

УДК 517.958: 544.6

01.00.00 Физико-математические науки

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ В КАПИЛЛЯРЕ.
ПЕРЕХОДНЫЙ РЕЖИМ**

Коваленко Анна Владимировна
к.э.н., доцент
РИНЦ SPIN-код автора: 3693-4813
Scopus Author ID: 55328224000

Сокова Анна Александровна
РИНЦ SPIN-код автора: 3258-0297

Уртенов Махамет Али Хусеевич
д.ф.-м.н., профессор
РИНЦ SPIN-код: 7189-0748
Scopus Author ID: 6603363090
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

В работе предлагается математическая модель переноса ионов бинарной соли при электроосмотическом течении в капилляре. Капилляр открыт с одной стороны и погружен в сосуд большого объема, в котором концентрация раствора поддерживается постоянной, а с другой стороны закрыт ионообменной мембраной. Стенки считаются смачиваемыми, т.е. раствор прилипает к стенкам. Это означает, что при математическом моделировании для скорости используется условие прилипания. Исследуется краевая задача для связанной системы уравнений Нернста, Планка, Пуассона и Навье-Стокса. Используются краевые условия общего вида. Математическая модель основана на общих законах переноса и не содержит подгоночных параметров. С использованием указанной модели определены основные закономерности переноса ионов соли, течения раствора жидкости, возникновения и развития электроконвекции, распределения концентрации ионов соли в капилляре при небольшом изменении времени, т.е. в начальном (переходном) режиме. Выявлено наличие у поверхности ионообменной мембраны электроконвективных вихрей и исследовано их влияние на механизмы переноса ионов соли и течения раствора в различных областях капилляра. Особенностью переноса в капилляре является наличие справа от вихревой области застойных областей с более высокой концентрацией ионов

Ключевые слова: КАПИЛЛЯР, ЭЛЕКТРООСМОС, ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИЯ, УРАВНЕНИЕ ПУАССОНА, УРАВНЕНИЯ НАВЬЕ-СТОКСА, УРАВНЕНИЯ НЕРНСТА-ПЛАНКА

UDC 517.958: 544.6

Physics and Mathematical sciences

**MATHEMATICAL MODELING OF
ELECTROCONVECTION IN THE
CAPILLARIES. TRANSIENT BEHAVIOR**

Kovalenko Anna Vladimirovna
Cand.Econ.Sci., associate professor
RSCI SPIN-code: 3693-4813
Scopus Author ID: 55328224000

Sokova Anna Alexandrovna
RSCI SPIN-code: 3258-0297

Urtenov Makhmet Ali Khuseevich
Dr.Sci.Phys.-Math., professor
RSCI SPIN-code: 7189-0748
Scopus Author ID: 6603363090
Kuban State University, Krasnodar, Russia

We propose a mathematical model of ion transport binary salt in electroosmotic flow in a capillary. The capillary is open on one side and immersed in a vessel of large volume, in which the concentration of the solution is maintained constant, and the other side closed ion exchange membrane. The walls are considered wettable, i.e. the solution adheres to the walls. This means that the mathematical modeling used to rate the condition of sticking. We study the boundary value problem for a coupled system of equations Nernst, Planck, Poisson and Navier-Stokes equations. Used boundary conditions of general form. The mathematical model is based on the general laws of transport and contains no adjustable parameters. Using this model, the basic laws of ion transport salt solution liquid flow, the emergence and development electroconvection, distribution of concentration of salt ions in the capillary with a small change in time, ie, in the initial (transitional) regime. We have identified the presence of ion-exchange membrane surface electroconvective vortices and their influence on the mechanisms of ion transport of salt and fluid movement in different areas of the capillary. A feature of the capillary transport is to the right of the vortex region stagnant areas with a higher concentration of ions

Keywords: CAPILLARY, ELECTROOSMOSIS, ELECTROCONVECTION, POISSON EQUATION, NAVIER-STOKES EQUATIONS, NERNST-PLANK EQUATIONS

