

На правах рукописи

Кирий Владимир Александрович

**Электрокинетическая
неустойчивость вблизи
реальных ионоселективных поверхностей**

01.02.05 – механика жидкости, газа и плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико–математических наук

Краснодар – 2016

Работа выполнена на кафедре вычислительной математики и информатики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный университет»

Научный руководитель:

д-р. физ.-мат. наук
Е.А. Демёхин

Официальные оппоненты:

д-р. физ.-мат. наук, профессор
М.Ю. Жуков

д-р. физ.-мат. наук, профессор

В.А. Саранин

Ведущая организация:

ФГБОУ ВО КубГТУ

Защита состоится __ декабря 2016 года в __ часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 004.012.01 при Институте механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь, по адресу: 614013, Россия, г. Пермь, ул. Академика Королёва, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь.

Автореферат разослан « ____ » октября 2016 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
д-р. физ.-мат. наук

А.Л. Зуев

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Во многих приборах и устройствах, применяемых в микромасштабах, происходит движение жидкости, и рабочей жидкостью является раствор электролита, позволяющий приводить жидкость в движение с помощью внешнего электрического поля. Необычно большой электрический заряд вблизи электроселективных поверхностей создает перспективы для создания мощных микронасосов. Микротечения в электрическом поле вблизи ионоселективных мембран в ряде случаев неустойчивы, что может быть использовано для перемешивания жидкостей в микромасштабах. Задачи данного типа стоят на стыке гидродинамики, электродинамики, электрохимии и т.д.

Основной целью диссертационной работы является численное исследование электрогидродинамики и гидродинамической устойчивости раствора электролита вблизи несовершенных ионоселективных мембран с учётом всегда присутствующих на их поверхности микронеоднородностей проводимости и микрошероховатостей.

Для выполнения поставленной цели **решаются 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 численную 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.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением классических математических и надёжных численных методов, соответствием полученных численных результатов с аналитическими результатами других авторов. Существует количественное согласие результатов расчёта порога неустойчивости, методами линейной теории устойчивости и с помощью прямого численного интегрирования полной нелинейной системы НППС.

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

Научная новизна.

1. Для неидеально селективных мембранных систем получены точные численные решения, описывающие допредельные и предельные токовые режимы.
2. Для неидеально селективных мембранных систем рассчитаны границы потери устойчивости одномерных состояний равновесия и, соответственно, смены токового режима на сверхпредельный.
3. Описаны основные бифуркационные переходы и неустойчивости вблизи неидеально селективных электрических мембран при изменении селективности и приложенной разности потенциалов.
4. Теоретически исследовано поведение электролита вблизи неоднородных электроселективных поверхностей, состоящих из чередующихся проводящих и непроводящих элементов при наличии нормального к поверхности электрического поля.
5. Описана динамика раствора электролита под действием внешнего электрического поля вблизи ионоселективной поверхности, имеющей геометрические шероховатости микронного размера.

Новые результаты и положения, которые **выносятся 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.

Апробация работы. Основное содержание и результаты исследования изложены в четырнадцати печатных работах [1–14], в том числе в семи работах в рекомендованных ВАК журналах: [1–7].

Результаты диссертационного исследования представлялись на шести научных конференциях:

- I Международная конференция “Advanced Micro/Nanofluidics”, г. Нотр-Дам (США), Университет Нотр-Дам, 24–26 мая 2013 г.
- Международная конференция “Ion transport in organic and inorganic membranes”, г. Туапсе, 2–7 июня 2013 г.
- X Всесоюзная научная конференция молодых ученых и студентов, г. Анапа, 2–11 октября 2013 г.
- 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.
- XI Международная конференция “Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей”, г. Санкт-Петербург, СПбГУ, 29 июня–3 июля 2015 г.
- 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:

- Семинар кафедры прикладной математики факультета компьютерных технологий и прикладной математики КубГУ под руководством М.Х. Уртенова, 23 мая 2016 г.
- Семинар кафедры вычислительной математики и информатики факультета математики и компьютерных наук КубГУ под руководством В.Г. Гайдено, 10 июня 2016 г.
- Семинар кафедры физической химии факультета химии и высоких технологий КубГУ под руководством В.И. Заболоцкого, 05 сентября 2016 г.

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

Проведённые 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.

Личный вклад автора. Работы [3, 6, 14] написаны автором лично. В работах [1, 13] Е.А. Демёхину принадлежит постановка задачи, В.С. Шелистов осуществлял организацию некоторых параллельных вычислений на суперкомпьютере. В работе [3] Е.А. Демёхину принадлежит постановка задачи, а Н.Ю. Хасматулиной - обработка численных результатов. В работе [2] автору диссертации принадлежит разработка численного алгоритма, в работе [1] - проверка асимптотических выражений с помощью численного эксперимента. В работе [5] Н.В. Никитину, Е.А. Демёхину и В.С. Шелистову принадлежит постановка задачи, а ее реализация - автору диссертации. В работе [4] автор диссертационного исследования предложил численный алгоритм и провел анализ результатов. В работе [12] 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 [1, 3–7] и получены лично автором диссертации.

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

Содержание работы

Во введении кратко описаны основные проблемы, обоснована их актуальность, сформулирована цель работы и научная новизна, дана информация об апробации работы, публикациях и личном вкладе автора.

В первой главе приводится история проблемы, даётся обзор практически важных приложений электрогидродинамики малых масштабов вблизи ионоселективных поверхностей и показывается фундаментальная важность исследуемой задачи.

В п. 1.1 описываются особенности движения жидкости в микро- и наномасштабах. Обсуждается применимость идеи сплошной среды в зависимости от характерных геометрических размеров объекта и свойств жидкости.

