delta V^*)$, в точках A,B,C,D,E,F, показан на рис.3.5. Спектр состоит как из действительных собственных значений, так и из комплексно-сопряженных. При $N \to \infty$ (обедненные растворы) мембрана становится совершенной, а спектр становится чисто действительным, см. [106]. Будем нумеровать собственные значения по величине их действительной части следующим образом: $Re\{\lambda_1\} > Re\{\lambda_2\} > Re\{\lambda_3\} > \ldots Re\{\lambda_n\} > \ldots$. Первое действительное собственное значение λ_1 или первая пара комплексно-сопряженных $\lambda_{1,2}$ при критических параметрах $(k^*, \Delta V^*)$ имеют нулевую действительную часть. Эти собственные значения справа от кривой 1, в областях I и II на

рис. 3.1, являются действительным, а слева - комплексно-сопряженными. Малая окрестность этого собственного значения показана на рис. 3.5 во вставках. Таким образом, в зонах I и II неустойчивость монотонна, а в III и IV носит колебательный характер.

На карте режимов рис. 3.1 показан путь уменьшения N (увеличения концентрации $\tilde{c}_\infty$) при фиксированном $\nu = 5 \times 10^{-4}$ от точки D через точку E к точке F, а рисунок 3.6 показывает, какие бифуркации претерпевают при этом кривые нейтральной устойчивости. Возьмем за отправную точку для описания бифуркационных переходов точку E карты режимов, $N = 0.5$. Кривая нейтральной устойчивости $k - \Delta V$ при этих параметрах имеет весьма необычный вид: из точки „a“ выходят две кривые, разбивающие область неустойчивости на три зоны: α, β и γ. В зоне α имеет место один неустойчивый действительный корень λ_1; в зоне β к нему присоединяется второй неустойчивый действительный корень λ_2, выходящий из устойчивой зоны, а в зоне γ эти собственные значения сливаются, образуя комплексно-сопряженную неустойчивую пару $\lambda_{1,2}$. Соответствующие сечениям 1 и 2 зависимости коэффициента роста $\lambda_R = Re\{\lambda\}$ от волнового числа k показаны внизу основного рисунка. В близком к критической точке сечении 1, целиком лежащем в зоне α, $\lambda_R(k)$, имеет обычный для монотонной неустойчивости вид (см. например, [60], [64]). Сечение 2, которое лежит правее точки ”a”, пересекает все зоны α, β и γ, что также отражено на зависимости $\lambda_R(k)$: при малых волновых числах k, вблизи нижнего нейтрального значения, коэффициент роста λ_R определяется одним действительным значением, к которому при увеличении k добавляется второе собственное значение, выходящее из нижней полуплоскости и становящееся положительным; при дальнейшем увеличении k эти действительные собственные значения сливаются в комплексно-сопряженную пару вблизи верхней ветви кривой нейтральной устойчивости. Такое сложное поведение неустойчивых собственных значений предсказывает сложное стохастическое поведение для нелинейной задачи в полной постановке.

При увеличении N точка „a“ быстро уходит вправо и вверх, как показано на рисунке красной стрелкой; зона неустойчивости при практически реалистичных разностях потенциалов определяется только одним действи-

тельным собственным значением. Картина нейтральных кривых приобретает вид, изображенный на рис. 3.2, соответствующий точке D, вид (d) на рис. 3.2. При уменьшении N точка „a“ огибает кривую нейтральной устойчивости, как это показано красной стрелкой, и оказывается на нижней ветви кривой нейтральной устойчивости, см. график справа, при $N = 0.3$. Происходит как бы выворачивание картины наизнанку, хотя с топологической точки зрения система кривых при $N = 0.5$ и $N = 0.3$ эквивалентна. В результате этой перестройки на носике кривой нейтральной устойчивости появляется пара неустойчивых комплексно-сопряженных собственных значения, находящихся в зоне γ. Соответствующие сечениям 1 и 2 зависимости коэффициента роста $\lambda_R = Re\{\lambda\}$ от волнового числа k показаны внизу основного рисунка. При дальнейшем уменьшении N точка „a“ опять уходит вправо, исчезая из области реалистичных разностей потенциалов. Нейтральные кривые приобретают вид рис. 3.2, f) — точка F.

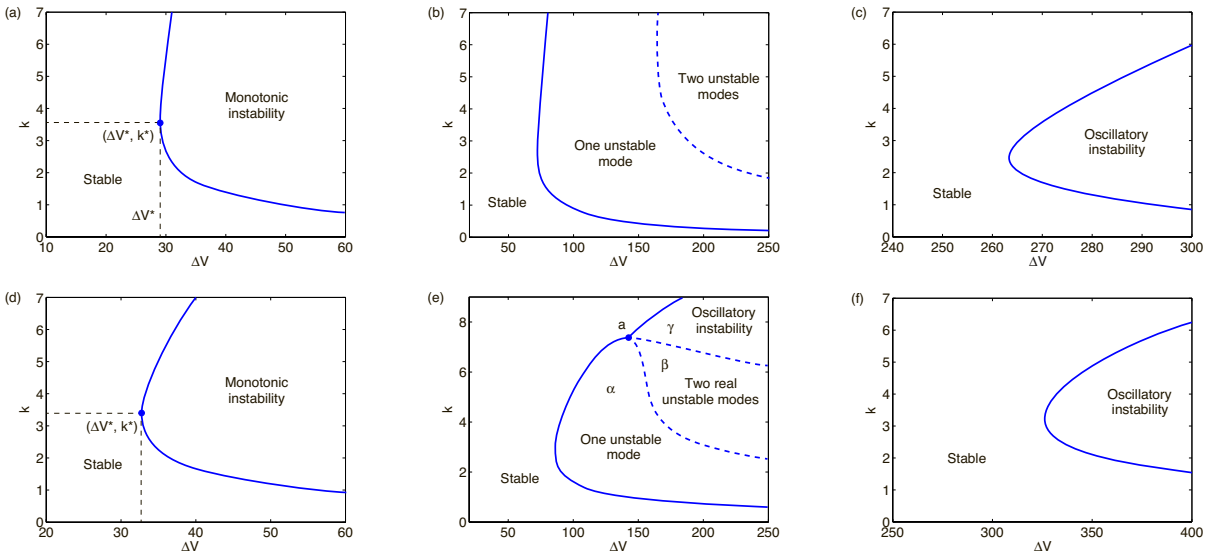


Рис. 3.2: Эволюция кривых нейтральной устойчивости $k - \Delta V$ на карте режимов 3.1 при прохождении точек A, B, C (вверху) и точек D, E, F (внизу рисунка).

Поведение и перестройка кривых нейтральной устойчивости при увеличении ν качественно не отличаются от вышеописанного сценария. Нейтральные кривые при $\nu = 5 \times 10^{-3}$, соответствующие точкам A,B и C на карте режимов 3.1, показаны на рис. 3.2 (a), (b) и (c). Точка „a“ находится при больших k, вверху рисунка, и поэтому не показана. Поведение качественно идентично, что и в точках D, E и F.

Те же кривые нейтральной устойчивости, соответствующие точкам A,B,C,D,E,F, представлены на рис. 3.3 и рис. 3.4, в первой строке на этих рисунках. Во всех случаях по терминологии [61] неустойчивость коротковолновая. Во второй строке показано распределение плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ одномерного решения в зоне обедненного раствора, $1 < y < 2$. В точке A при достаточно больших N неустойчивость монотонная, что соответствует результатам работы [106]. Распределение плотности заряда имеет типичный для отошедшего заряда максимум вдали от мембранной поверхности при $y = y_m$. Неустойчивость соответствует предельным токам, см. рис. 2.5. На третьей строке показана собственная функция линейной задачи на устойчивость, x - компонента скорости, $\hat{U}(y)$, которая имеет максимум при $y = y_m$ (скорость в этой точке является скоростью скольжения).

Критические значения разности потенциалов ΔV^* и критические значения волновых чисел k^* приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1

N	1	2	3	5	10
ΔV^*	47.41	34.95	31.60	29.79	29.42
k^*	3.15	3.35	3.45	3.59	3.80

Внутри неустойчивой области также рассчитывались параметры волнового числа наиболее опасных возмущений, k_{max}, при котором $Re\{\lambda\}$ имеет максимум, $Re\{\lambda\}_{max}$. Эти параметры определяют значение волнового числа гармоники, “выживающей” из начального “белого шума” на линейной стадии эволюции возмущения, описываемого полной нелинейной системой Нернста-Планка-Пуассона-Стокса. При малой закритичности k_{max} близко к k^*. Описание того, что происходит на нелинейной стадии, дано в следующей главе.

На рис. 3.7 дано сравнение между расчетами по линейной теории устойчивости в нашей работе и результатами упрощенной теории Рубинштейна—Зальцмана [119]. Отметим удовлетворительное в количественном отношении соответствие между двумя подходами.

С практической точки зрения важно построение пороговых зависи-

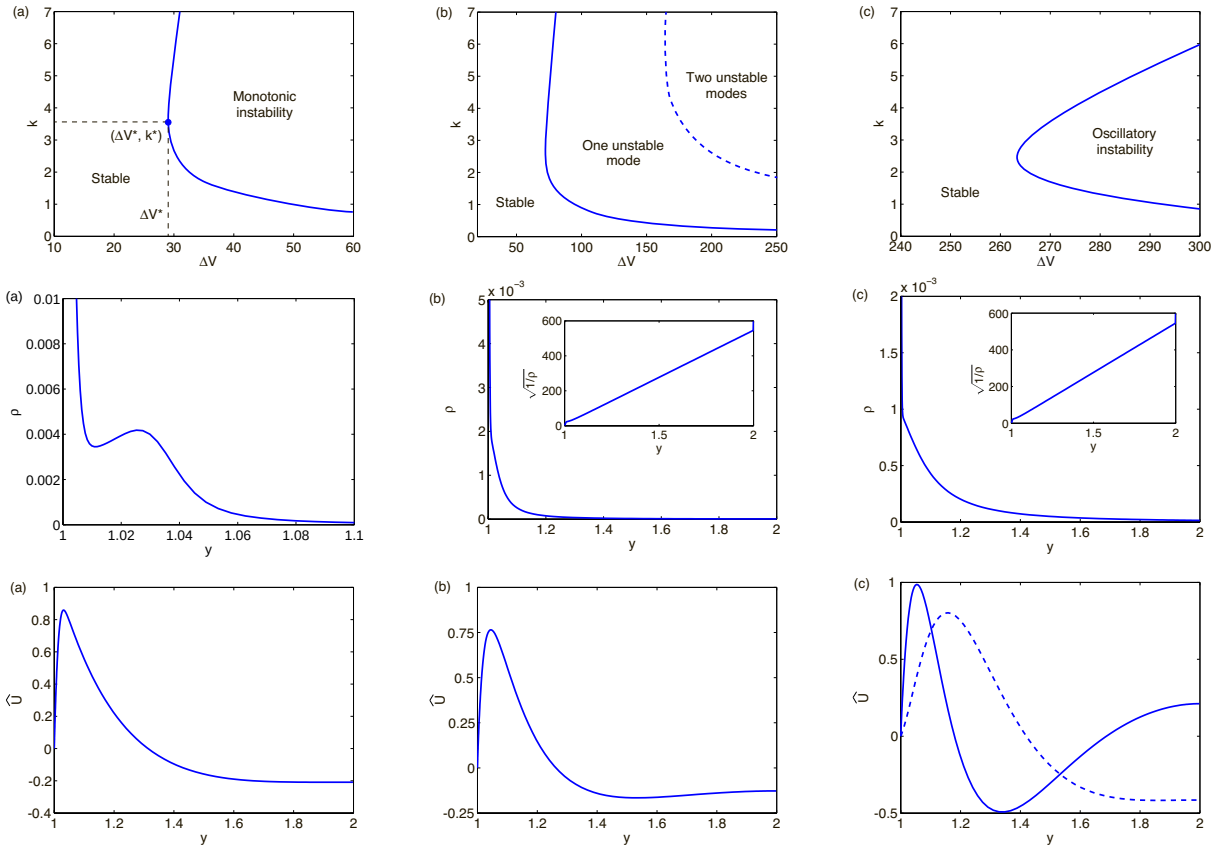


Рис. 3.3: Кривые нейтральной устойчивости $k - \Delta V$ для точек A, B, C карты режимов, рис. 3.1, даны в верхнем ряду рисунков. Соответствующие распределения плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ для одномерного решения показаны во втором ряду. Наконец, в третьем ряду показаны собственные функции $\hat{U}(y)$; сплошная линия соответствует действительной части, а пунктирная линия - мнимой части собственной функции для колебательной неустойчивости. Как одномерное решение, так и собственная функция представлены для критических значений параметров k^* и ΔV^*.

мостей перехода к сверхпредельным режимам в размерном виде. С этой целью карта режимов на рис. 3.1 была пересчитана на размерные величины и результаты представлены на рис. 3.8. Взяты два значения размерной концентрации фиксированного заряда в мембране $\tilde{N} = 4 \times 10^3\ mol/m^3$ и $\tilde{N} = 500\ mol/m^3$ и толщина мембраны взята равной $\tilde{H} = 0.1$ мм. На рис. 3.8 представлена зависимость размерной критической разности потенциалов $\Delta\tilde{V}^*$ от концентрации внешнего раствора $\tilde{c}_\infty$. Точка 2 соответствует кривой 2 на рис. 3.1 и отделяет неравновесную неустойчивость в зоне предельных режимов (сплошная линия) от равновесной неустойчивости в зоне допредельных токовых режимов (пунктирная линия). При малых концен-

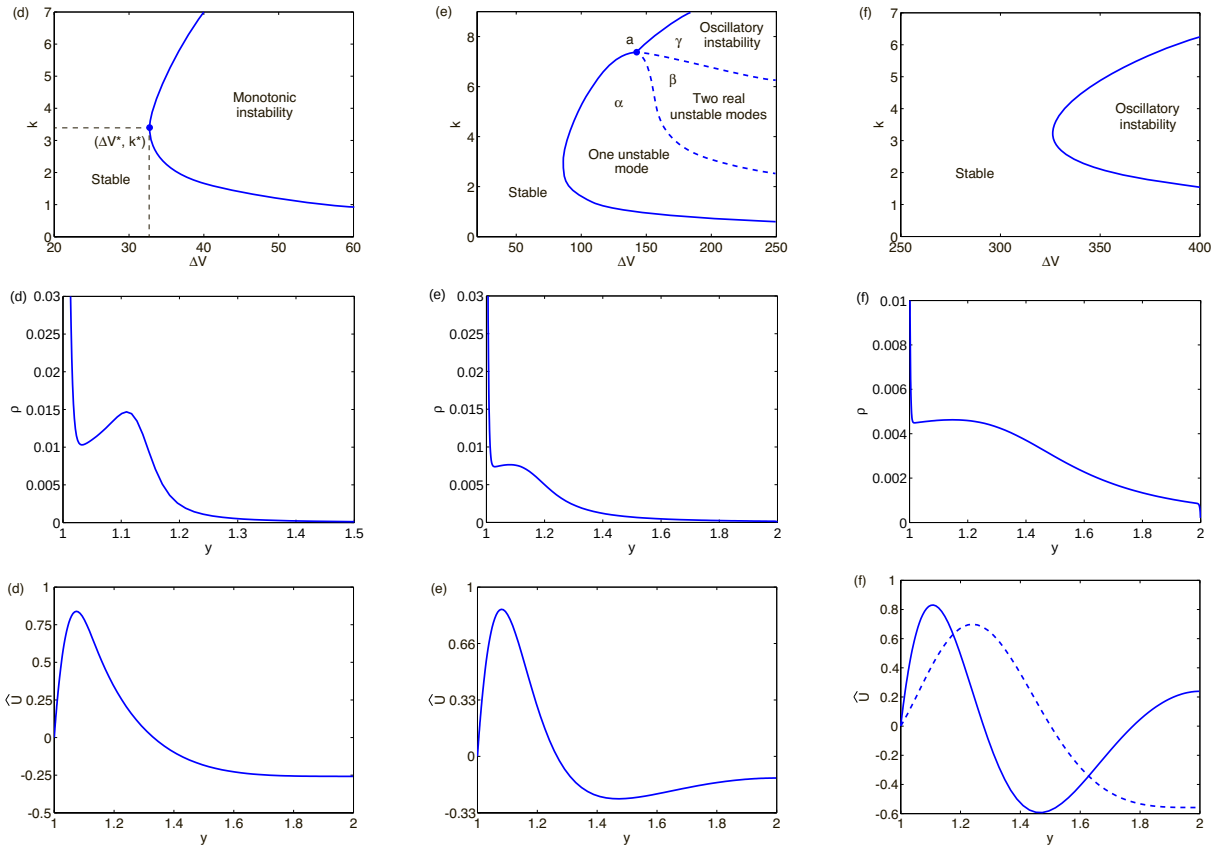


Рис. 3.4: Кривые нейтральной устойчивости $k - \Delta V$ для точек D, E, F карты режимов, рис. 3.1, даны в верхнем ряду рисунков. Соответствующие распределения плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ для одномерного решения показаны во втором ряду. Наконец, в третьем ряду показаны собственные функции $\hat{U}(y)$; сплошная линия соответствует действительной части, а пунктирная линия - мнимой части собственной функции для колебательной неустойчивости. Как одномерное решение, так и собственная функция представлены для критических значений параметров k^* и ΔV^*.

трациях раствора $\tilde{c}_\infty$ имеет место неравновесная неустойчивость (мембрана близка к идеально селективной), а при больших концентрациях раствора (мембрана имеет низкую селективность) имеет место равновесная неустойчивость. Оптимальная концентрация, при которой неустойчивость наступает при минимальной возможной разности потенциала $\Delta\tilde{V}^*_{min} \approx 0.714$ V. Зависимость размерной критической разности потенциалов от концентрации, найденная полуаналитическим упрощенным методом при тех же физических условиях в [119], качественно совпадает с нашей.

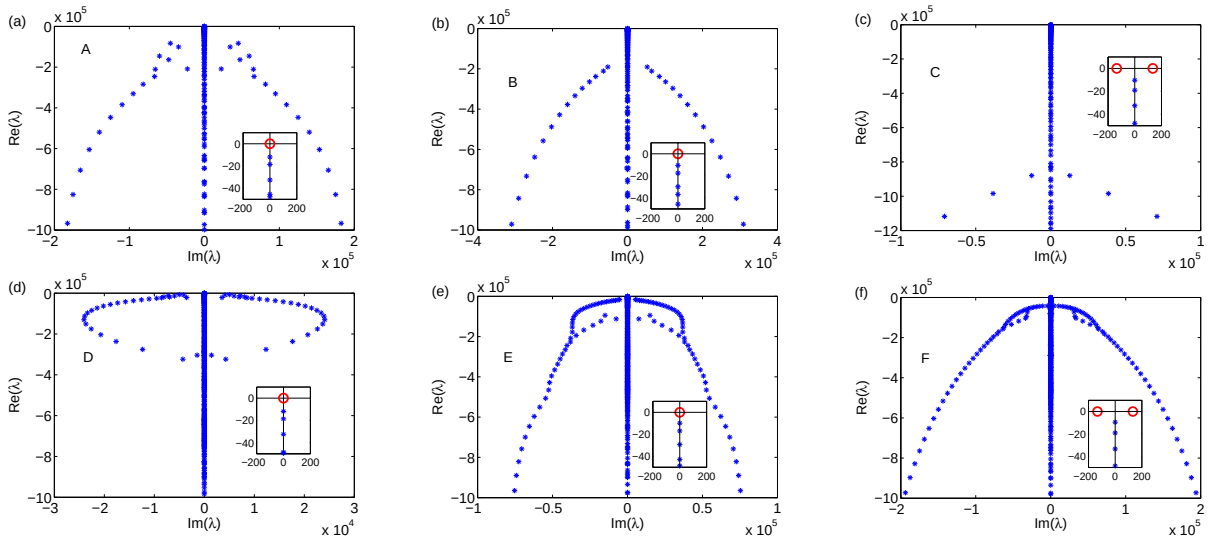


Рис. 3.5: Спектр комплексных собственных значений λ_k, соответствующий критическим значениям ΔV^* и k^* , для точек A, B, C, D, E, F на карте режимов на рис. 3.1. Во вставках показана окрестность нуля, где изображено нейтральное собственное значение. Для точек A, B, D, E это нейтральное собственное значение действительно, а для точек C, F оно представлено парой комплексно-сопряженных собственных значений.