1. Постановка задачи. Электроосмотическое течение жидкости (течение под действием приложенной разности потенциалов, электроконвекция) через капилляры широко применяется в микрофлюидных приборах для переноса и разделения растворов. Длина микроканалов, как правило, гораздо больше, чем ширина. При типичной плотности тока в микроканалах обычно возникают значительно более сильные электроосмотические потоки, чем в мембранных или электродных системах. Вместе с тем, можно ожидать, что в относительно широких и коротких микроканалах возможно преобладание других механизмов конвекции, например гравитационной. В связи с этим возникает фундаментальная проблема анализа различных механизмов микроконвективных течений в капиллярах.

В работах [3, 4, 5, 6] электроосмотическое течение исследуется с помощью уравнений, описывающих концентрацию ионов, Нернста-Планка, и уравнения Пуассона-Больцмана, которое описывает распределение потенциала двойного электрического слоя (ДЭС) при равновесных условиях [2]. Но, как отмечается в [2], уравнение Пуассона-Больцмана не может быть использовано для описания перекрывающегося ДЭС в очень узких наноканалах, так как предположение электронейтральности не выполняется. В связи с этим многие исследователи для описания явлений, связанных с электрокинетическим переносом, в том числе и электроконвекции, рассматривают систему уравнений Нернста-Планка и уравнение Пуассона для потенциала [1, 2, 7, 8]. Механизмы переноса ионов электроосмотическим течением в наноканале рассматривались в работах [1, 7]. Было установлено, что возле границы мембрана/электрод, к области ДЭС, примыкает область с обедненным раствором и в этой области наблюдаются электроконвективные вихри. В работе [2] исследуется сверхпределный перенос в узком и длинном канале с параллельными стенками, один конец

канала погружен в резервуар, другой конец заделан катионообменной мембраной. Считается, что стенки канала заряжены. При расчетах используются усредненные уравнения Нернста-Планка. Установлено, что электроконвекция вносит основной вклад в сверхпредельный перенос в достаточно широких каналах. Предложенная модель описывает сверхпредельный перенос посредством электроконвекции.

Данная работа посвящена теоретическому исследованию электроконвекции, возникающей в капилляре, в потенциостатическом режиме с использованием математического моделирования на основе двумерной системы связанных уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса.

2. Математическая модель

2.1. Моделируемая область. Обозначим ширину капилляра через H , а длину через L . Ось Oy направим вдоль капилляра, а ось Ox поперек капилляра. Предположим, что левый конец капилляра ($y = 0$) открыт и погружен в перемешиваемый раствор, а правый конец ($y = L$) плотно закупорен катионообменной мембраной. В дальнейшем, как правило, будем предполагать эту мембрану катионообменной. К капилляру прикладывается постоянная разность потенциалов, катод расположен в перемешиваемом растворе, а анод за катионообменной мембраной (см. рис.1), причем поверхность катионообменной мембраны считается эквипотенциальной.

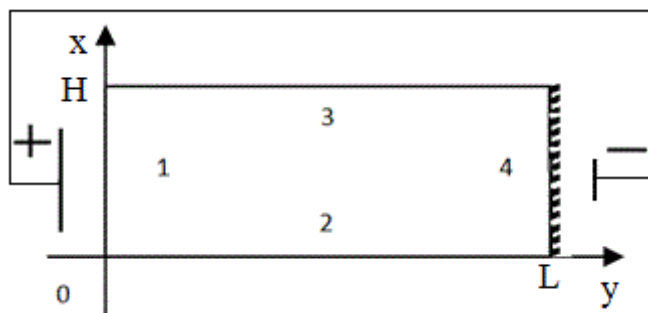


Рисунок 1. Схема капилляра

2.2.Уравнения. Массоперенос с учетом электроконвекции в электромембранных системах описывается электродиффузионными уравнениями Нернста-Планка-Пуассона и уравнениями Навье-Стокса, с учетом пространственной силы. Векторная запись этой системы для бинарного электролита, в случае отсутствия химических реакций, имеет вид:

$$\vec{N}_i = \frac{F}{RT} z_i D_i C_i \vec{E} - D_i \nabla C_i + C_i \vec{V}, i = 1, 2 \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div} \vec{N}_i, i = 1, 2 \quad (2)$$

$$\varepsilon_r \Delta \varphi = -F(z_1 C_1 + z_2 C_2) \quad (3)$$

$$\vec{I} = F(z_1 \vec{j}_1 + z_2 \vec{j}_2) \quad (4)$$

$$\frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V} \nabla) \vec{V} = -\frac{1}{\rho_0} \nabla P + \nu \Delta \vec{V} + \frac{1}{\rho_0} \vec{f}, \quad (5)$$

$$\text{div}(\vec{V}) = 0 \quad (6)$$

где ∇ – градиент, Δ – оператор Лапласа, \vec{v} – скорость течения раствора, ρ_0 – характерная плотность раствора, P – давление, $\vec{N}_1, \vec{N}_2, C_1, C_2$ – потоки и концентрации катионов и анионов в растворе, соответственно, z_1, z_2 – зарядовые числа катионов и анионов, \vec{I} – плотность тока, D_1, D_2 – коэффициенты диффузии катионов и анионов, соответственно, φ, \vec{E} – потенциал и напряженность электрического поля ($\vec{E} = -\nabla \varphi$), ε_r – диэлектрическая проницаемость электролита, F – постоянная Фарадея, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, t – время, ν – коэффициенты кинематической вязкости, \vec{f} – плотность силы электрического поля.

Уравнения Нернста-Планка (1) описывают поток растворенных компонентов, обусловленный миграцией в электрическом поле, диффузией и конвекцией; (2) - уравнение материального баланса; (3) – уравнение

Пуассона для потенциала электрического поля; (4) – плотность тока в растворе электролита, обусловлена движением заряженных компонентов; уравнения Навье-Стокса (5) и неразрывности для несжимаемой жидкости (6) описывают поле скоростей, формируемое под действием пространственной электрической силы \vec{f} .

Замечание 1. Если подставить (1) в (2), то уравнения (2) запишутся в виде: $\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{F}{RT} z_i D_i \text{div}(C_i \nabla \varphi) + D_i \Delta C_i - \text{div}(C_i \vec{V}), i = 1, 2.$

Замечание 2. Плотность силы электрического поля имеет вид:

$$\vec{f} = \rho \vec{E}, \tag{7}$$

где $\rho = F(z_1 C_1 + z_2 C_2)$ плотность распределения пространственного заряда, а $\vec{E} = -\nabla \varphi$ – напряженность электрического поля. Формулу (7) можно записать и по-другому, с использованием уравнения Пуассона (3):

$$\vec{f} = \rho \vec{E} = -\epsilon_r \Delta \varphi \vec{E} = \epsilon_r \Delta \varphi \nabla \varphi = \epsilon_r \vec{E} \text{div} \vec{E}.$$

2.3. Краевые условия.

1) Граничные условия на входе ($y = 0$):

$$C_1 = C_0, C_2 = C_0 \tag{8}$$

$$\varphi(t, x, 0) = 0 \tag{9}$$

$$\vec{n}(-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)) = 0 \tag{10}$$

Условие (10) означает открытую границу, т.е. раствор может, как входить, так и выходить через нее.