В п. 1.2 указано, что в микромасштабах на первый план выходят способы управления течением жидкости, в которых главную роль играют различные электрические эффекты, создаваемые внешним электрическим полем. Рассматривается замкнутая система уравнений НППС, описывающая движение раствора электролита во внешнем электрическом поле.

В п. 1.3 рассматриваются перспективные с точки зрения приложений ионоселективные поверхности, пропускающие только один тип ионов: полупроницаемые электрические мембраны, электроды, системы микроили наноканалов. Поведение электролита около таких поверхностей проявляет необычные черты, используемые в практических приложениях.

В п. 1.4 и 1.5 анализируется вольт-амперная характеристика. Экспериментальные данные отражают существование трёх токовых режимов: при малых разностях потенциалов ток пропорционален приложенной разности потенциалов, этот режим называют омическим или допредельным. При увеличении разности потенциала $\Delta\tilde{V}$ наступает насыщение тока, предельный режим. При дальнейшем увеличении тока наступает сверхпредельный режим, когда опять ток растёт с увеличением $\Delta\tilde{V}$. Режим допредельных токов был объяснён В. Левичем. Многочисленные исследования предельных режимов завершились работой Рубинштейна и Штильмана, которые теоретически открыли существование области отошедшего пространственного заряда толщиной порядка 0.1–1 мкм., затрудняющей подход ионов к мембране. Авторы предполагали поверхность мембраны совершенной с селективностью 100%. Одномерное решение рассматривалось как результат баланса между диффузией и электромиграцией. Процессы в пористой мембране не рассматривались.

Причинами возникновения сверхкритических токов могут служить несколько физических механизмов: диссоциация воды, конвекция Рэлея-Бенара, термоэлектрокинетическая неустойчивость, микровихри Духина-Мищук и электрокинетическая неустойчивость.

В п. 1.6 обсуждается основной механизм возникновения сверхпредельных токов - электрокинетическая неустойчивость. Как было выяснено 16 лет назад, в пионерской работе Рубинштейна и Зальцмана, при наличии потока ионов к селективной поверхности возникает электрокинетическая неустойчивость, ответственная за возникновение микровихрей и сверхкритических токов, которая проявляет многие черты классической гидродинамической неустойчивости, однако представляет собой гораздо более сложное явление с точки зрения физики явления.

После теоретического открытия существования электрокинетической неустойчивости было подтверждено многочисленными экспериментами (Рубинштейна и соавт., Малецки и соавт., Рубинштейн и соавт., Йоссифон и Чэнг, Ш. Рубинштейна и соавт., Хан и соавт., Никоненко и соавт., Валенцы и соавт.).

Во второй главе приводится постановка задачи об электрогидродинамике вблизи электрических мембран и приводятся простейшие решения,

описывающие одномерное состояние равновесия в случае допредельных и предельных токовых режимов.

В п. 2.1 сформулирована задача о поведении раствора электролита вблизи неидеальной электроселективной поверхности, включающая уравнения НППС, краевые условия на межфазной поверхности электролит-мембрана и электродах и начальные условия для концентрации электролита, см. рис. 1(a). Внутри пористой мембраны скорость жидкости считается

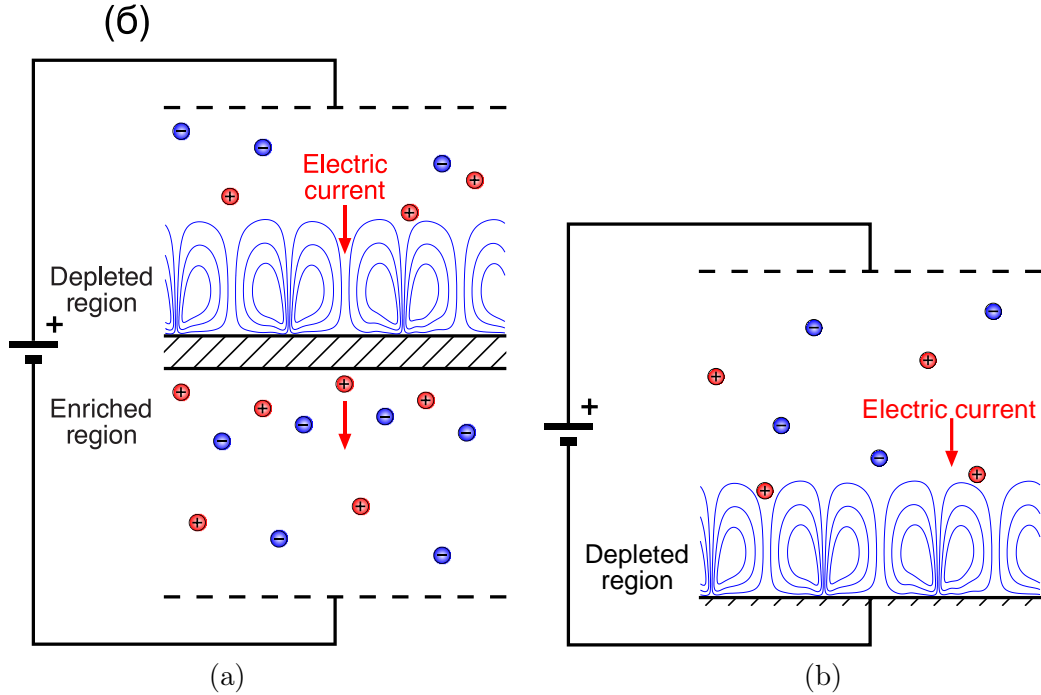


Рис. 1: Геометрия (a) неидеально селективной и (b) идеально селективной мембраны, принятые за расчётную область.

нулевой, уравнения транспорта ионов переписаны с учётом твёрдого скелета мембраны и, следовательно, пористости m . Уравнение Пуассона выписано с учётом фиксированной плотности пространственного заряда \tilde{N} . Данная нелинейная краевая задача в общем случае, даже в одномерном приближении, может быть решена только численно.