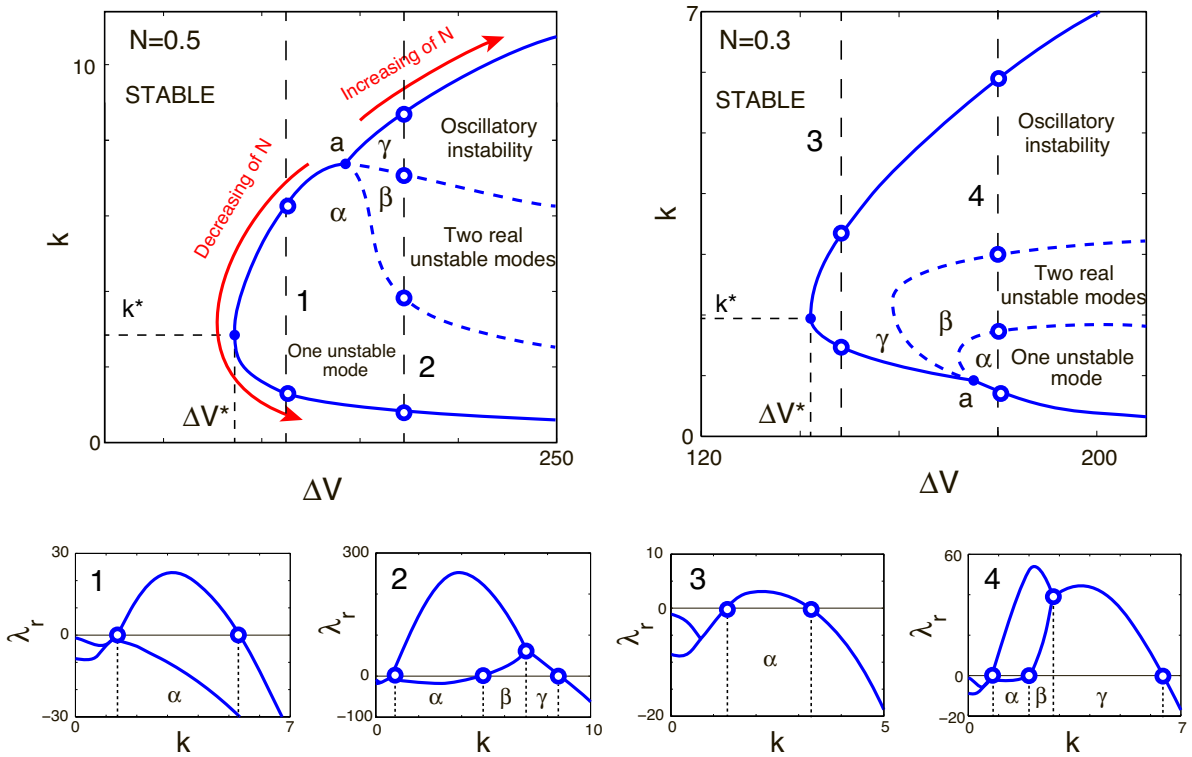


Рис. 3.6: Бифуркации кривых нейтральной устойчивости при изменении N и $\nu = 5 \times 10^{-4}$. Сплошная линия соответствует кривой нейтральной устойчивости, а штриховые - изменению типа и количества неустойчивых мод.

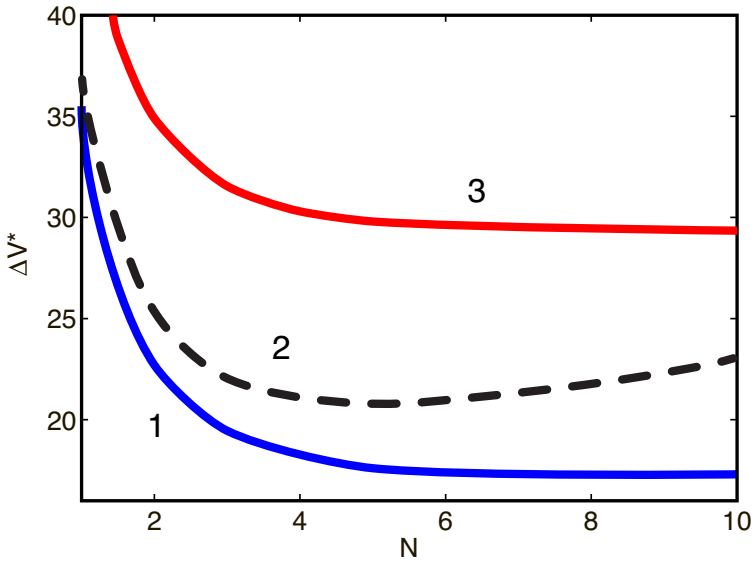


Рис. 3.7: Критический потенциал ΔV^* как функция безразмерной плотности заряда в мембране N. Штриховая линия получена из полуаналитической зависимости Рубинштейна-Зальцмана [119]. Сплошные линии получены из нашей численной модели: 1 - $\varkappa = 1$ и 2- $\varkappa = 0.1$, расчеты проведены при $\nu = 10^{-4}$.

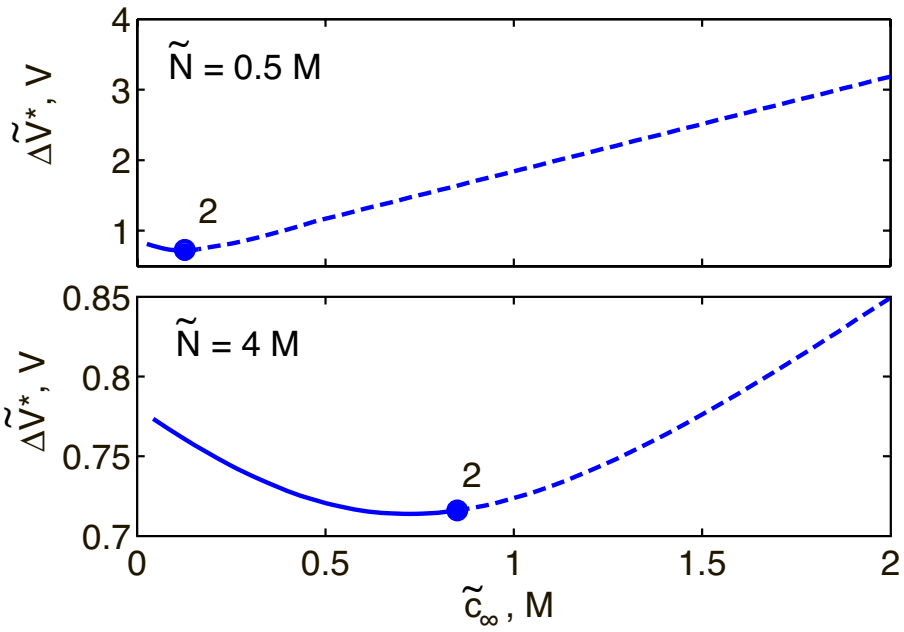


Рис. 3.8: Граница неустойчивости в размерных переменных концентрация $\tilde{c}_\infty$ - разность потенциала $\Delta\tilde{V}^*$ для толщины мембраны $\tilde{H} = 0.1$ мм и двух значений концентрации фиксированного заряда в мембране. Сплошная линия означает неравновесную неустойчивость, штриховая - равновесную; точка 2 отделяет эти типы неустойчивостей.

ГЛАВА 4.
ПРЯМОЕ ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В ПОЛНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ПОСТАНОВКЕ

4.1. Нелинейные неустойчивости, переходы и бифуркации вблизи неидеально селективных мембран.

Теперь рассмотрим прямое численное интегрирование по времени полной нелинейной нестационарной системы уравнений в частных производных Нернста-Планка-Пуассона-Стокса с соответствующими краевыми условиями (2.32)–(2.57). Начальные данные задавались естественным с точки зрения физического эксперимента образом: на электронейтральный раствор электролита накладывались малые случайные возмущения. Начальные данные необходимо задать только для концентрации анионов и катионов, так как только уравнения транспорта ионов содержат производные по времени:

$$t = 0:$$

$$c^+ - 1 = \sum_{m=1}^{M} \hat{c}^+(km) e^{i(kmx+\theta_m^+)}, \quad c^- - 1 = \sum_{m=1}^{M} \hat{c}^-(km) e^{i(kmx+\theta_m^-)},$$

где возмущение бралось в виде широкополосного “белого шума”, т.е. действительная амплитуда $\hat{c}^{\pm}(km)$ не зависела от номера гармоники и принималось равной малой положительной величине, 10^{-6}. Часть расчетов проводилась при амплитуде 10^{-5} и 10^{-7}; особых изменений, кроме времени установления, это не повлекло. Фазы возмущений $\theta_m^{\pm}$ для каждой отдельной гармоники задавались генератором случайных чисел, равномерно распределенными в области $[0, 2\pi]$. Здесь k - базисное волновое число, $2\pi/k$ соответствует длине расчетной области, $2k$, $3k$,... - обертоны. В расчетах брались два значения базисного волнового числа, грубые расчеты

проводились при $k = 1$ и более точные расчеты, в частности, связанные с определением пороговых параметров потери устойчивости одномерного состояния равновесия при $k = 0.5$. Метод дискретизации коротко описан в приложении B.

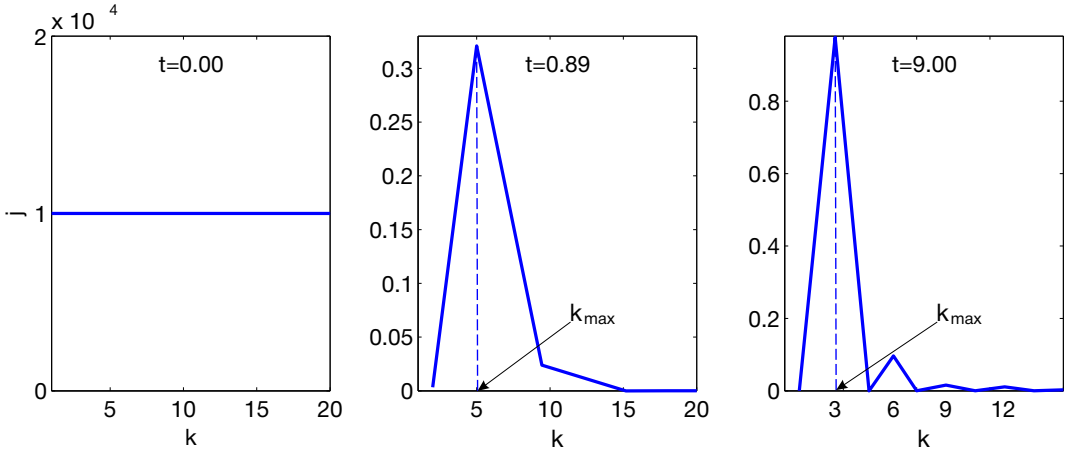


Рис. 4.1: Изменение спектра гармоник по мере эволюции возмущений во времени: (a)начальный широкополосный “белый шум”; (b) формирование узкого максимума распределения вблизи волнового числа максимально роста; (c)нелинейная стадия эволюции, амплитуда достигла насыщения, на рисунке видны обертоны основной частоты. Расчеты проведены при $\Delta V = 20$, $N = 50$, $\nu = 10^{-4}$, $\varkappa = 1$.

Итак, на начальной стадии эволюции решение является одномерным, но слабо искаженным, наложенным малым неодномерным шумом. При $\Delta V < \Delta V^*$ этот малый шум затухает и решение при $t \to \infty$ стремилось к одномерному стационарному состоянию равновесия, соответствующему допредельным или предельным токам, и с хорошей точностью совпадало с найденным в главе II, а именно – распределение концентраций, плотности заряда и электрического потенциала отличались от найденного в главе II не более 0.1%. При $\Delta V > \Delta V^*$, как показано в главе III, решения для одномерного состояния равновесия, соответствующего предельным или допредельным режимам, оказываются неустойчивыми, и имеет место переход к режиму сверхпредельных токов, когда решение не является одномерным, и появляется конвективная составляющая переноса ионов.

На рис. 4.1 показана эволюция спектра первоначально малых возмущений тока около одномерного состояния равновесия при малой закритичности. В начальный момент времени, $t = 0$, имеет место широкополосный

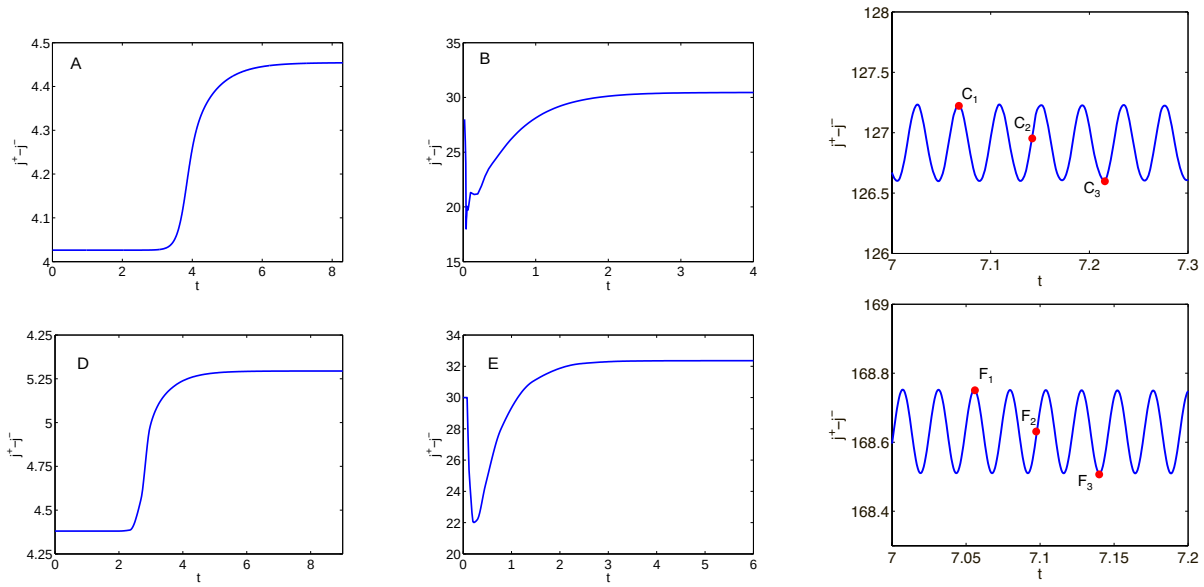


Рис. 4.2: Эволюция тока по времени для (a) $N = 5$, $\Delta V = 30.5$; (b)$N = 0.5$, $\Delta V = 76.3$; (c)$N = 0.1$, $\Delta V = 276.4$. Для этих трех случаев $\nu = 5 \times 10^{-4}$. Для (d) $N = 5$, $\Delta V = 34.3$; (e)$N = 0.5$, $\Delta V = 90.3$; (f)$N = 0.1$, $\Delta V = 355.9$. Для последних трех случаев $\nu = 5 \times 10^{-3}$. Эти значения соответствуют точкам A,B,C,D,E,F на рис. 3.1; для всех шести расчетов закритичность $(\Delta V - \Delta V^*)/\Delta V^* = 0.05$.

"белый шум". В момент времени $t = 0.89$ распределение амплитуд напоминает гауссово распределение около коэффициента максимального роста $k = k_{max}, \lambda = \lambda_{max}$ (смотри также главу III). По мере эволюции по времени ширина полосы шума по волновым числам сильно сужается, пока амплитуда возмущений не станет достаточно большой для проявления нелинейных эффектов. Следующий момент времени характеризуется ростом амплитуды возмущений и их локализацией около волнового числа максимального роста k_{max}: широкополосный шум превратился в узкую полоску волновых чисел около k_{max}. Такой процесс продолжается до тех пор, пока амплитуда возмущений мала, и линейная теория справедлива. Время $t = 9$ на рис. 4.1 соответствует нелинейной стадии эволюции, когда амплитуда возмущений установилась. Одним из таких нелинейных эффектов является появление обертонов волнового числа k_{max}: $2k_{max}$, $3k_{max}$,... На рисунке видны первые обертоны установившегося решения. При уменьшении амплитуды начальных возмущений до 10^{-7} время линейного роста амплитуды увеличивается, и полоса волновых чисел становится уже, а при увеличении до 10^{-5} происходит обратный процесс расширения полосы.

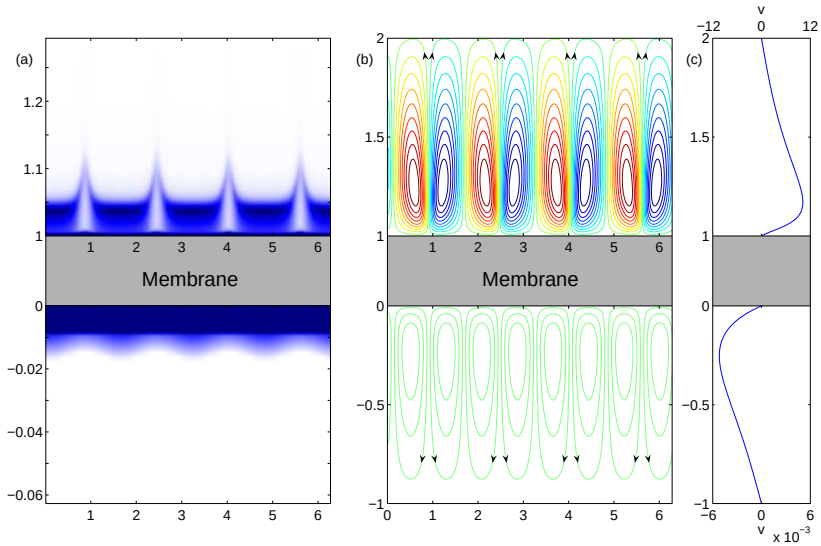


Рис. 4.3: Мгновенные распределения полей плотности заряда $\rho(x, y)$, функции тока $\Psi(x, y)$ и вертикальная компонента скорости в точке зависимости от y соответствуют параметрам рис. 4.2(a)- точка A карты режимов.