2) Граничные условия на боковых стенках ($x = 0, x = H$):

для скорости будем использовать условие прилипания, а для концентраций и потенциала условия непроницаемости для ионов и электрического поля:

$$-\vec{n} \cdot \left(-D_i \nabla C_i - z_i \frac{F}{RT} D_i C_i \nabla \varphi + \vec{V} C_i \right) = 0, \quad i = 1, 2 \tag{11}$$

$$-\vec{n} \cdot \nabla \varphi = 0. \tag{12}$$

3) Граничные условия на мембране ($y = L$):

для скорости используется условие прилипания, для анионов используем условия непроницаемости, концентрацию катионов считаем равной емкости мембраны C_{1m} :

$$-\vec{n} \cdot \left(-D_2 \nabla C_2 - z_2 \frac{F}{RT} D_2 C_2 \nabla \varphi \right) = 0$$

$$C_1 = C_{1m} \tag{13}$$

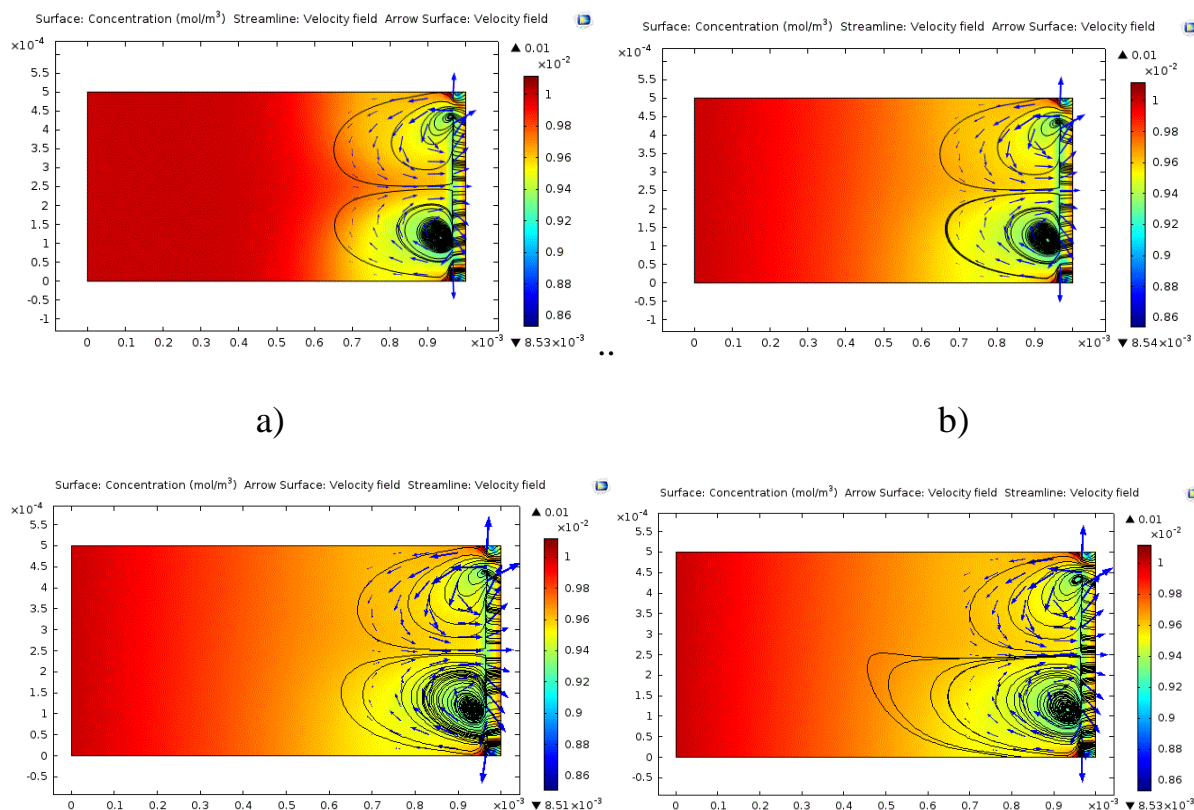
$$\varphi(t, x, L) = \varphi_0 \tag{14}$$

4) Начальные условия:

$$V_x = 0, \quad V_y = 0, \quad p = 10^5 [Pa], \quad C_1 = C_0, \quad C_2 = C_0, \quad \varphi(0, x, y) = \varphi_0 x / H$$

2.4 Параметры задачи. Исследование проводится для раствора хлористого натрия при следующих типичных значениях постоянных параметров: $H = 10^{-3} м$, $L = 2H$, $C_0 = 0.01 \frac{mol}{m^3}$, $\varphi_0 = -0.2 В$.