Уравнения для случая простого бинарного электролита приводятся к безразмерному виду, используя для обезразмеривания ширину мембраны \tilde{H} , время \tilde{H}^2/\tilde{D} (\tilde{D} – коэффициент диффузии), динамическую вязкость $\tilde{\mu}$, термический потенциал $\tilde{\Phi}_0$ и концентрацию электронейтрального электролита \tilde{c}_∞ . Задача описывается четырьмя безразмерными параметрами: ΔV , числом Дебая ν , коэффициентом сцепления \varkappa . Малые N соответствуют сильным растворам электролита, а большие N – слабым растворам.

В п. 2.2 рассмотрена постановка для совершенной катионообменной мембраны, схема которой показана на рис. 1(b), в этом случае нижней границей является мембранная поверхность, абсолютно непроницаемая для анионов. Платой за отбрасывание зоны пористой мембраны и области обогащённого раствора является постановка искусственных краевых условий на межфазной границе.

В п. 2.3 рассмотрен случай допредельных и предельных токов для неидеально селективных поверхностей, когда кулонова сила мала для ре-

ализации электрокинетической неустойчивости, и течение оказывается одномерным и зависящим только от координаты y , нормальной мембране. Для одномерного стационарного случая система уравнений НППС переходит в одно нелинейное дифференциальное уравнение третьего порядка с разрывными коэффициентами относительно электрического потенциала Φ :

$$\nu^2 \frac{d^3 \Phi}{dy^3} - \left\{ \frac{\nu^2}{2} \left(\frac{d\Phi}{dy} \right)^2 + (j^+ + j^-)(y - y_m^{(k)}) - N^{(k)} \Phi \right\} \frac{d\Phi}{dy} + j^+ - j^- = 0, \quad (1)$$

где $k = 1$ соответствует зоне обогащённого раствора; $k = 2$ – зоне пористой мембраны; $k = 3$ – зоне обессоленного раствора. $y_m^{(1)}, y_m^{(2)}, y_m^{(3)}$ – три константы интегрирования в вышеуказанных областях. $N^{(1)} = 0$, $N^{(2)} = N$, $N^{(3)} = 0$. Краевые условия для уравнения (1):

$$y = 2: \quad \Phi = \Delta V, \quad \frac{d^2 \Phi}{dy^2} = 0, \quad y = -1: \quad \Phi = 0, \quad \frac{d^2 \Phi}{dy^2} = 0. \quad (2)$$

На рис. 2 (а), (б) изображены зависимости концентрации соли $K = c^+ + c^-$ и зависимости плотности заряда $\rho = c^+ - c^-$ от расстояния при $N = 1$ и четырёх значениях ΔV .

Первые два значения ΔV , равные 10 и 30, соответствуют допредельному токовому режиму, K изменяется с расстоянием практически линейно, за исключением узких пограничных слоёв $O(\nu)$ около поверхностей. В зоне обеднённого раствора при переходе к предельному режиму поведение меняется. На зависимости K около мембранной поверхности появляется зона практически нулевой концентрации соли, которая расширяется при увеличении разности потенциала. На рис. 2 (б), в распределении плотности заряда ρ , появляется типичный максимум отошедшего пространственного заряда, при увеличении ΔV максимум отходит от поверхности мембраны.

Отметим отличное совпадение наших результатов с результатами Рубинштейна–Зальцмана.

Исследование зависимости селективности $s = -j^- / (j^+ - j^-)$ от разности потенциала ΔV при параметрическом изменении N показало, что зависимость от разности потенциала практически отсутствует, а при больших N селективность примерно описывается эмпирически найденной формулой $1.977N^{-0.783}$.

Во третьей главе рассматривается задача о линейной устойчивости одномерного состояния равновесия, условия возникновения режима сверхпредельных токов. Краевая задача на собственные значения решается численно, и обсуждаются полученные результаты.

В п. 3.1 на одномерное состояние равновесия накладываются малые возмущения вида $\hat{f} \exp(ikx + \lambda t)$, $\hat{f} \rightarrow 0$. Здесь k – волновое число а λ – коэффициент роста, являющийся собственным значением для соответствующей системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

При дискретизации краевой задачи учитывались изменения неизвест-

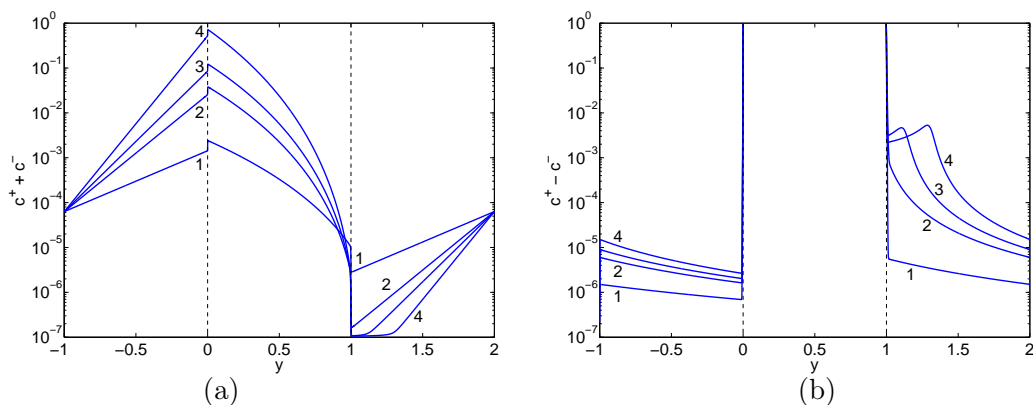


Рис. 2: (a) Типичное распределение плотности катионов и концентрации соли $K = c^+ + c^-$ и (b) плотности заряда $c^+ - c^-$

ных вблизи межфазных поверхностей; для этого в каждой из трёх областей проводилась дискретизация методом Галёркина, в качестве базисных функций использовались полиномы Чебышёва $T_i(z)$. Проблема собственных значений в итоге свелась к обобщённой алгебраической проблеме собственных значений матриц типа $\det \|\lambda B + A\| = 0$, которая решалась с использованием стандартного QR—алгоритма.