Удобно анализировать расчеты, рассматривая эволюцию тока $j^+ - j^-$ во времени. Такая эволюция приведена для шести точек A,B,C,D,E,F карты режимов 3.1 на рис. 4.2. Взята малая закритичность $(\Delta V - \Delta V^*)/\Delta V^* = 0.05$. Как показано в главе III в случаях A,B,D,E линейная неустойчивость имеет монотонный характер, что соответствует результатам решения полной системы, рис. 4.2 (a),(b),(d),(e). Неустойчивость в точках C и F имеет колебательный характер, как в линейном, так и нелинейном случаях. Характерная частота колебаний в наших расчетах была в интервале $\omega = 50 - 200$, что в пересчете на размерные величны дает интервал $\tilde{f} = 50 - 300 Hz$. Были проведены дополнительные расчеты, где учитывался нестационарный член в уравнениях Стокса, пропорциональный числу Струхаля. Даже в предельных случаях большой частоты учет нестационарного члена приводит к отклонениям не более 3 %, что дает возможность пренебречь нестационарным членом в уравнениях Стокса.

Соответствующие установившемуся режиму мгновенные фотографии распределения плотности заряда $\rho(x, y) = c^+ - c^-$, линий тока $\Psi(x, y)$ и компоненты скорости $V(x, y)|_{x=const}$, направленной по нормали к мембране, изображены на рис. 4.3, 4.4,4.5,4.6,4.7,4.8. Компоненты скорости V брались строго в сечении между двумя соседними микровихрями.

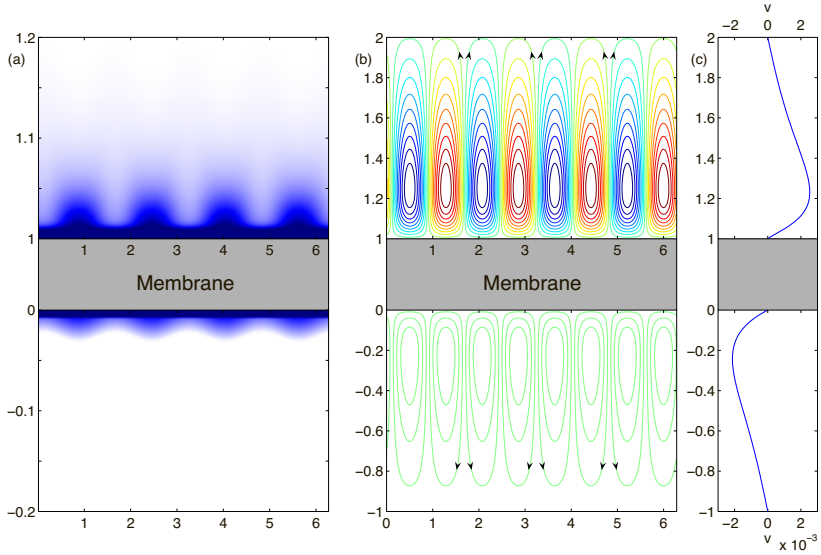


Рис. 4.4: Параметры рис. 4.2(b)- точка B карты режимов.

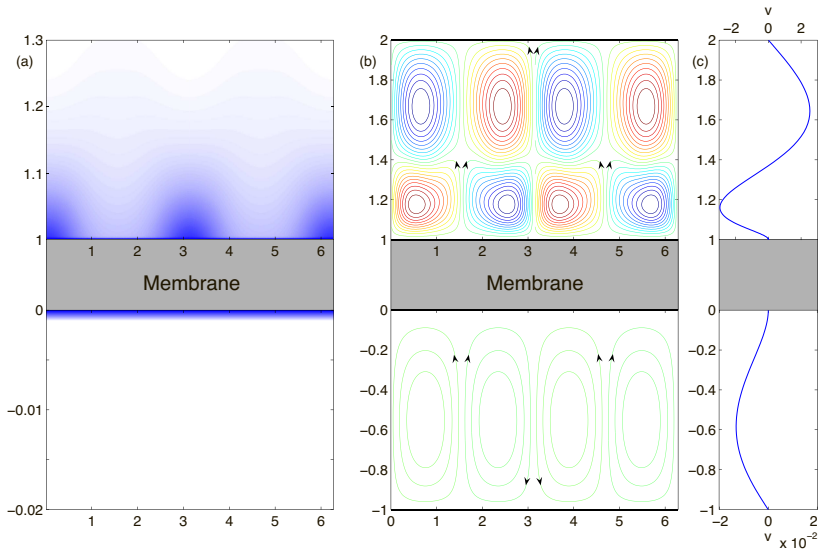


Рис. 4.5: Параметры рис. 4.2(c)- точка C карты режимов.

Для случаев A и D, когда N велико, в зоне обедненного раствора, при режиме регулярных вихрей, из области пространственного заряда формируется система острых стационарных шипов, которые для совершенной мембраны были описаны в работах [105, 106, 109]. Для реальных мембранных систем качественно сохраняется та же система шипов, однако для реальных мембран контуры шипов менее резкие. В районе нижней поверхности мембраны, в зоне обогащенного раствора, также имеются возмущения границы раздела двойного электрического слоя и других его характеристик. Волновое число и фаза этих возмущений совпадает с волновым

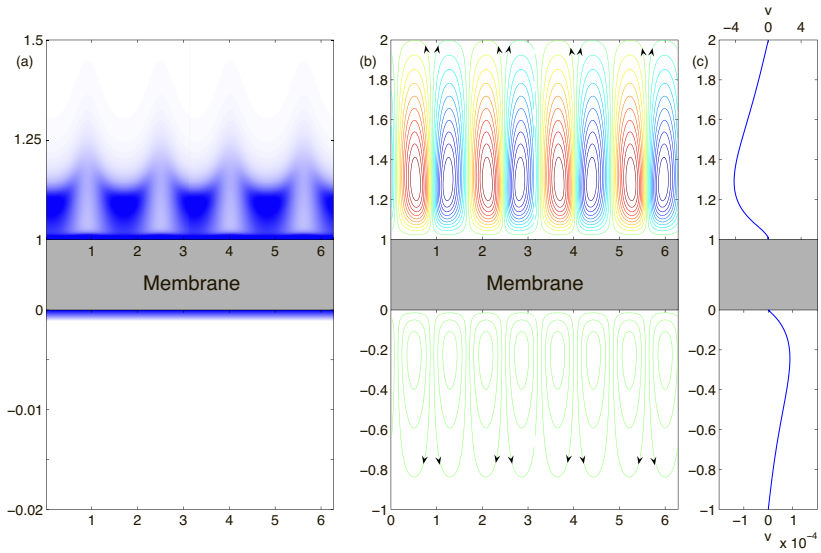


Рис. 4.6: Параметры рис. 4.2(d)- точка D карты режимов.

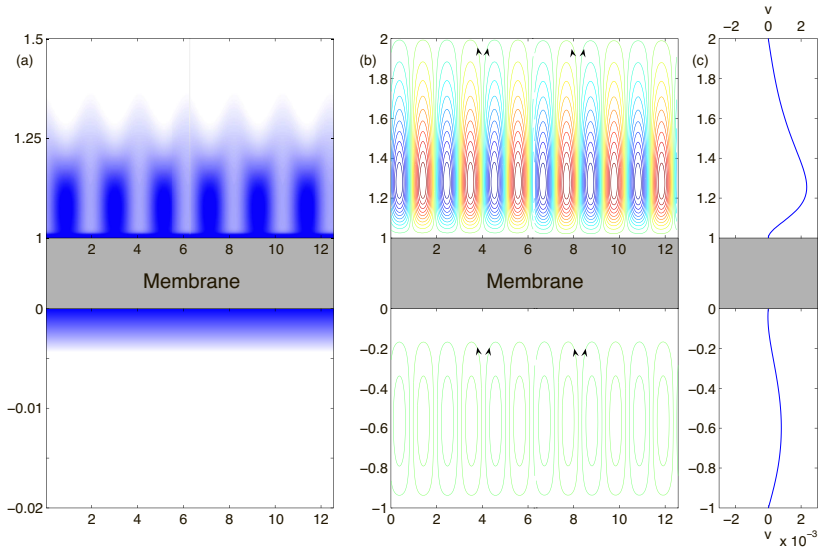


Рис. 4.7: Параметры рис. 4.2(e)- точка E карты режимов.

числом и фазой шипов, но эти возмущения имеют гораздо меньшую амплитуду, чем в зоне обессоливания. Более того, возмущения шипов в зоне обедненного раствора являются результатом неустойчивости и поэтому носят самостоятельный характер. Возмущения же двойного электрического слоя в нижней области $-1 < y < 1$ являются не самостоятельными, а индуцируются через пористую мембрану.

Однако даже слабое изменение плотности заряда вдоль мембраны приводит к возбуждению тангенциального электрического поля, а произведение плотности заряда и тангенциальной компоненты поля дает кулоно-

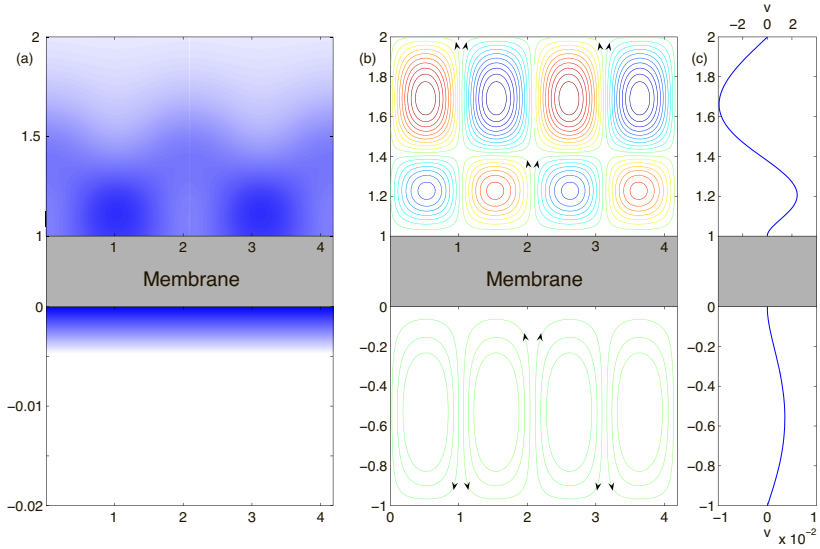


Рис. 4.8: Параметры рис. 4.2(f)- точка F карты режимов.

ву силу и приводит к возникновению электрокинетических микровихрей, см. рис. 4.3 и 4.6 в нижней части мембраны, в зоне обогащенного раствора. Подвижный пространственный заряд в зоне мембраны практически не меняется, и при больших значениях фиксированного заряда N примерно равен N и поэтому не показан на рисунке. В зоне обедненного раствора сильная неоднородность пространственного заряда в совокупности с наличием тангенциального поля приводит к образованию сильных электрокинетических микровихрей, в верхней части мембранной ячейки. Зависимость вертикальной составляющей скорости V от координаты y в месте максимального значения этой скорости показана в левой части графика на рисунках. Отметим, что электрокинетическая скорость в зоне обедненного раствора, вызванная неустойчивостью, более чем в 10^3 раз больше наведенной скорости в зоне обогащенного заряда.

При сохранении ν постоянной, $\nu = 5 \times 10^{-4}$, и уменьшении N до пересечения линии 2 на карте режимов 3.1, зона пространственного заряда исчезает (см. распределение заряда на рис. 3.3 главы II) и $y_m - 1$ становится отрицательной. Двумерные решения в зоне сверхпредельных токов реагируют на это исчезновением шипов, и распределение заряда вдоль мембраны меняется менее резко, чем в случае A, см. рис. 4.4. При большем ν, $\nu = 5 \times 10^{-3}$, и уменьшении N пересечения с кривой 2 на карте режимов не происходит. Таким образом $y_m - 1 > 0$, имеет место зона пространствен-

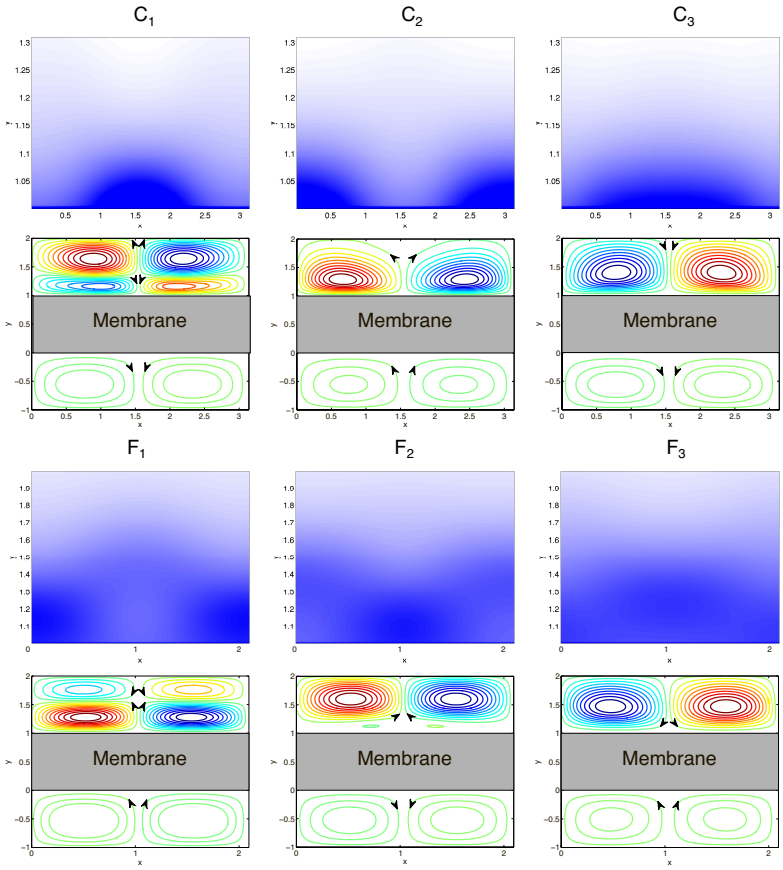


Рис. 4.9: Мгновенные картинки эволюции, соответствующие моментам времени C_1, C_2, C_3 на 4.2(c) и моментам времени F_1, F_2, F_3 на рис. 4.2(d). Параметры расчетов соответсвуют представленным на вышеуказанных рисунках.

ного заряда, см. рис. 3.4. Несмотря на такую принципиальную разницу, распределение линий тока $\Psi(x, y)$ на всех четырех вышеуказанных рисунках качественно одинаково.

Если продолжать уменьшать N до пересечения с кривой 1, то в точках C и F карты режимов имеет место колебательная неустойчивость, что показано на мгновенной картинке рис. 4.5 и 4.8. Распределение зарядов по пространству весьма различно для случаев C, когда $y_m - 1 > 0$ и F, когда $y_m - 1 < 0$. В случае C заряд сильно локализован как вдоль мембраны, так и по нормальной к ней координате, хотя его форма сильно отличается от классических шипов для мембраны с большой селективностью. При увеличении ν, в точке F, заряд практически размазан по всей области $1 < y < 1$. Несмотря на различие в распределении заряда, поведение гидродинамических полей для обоих случаев идентично, происходит циклическая смена числа вихрей.

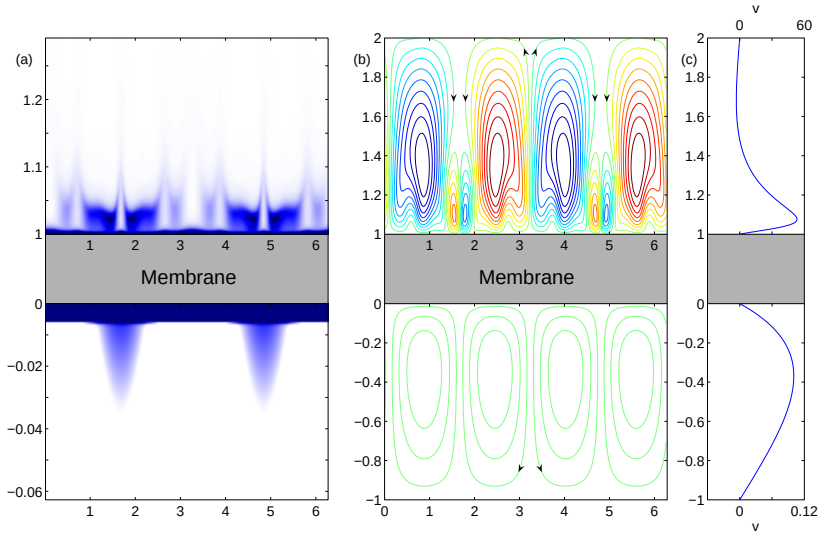


Рис. 4.10: Хаотическое поведение для $N = 5$, $\Delta V/\Delta V^* = 1.5$, $\nu = 10^{-3}$.

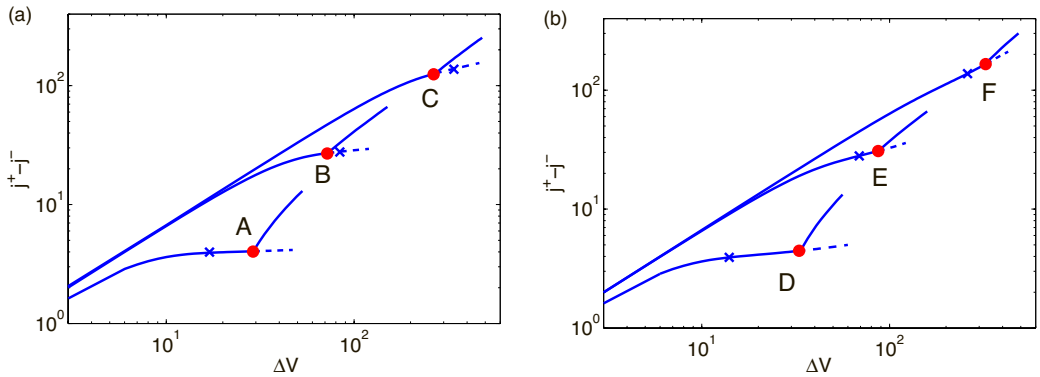


Рис. 4.11: Вольт-амперная характеристика зависимости среднего по времени и длине мембраны тока от разности потенциалов при разных значениях параметров N и ν при учете перехода к сверхпредельным режимам. Неустойчивые предельные режимы показаны штриховой линией.