3. Основные закономерности течения раствора. Ниже на рис. 2 приведены линии тока раствора.



с)

д)

Рисунок 2. Линии тока жидкости и направления течения при а) $t=10$ с, б) $t=60$ с, в) $t=100$ с, г) $t=200$ с. Цветом выделена концентрация анионов.

Видно, что у поверхности катионообменной мембраны образуется большой парный электроконвективный вихрь. Вихри движутся в противоположных направлениях. С течением времени, происходит колебание вихрей. Кроме большого парного вихря образуются и маленькие электроконвективные вихри.

4. Основные закономерности переноса ионов соли

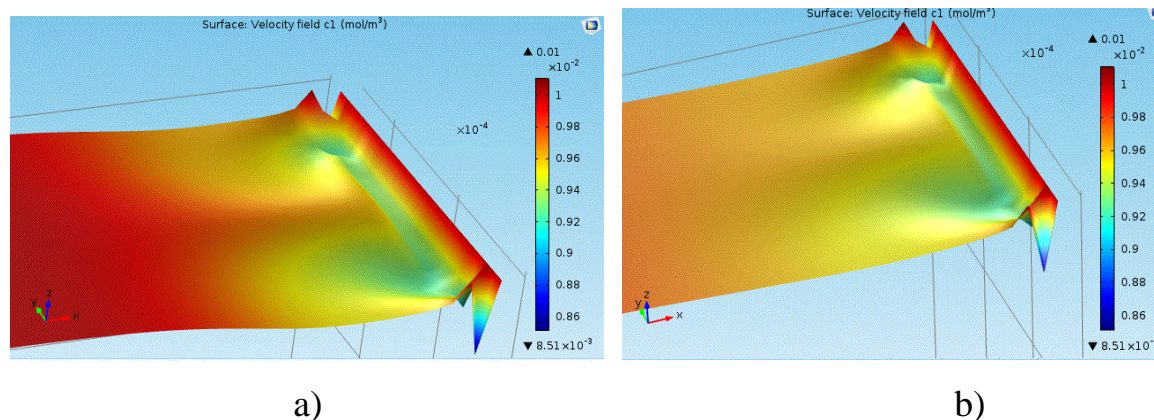


Рисунок 3. Поверхность концентрации катионов при а) $t=10$ с, б) $t=200$ с.