В п. 3.2 обсуждаются результаты исследования устойчивости. Критическое значение $\Delta V = \Delta V^*$ даёт границу между состоянием равновесия и микровихревыми решениями, определяющими сверхпредельный токовый режим. Порог неустойчивости зависит от N и ν . На рис. 3 показана карта режимов в координатах N - ν . Контрастность фона соответствует значению критической разности потенциалов ΔV^* . Максимальное действительное собственное значение λ_1 или первая пара комплексно-сопряженных значений $\lambda_{1,2}$ при критических параметрах $(k^*, \Delta V^*)$ имеют нулевую действительную часть. Эти собственные значения справа от кривой 1 являются действительными, а слева - комплексно-сопряженными. Таким образом, в зонах I и II неустойчивость монотонна, а в III и IV носит колебательный характер.

Кривые нейтральной устойчивости (рис. 4) соответствуют точкам D, E, F, на карте режимов. При больших значениях N (точка D) неустойчивость носит монотонный характер, при малых значениях N (точка F) колебательный характер. В промежуточной точке E происходит сложная перестройка кривых нейтральной устойчивости от одного типа к другому.

В четвёртой главе описаны результаты прямого численного моделирования эффектов Рубинштейна-Зальцмана и Духина-Мищук в полной нелинейной постановке, с использованием системы уравнений НППС. Рассмотрено взаимодействие двух механизмов.

В п. 4.1 рассмотрены нелинейные неустойчивости, переходы и бифуркации вблизи неидеально селективных мембран на основе прямого численного интегрирования по времени уравнений НППС с соответствующими краевыми условиями. В начальный момент времени на электронейтральный раствор электролита накладывались малые случайные возмущения. При $\Delta V < \Delta V^*$ этот малый шум затухает, и решение при $t \rightarrow \infty$ стремится к одномерному стационарному состоянию равновесия, соответствующему допредельным или предельным токам. При $\Delta V > \Delta V^*$, решения для

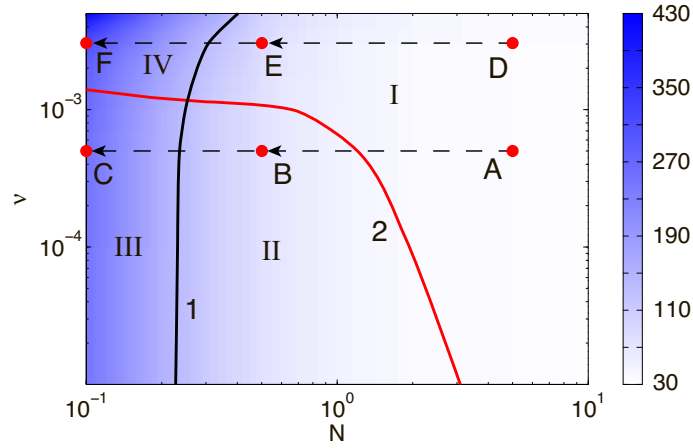


Рис. 3: Карта режимов неидеально селективной мембраны. Кривая 1 отделяет области монотонной I, II и осцилляционной III, IV неустойчивости. Кривая 2 отделяет области I, IV неравновесной и равновесной II, III неустойчивостей.

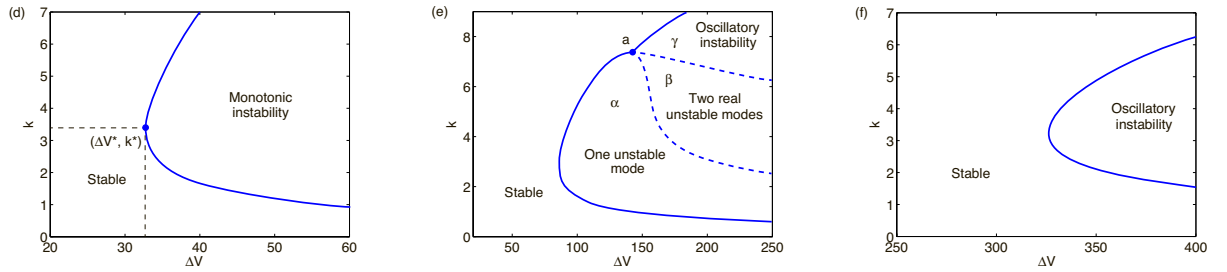


Рис. 4: Эволюция кривых нейтральной устойчивости $k - \Delta V$ на карте режимов 3 при прохождении точек D, E, F.

одномерного состояния равновесия оказываются неустойчивыми, и имеет место переход к режиму сверхпредельных токов. На рис. 5 представлен типичный расчёт с малой закритичностью $(\Delta V - \Delta V^*)/\Delta V^* = 0.05$ вблизи точки A. Соответствующие установившемуся режиму мгновенные фотографии распределения плотности заряда $\rho(x, y) = c^+ - c^-$, линий тока $\Psi(x, y)$ и компоненты скорости $V(x, y)|_{x=const}$ строго в сечении между соседними вихрями изображены на рис. 5 (карта режимов на рис. 3). Когда N велико, в зоне обеднённого раствора из области пространственного заряда формируется система острых стационарных „шипов“. При уменьшении N „шипы“ становятся более размазанными и пропадают, а при пересечении с кривой 1, монотонная неустойчивость сменяется колебательной. Мгновенная фотография для точки C карты режимов показана на рис. 6. Характерная частота колебаний лежит в интервале $\tilde{f} = 50 - 300$ Гц.