Более подробно картина эволюции для случаев C и F представлена на рис. 4.9 в точках времени C_1, C_2, C_3 и F_1, F_2, F_3 зависимости тока от времени, см. рис. 4.2. Микровихри могут занимать всю область по нормали от мембраны $1 < y < 2$, по мере эволюции в области $1 < y < 2$ образуются два вихря, расположенные один над другим. Далее эта пара вихрей сливаются в один, но направление вращения вихрей сменяется по сравнению с начальным, т.е. происходит сдвиг относительно исходного положения на $180°$. Затем опять происходит распад микровихрей и их последующее слияние, т.е. картина циклически повторяется. Имеет смысл сравнить с циклическим распадом и слиянием микровихрей при монотонной неустойчивости

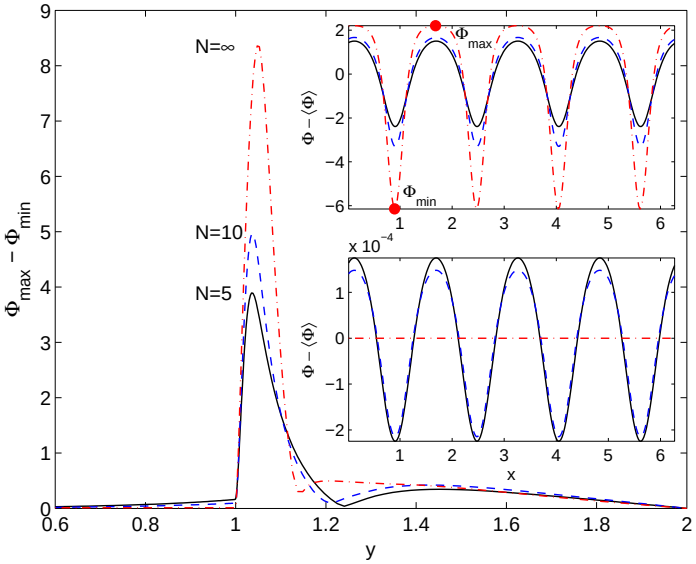


Рис. 4.12: Размах колебаний $\Phi_{max} - \Phi_{min}$ в зависимости от y при разных значениях параметра N. Вставка: изменение потенциала на межфазной границе $y = 1$.

идеально селективных мембран, исследованным в работах [105,106]. В этих работах также происходит циклический распад и слияние микровихрей, но не по координате x, а по координате y и этот слияние-распад в последнем случае связан с вторичной неустойчивостью шипов, когда шипы периодически сливаются и распадаются, хотя первичная неустойчивость монотонна.

При достаточно большой разности потенциалов ΔV при любом из рассмотренных значений N регулярное поведение сменяется хаотическим. В зависимости от N переход к хаосу осуществляется по разным сценариям. Рассмотрение всех сценариев не входит в задачи данного исследования. На рис. 4.10 показан пример хаотического поведения при $N = 5$, $\Delta V/\Delta V^* = 1.5$. В его основе лежат два конкурирующих процесса: слияние соседних шипов и возникновение на гладком участке распределения заряда нового шипа. Каждому шипу соответствует пара вихрей, поэтому рождение нового шипа соответствует появлению новой пары вихрей и наоборот, при исчезновении шипа исчезает пара вихрей. Физический механизм, лежащий в основе этого процесса, описан в работе [105] для идеально селективных мембран.

Важным с практической точки зрения вопросом является сравнение решения для реальной, не полностью селективной мембраны (решение для

которой в упрощенном виде дано в [119, 122] и в полном виде рассмотрено численно в настоящей работе) с решением для идеально селективной мембраны в постановке [95], подробно расписанным в главе II. Итак, уточним, что краевая задача в упрощенной постановке заменяет условия непрерывности на границе раздела мембрана – электролит на:

(1) условие нулевого потока анионов через поверхность,

$$c^{-}\frac{\partial \Phi}{\partial y} - \frac{\partial c^{-}}{\partial y} = 0. \tag{4.1}$$

(2) Условие, что концентрация катионов на поверхности постоянна вдоль поверхности мембраны и равна некоторой большей по сравнению с характерной концентрацией раствора, величине,

$$\frac{\tilde{c}^{+}}{\tilde{c}_{\infty}} = p \gg 1. \tag{4.2}$$

(3) Условие, что на поверхности мембраны электрический потенциал равен постоянной (эту постоянную без потери общности можно посчитать равной нулю),

$$\Phi = 0. \tag{4.3}$$

Условие стремления $j^{-}/(j^{+} - j^{-}) \to 0$ к нулю при $N \to \infty$ было проверено для одномерного состояния равновесия в главе II. Напомним результаты анализа: при $N = 50$ потоком отрицательных ионов возможно пренебречь и воспользоваться условием (4.1).

Проблема с условием (4.2) состоит в том, что постоянная p неизвестна и является, в отличие от N, эмпирической константой. Как выяснено во многих работах, начиная с [95] (см. например [4, 7, 105–109, 112]) влияние p на характеристики режима пренебрежительно мало если p изменяется от $p = 1$ до $p = 5$.

Наконец третье, более важное, краевое условие заключается в выполнении постоянства электрического напряжения Φ на границе раздела $y = 1$ при $N \to \infty$. Этот вопрос может решаться только в рамках неодномерной постановки, так как необходимо определять и оценивать размах колебаний Φ вдоль мембранной поверхности.

На рис. 4.12 изображено типичное изменение размаха колебания $\Phi_{max} - \Phi_{min}$ по нормали к мембране. На границе электролит–резервуар $\Phi = \Delta V$ и амплитуда колебания вдоль x равна нулю, максимальная амплитуда колебаний достигается при $y = y_m \approx 1.08$, примерно на границе области пространственного заряда. При приближении к границе мембрана–электролит амплитуда Φ резко уменьшается, причем тем сильнее, чем больше N. При значении $N = 50$ (это практически идеальная мембрана $N = \infty$) значение размаха амплитуды Φ с графической точностью равно нулю. На рис. 4.12 дополняют рисунок изменения $\Phi(x)$ в точке его максимального значения при трех значениях N и на поверхности электролит–мембрана $y = 1$.

Вольт–амперные характеристики с учетом сверхпредельных режимов даны на рис. 4.11 при разных значениях параметра N. На рисунке $\times$ означает точку перехода от допредельных к предельным режимам, $y_m - 1 = 0$. Точки A,B,C,D,E,F имеют параметры соответствующих точек карты режимов. см. рис. 3.1. Фрагменты вольт-амперных характеристик, соответствующие неустойчивым одномерным решениям, показаны штриховыми линиями. Как видно из зависимостей, случаи A, D, E, F соответствуют неравновесной неустойчивости: неустойчивость наступает для предельных токов. В остальных представленных случаях имеет место равновесный характер неустойчивости; неустойчивость наступает до перехода к предельным токам. Электрокинетическая неустойчивость возбуждает новый, более мощный механизм переноса ионов и поэтому, начиная с точки $\Delta V = \Delta V^*$, наблюдается резкий рост тока, соответствующий сверхпредельному режиму.

Критическая разность потенциалов ΔV^*, рассчитанная по линейной теории устойчивости и как результат интегрирования полной нелинейной системы для различных значений параметров, приведены в Таблице. Отметим, что решение полной системы велось с базовым волновым числом $k = 0.5$. Поэтому результаты решения полной системы для k_N^* кратны 0.5. Таблицы показывают, что результаты нелинейного анализа хорошо совпадают с линейной теорией устойчивости. Гистерезис, подобный обнаруженному в работах [98,106,107], при $\varkappa = 0.1$ может существовать в очень малой

окрестности критических значений и в данной работе не исследовался.

Таблица 4.1: $\varkappa = 0.1, \quad \nu = 10^{-3}$

N	1	2	3	5	10	50
ΔV_L^*	47.4	34.9	31.60	29.8	29.4	29.8
k_L^*	3.15	3.35	3.45	3.59	3.8	4.1
ΔV_N^*	48	35	32	30	30	30
k_N^*	3.0	3.5	3.5	3.5	4.0	4.0

Таблица 4.2: $\varkappa = 0.2, \quad \nu = 10^{-3}$

N	1	2	3	5	10	50
ΔV^*	41.6	29.3	25.9	24	23.6	24
k^*	3.1	3.27	3.35	3.5	3.72	4.12
ΔV_N^*	42	30	27	25	24	23
k_N^*	3.0	3.0	3.5	3.5	4.0	4.5

Таблица 4.3: $\varkappa = 1, \quad \nu = 10^{-4}$

N	1	2	3	5	10	50
ΔV^*	35.3	22.7	19.4	17.6	17.3	19
k^*	2.2	3	3.2	3.3	3.7	4.7
ΔV_N^*	36	23	20	18	18	20
k_N^*	2.0	2.5	3.0	3.5	3.5	5.0

4.2. Моделирование непроводящих пятен реальной мембраны.

Только немногие реальные поверхности раздела являются молекулярно гладкими и однородными. Обычно поверхности являются шероховатыми и неоднородными на микро- и наномасштабах, что обусловлено молекулярной структурой, технологией изготовления, различными покрытиями и характеризуются неоднородными физико-химическими свойствами.

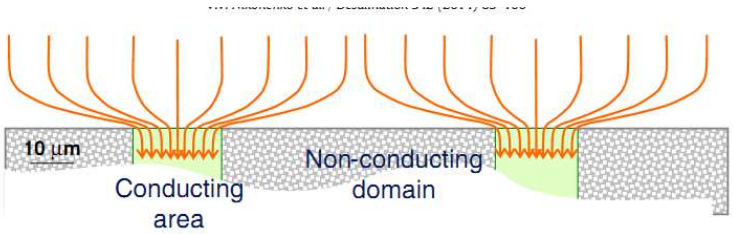


Рис. 4.13: Схематическое изображение проводящих и непроводящих участков реальной мембраны [79].

В реальных мембранах поверхность раздела электролит - мембрана покрыта и проводящими и непроводящими участками (пятнами) естественного происхождения с характерным размером неоднородности от микрон до сотен микрометров (см. эксперименты [79] и [58]) и рис. 4.13. Характерный размер зоны пространственного заряда в мембранных устройствах порядка микрона, а толщина диффузионного слоя порядка сотен микрон. Следовательно, огромную роль в поведении течения вблизи мембраны играет тип поверхности контакта, в частности, вышеуказанные пятна проводимости. Эти пятна создают неоднородность в распределении заряда и тангенциального электрического поля вблизи поверхности, а, следовательно, создают гидродинамическое течение. Физически это является проявлением механизма сверхпредельных токов Духина-Мищук, см. диаграмму на рис. 1.6.

В настоящей секции рассматривается поверхность типа совершенной электрической мембраны, пропускающая только катионы и абсолютно непроницаемая для анионов. Предполагается, что эта поверхность покрыта „пятнами“, непроницаемыми ни для катионов, ни для анионов. Подобные области могут образовываться и в процессе изготовления мембраны, и в процессе их длительной эксплуатации, в случае осаждения на их по-

верхность крупных заряженных молекул, например, ДНК или других причин [58].

Такое строение реальной мембранной поверхности приводит к двум механизмам возникновения сверхпредельных токов или, иными словами, к двум механизмам дополнительного притока ионов к мембранной поверхности. Первый механизм (механизм Рубинштейна–Зальцмана), связанный с электрокинетической неустойчивостью, был теоретически исследован в предыдущих главах диссертации. Электрокинетическая неустойчивость включает конвективный перенос ионов в дополнение к электромиграции и диффузии, что в конечном итоге приводит к сверхпредельным токовым режимам.

В неоднородных мембранах существует еще и второй механизм увеличения потока ионов к поверхности. Наличие проводящих и непроводящих участков мембраны приводит к неравномерному распределению заряда вдоль мембраны, и, следовательно, к возникновению неоднородного тангенциального электрического поля. В свою очередь это вызывает неоднородную силу Кулона около поверхности и возникновение микровихрей, усиливающих конвективный приток ионов к поверхности и также приводящих к возникновению режима сверхпредельных токов. Второй механизм, впервые продемонстрированный для сферической поверхности Духиным и Мищук [128], логично называть по имени авторов этой статьи [128]. Резонансное взаимодействие двух механизмов для волнистой мембраны рассмотрено в [111].

Настоящее исследование решает две задачи. Во–первых, это исследование влияния естественных неоднородностей на сверхпредельных токовые режимы. С другой стороны, в последнее время научились создавать искусственные неоднородности на поверхности мембраны [1]. Поэтому второй задачей данной работы является разработка теоретических основ проектирования мембран с заранее заданными свойствами, что не только объяснит наблюдаемые в экспериментах эффекты, но и позволит управлять поведением мембранных систем.

Возьмем за основу постановку задачи для совершенной мембраны в секции 2.2; эту постановку следует модифицировать для исследования на-

стоящей задачи. Схема расчетной области представлена на рис. 2.2. Как и ранее, рассматривается раствор симметричного бинарного электролита с равными коэффициентами диффузии ионов $\tilde{D}$, динамической вязкостью $\tilde{\mu}$, диэлектрической проницаемостью $\tilde{\varepsilon}$, который занимает область, ограниченную сверху некоторым резервуаром и снизу идеально селективной поверхностью с непроводящими „пятнами“. Как и раньше, задача о движении раствора электролита описывается системой уравнений Нернста–Планка–Пуассона–Стокса. Для ее обезразмеривания выбираются следующие базисные величины: $\tilde{H}$ — расстояние между мембраной и анодом, $\tilde{H}^2/\tilde{D}$ — характерное время, $\tilde{\mu}$ — динамическая вязкость, $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$ — характерный потенциал (где $\tilde{R}$ — универсальная газовая постоянная, $\tilde{T}$ — абсолютная температура, полагаемая неизменной, $\tilde{F}$ — постоянная Фарадея), $\tilde{c}_\infty$ — концентрация электролита в начальный момент времени, совпадающая с концентрацией в резервуаре.

После обезразмеривания система Нернста–Планка–Пуассона–Стокса (2.58)-(2.62) принимает вид (2.32)–(2.38).

На верхней поверхности $y = 1$ берется условие резервуара и задаются следующие условия:

$$y = 1: \ c^+ = c^- = 1, \ V = 0, \ \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0, \ \Phi = \Delta V,$$

означающие соответственно фиксированное значение концентрации катионов и анионов на границе резервуара, отсутствие на границе вертикальной составляющей скорости и нулевого тангенциального напряжения, задание разности потенциалов ΔV (без ограничения общности потенциал на одной из поверхностей можно положить равным нулю).

Для моделирования неоднородности предполагается, что на нижней мембране присутствуют области, непроницаемые для ионов (рис. 4.14). Для упрощения постановки эти области полагаются равного размера l и расположенными через равные промежутки l_1. Вместо l и l_1 представляется удобным задавать волновое число неоднородности $k_0 = \frac{L}{l+l_1}$ и коэффициент покрытия $\gamma = \frac{l}{l+l_1}$. В таком случае условия на нижней мембране:

$$y=0: \begin{cases} c^+\frac{\partial\Phi}{\partial y}+\frac{\partial c^+}{\partial y}=0,\ \frac{\partial\Phi}{\partial y}=\sigma,\ U=V=0, & \left\{k_0\frac{x}{L}\right\}\leqslant\gamma; \\ c^+=p,\ \Phi=0,\ U=V=0, & \left\{k_0\frac{x}{L}\right\}>\gamma, \end{cases}$$

где фигурные скобки означают дробную часть выражения в них. Параметр σ задает поверхностную плотность заряда на непроводящем участке. К этим условиям необходимо добавить условие непроницаемости поверхности дла анионов c^-:

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

Локальная плотность тока через мембрану при $y=0$ определяется исключительно плотностью тока катионов, т. к. в данном случае $j^-=0$:

$$j^+-j^-=c^+\frac{\partial\Phi}{\partial y}+\frac{\partial c^+}{\partial y},$$

так как поверхность непроницаема для анионов. Для того, чтобы получить среднюю плотность тока, необходимо усреднить j^+-j^- по длине мембраны L:

$$j=\frac{1}{L}\int_0^L(j^+-j^-)dx.$$

Поставленная задача описывается семью контрольными параметрами: $L,\ \nu,\ \Delta V,\ \varkappa,\ k_0,\ \gamma$ и σ. Как было показано в [1, 105, 129], зависимость поведения системы от концентрации p очень слабая, поэтому значение p во всех расчетах фиксировалось, $p=5$. По продольной координате x бралось условие периодичности решения. Задачу замыкает добавление начальных условий однородного нейтрального электролита с наложенными малыми случайными возмущениями, см. секцию 4.1.

При расчете брались типичные значения $\nu=10^{-3},\ \varkappa=0.1$, поскольку эти значения соответствуют нашим предыдущим численным экспериментам с однородной мембраной. Брались $L=\pi,\ k_0=4$ — это значение превышает характерное волновое число k вихрей Рубинштейна [106]. Случай $k_0=k^*$ приводит к очевидному резонансному усилению вихрей, не позволяющему оценить влияние других параметров системы на электрокинетическую неустойчивость.

Кроме того, расчеты выявили слабую качественную зависимость результатов от значения плотности поверхностного заряда σ. В частности,

значения установившейся плотности тока при $\sigma = \pm 60$ для $\Delta V < \Delta V^*$ различаются менее, чем на 1.5%. Поэтому приведенные ниже результаты даны для фиксированного значения $\sigma = 0$, т.е. принималось отсутствие поверхностного заряда.

На рис. 4.14 приведена типичная зависимость плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ от нормальной координаты y при $\Delta V = 26$, $\gamma = 1/8$. Отсутствие оттока катионов в непроводящей области вызывает их накопление и, как следствие, препятствует оттоку анионов. В результате плотность заряда в этой области не претерпевает резкого нарастания, как это происходит для идеальной мембраны. Отметим также, что зона пространственного заряда в непроводящей зоне выражена крайне слабо.

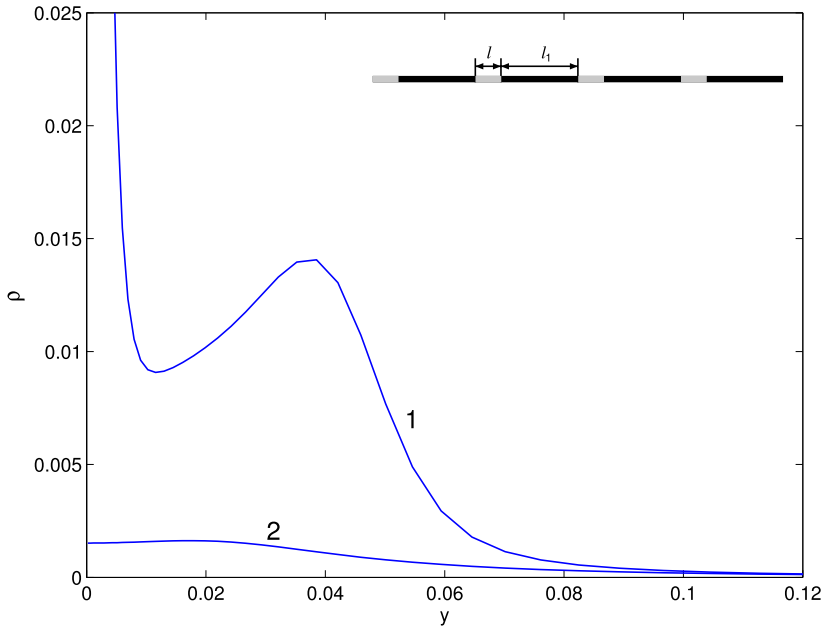
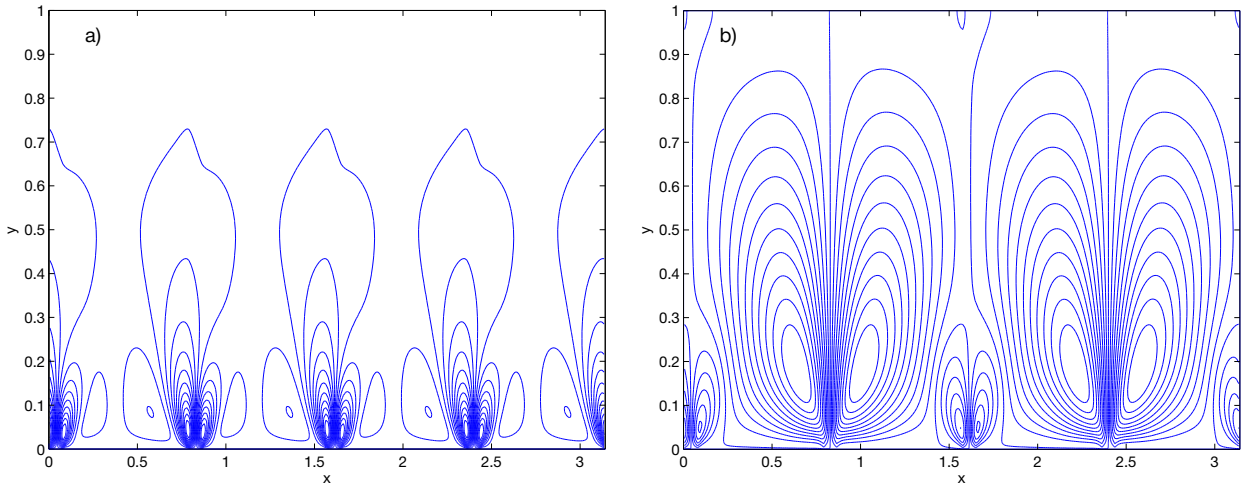


Рис. 4.14: Типичная зависимость плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ от нормальной координаты y при $\Delta V = 26$, $\gamma = 1/8$. На непроводящем участке область пространственного заряда не образуется. На вставке приведена модель реальной мембраны длины L, состоящая из чередующихся непроводящих и проводящих областей длиной l и l_1 соответственно. 1 – распределение заряда над проводящей зоной, 2 – распределение заряда над непроводящей зоной.