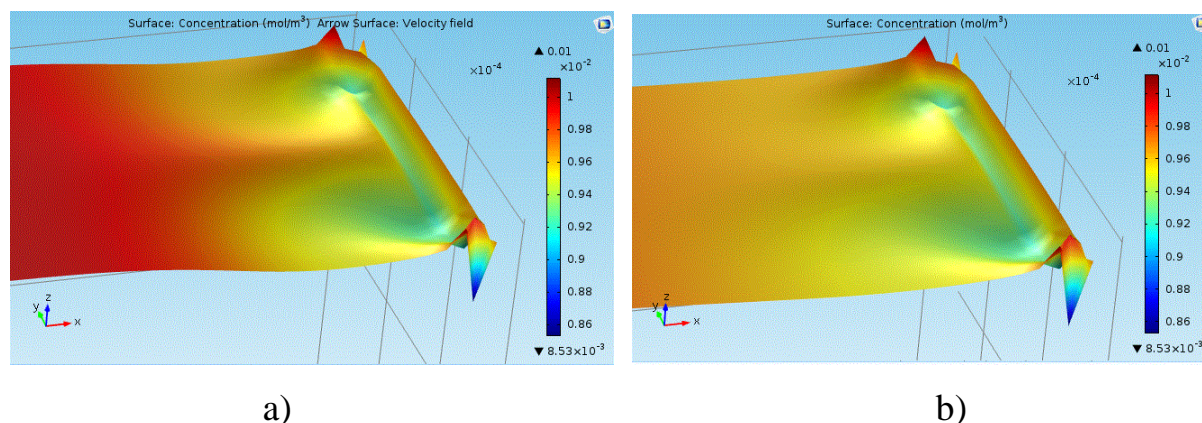


Рисунок 4. Поверхность концентрации анионов при а) $t=10$ с, б) $t=200$ с.

Поверхности концентраций катионов и анионов изображены на рис. 3 рис. 4. Из анализа распределения концентраций и динамики изменения движения жидкости можно сделать следующие выводы. Вблизи границы

раствор/катионообменная мембрана образуется область концентрационной поляризации, концентрация катионов достигает своего наибольшего значения равного, согласно краевому условию, емкости катионообменной мембраны C_0 (рис. 5а).

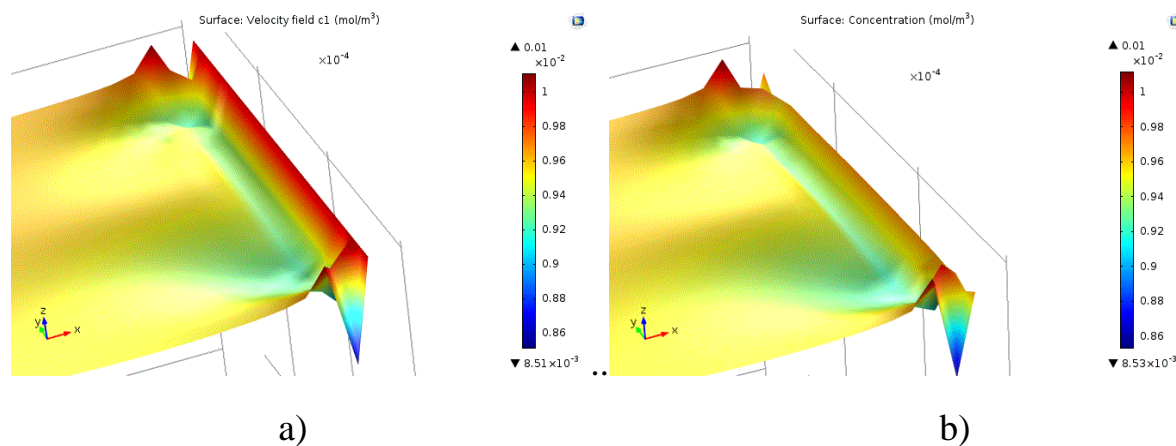


Рисунок 5. Распределение концентрации а) катионов и б) анионов вблизи границы раствор/ катионообменная мембрана.

Непосредственно вблизи катионообменной мембраны скорость движения раствора практически равна нулю, то есть можно считать, что раствор неподвижен, а основным механизмом переноса является диффузия, концентрация катионов значительно превосходит концентрацию анионов, которая практически равна нулю (рис. 5б). Эту область можно считать квазиравновесной областью пространственного заряда. К ней прилегает область пространственного заряда, с преимущественно электромиграционным механизмом переноса. Эту область будем называть областью электромиграции. В области электромиграции концентрация катионов значительно превосходит концентрацию анионов. К области электромиграции примыкает область, в которой можно наблюдать два больших электроконвективных вихря. Эти вихри способствуют перемешиванию раствора. Это приводит к тому, что концентрации катионов и анионов в этой области практически равны, т.е. условие электронейтральности выполняется с большой точностью. Основным механизмом переноса в этой области является конвективный

перенос за счет электроконвективных вихрей. Эту область можно назвать вихревой областью. В вихревой области наблюдается уменьшение концентрации катионов и анионов (рис. 6).