Картина эволюции представлена на рис. 6 в трёх типичных временных точках. Микровихри могут занимать всю область по нормали от мембраны $1 < y < 2$, по мере эволюции в области $1 < y < 2$ образуются два вихря, расположенных один над другим. Далее эта пара вихрей сливается в один, но направление вращения вихрей меняется на противоположное. Далее картина циклически повторяется.

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

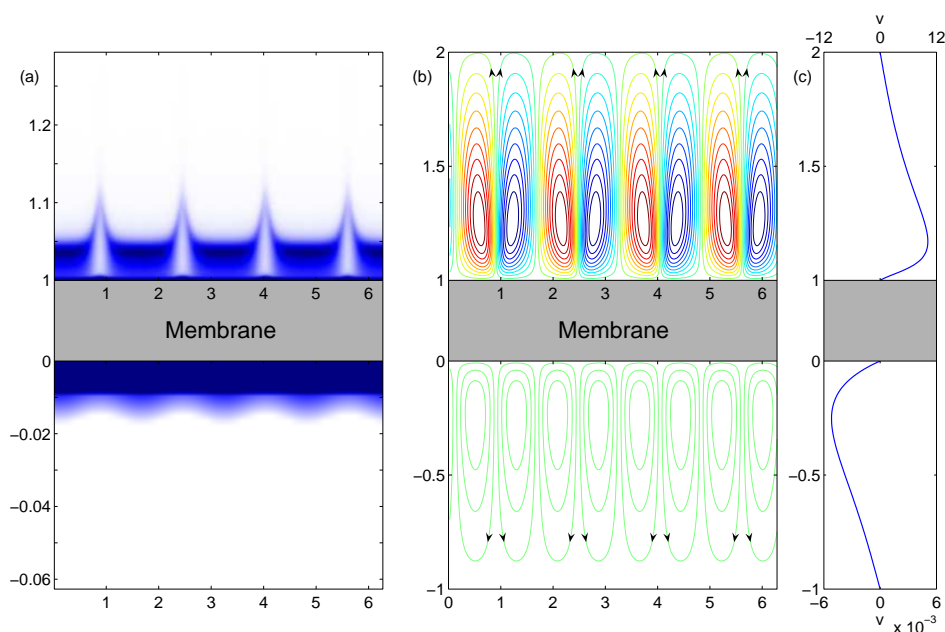


Рис. 5: Мгновенные распределения поля плотности заряда $\rho(x, y)$, функции тока $\Psi(x, y)$ и вертикальная компонента скорости в зависимости от y , $N = 5$, $\Delta V = 30.5$, $\nu = 5 \times 10^{-4}$.

для идеально селективной мембраны. Условие стремления $j^- \rightarrow 0$ при $N \rightarrow \infty$ было проверено для одномерного состояния равновесия в главе II.

Вольт–амперные характеристики с учётом сверхпредельных режимов даны на рис. 7 при разных значениях параметра N , соответствующие точки А, В и С соответствуют точкам карты режимов рис. 3. Случай А соответствует неравновесной неустойчивости: неустойчивость наступает для предельных токов. В остальных представленных случаях имеет место равновесный характер неустойчивости; неустойчивость наступает до перехода к предельным токам. Начиная с точки $\Delta V = \Delta V^*$, наблюдается резкий рост тока, соответствующий сверхпредельному режиму.

В п. 4.2 проводится численное моделирование непроводящих пятен реальной мембраны. В реальных мембранах поверхность раздела электролит – мембрана покрыта проводящими и непроводящими участками (пятнами) естественного происхождения с характерным размером неоднородности от микрон до сотен микрон. Характерный размер зоны пространственного заряда в мембранных устройствах порядка микрона, а толщина диффузионного слоя порядка сотен микрон. Пятна создают неоднородность в распределении заряда и тангенциального электрического поля вблизи поверхности, а, следовательно, гидродинамическое течение – механизм сверхпредельных токов Духина–Мищук. В случае $\Delta V > \Delta V^*$ включается механизм Рубинштейна–Зальцмана, связанный с электрокинетической неустойчивостью. Оба механизма включают конвективный перенос ионов в дополнение к электромиграции и диффузии, что в конечном итоге приводит к сверхпредельным токовым режимам.

Задачами моделирования были исследование влияния естественных неоднородностей на сверхпредельные токовые режимы и разработки теоретических основ проектирования мембран с заранее заданными свойствами.

Схема расчётной области представлена на рис. 1(b). Электролит занимает область, ограниченную сверху некоторым резервуаром и снизу иде-

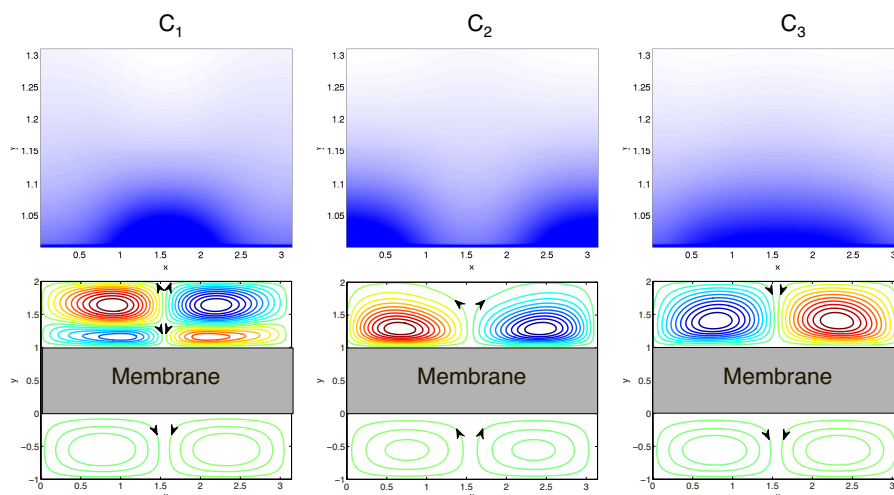


Рис. 6: Мгновенные поля, соответствующие трём последовательным моментам времени для точки С карты режимов.