На рис. 4.15 показано распределение линий тока $\Psi(x, y)$ для докритического и закритического токовых режимов. Механизм Духина-Мищук в силу неоднородности распределения заряда и наличия тангенциального электрического поля вызывает вихреобразование на стыке проводящих и непроводящих областей мембраны. При увеличении разности потенци-

алов этому механизму составляет конкуренцию механизм Рубинштейна–Зальцмана. На рис. 4.15, б видна смена характерного волнового числа и фактически подавление неустойчивостью Рубинштейна–Зальцмана механизма Духина-Мищук.

Известно, что перенос ионов микровихрями является основной причиной возрастания электрического тока через мембрану и возникновения режима сверхпредельных токов, см. диаграмму на рис. 1.6. Наличие непроводящих областей, с одной стороны, уменьшает проводимость мембраны и, следовательно, ток. Однако на стыке проводящей и непроводящей областей образуются микровихри Духина-Мищук, сложным образном взаимодействующие с вихрями Рубинштейна–Зальцмана. Интенсивность обоих микровихрей нетривиальным образом зависит от коэффициента γ.



(a) (b)

Рис. 4.15: Распределение линий тока $\Psi(x, y)$ электролита для докритического и закритического токовых режимов: а) $\Delta V = 26$, б) $\Delta V = 30$. $k_0 = 4$, $\gamma = 1/8$.

Конкуренцию этих механизмов иллюстрирует рис. 4.16. При малых и больших значениях γ прослеживается общая тенденция уменьшения тока при увеличении скважности непроводящих участков. При γ меньше 0.2 эта тенденция выражена довольно слабо, поскольку ее эффект компенсируется вихреобразованием Духина. Заметим, что микровихри локализованы в области длиной порядка l (см. рис. 4.15), поэтому их вклад при малых l мал и способен лишь сдержать падение проводимости в докритическом режиме (кривая 1). Эта тенденция нарушается при $\gamma = 0.2 \div 0.7$. Интенсификация

тока показывает, что вклад сопротивления зоны обессоливания в общее сопротивление системы превышает вклад проводимости мембраны. Тем не менее, при дальнейшем увеличении γ это соотношение меняется в пользу последнего. Подчеркнем, что максимум $\langle j \rangle (\gamma)$ соответствует равенству размеров вихрей Духина и парных им вихрей над проводящими областями (и соответствующее значение γ близко к $1/2$).

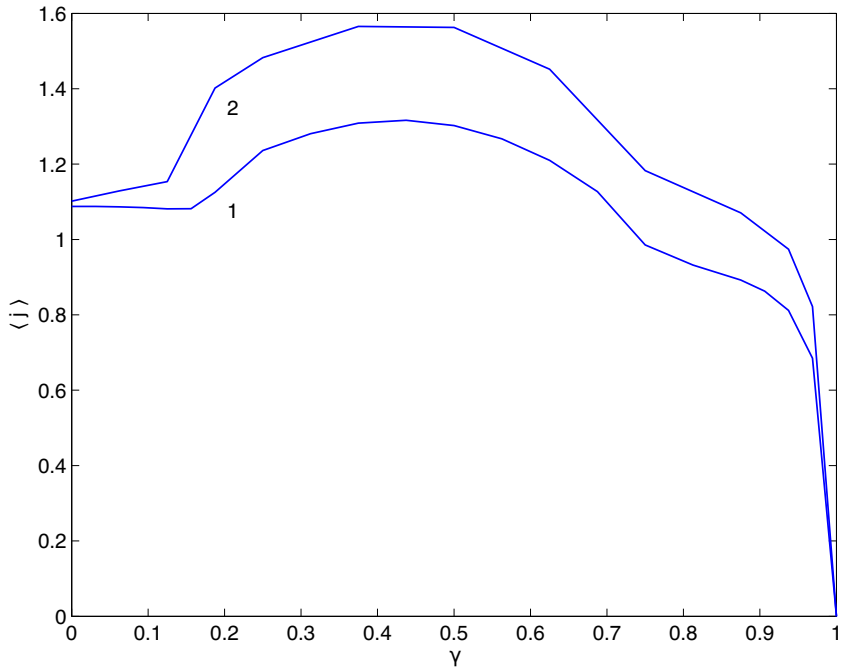


Рис. 4.16: Зависимость средней по периоду плотности тока через мембрану от коэффициента покрытия γ. $k_0 = 4$. 1 — $\Delta V = 26$, 2 — $\Delta V = 30$ (электрокинетическая неустойчивость еще не развита).

Парадоксально, но перекрытие части мембраны непроводящими участками при $\gamma \leqslant 0.7$ увеличивает средний ток через поверхность, причем это увеличение может достигать 60%! Такое свойство может быть использовано для практических целей при проектировании искусственных мембранных поверхностей с заданными свойствами.

На рис. 4.17 показана вольт–амперная характеристика системы при типичном $\gamma = 1/8$. Поведение системы около неоднородной мембраны не имеет одномерного решения (кривая 2, сплошная линия). В отличие от однородной мембраны $y = 0$ (кривая 1, пунктир) механизм Рубинштейна-Зальцмана преобладает над механизмом Духина-Мищук только в ограниченной области (кривая 2, пунктир). Тем не менее, интенсификация элек-

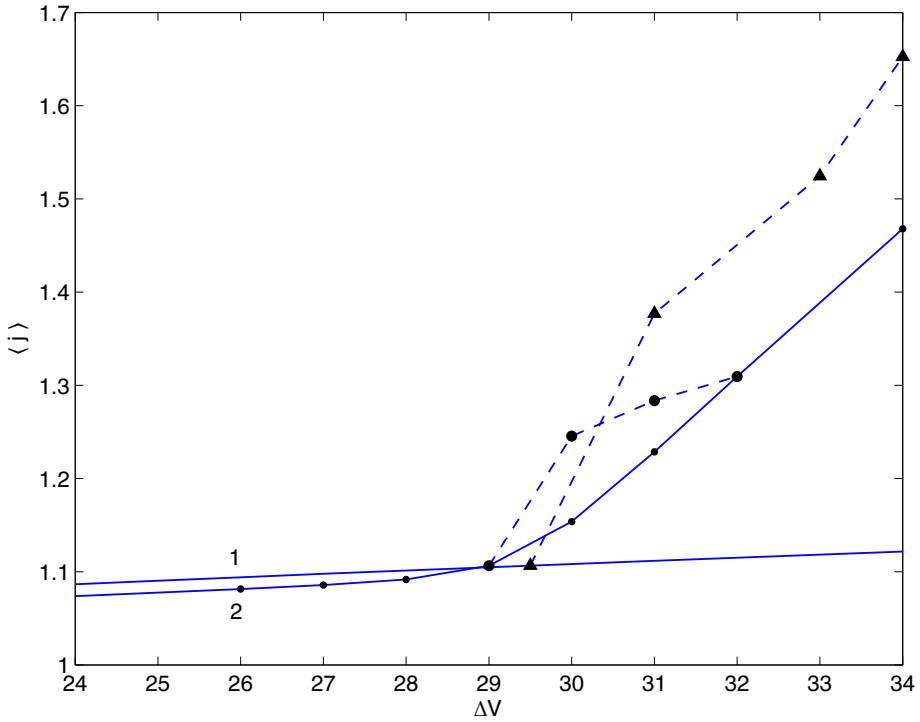


Рис. 4.17: Вольт-амперная характеристика для $\gamma = 0$ (1) и $\gamma = 1/8$ (2). • – значения расчета для идеальной мембраны, ▲ – значения расчета для неоднородной мембраны с дефектами проводимости. Пунктиром показана бифуркация, вызванная механизмом Рубинштейна-Зальцмана.

трического тока также происходит и качественно соответствует интенсификации тока около идеальной мембраны.

4.3. Моделирование воздействия микрошероховатостей поверхности мембраны на динамику жидкости.

Микронеоднородности различной физической природы, всегда присутствующие на мембране, могут существенным образом менять поток ионов к поверхности мембраны и, следовательно, изменять вольт-амперную характеристику мембраны. Вне зависимости от природы микронеоднородности, физический механизм всегда один и тот же: неоднородности создают переменный электрический заряд и тангенциальное электрическое поле вдоль мембраны, их произведение дает кулонову силу и возбуждает конвективный перенос ионов. Собственно говоря, это механизм Духина-Мищук возбуждения микровихрей. Этот механизм может либо резонансно усиливаться неустойчивостью Рубиншнейна-Зальцмана, либо подавляться ею. В

предыдущей секции мы исследовали микронеоднородности типа непроводящих „пятен“ на полупроницаемой мембране, а в данной секции исследуем микронеоднородности или микрошероховатости поверхности мембраны. Будут выявлены значения параметров микрошероховатости, которые существенно дестабилизируют систему, уменьшая критическое значение разности потенциалов и приводя к интенсификации переноса ионов. Укажем, что микронеоднородности могут также носить как естественный, так и искусственный характер, см. рис. 4.18. Последние применяются для одного из способов искусственного изменения свойств мембран.

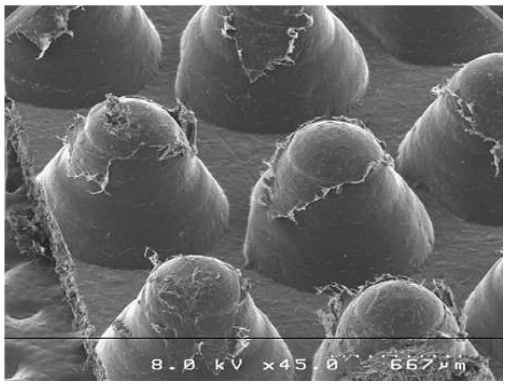


Рис. 4.18: Микрофотография профилированной ионообменной мембраны [50, 130].

Напомним, что в случае приложения к раствору электролита внешнего электрического поля вблизи мембраны возникает двойной электрический слой толщиной порядка $1 \div 100$ нм и зона пространственного заряда толщиной порядка микрона, через которые к поверхности протекает поток ионов [40, 46]. При достаточно большой разности потенциалов приложенного поля распределение заряда вдоль поверхности теряет устойчивость [131], приводя к образованию микровихрей — это явление носит название электрокинетической неустойчивости или неустойчивости Рубинштейна-Зальцмана [1, 129]. Алгоритм численного моделирования этого явления был предложен в [105, 132] и использован в настоящей работе для решения других задач. Неизвестные функции раскладывались по многочленам Чебышева по координате, нормальной к поверхности, а вдоль нее применялось дискретное тригонометрическое преобразование Фурье. В работе [111] этот алгоритм был обобщен на случай слабоволнистых селективных поверхностей с большой характерной длиной волны и малой амплиту-

дой неоднородности, для чего был адаптирован метод виртуальных границ, предложенный в [133] для уравнений Навье-Стокса. Граница сложной формы моделировалась введением в уравнения особым образом распределенных искусственных сил так, чтобы обеспечить выполнение краевых условий на волнистой стенке. Данное исследование позволило получить ряд интересных результатов: наличие волнистой стенки приводило к неоднородности распределения электрического заряда вблизи селективной поверхности и, вследствие порождения тангенциальной компоненты электрического поля, к возникновению микровихрей в докритической ($\Delta V < \Delta V^*$) зоне (механизм Духина-Мищук), что приводило к увеличению тока и массопереноса к поверхности. По сравнению с воздействием электрокинетической неустойчивости (механизм Рубинштейна-Зальцмана), это увеличение было незначительным. Оба указанных механизма оказались нелинейно сцепленными, вследствие чего при определенном значении волнового числа возмущения (соответствующем характерному размеру электрокинетических вихрей) возникал резонанс, значительно усиливающий перенос ионов ([111], рис. 5).

Особый интерес представляет случай, когда характерные размеры неоднородности — ее длина волны и амплитуда — сравнимы по величине и соответствуют толщине зоны пространственного заряда, т. е. $0.1 \div 1$ мкм [132]. Экспериментальные данные (см., например, фото в [79]) показывают, что реальные мембраны имеют неоднородности сопоставимого порядка. Метод, предложенный в [111], оказался непригодным для моделирования таких жестких возмущений поверхности. В настоящей работе разработан новый метод решения указанной задачи в двумерной постановке. Уравнения Нернста-Планка-Пуассона-Стокса представляются в специальной неортогональной криволинейной системе координат, отображающей моделируемую область на прямоугольник. Алгоритм основан на квазиспектральном методе, аналогичном предложенному в [105,132]: неизвестные функции раскладываются в тригонометрический ряд Фурье по продольной координате и по многочленам Чебышева — по нормальной координате. Оба эти разложения реализуются при помощи быстрого преобразования Фурье. В качестве начальных условий брались малые случайные возмущения типа

“белого шума”. В ходе численных экспериментов были найдены резонансные длины микронеоднородностей в вышеуказанном диапазоне $0.1 \div 1$ мкм. Эксперименты показали, что при таких параметрах неоднородности разрушается зона обедненного солевого раствора, что и приводит к интенсификации электрического тока.

Как и ранее, рассматривается раствор симметричного бинарного электролита с равными коэффициентами диффузии ионов $\tilde{D}$, динамической вязкостью $\tilde{\mu}$, диэлектрической проницаемостью $\tilde{\varepsilon}$, который занимает область, ограниченную двумя бесконечными ионоселективными поверхностями $\tilde{y} = 0$ и $\tilde{y} = \tilde{h}(\tilde{x})$ (рис. 4.19).

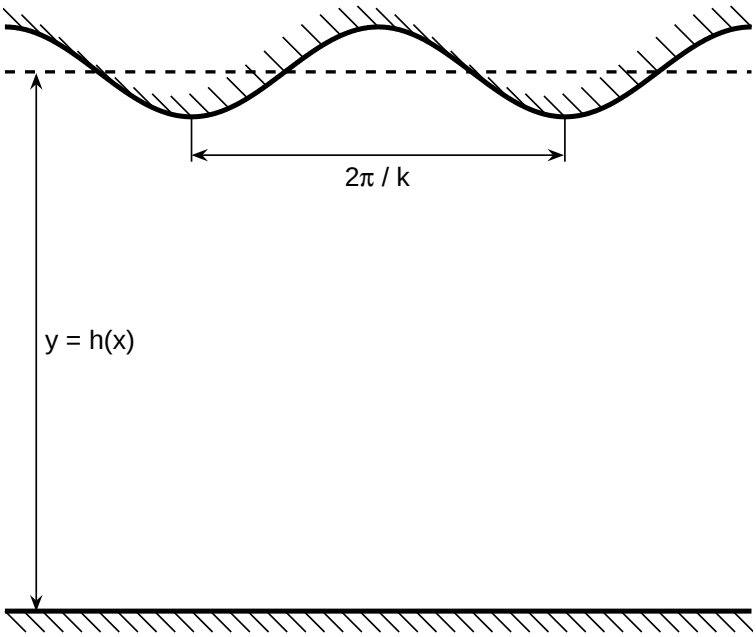


Рис. 4.19: Геометрия течения: нижняя плоская, $y = 0$, и верхняя искривленная, $y = h(x)$, поверхности являются катионообменными мембранами, между которыми приложена разность потенциалов ΔV.

Задача о движении раствора электролита описывается системой уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Стокса. Для ее обезразмеривания выбираются следующие базисные величины: $\tilde{H}$ — среднее расстояние между поверхностями ($\tilde{H} = \frac{1}{\tilde{T}} \int_0^{\tilde{T}} \tilde{h}(\tilde{x})\, d\tilde{x}$, где $\tilde{T} = 2\pi/\tilde{k}$ — период возмущения), $\tilde{H}^2/\tilde{D}$ — характерное время, $\tilde{\mu}$ — динамическая вязкость, $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$ — характерный потенциал (где $\tilde{R}$ — универсальная газовая постоянная, $\tilde{T}$ — абсолютная температура, полагаемая неизменной, $\tilde{F}$ — постоянная Фарадея), $\tilde{c}_\infty$ — концентрация электролита на границе резервуара.

После обезразмеривания система Нернста-Планка-Пуассона-Стокса имеет вид (2.32)-(2.38). Используются те же обозначения, что и в вышеприведенных формулах.

Для удобства последующего применения криволинейной системы координат мембранная система была перевернута. Верхняя селективная поверхность (полагаемая катионообменной мембраной) является волнистой и описывается уравнением $y = h(x)$, нижняя (граница рассматриваемой области с резервуаром) — плоская, $y = 0$. На указанных поверхностях задаются следующие условия:

$$y = 0: \quad c^+ = c^- = 1,\ V = 0,\ \frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0,\ \Phi = -\Delta V,$$

$$y = h(x): \quad c^+ = p,\ -c^- \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \frac{\partial c^-}{\partial n} = 0,\ \Phi = 0,\ U = 0,\ V = 0,$$

означающие на нижней границе, то есть границе расчетной области с резервуаром, что концентрации ионов равны концентрации резервуара и раствор электронейтрален, вертикальная составляющая скорости равна нулю и отсутствуют касательные напряжения. На верхней границе задается соответственно фиксированное значение концентрации катионов на поверхности, отсутствие потока анионов через поверхности, наличие разности потенциалов ΔV (без ограничения общности потенциал на одной из поверхностей можно положить равным нулю), условие прилипания. Символом n обозначена внешняя нормаль к поверхности $y = h(x)$. Более подробное обсуждение краевых условий на ионоселективной поверхности может быть найдено в [40, 129]. Плотность электрического тока через верхнюю поверхность определяется исключительно плотностью тока катионов:

$$j^+ - j^- = j^+ = c^+ \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \frac{\partial c^+}{\partial n}. \tag{4.4}$$

В качестве среднего тока берется j:

$$j = \int_0^L (j^+ - j^-) dx, \tag{4.5}$$

усредненный по длине мембраны $L = 2\pi/k$.

В рассматриваемом случае периодической неоднородности поверхности поставленная задача описывается пятью контрольными парамет-

рами: ν, ΔV, $\varkappa$, k и a. Последние два параметра обозначают соответственно волновое число и амплитуду неоднородности. Как было показано в [105, 111, 129, 132], зависимость поведения системы от концентрации p очень слабая, поэтому значение p во всех расчетах фиксировалось, $p = 5$. По продольной координате x бралось условие периодичности решения с достаточно большим периодом. Задачу замыкает добавление начальных условий однородного нейтрального электролита с наложенными малыми случайными возмущениями, см. секцию 4.1.

В настоящей секции мы использовали вычислительный метод прямого численного решения полной системы Нернста-Планка-Пуассона-Стокса в криволинейной системе координат [134]. Для численного решения, следуя работе [134], вводится криволинейная неортогональная система координат:

$$\tau = t; \qquad \xi = x; \qquad \eta = \frac{y}{h(x)}, \tag{4.6}$$

в которой расчетная область принимает вид прямоугольника. Система (2.32)–(2.38) в координатах (4.6) преобразуется в систему дифференциальных уравнений с переменными коэффициентами.

Для решения полученной системы был адаптирован квазиспектральный метод, предложенный в [105, 132]. Периодичность функций вдоль мембраны позволяет разложить их в тригонометрические ряды Фурье. В поперечном направлении были использованы многочлены Чебышева, выбор которых обусловлен возможностью применения для них быстрого преобразования Фурье. Кроме того, сгущение нулей многочленов Чебышева около мембран позволяет правильно моделировать резкие изменения неизвестных функций в данной области. Граница раздела $h(\xi)$ в большинстве расчетов задавалась одной гармоникой, $h(\xi) = a \cos k\xi$. Подстановка вышеописанных разложений и использование τ-метода для удовлетворения краевых условий приводит к сцепленной системе обыкновенных дифференциальных уравнений относительно неизвестных коэффициентов разложения концентраций $c^{\pm}$ и двум системам линейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов разложения потенциала Φ и функции тока Ψ. Для получения этих систем все нелинейные алгебраические операции выполнялись в узлах сетки, а дифференцирование по пространственным

переменным выполнялось над коэффициентами разложения.

Большинство расчетов выполнено при значениях $\nu = 10^{-3}$, $\varkappa = 0.1$, что соответствует раствору поваренной соли при расстоянии между мембранами порядка долей миллиметра [115]. Критическое значение разности потенциалов, при котором между гладкими мембранами проявляется электрокинетическая неустойчивость, в этом случае составляет $\Delta V^* \approx 29.5$ [111].

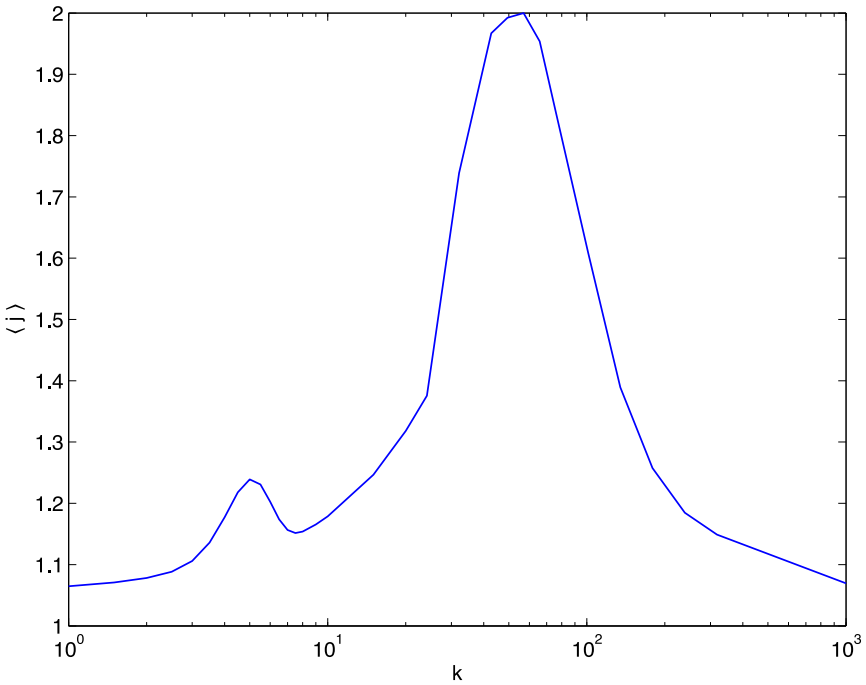


Рис. 4.20: Зависимость среднего тока от волнового числа микронеоднородности для $\varkappa = 0.1$, $\nu = 10^{-3}$, $\Delta V/\Delta V^* = 1.02$. Амплитуда микронеоднородности фиксирована, $a = 0.05$.

На рис. 4.20 представлена зависимость средней по времени плотности тока $\langle j \rangle$ от волнового числа микронеоднородности k при фиксированной ее амплитуде $a = 0.05$ в зоне слабой закритичности, $\Delta V/\Delta V^* = 1.02$, т. е. когда течение между гладкими мембранами ($a = 0$) неустойчиво. Эта зависимость имеет два явно выраженных максимума, $k_1 \approx 5$ и $k_2 \approx 57$. Первый, более слабый максимум, был обнаружен в работе [111] и соответствует резонансному взаимодействию микронеоднородности и волнового числа наиболее быстро растущей моды линейной неустойчивости. В устойчивой зоне, $\Delta V < \Delta V^*$, этот малый максимум практически не заметен. Характерная длина возмущения для второго максимума, $l_2 = 2\pi/k_2 \approx 0.11$, соответствует толщине зоны обессоливания, $y_m = \sqrt[3]{9\nu^2\Delta V^2/8j} \approx 0.121$,

в которой электрическое сопротивление раствора, обратно пропорциональное концентрации соли $K = c^+ + c^-$, максимально. Этот факт позволяет предположить, что искривление поверхности порядка y_m приводит к разрушению зоны обессоливания и, как следствие, к увеличению потока ионов к поверхности. Для проверки этой гипотезы в процессе расчетов было вычислено распределение K от нормальной координаты $\eta = y/h(x)$ в разных точках по ξ. Графики типичных зависимостей для докритического случая, $\Delta V = 20$, приведены на рис. 4.21. Они показывают увеличение концентрации вблизи искривленной поверхности. Для сверхкритического случая этот процесс протекает качественно аналогично.

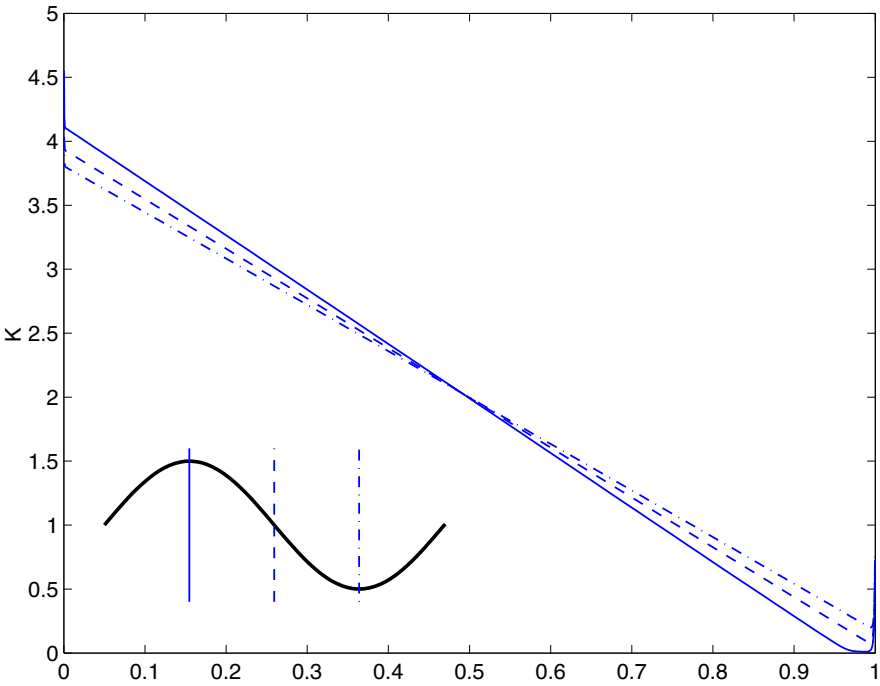


Рис. 4.21: Зависимость электрической проводимости $K = c^+ + c^-$ от поперечной координаты $\eta = y/h$ при $\varkappa = 0{,}1$, $\nu = 10^{-3}$, $\Delta V/\Delta V^* = 0.68$, $k = 100$, $a = 0.05$.

Обобщение результатов расчетов, важное с практической точки зрения, приведено в вольт-амперной характеристике на рис. 4.22. Для гладкой мембраны средняя плотность тока равна предельной вплоть до потери устойчивости, $\Delta V = \Delta V^*$. В случае волнистой мембраны с резонансным значением волнового числа изменения начинаются практически сразу после допредельных значений — ток отклоняется в сторону увеличения, а затем резко нарастает.

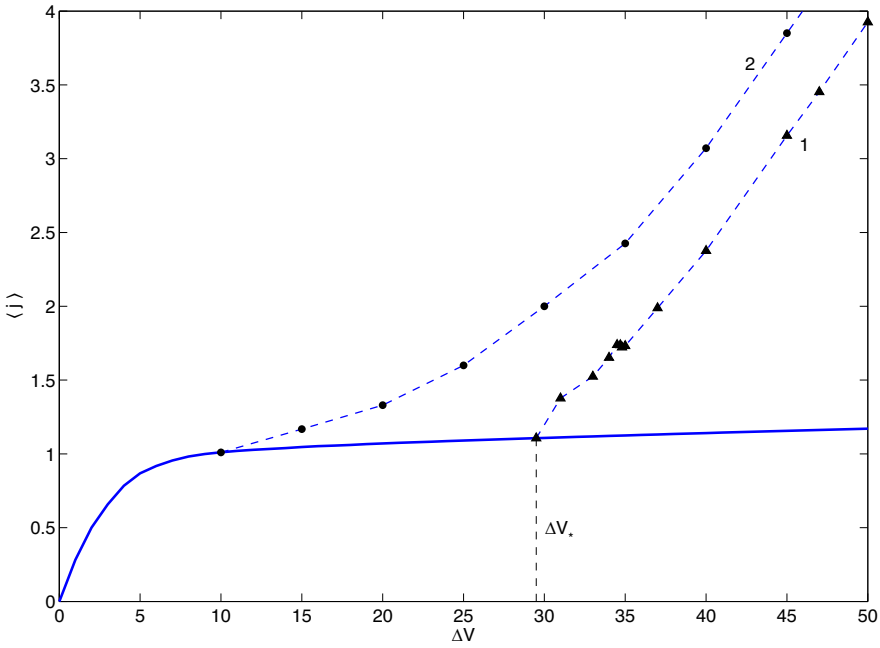


Рис. 4.22: Вольт-амперная характеристика, $\varkappa = 0.1$, $\nu = 10^{-3}$. 1 — $a = 0$; 2 — $a = 0.05$, $k = k_2$.

В ходе численного эксперимента была проведена серия расчетов, в которых форма неоднородностей отличалась от синусоидальной (пилообразная, с двумя гармониками). Эти расчеты не обнаружили качественного отличия поведения системы. Более того, наличие гармоник малой амплитуды слабо влияет на вольт-амперную характеристику.

В работе представлен алгоритм прямого численного моделирования поведения раствора электролита, находящегося под действием внешнего электрического поля, вблизи ионоселективной поверхности, имеющей геометрические микронеоднородности. Обнаружена интенсификация электрического тока через поверхность при определенных параметрах неоднородности, и дано физическое объяснение этой интенсификации. Предложенный алгоритм способен моделировать неоднородности, соответствующие реальным мембранам, используемым в экспериментах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования

В диссертации численно исследована электрогидродинамика и электростатика раствора электролита вблизи несовершенных ионоселективных мембран с учетом всегда присутствующих на их поверхности микронеоднородной проводимости и микрошероховатостей. Предлагаемая в настоящей работе модель дала качественную и количественную картину течения жидкости, распределения электрических полей и полей концентраций ионов внутри пористой мембраны и в электролите вблизи неоднородной электрической мембраны для допредельных, предельных и сверхпредельных токовых режимов. Изучено влияние на мембранную систему двух конкурирующих механизмов вихреобразования и перехода к сверхпредельным токовым режимам для неоднородных электроселективных поверхностей с непроводящими „пятнами“ и микрошероховатостью.

Основные, впервые полученные результаты работы, состоят в следующем:

1. Впервые построены точные численные решения, описывающие режимы допредельных, предельных и сверхпредельных токов для неидеально селективной мембраны.

2. Впервые численно рассчитаны границы потери устойчивости одномерных состояний равновесия для неидеально селективных мембранных систем и смены токового режима на сверхпредельный.

3. Впервые описаны основные бифуркационные переходы и неустойчивости вблизи неидеально селективных электрических мембран при изменении селективности и приложенной разности потенциалов. Построена карта переходов между режимами.

4. Впервые теоретически исследовано поведение электролита вблизи неоднородных электроселективных поверхностей, состоящих из че-

редующихся проводящих и непроводящих элементов, при наличии нормального к поверхности электрического поля. Выявлено, что при малом размере непроводящих участков основной вклад в импеданс системы вносит сопротивление электролита, а при большом – проводимость мембраны. Обнаружен ярко выраженный максимум тока через мембрану в зависимости от коэффициента покрытия, где интенсификация тока может достигать 60%.

5. Впервые описана динамика раствора электролита под действием внешнего электрического поля вблизи ионоселективной поверхности, имеющей геометрические шероховатости микронного размера. Обнаружена значительная интенсификация электрического тока через поверхность при определенных значениях параметров неоднородности, и дано физическое объяснение этой интенсификации, основанное на конкурирующем влиянием на систему двух механизмов вихреобразования — Духина–Мищук и Рубинштейна–Зальцмана.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Изложенная методология исследования поведения электролита вблизи неидеальных электроселективных поверхностей позволяет расширить круг рассматриваемых задач. Результаты могут найти применение в дальнейшем исследовании течений электролита около электроселективных поверхностей во внешнем электрическом поле. Также остаются перспективными вопросы использования расчетов при проектировании новых мембранных устройств и при создании новых приборов, основанных на электроосмотическом движении, в частности, микросмесителей и микронасосов.

В заключение автор выражает благодарность своему научному руководителю проф., д. ф.–м. н. Е.А. Демёхину за постоянное внимание к работе и неоценимую помощь во время подготовки диссертации, а также родным и близким, без участия которых эта работа была бы невозможна.

Список литературы

1. H.-C. Chang, Yossifon G.,E. A. Demekhin “Nanoscale electrokinetics and microvortices: How microhydrodynamics affects nanofluidic ion flux” // Annu. Rev. Fluid Mech. 2012. v. 44. P. 401-426.

2. Nguyen N.T., Wereley S.T. Fundamentals and applications of microfluidics. Boston: Artech House. 2006. 520 p.

3. **Франц Е.А., Кирий В.А., Шелистов В.С., Куцепалов А.С., Демёхин Е.А. Уточнение формулы скорости электроосмотического скольжения Рубинштейна-Зальцмана. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2015. № 3. С. 79–83.**

4. **Никитин Н.В., Хасматулина Н.Ю., Ганченко Г.С., Калайдин Е.Н., Кирий В.А., Демёхин Е.А. Об одном типе гидродинамической неустойчивости при джоулевом нагреве жидкости вблизи ионо-селективной поверхности // Доклады РАН. 2016. Т. 468 № 6. С. 635–639.**

5. **Кирий В.А., Хасматулина Н.Ю., Демёхин Е.А. Численное нахождение границы предельных и сверхпредельных токов в полупроводящей электрической мембране // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2014. № 3. С. 31–37.**

6. **Горбачева Е.В., Ганченко Г.С., Демёхин Е.А., Кирий В.А. Численное решение задачи линейной устойчивости микро- и нанопленки электролита под действием внешнего электрического поля // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2014. № 4. С. 29–37.**

7. **Шелистов В.С., Никитин Н.В., Кирий В.А., Демёхин Е.А. Последовательность бифуркаций электрокинетической неустойчивости, приводящей к хаотическому режима течения // Доклады РАН. 2014. Т. 455. № 5. С. 536–539.**

8. **Кирий В.А., Калайдин Е.Н. Электрокинетические эффекты вблизи пространственно-неоднородных электроселективных поверхностей // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2016. № 3. С. 43–49.**

9. **Shelistov V.S., Kiriy V.A., Demekhin E.A., Nikitin N.V. A Sequence of Electrokinetic Instability Bifurcations Resulting in a Chaotic Flow Regime//Doklady Physics, 2014, Vol. 59, No. 4, pp. 166–169.**

10. Shelistov V.S., Kiriy V.A. Stability and chaos transition in microflows in membrane applications // Ion transport in organic and inorgagic membranes / Tuapse, 2013. pp. 246–247.

11. Demekhin E.A., Shelistov V.S., Kiriy V.A. Ion transport near hydrophobic ion-selective surface affected by coupled electrokinetic and thermal convection // Advances in Microfluidics and Nanofluidics. / University of Notre Dame, Notre Dame, USA, 2013. p. 27.

12. Кирий В.А., Шелистов В.С. Устойчивость и стохастические переходы и микропотоки в мембранных системах и выпрямление тока // ССиПРФН. 2013. С. 78–80.

13. Кирий В.А., Шелистов В.С. Проявление электрокинетической неустойчивости и нано- и микропотоках // НеЗаТеГиУс и турбулентность. 2014. С. 106.

14. Никитин Н.В., Шелистов В.С., Кирий В.А., Демёхин Е.А. Прямой расчет турбулентных течений и электрокинетическая неустойчивость в микро и наномасштабах // Суперкомпьютеры. 2014. № 3(19). С. 39–45.

15. Shelistov V.S., Kiriy V.A., Demekhin E.A. The impact of surface inhomogeneities on electrokinetic processes near a semipermeable surface // Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики. Сборник докладов XI Международной научной конференции 29 июня – 3 июля 2015 года. / Петергоф, 2015. pp. 102–104.

16. Кирий В.А., Ганченко Н.Ю. Численное моделирование неустойчивости около мембран с дефектами проводимости // НеЗаТеГиУс и турбулентность, 2016. pp. 83–84.

17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005. 656 с.

18. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Том 5: Электричество и магнетизм. Перевод с английского (издание 3). М.: Эдиториал УРСС, 2004. 304 с.

19. Седов Л.И. Механика сплошной среды. Т. 1. М.: Наука, 1983. 528 с.

20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 6. Гидромеханика. М.: Физматлит, 1986. 736 с.

21. Rivin D., Meermeier G., Schneider N.S., Vishnyakov A., Neimark A.V. Simultaneous transport of water and organic molecules through polyelectrolyte membranes // J. Phys. Chem B. 2004. V. 108. P. 8900-8909.