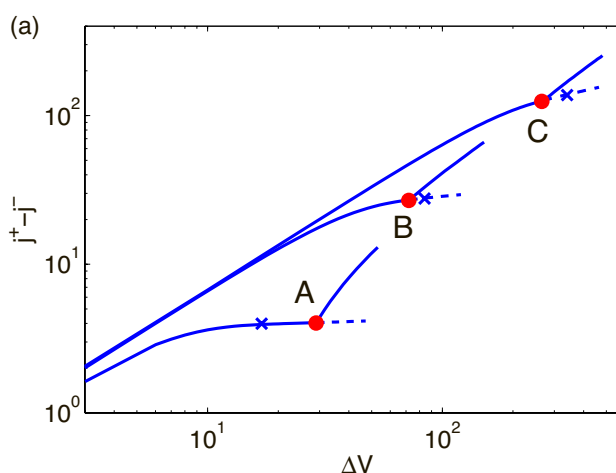


Рис. 7: Вольт-амперная характеристика зависимости среднего по времени и длине мембраны тока от разности потенциалов при разных значениях параметров N и ν , \times означает точку перехода от допредельных к предельным режимам.

ально селективной поверхностью с непроводящими пятнами. Эти пятна полагаются имеющими одинаковый размер l и расположенными через равные промежутки l_1 . Вместо l и l_1 удобно задавать волновое число неоднородности $k_0 = \frac{L}{l+l_1}$ и коэффициент покрытия $\gamma = \frac{l}{l+l_1}$. На проводящей части ставились условия для совершенной мембраны, а на непроводящем участке потоки катионов и анионов полагались равными нулю. На рис. 8 показано распределение линий тока $\Psi(x, y)$ для докритического (а) и закритического (б) токовых режимов. Механизм Духина-Мищук вызывает вихреобразование на стыке проводящих и непроводящих областей мембраны. При увеличении разности потенциалов этому механизму составляет конкуренцию механизм Рубинштейна–Зальцмана. На рис. 8 (б) видна смена характерного волнового числа и фактически подавление неустойчивостью Рубинштейна–Зальцмана механизма Духина-Мищук. Возможны резонансные случаи усиления.

Наличие непроводящих областей, с одной стороны, уменьшает про-

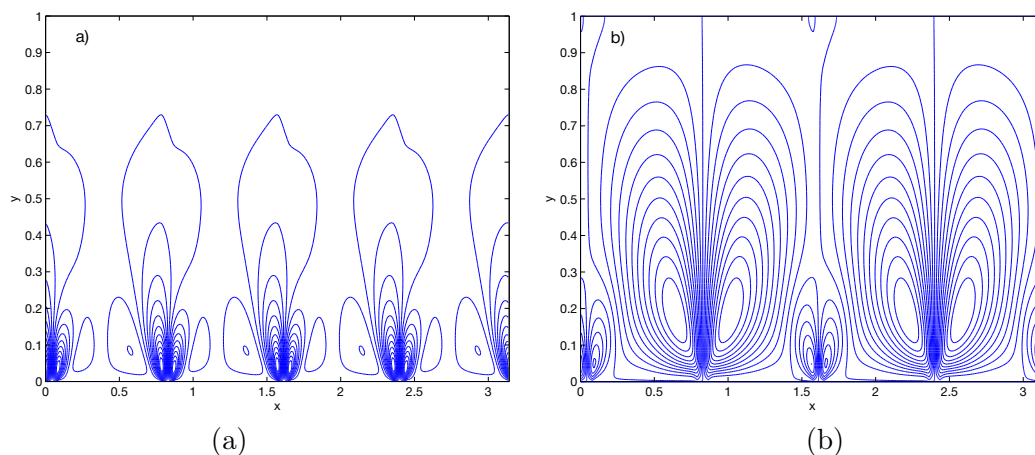


Рис. 8: Распределение линий тока $\Psi(x, y)$ электролита для докритического и закритического токовых режимов: а) $\Delta V = 26$, б) $\Delta V = 30$. $k_0 = 4$, $\gamma = 1/8$

водимость мембраны и, следовательно, ток. С другой стороны на стыке проводящей и непроводящей областей образуются микровихри Духина-Мищук, сложным образом взаимодействующие с вихрями Рубинштейна-Зальцмана. Интенсивность обоих типов микровихрей нетривиальным образом зависит от коэффициента γ . Конкуренцию этих механизмов иллюстрирует рис. 9(a). При малых и больших значениях γ прослеживается общая тенденция уменьшения тока при увеличении γ . При $\gamma < 0.2$ эта тенденция выражена довольно слабо, поскольку её эффект компенсируется вихреобразованием Духина. Микровихри локализованы в области длиной порядка l , поэтому их вклад при малых l мал (кривая 1). Тенденция нарушается при $\gamma = 0.2 \div 0.7$: вклад сопротивления зоны обессоливания в общее сопротивление системы превышает вклад проводимости мембраны; при дальнейшем увеличении γ это соотношение меняется в пользу последнего. Максимум $\langle j \rangle(\gamma)$ соответствует равенству размеров вихрей Духина и парных им вихрей над проводящими областями. Перекрывание части мембраны непроводящими участками при $\gamma \leq 0.7$ увеличивает средний ток через поверхность, это увеличение может достигать 60%. Такое свойство может быть использовано для практических целей при проектировании искусственных мембранных поверхностей с заданными свойствами.