22. Paddison S.J., Elliott J.A. Molecular modeling of the short-side-chain perfluorosulfonic acid membrane // J. Phys. Chem A. 2005. V. 109. P. 7583-7593.

23. Elliot J.A., Paddison S.J. Modeling of morphology and proton transport in PFSA membranes // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 2602-2618.

24. Devanathan R. Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells // Energy Environ. Sci. 2008. V. 1. P. 101-119.

25. Karpenko-Jereb L. V., Kelterer A.M., Berezina N.P., Pimenov A.V. Conductometric and computational study of cationic polymer membranes

in H^+ and Na^+ - forms at various hyration levels // J. Mem. Sci. 2013. V. 444. P. 127-138.

26. Nepomnyashchy A.A., Velarde M.G., Colinet P. Interfacial phenomena and convection, Chapman and Hall CRC, 2002, 366.

27. Полянский В.А., Панкратьева И.Л. Об иерархии моделей в электрогидродинамике // Сборник “Проблемы современной механики: к 85–летию со дня рождения акад. Г.Г. Черного”. / М.: Изд. МГУ им. М.В. Ломоносова, 2008. С. 432–451.

28. Ватажин А.Б., Улыбышев К.Е. Теоретическое и расчетное исследование обтекания тел потоком вязкой среды, содержащим заряженные микрочастицы и ионы // IX международная научная конференция “Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей”. Сборник докладов. / СПбГУ, 2009. С. 125–130.

29. Гогосов В.В., Полянский В.А. Электрогидродинамика: задачи и приложения, основные уравнения, разрывные решения // В кн.: Итоги науки и техники. Механика жидкости и газа. / М.: ВИНИТИ. 1976. Т. 10. С. 5–85.

30. Probstein R.F. Physicochemical hydrodynamics: an introduction New York: Wiley, 1994. 406 p.

31. Wang Y.-C., Stevens A.L., Han J. Million-fold preconcentration of proteins and peptides by nanofluidic filter // Anal. Chem. 2005. V. 77. P. 4293-4299.

32. Wang S.C., Wei H.-H., Chen H.-P., Tsai M. -H., Yu C.-C., Chang H.-C. Dynamic superconcentration at critical-point double-layer gates of conducting nanoporous granules due to asymmetric tangential fluxes // Biomicrofluidics. 2008. V. 2(1). P. 014102.

33. Chen H.-P., Tsai C.-C., Lee H.-M., Wang S.-C., Chang H.-C. Selective dynamic concentration of peptides at poles of cation-selective nanoporous granules // Biomicrofluidics. 2013. V. 7(4). P. 044110.

34. Schiffbauer J. Nanocapillary membrane devices: A study i electrokinetic transport phenomena: // PhD Thesis, West Virginia University, 2011. 406 p.

35. Заболоцкий В.И., Никоненко В.В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. 392 с.

36. Nikonenko V., Pismenskaya N., Belova E., Sistat P., Huguet P., Pourcelly G., Larchet C. Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and applications in electrodialysis // Adv. Colloid Interface Sci., 2003. V. 160 P. 101-122.

37. Schoch R.B., Han J., Renaud P. Transport phenomena in nanofluidics // Rev. Mod. Phys. 2008. V. 80. № 3. P. 839–883.

38. Smyrl W.H., Newman J. Double layer structure at the limiting current // Trans. Faraday Soc. 1967. V. 63. P. 207–216.

39. Buck R.P. Steady–state space charge effects in symmetric cells with concentration polarized electrodes // J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 1973. V. 46. № 1. P. 1–23.

40. Rubinstein I., Shtilman L. Voltage against current curves of cation exchange membranes // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1979. V. 75. P. 231–246.

41. Nikonenko V.V., Zabolotsky V.I., Gnusin N.P. Electric transport of ions through diffusion layers with impaired electroneutrality // Sov. Elektrochem. 1989. V. 25 P. 301.

42. Листовничий А.В. Прохождение токов больше предельного через систему электрод–раствор электролита // Электрохимия. 1989. Т. 25. № 12. С. 1651–1654.

43. Manzanares J.A., Murphy W.D. et al. Numerical simulation of the nonequilibrium diffuse double layer in ion–exchange membranes // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 8524–8530.

44. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И. и др. Теория стационарного переноса бинарного электролита в одномерном случае. Численный анализ // Докл. РАН. 1997. Т. 355. № 4. С. 488–490.

45. Chu K.T., Bazant M.Z. Electrochemical thin films at and above the classical limiting current // SIAM J. Appl. Math. 2005. V. 65. № 5. P. 1485—1505.

46. Левич В.Г. Физико–химическая гидродинамика. М.: Физматлит, 1959. 700 с.

47. Rubinstein I., Staude E., Kedem O. Role of the membrane surface in concentration polarization at ion–exchange membrane // Desalination. 1988. V. 69. P. 101–114.

48. В.В. Еремин, И.А. Успенская, С.И. Каргов, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин Основы физической химии учебное пособие в 2-х частях. М.: БИНОМ, 2013. 320 с.

49. Helfferich F. Ion Exchange. New York: McGraw Hill, 1962. 624 p.

50. Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sistat Ph., Huguet P., Pourcelly G., Larchet Ch. Intensive current transfer in membrane systems // Advances in Colloid and Interface Science. 2010. Vol. 160. P. 101–160

51. Графов Б.М., Черненко А.А. Теория прохождения постоянного тока через раствор бинарного электролита // Доклады АН СССР. 1962. Т. 146. № 1. С. 135–138.

52. Urtenov M.A.–Kh., Kirillova E.V. et al. Decoupling of the Nernst–Plank and Poisson equations. Applications to a membrane system at overlimiting currents // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. P. 14208–14222.

53. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И. и др. Декомпозиция систем уравнений Нернста–Планка–Пуассона // Доклады РАН. 1995. Т. 344. № 4. С. 485–486.

54. Бабешко В.А., Заболоцкий В.И. и др. Декомпозиционные уравнения для стационарного переноса электролита в одномерном случае // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 8. С. 855–862.

55. Уртенов М.Х. Математические модели электромембранных систем очистки воды // Диссертация на соискание степени доктора физ.–мат. наук. Краснодар, 2001. 352 с.

56. Tanaka Y. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane // J. Membr. Sci. 2010. V. 350. P. 347–360.

57. Kniaginicheva E., Pismenskaya N., Melnikov S., Belashova E., Sistat Ph., Cretin M., Nikonenko V. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy // J. Membr. Sci. 2015. V. 496. P. 78–83.

58. 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.

59. Conroy D.T., Craster R.V., Matar O.K., Cheng L.-J., Chang H.-C. Nonequilibrium hysteresis and Wien effect water dissociation at a bipolar membrane // Phys. Rev. E. 2012. V. 86. № 1. P. 056104(1-10).

60. Линь Цзяо-Цзяо Теория гидродинамической устойчивости. М.: Изд. ин. литературы, 1958. 194 с.

61. Cross M.C., Hohenberg P.G. Pattern formation outside of equilibrium // Rev. Modern Physics. 1993. V. 65. № 3. P. 851–1112.

62. Chandrasekhar S. Hydrodynamic and hydromagnetic stability, Oxford, Clarendon Press, 1961, 502 p.

63. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 392 с.

64. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М., Непомнящий А.А. Устойчивость конвективных течений. М.: Наука, 1989. 320 с.

65. Saslow W.M. Joule heating rate need not equal I^2R, where R is the Ohmic resistance: The case of voltaic cells. // Phys. Rev. E. 1999 V. 59, 1343(R).

66. Volgin V. M., Volgina O. V., Bograchev D. A. Davidov A. D. Simulation of ion transfer under conditions of natural convection by the finite difference method. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2003. V. 546 P. 15-22.

67. D. Erickson, D. Sinton, and D. Li, Joule Heating and Heat Transfer in Poly(dimethylsiloxane) Microfluidic Systems // Lab on a Chip. 2003. V. 3, P. 141-149.

68. X. Xuan and D. Li Analytical study of Joule heating effects on electrokinetic transportation in capillary electrophoresis // Journal of Chromatography A. 2005. V. 1064. P. 227-237.

69. G. Hu, Q. Xiang, R. Fu, B. Xu, R. Venditti, and D. Li Electrokinetically controlled real-time polymerase chain reaction in microchannel using Joule heating effect // Analytica Chimica Acta. 2006. V. 557. P. 146.

70. Pismenskiy A., Nikonenko N., Urtenov M., Pourcelly G. Mathematical modelling of gravitational convection in electrodialysis process // Desalination. 2006. V. 192 P. 374-379.

71. A. Sharma and S. Chakraborty Semi-analytical solution of the extended Graetz problem for combined electroosmotically and pressure-driven microchannel flows with step-change in wall temperature // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2008. V. 51. P. 4875.

72. B. Cetin and D. Li Effect of Joule heating on electrokinetic transport // Electrophoresis. 2008. V. 29. P. 994.

73. M. M. Rahman, R. Saidur, and N. A. Rahim Conjugated effect of joule heating and magneto-hydrodynamic on double-diffusive mixed convection in a horizontal channel with an open cavity. // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2011. V. 54. P. 3201.

74. S. Sánchez, F. Méndez, L. Martínez-Suástegui, and O. Bautista Asymptotic analysis for the conjugate heat transfer problem in an

electro-osmotic flow with temperature-dependent properties in a capillary // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2012. V. 55. P. 8163.

75. H. Yavari, A. Sadeghi, M. H. Saidi, and S. Chakraborty Combined influences of viscous dissipation, non-uniform Joule heating and variable thermophysical properties on convective heat transfer in microtubes. // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2012. V. 55. P. 762.

76. R. Dey, T. Ghonge, and S. Chakraborty Steric-effect-induced alteration of thermal transport phenomenon for mixed electroosmotic and pressure driven flows through narrow confinements // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2013. V. 56. P. 251.

77. Z. R. Gagnon and H.-C. Chang Electrothermal ac electro-osmosis. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 024101.

78. P. García-Sánches, A. Ramos, and F. Mugele Electrothermally driven flows in ac electrowetting. // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. 015303(R).

79. Belova E.I., Lopatkova G.Yu. 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.

80. Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. et al. Coupled convection of solution near the surface of ion–exchange membranes in intensive current regimes // Rus. J. Electrochem. 2007. V. 43. № 3. P. 307–327.

81. Grigin A.P. Coulomb convective instability of a binary electrolyte in a cell with plane–parallel electrodes // Sov. Electrochem. 1985. V. 21. P. 52.

82. Grigin A.P. Coulomb convection in electrochemical systems // Sov. Electrochem. 1992. V. 28. P. 247–269.

83. Rubinstein I., Zaltzman T., Zaltzman B. Electroconvection in a layer and in a loop // Phys. Fluids. 1995. V. 7. № 6. P. 1467–1482.

84. Bruinsma R., Alexander S. Theory of electrohydrodynamic insta-bilities in electrolytic cells // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3074 – 3085.

85. Александров Р.С, Григин А.П., Давыдов А.Д. Численное исследование электроконвективной неустойчивости бинарного электролита в ячейке с плоскими параллельно расположенными электродами // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 10. С. 1216–1222.

86. Baygents J.C., Baldessari F. Electrohydrodynamic instability in a thin fluid layer with an electrical conductivity gradient // Phys. Fluids. 1998. V. 10. P. 301–311.

87. Buchanan M.E., Saville D.A. Electrohydrodynamic stability in electrochemical systems // Proceedings of APS 53rd Annual Meeting. 2000. Washington, DC.

88. Lerman I., Rubinstein I., Zaltzman B. Absence of bulk electro- convective instability in concentration polarization // Phys. Rev. E. 2005. V. 71. № 1. P. 011506.

89. Dukhin S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications // Adv. Coll. Interf. Sci. 1991. V. 35. P. 173–196.

90. Духин С.С., Мищук Н.А. Исчезновение феномена предельного тока в случае гранулы ионита // Коллоидн. журн. 1989. Т. 51. № 46. С. 659–671.

91. Духин С.С., Мищук Н.А., Тахистов П.В. Электроосмос второго рода и неограниченный рост тока в смешанном монослое ионита // Коллоидн. журн. 1989. Т. 51. № 3. С. 616–618.

92. Духин С.С., Дерягин Б.В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 328 с.

93. Zholkovskij E.K., Vorotyntsev M.A., Staude E. Electrokinetic instability of solution in a plane–parallel electrochemical cell // J. Coll. Interf. Sci. 1996. V. 181. № 28. P. 28–33.

94. Bazant M.Z., Squires T.M. Induced–charge electro–kinetic phenomena: theory and microfluidic applications // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. P. 066101.

95. Zaltzman B., Rubinstein I. Electro–osmotic slip and electroconvective instability // J. Fluid Mech. 2007. V. 579. P. 173–226.

96. Rubinstein I., Zaltzman B. Electro–osmotically induced convection at a permselective membrane // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2. P. 2238–2251.

97. Rubinstein I., Zaltzman B. Electro–osmotic slip of the second kind and instability in concentration polarization at electrodialysis membranes // Math. Mod. Meth. Appl. Sci. 2001. V. 11. № 2. P. 263–300.

98. Rubinstein I., Zaltzman B. Wave number selection in a nonequilibrium electro–osmotic instability // Phys. Rev. E. 2003. V. 68. № 3. P. 032501.

99. Rubinstein I., Zaltzman B., Lerman I. Electroconvective instability in concentration polarization and nonequilibrium electro–osmotic slip // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. № 1. P. 011505.

100. Pundik T., Rubinstein I., Zaltzman B. Bulk electroconvection in electrolyte // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. № 6. P. 061502.

101. Storey B.D., Zaltzman B., Rubinstein I. Bulk electroconvective instability at high Peclet numbers // Phys Rev. E. 2007. V. 76. № 4. P. 041501.

102. Демёхин Е.А., Шапарь Е.М., Лапченко В.В. К возникновению электроконвекции в полупроницаемых электрических мембранах // Доклады РАН. 2008. Т. 421. № 4. С. 478–481.

103. Калайдин Е.Н., Полянских С.В., Демёхин Е.А. Автомодельные решения в ионообменных мембранах и их устойчивость // Доклады РАН. 2010. Т. 434. № 4. С. 476–480.

104. Demekhin E.A., Polyanskikh S.V., Shtemler Yu.M. Electroconvective instability of self–similar equilibria // Cornell University open access e–prints [electronic resource]. 2010. Mode of access: http://arxiv.org/pdf/1001.4502v1.

105. 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. V. 84, P. 036318.

106. 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. № 6. P. 12201(1-29).

107. 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. V. 86. P. 046310.

108. C. L. Druzgalski, M. B. Andersen, and A. Mani “Direct numerical simulation of electroconvective instability and hydrodynamic chaos near an ion-selective surface” // Phys. Fluids. 2013. V. 25. P. 110804.

109. Demekhin E.A., Nikitin N.V., Shelistov V.S. Three-dimensional coherent structures of electrokinetic instability // Phys. Rev. E. 2014. V. 90. № 1. P. 013031(1-9).

110. Schiffbauer J., Demekhin E.A., Ganchenko G.S. Electrokinetic instability in microchannels // Phys. Rev. E. 2012. V. 85. № 1. P. 055302R(1-5).

111. H.-C. Chang, E. A. Demekhin, and V. S. Shelistov “Competition between Dukhin’s and Rubinstein’s electrokinetic modes” // Phys. Rev. E. 2012. V. 86. P. 046319.

112. Shelistov V.S., Demekhin E.A., Ganchenko G.S. Electrokinetic instability near charge-selective hydrophobis surfaces // Phys. Rev. E. 2014. V. 90. P. 013001(1-8).

113. Maletzki F., Rosler H.–W., Staude E. Ion transfer across electrodialysis membranes in the overlimiting current range: stationary voltage–current characteristics and current noise power spectra under different condition of free convection // J. Membr. Sci. 1992. V. 71. № 1,2. P. 105–116.

114. Рубинштейн И., Зальцман Б., Прец И., Линдер К. Экспериментальная проверка электроосмотического механизма формирования “запредельного” тока в системе с катионообменной электродиализной мембраной // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 8. С. 956–967.

115. Rubinstein S.M., Manukyan G. et al. Direct observation of a nonequilibrium electro–osmotic instability // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. № 23. P. 236101.

116. Yossifon G., Chang H.–C. Selection of nonequilibrium overlimiting currents: universal depletion layer formation dynamics and vortex instability // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 101. № 25. P. 254501.

117. Kim S.J., Wang Y.–C., Lee J.H., Jang H., Han J. Concentration polarization and nonlinear electrokinetic flow near a nanofluidic channel // Phys. Rev. Lett. 2007. V. 99. № 4. P. 044501.

118. Valenca J.C, Wagterveld R.M., Lammertink R.G.H., Tsai P. A. Dynamics of microvortices induced by ion concentration polarization // Phys. Rev. E. 2015. V. 92. P. 031003R(1-5).

119. Rubinstein I., Zaltzman B. Equilibrium Electroconvective instability // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. P. 114502.

120. Chang H.-C. and Yeo L.Y. Electrokinetically driven microfluidics and nanofluidics. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. 526 p.

121. Справочник химика Справочник химика. М-Л..: Госхимиздат, 1968. 623 с.

122. Abu-Rjal R., Chinaryan V., Bazant M.Z., Rubinstein I., Zaltzman B. Effect of concentration polarization on permselectivity // Phys. Rev. E. 2014. V. 89. P. 012302.

123. Демёхин Е.А., Шапарь Е.М., Лапченко В.В. К возникновению электроконвекции в полупроницаемых электрических мембранах // Доклады РАН. 2008. Т. 421. № 4. С. 478–481.

124. T. Xu Ion exchange membranes // Journal of Membrane Science. 2005. V. 263 P. 1–29.

125. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. Heterogeneous bipolar membranes and their application in electrodialysis // Desalination. 2014. Vol. 342. P. 183–203

126. Демёхин Е.А., Барышев М.Г., Ганченко Г.С., Горбачёва Е.В. Об одном способе выпрямления тока // ПМТФ. 2014. т.55. № 5. С. 3–13.

127. Boyd J.P. Chebyshev and Fourier Spectral Methods. New York: Dover Publications, 2001. 688 p.

128. Dukhin S.S. Electrokinetic phenomena of the second kind and their applications. // Adv. Colloid Interface Sci., 1991, vol. 35. pp. 173—196.

129. I. Rubinstein, B. Zaltzman. Electro-osmotic slip and electroconvective instability // J. Fluid Mech. 2007. Vol. 579. P. 173.

130. Zabolotsky V. I., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Pismensky V.F., Laktionov E.V. Russian Patent No 2033850 // B01 D13/02. 1995.

131. I. Rubinstein, B. Zaltzman Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // Phys. Rev. E. 2000. Vol. 62. P. 2238.

132. В. С. Шелистов, Н. В. Никитин, Г. С. Ганченко, Е. А. Демёхин. Численное моделирование электрокинетической неустойчивости в полупроницаемых мембранах // Доклады РАН. 2011. Т. 440, № 5. С. 625–630.

133. Е. Кит, Н. В. Никитин, В. М. Шмидт, А. Яхот. Применение метода виртуальных границ для численного исследования возникновения колебаний за цилиндром вблизи плоской стенки // Известия РАН. МЖГ. 2004. № 1. С. 69–77.

134. Ganchenko G.S., Demekhin E.A., Mayur M., Amiroudine S. Electrokinetic instability of liquid micro- and nanofilms with a mobile charge // Phys. Fluids. 2015. P. 062002(1-40).

135. Арнольд В.И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1978. 304 с.

136. Canuto C., Hussaini M.Y., Quarteroni A., and T. A. Zang T.A. Spectral Methods in Fluid Dynamics Berlin: Springer-Verlag 1987. 556 p.

137. N. V. Nikitin “Third-order-accurate semi-implicit Runge-Kutta scheme for incompressible Navier-Stokes equations” // Int. J. Num. Meth. Fluids. 2005 V 51. № 2. P. 221.

Приложение А.
Приложение метода декомпозиции к одномерной задаче и определение точки перехода от допредельных к предельным режимам

Воспользуемся методом декомпозиции (см. [44, 52–55]) для решения задачи в одномерном случае. Сначала проведем все выкладки для области обессоливания, $1 < y < 2$. Сложим и вычтем уравнения (2.65) и (2.66) и добавим к получившейся системе уравнение (2.67):

$$(c^+ - c^-)E + \frac{d}{dy}(c^+ + c^-) = j^+ + j^- \tag{A.1}$$

$$(c^+ + c^-)E + \frac{d}{dy}(c^+ - c^-) = j^+ - j^- \tag{A.2}$$

$$\nu^2 \frac{dE}{dy} = c^- - c^+ \tag{A.3}$$

После подстановки уравнения (A.3) в (A.1) это уравнение может быть один раз проинтегрировано:

$$c^+ + c^- = \frac{\nu^2}{2}E^2 + \left(j^+ + j^-\right)(y - y_m)\,, \tag{A.4}$$

где y_m - это константа интегрирования.

При подстановке соотношений (A.4) и (A.3) в (A.2) получаем одно нелинейное уравнение второго порядка относительно E с кубической нелинейностью и зависящее от независимой переменной y:

$$\nu^2 \frac{d^2E}{dy^2} - \left[\frac{\nu^2}{2}E^2 + (j^+ - j^-)(y - y_m)\right]E + j^+ - j^- = 0. \tag{A.5}$$

Неизвестное y_m может быть определено из краевого условия (2.64) при $y = 2$ и подстановке этого условия в уравнение (A.3):

$$y = 2: \quad c^+ = c^- = 1. \tag{A.6}$$

Подставляя $c^+ + c^- = 2$ в (A.4) и полагая, что второй производной в (A.5) можно пренебречь, получим два уравнения с 2-мя неизвестными y_m и $E|_{y=2}$:

$$(j^+ - j^-)(2 - y_m) + \frac{\nu^2}{2}E^2 = 2,$$

$$\Big[\frac{\nu^2}{2}E^2 + (j^+ - j^-)(y - y_m)\Big]E + j^+ - j^- = 0.$$

Решая систему, легко получить:

$$E|_{y=2} = \frac{j^+ - j^-}{2}, \tag{A.7}$$

$$y_m - 1 = 1 - \frac{2}{j^+ + j^-} + \frac{\nu^2}{8}\frac{(j^+ - j^-)^2}{j^+ + j^-}. \tag{A.8}$$

При больших значениях N ток $j^+ - j^- = O(1)$ и вторым членом в выражении для y_m можно пренебречь:

$$y_m - 1 = 1 - \frac{2}{j^+ + j^-}. \tag{A.9}$$

При малых значениях N значение тока велико, и оба члена в (A.8) могут иметь одинаковый порядок.

В области обогащенного раствора $-1 < y < 0$ все выкладки идентичны и система (2.68)-(2.70) сводится к одному уравнению, полностью совпадающему с (A.5):

$$\nu^2\frac{d^2E}{dy^2} - \Big[\frac{\nu^2}{2}E^2 + (j^+ - j^-)(y - y_m^{(1)})\Big]E + j^+ - j^- = 0. \tag{A.10}$$

В этом уравнении, в силу непрерывности потоков катионов и анионов, константы j^+ и j^- те же, что и в уравнении, но постоянная интегрирования $y_m^{(1)}$ другая, она определяется из краевых условий (2.74):

$$y_m^{(1)} + 1 = -\frac{2}{j^+ + j^-} \tag{A.11}$$

и эта точка всегда лежит вне области $-1 < y < 0$, то есть является внешней по отношению к ней.

В области мембраны $0 < y < 1$ методом декомпозиции не удается получить уравнение 2-го порядка относительно $E(y)$. Вместо этого получается уравнение 3-го порядка относительно $\Phi(y)$:

$$\nu^2\frac{d^3\Phi}{dy^3} - \left\{\frac{\nu^2}{2}\left(\frac{d\Phi}{dy}\right)^2 + (j^+ + j^-)(y - y_m^{(2)}) - N\Phi\right\}\frac{d\Phi}{dy} + j^+ - j^- = 0, \tag{A.12}$$

где постоянная интегрирования $y_m^{(2)}$ определяется из краевых условий на границах мембраны.

Все три уравнения (A.5), (A.10) и (A.12) представимы в виде одного уравнения:

$$\nu^2 \frac{d^3\Phi}{dy^3} - \left\{ \frac{\nu^2}{2} \left(\frac{d\Phi}{dy} \right)^2 + (j^+ + j^-)(y - y_m^{(k)}) - N^{(k)}\Phi \right\} \frac{d\Phi}{dy} + j^+ - j^- = 0, \tag{A.13}$$

где $k = 1$ соответствует зоне обогащенного раствора; $k = 2$ – зона нанопористой мембраны; $k = 3$ – зона обессоленного раствора. $y_m^{(1)}$, $y_m^{(2)}$, $y_m^{(3)} = y_m$ – три константы интегрирования в вышеуказанных областях. $N^{(1)} = 0$, $N^{(2)} = N$, $N^{(3)} = 0$.

Численному исследованию одномерного состояния равновесия должен предшествовать качественный анализ уравнения (A.5). На рис. A.1

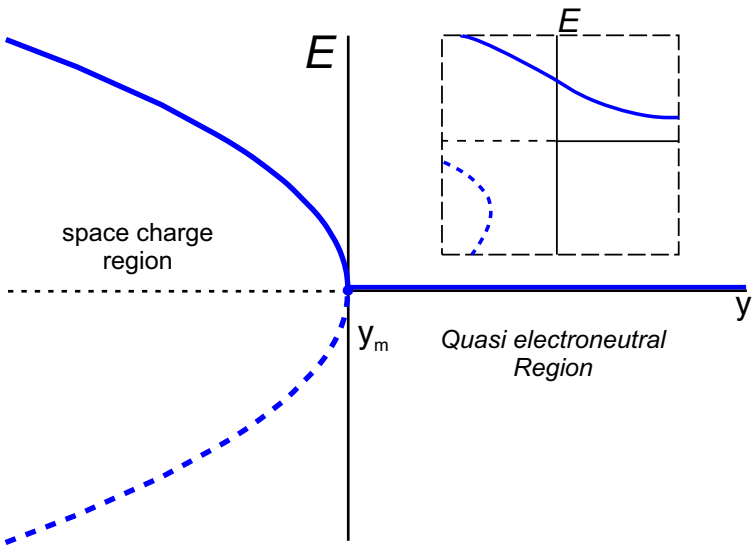


Рис. A.1: Схематичное изображение внешнего решения уравнения (A.5) при $\nu \to 0$, $j^+ - j^- = O(1)$. Во вставке изображено внутреннее решение в $O(\nu^{2/3})$-окрестности $y = y_m$.

схематически изображено поведение решения (A.5) $-\infty < y < \infty$. При $\nu \to 0$, $j^+ - j^- = O(1)$ внешнее решение этого уравнения описывается так называемой вилочной бифуркацией, см. например [135]. Внешнее при $\nu \to 0$ решение состоит из трех ветвей и в ведущем приближении имеет вид:

$$E = \frac{1}{\nu}\sqrt{2(j^+ + j^-)(y_m - y)} + O(1),$$

$$E = -\frac{1}{\nu}\sqrt{2(j^+ + j^-)(y_m - y)} + O(1),$$
$$E = 0 + O(1).$$

Штриховой линией на рисунке изображены нереализующиеся при наших краевых условиях решения. Решение ведет себя в зависимости от того, находится ли точка $y = y_m$ внутри или снаружи интервала $1 < y < 2$. В первом случае $y_m - 1 < 0$, во втором - $y_m - 1 > 0$, оба случая разделяются пограничным $y_m - 1 = 0$. В зависимости от расположения $y = y_m$ возможны

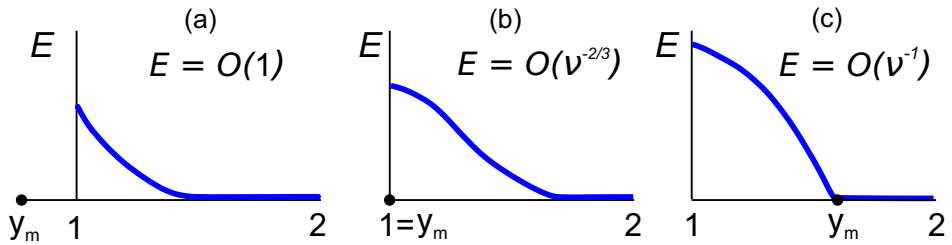


Рис. A.2: Схематичное изображение внешнего решения для (a) допредельных и (c) предельных токовых режимов. (b) Граничный случай, соответствующий бифуркации от допредельных к предельным режимам.

два случая, разделяемые пограничным:

(a) Точка y_m находится вне интервала $1 < y < 1$, т. е. $y_m - 1 < 0$. В этом случае ведущего разложения $E = 0$ недостаточно и необходимо брать следующий член разложения,

$$E = \frac{j^+ - j^-}{j^+ + j^-}\frac{1}{y - y_m},$$

который формально получается из пренебрежением второй производной и нелинейным членом в уравнении (A.5). Это решение имеет порядок $O(1)$, описывает допредельные токовые режимы и было известно еще В.Г. Левичу [46].

(c) Точка y_m находится внутри интервала $1 < y < 1$, т. е. $y_m - 1 > 0$,

$$E = \frac{1}{\nu}\sqrt{2(j^+ + j^-)(y_m - y)} \quad \text{при} \quad y_m - y > 0, \quad E = 0 \quad \text{при} \quad y_m - y > 0.$$

В этом случае нелинейным членом в (A.5) нельзя пренебрегать, решение имеет порядок $O(1/\nu)$ и описывает предельные токовые режимы. Это решение было впервые описано И. Рубинштейном и Л. Штильманом [40].

(b) Наконец, граничный случай, $y_m - 1 = 0$. Особая точка находится на левой границе области $y = 1$. В этом случае $E = O(\nu^{2/3})$, он рассмотрен в работе Рубинштейна-Зальцмана [129], где внутреннее разложение табулировалось численно.

Итак, условие $y_m - 1 = 0$ является условием бифуркации и перехода от допредельных токовых режимов к предельным. Этому условию эквивалентно, взятое из (A.8):

$$j^+ + j^- = 2 - \frac{\nu^2}{8}(j^+ - j^-),$$

которое при $\nu \to 0$ переходит в выведенное в [119] условие бифуркации допредельного режима в предельный, $j^+ + j^- = 2$.

Все три случая схематично изображены на рис. A.2.

Приложение В.
τ - метод Галёркина в приложении к решению полной нелинейной системы Нернста-Планка-Пуассона-Стокса

Для численного решения в каждой из областей, занимаемых электролитом, $-1 < y < 0$ и $1 < y < 2$, рассматривалась своя система уравнений:

$$\frac{\partial c^{\pm}}{\partial t} + \mathbf{U} \cdot \nabla c^{\pm} = \pm \nabla \cdot (c^{\pm} \nabla \Phi) + \nabla^2 c^{\pm}, \tag{B.1}$$

$$\nu^2 \nabla^2 \Phi = c^- - c^+, \tag{B.2}$$

$$\nabla \Pi = \nabla^2 \mathbf{U} - \frac{\varkappa}{\nu^2} \nabla \Phi \, \rho, \quad \nabla \cdot \mathbf{U} = 0, \tag{B.3}$$

а в нанопористой мембране $0 < y < 1$ бралась система:

$$\frac{\partial c^{\pm}}{\partial t} = \pm \nabla \cdot (c^{\pm} \nabla \Phi) + \nabla^2 c^{\pm}, \tag{B.4}$$

$$\nu^2 \nabla^2 \Phi = c^- - c^+ + N. \tag{B.5}$$

На поверхностях мембраны были заданы условия непрерывности $c^{\pm}, \Phi$ и их производных, а также условия $U = V = 0$. По переменной x, направленной вдоль мембраны, неизвестные функции были представлены в виде разложения Фурье по периодическим функциям:

$$F(t, x, y) = \sum_{n=0}^{M_1 - 1} F_n(t, y) \, \exp(inkx), \tag{B.6}$$

где k - базисное волновое число, определяющее длину расчетной области и мембраны, $2\pi/k$. Данное разложение согласуется с использованием периодических краевых условий на границах области по x. Таким образом, в каждой из областей возникает M_1 одномерных нестационарных задач для каждой из гармоник $n = 0..M_1 - 1$. В двух областях, заполненных

электролитом, задача выглядит следующим образом:

$$\frac{\partial \hat{c}_n^{\pm}}{\partial t} + i\frac{nk}{2}\,\hat{U}_{n/2}\,\hat{c}_{n/2}^{\pm} + \hat{V}_{n/2}\frac{\partial \hat{c}_{n/2}^{\pm}}{\partial y} = \tag{B.7}$$

$$= \pm\frac{\partial}{\partial y}\left(\hat{c}_{n/2}^{\pm}\frac{\partial \hat{\Phi}_{n/2}}{\partial y}\right) \mp \frac{(nk)^2}{2}\hat{c}_{n/2}^{\pm}\hat{\Phi}_{n/2} + \frac{\partial^2 \hat{c}_n^{\pm}}{\partial y^2} - (nk)^2\hat{c}_n^{\pm},$$

$$\nu^2\left(\frac{\partial^2 \hat{\Phi}_n}{\partial y^2} - (nk)^2\hat{\Phi}_n\right) = \hat{c}_n^{-} - \hat{c}_n^{+}, \tag{B.8}$$

$$ink\hat{\Pi} = \frac{\partial^2 \hat{U}_n}{\partial y^2} - (nk)^2\hat{U}_n - ink\frac{\varkappa}{\nu^2}\hat{\Phi}_{n/2}\hat{\rho}_{n/2}, \tag{B.9}$$

$$\frac{\partial \hat{\Pi}}{\partial y} = \frac{\partial^2 \hat{V}_n}{\partial y^2} - (nk)^2\hat{V}_n - \frac{\varkappa}{\nu^2}\frac{\partial \hat{\Phi}_{n/2}}{\partial y}\hat{\rho}_{n/2}, \quad \frac{\partial \hat{U}_n}{\partial y} + ink\hat{V}_n = 0. \tag{B.10}$$

В мембране задача принимает вид:

$$\frac{\partial \hat{c}_n^{\pm}}{\partial t} = \pm\frac{\partial}{\partial y}\left(\hat{c}_{n/2}^{\pm}\frac{\partial \hat{\Phi}_{n/2}}{\partial y}\right) \mp \frac{(nk)^2}{2}\hat{c}_{n/2}^{\pm}\hat{\Phi}_{n/2} + \frac{\partial^2 \hat{c}_n^{\pm}}{\partial y^2} - (nk)^2\hat{c}_n^{\pm}, \tag{B.11}$$

$$\nu^2\left(\frac{\partial^2 \hat{\Phi}_n}{\partial y^2} - (nk)^2\hat{\Phi}_n\right) = \hat{c}_n^{-} - \hat{c}_n^{+}, \tag{B.12}$$

и для $n = 0$:

$$\nu^2\left(\frac{\partial^2 \hat{\Phi}_0}{\partial y^2}\right) = \hat{c}_0^{-} - \hat{c}_0^{+} + N, \tag{B.13}$$

Далее для каждой из функций $F_n(t, y)$ дискретизация по y проводилась методом Галёркина с выбором многочленов Чебышева в качестве базиса с соответствующим растяжением отрезка по y на отрезок $-1 < z < 1$

$$F_n = \sum_{j=0}^{M_2-1} F_{j,n}(t)\,T_j(z). \tag{B.14}$$

Область определения полиномов Чебышева - $-1 < z < 1$, эти полиномы хорошо подходят к нашей задаче, так как они имеют сгущение нулей и, следовательно, повышенную разрешающую способность в окрестности границы их области определения, где находятся тонкие двойные электрические слои.

В начальный момент времени использовалось условие электронейтральности: $c^+ = c^- = 1$ в электролита и $c^- = c^+ - N = 1$ в мембране,

при условии что мембрана является катионообменной. Для исследования двумерных режимов на начальное условие электронейтральности накладывались малоамплитудные случайные возмущения, “белый шум”. Далее для решения системы по времени использовался метод Рунге-Кутты.

Наша система содержит уравнения с производными по времени, (B.7) и (B.11), а также без производных по времени, (B.8), (B.9), (B.10), и (B.12). Уравнения Пуассона (B.8), (B.12) и Стокса (B.9), (B.10) решались с запаздыванием на один временной шаг. С известными с предыдущего шага $c^{\pm}$, эти уравнения интегрировались дважды по отношению к пространственным переменным с использованием краевых условий.

При известных Φ и $\mathbf{U}$ могут быть вычислены правые части нестационарных уравнений (B.7) и (B.11). При вычислении правых частей все нелинейные алгебраические операции выполнялись на физической плоскости, в точках коллокации, в то время как производные и интегралы по пространственным переменным вычислялись в пространстве галёркинских коэффициентов. Производные полиномов Чебышева вычислялись методом матрицы коллокации для полиномов Чебышева [127, 136]. Связь между значениями в точках коллокации и галеркинскими коэффициентами осуществлялось с помощью прямого и обратного быстрого преобразования Фурье. Так как каждый из полиномов Чебышева не удовлетворяет граничным условиям, применялся тау-вариант Ланцоша для метода Галёркина, см. [127, 136], суть которого в том, что вместо нескольких последних условий ортогональности невязки ставятся условия выполнения краевых условий.

Перейдем теперь к интегрированию по времени. В работе [105] применялся метод Адамса-Башфорта второго порядка для нелинейных членов и схема Кранка-Никольса для линейных членов. Для ускорения вычислений и повышения точности в работе для уравнений (B.7), (B.11) применялась полунеявная схема Рунге-Кутты третьего порядка, адаптированная из работы [137] и успешно опробованная для решения системы Нернста-Планка-Пуассона-Стокса в [106], [14].

На каждом временном шаге схема требует тройного вычисления правых частей. Наша программа предусматривала оценку точности в комбинации с возможностью изменения шага. Для достижения достаточной точно-

сти в расчетах использовалось до 256 гармоник в разложении Фурье (B.6), а в каждой из трех областей разложение (B.14) насчитывало до 128 полиномов Чебышева. В итоге неизвестными являются 15 функций: по 6 в каждой из областей электролита $c^+, c^-, \Phi, U, V, \Pi$ и 3 функции в мембране c^+, c^-, Φ. В результате их разложения в ряды каждая из этих функций содержала до 32 768 неизвестных коэффициентов, которые являются решением задачи Коши по времени.