На рис. 9(b) показана вольт-амперная характеристика системы при $\gamma = 1/8$ – кривая 2, сплошная линия. В отличие от однородной мембраны (кривая 1, пунктир) механизм Рубинштейна-Зальцмана преобладает над механизмом Духина-Мищук лишь в ограниченной области (кривая 2, пунктир).

В п. 4.3 проведено моделирование воздействия всегда присутствующих микронеоднородностей различной физической природы и микрошероховатостей поверхности мембраны, которые могут существенным образом менять поток ионов и вольт-амперную характеристику мембраны. Здесь также действует механизм Духина-Мищук возбуждения микровихрей. Данный механизм может либо резонансно усиливаться неустойчивостью Рубинштейна-Зальцмана, либо подавляться ею. Выявлены значения параметров микрошероховатости, при которых наблюдается существенная дестабилизация системы, приводящая к уменьшению критического значения разно-

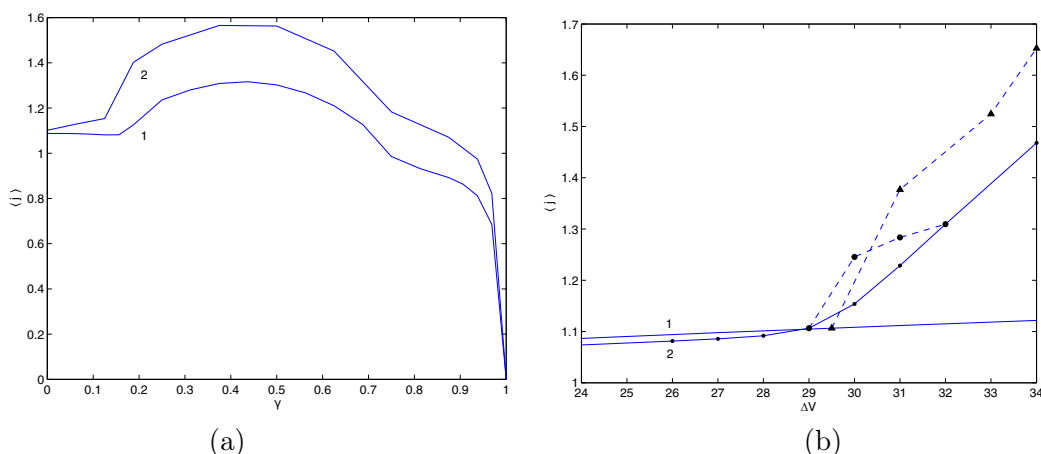


Рис. 9: (a) Зависимость средней по периоду плотности тока через мембрану от коэффициента покрытия γ . $k_0 = 4$. 1 — $\Delta V = 26$, 2 — $\Delta V = 30$ (электрокинетическая неустойчивость ещё не развита). (b) Вольт-амперная характеристика для $\gamma = 0$ (1) и $\gamma = 1/8$ (2). \bullet — значения расчёта для идеальной мембраны, \blacktriangle — значения расчёта для неоднородной мембраны с дефектами проводимости. Штриховой линией показана бифуркация, вызванная механизмом Рубинштейна-Зальцмана.

сти потенциалов и интенсификации переноса ионов. Микронеоднородности могут носить как естественный, так и искусственный характер. Последние применяются для искусственного изменения свойств мембран.

Особый интерес представляет случай, когда характерные размеры неоднородности — её длина волны и амплитуда — сравнимы по величине и соответствуют толщине зоны пространственного заряда, т. е. $0.1 \div 1$ мкм. Реальные мембраны имеют шероховатости сопоставимого порядка. При достаточно большой разности потенциалов распределение заряда вдоль поверхности теряет устойчивость, приводя к образованию микровихрей Рубинштейна-Зальцмана. В ходе численных экспериментов были найдены резонансные длины микрошероховатостей в вышеуказанном диапазоне $0.1 \div 1$ мкм. Эксперименты показали, что при таких параметрах неоднородности разрушается зона обеднённого солевого раствора, что и приводит к интенсификации электрического тока.

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 и увеличению тока. По сравнению с воздействием электрокинетической неустойчивости (механизм Рубинштейна-Зальцмана) это увеличение было незначительным. Механизмы оказались нелинейно связанными, вследствие чего при определённом значении волнового числа возмущения (соответствующем характерному размеру электрокинетических вихрей) возникал резонанс, значительно усиливающий перенос ионов.

Зависимость средней плотности тока $\langle j \rangle$ от волнового числа микронеоднородности k при фиксированной её амплитуде $a = 0.05$, в зоне слабой закритичности $\Delta V / \Delta V^* = 1.02$, имеет два чётко выраженных максимума, $k_1 \approx 5$ и k_2 , более слабый соответствует резонансу двух механизмов. Характерная длина возмущения для второго максимума, $l_2 = 2\pi/k_2$, соответствует толщине зоны обессоливания, в которой электрическое со-

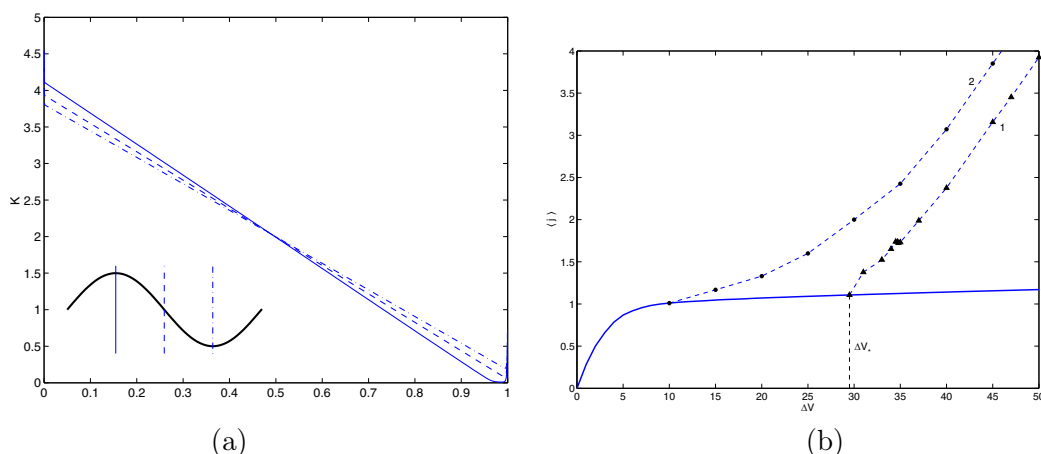


Рис. 10: (а) Зависимость электрической проводимости $K = c^+ + c^-$ от поперечной координаты $\eta = y/h$ при $\varkappa = 0,1$, $\nu = 10^{-3}$, $\Delta V/\Delta V^* = 0,68$, $k = 100$, $a = 0,05$. (б) Вольт-амперная характеристика, $\varkappa = 0,1$, $\nu = 10^{-3}$. 1 — $a = 0$; 2 — $a = 0,05$, $k = k_2$.

противление раствора, обратно пропорциональное концентрации соли $K = c^+ + c^-$, максимально. Искривление поверхности приводит к разрушению зоны обессоливания и увеличивает поток ионов к поверхности. Было вычислено распределение K по нормальной координате $\eta = y/h(x)$ в разных точках поверхности мембраны. Графики типичных зависимостей для докритического случая, $\Delta V = 20$, приведены на рис. 10(a) — они показывают увеличение концентрации вблизи искривлённой поверхности. Для сверхкритического случая этот процесс качественно аналогичен.

Обобщение результатов расчётов приведено в виде вольт-амперной характеристики на рис. 10(b). 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации численно исследованы электрогидродинамика и электростатика раствора электролита вблизи несовершенных ионоселективных мембран с учётом всегда присутствующих на их поверхности микронеоднородностей проводимости и микрошероховатостей. Предлагаемая в диссертации модель позволила описать 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. Исследовано влияние на мембранную систему двух конкурирующих механизмов вихреобразования и перехода к сверхпредельным токовым режимам для неоднородных электроселективных поверхностей с непроводящими пятнами и микрошероховатостью.

Основные 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 одно-

мерных состояний равновесия для неидеально селективных мембранных систем и смены токового режима на сверхпределный.

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 чередующихся 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 определённых значениях параметров неоднородности, и дано физическое объяснение этой интенсификации, основанное на конкурирующем влиянии на систему двух механизмов вихреобразования – Духина–Мищук и Рубинштейна–Зальцмана.

В приложении А изложено приложение метода декомпозиции к одномерной задаче и определены точки бифуркации и перехода от допределных к предельным токовым режимам. Метод дискретизации и приложение τ - метода Галёркина к решению полной нелинейной системы НППС описаны в **приложении В**.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. **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.
2. **Никитин Н.В., Хасматулина Н.Ю., Ганченко Г.С., Калайдин Е.Н., Кирий В.А., Демёхин Е.А.** Об одном типе гидродинамической неустойчивости при джоулевым нагреве жидкости вблизи ионоселективной поверхности. // Доклады РАН. 2016. Т. 468 № 6. С. 635.
3. **Кирий В.А., Хасматулина Н.Ю., Демёхин Е.А.** Численное нахождение границы предельных и сверхпределных токов в полупроводящей электрической мембране. // Экологический вестник научных

- центров Черноморского экономического сотрудничества. 2014. № 3. С. 31–37.
4. **Горбачева Е.В., Ганченко Г.С., Демёхин Е.А., Кирий В.А.** Численное решение задачи линейной устойчивости микро- и нанополенки электролита под действием внешнего электрического поля. // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2014. № 4. С. 29–37.
 5. **Шелистов В.С., Никитин Н.В., Кирий В.А., Демёхин Е.А.** Последовательность бифуркаций электрокинетической неустойчивости, приводящей к хаотическому режиму течения. // Доклады РАН. 2014. Т. 455. № 5. С. 536–539.
 6. **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.
 7. **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.
 8. **Shelistov V.S., Kiriy V.A.** Stability and chaos transition in microflows in membrane applications. // Ion transport in organic and inorganic membranes. Tuapse, 2013. pp. 246–247. (Тезисы доклада на м.н. конференции)
 9. **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. (Тезисы доклада на м.н. конференции)
 10. **Кирий В.А., Шелистов В.С.** Устойчивость и стохастические переходы и микропотоки в мембранных системах и выпрямление тока // ССнПРФН. 2013. С. 78–80.
 11. **Кирий В.А., Шелистов В.С.** Проявление электрокинетической неустойчивости и нано- и микропотоках. // НеЗаТеГиУс и турбулентность. 2014. С. 106.
 12. **Никитин Н.В., Шелистов В.С., Кирий В.А., Демёхин Е.А.** Прямой расчёт турбулентных течений и электрокинетическая неустойчивость в микро и наномасштабах. // Суперкомпьютеры. 2014. № 3(19). С. 39–45.
 13. **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., 2015. pp. 102–104. (Тезисы доклада на м.н. конференции)
 14. **Кирий В.А., Ганченко Н.Ю.** Численное моделирование неустойчивости около мембран с дефектами проводимости. // НеЗаТеГиУс и турбулентность, 2016. pp. 83–84. (Тезисы доклада на м.н. конференции)