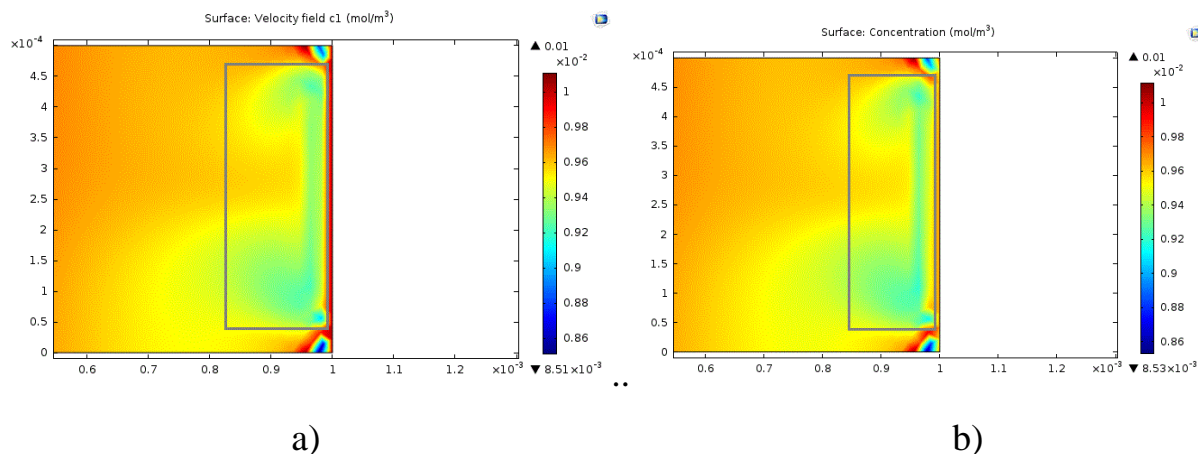


Рисунок 6. Распределение концентрации а) катионов и б) анионов в вихревой области. Вихревые области выделены серыми прямоугольниками.

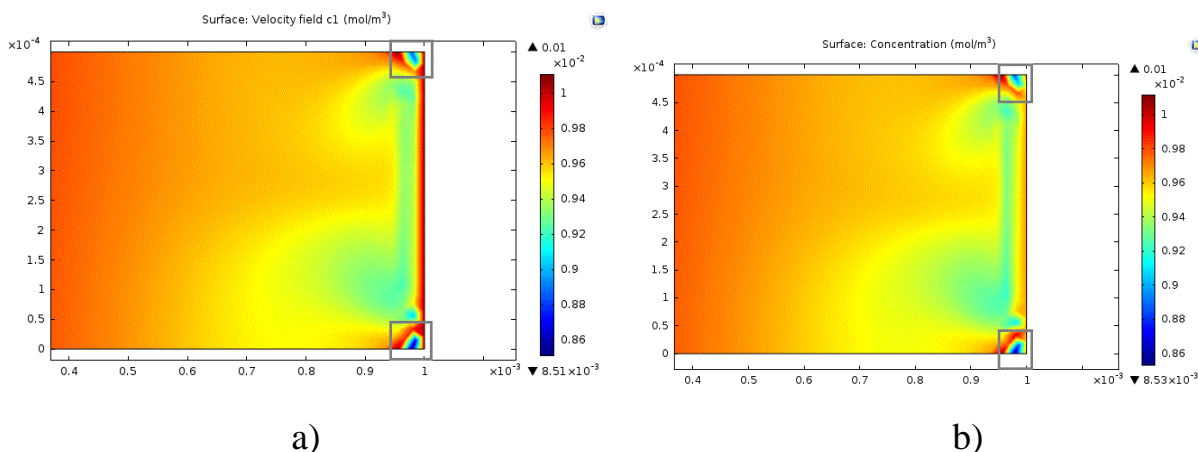


Рисунок 7. Распределение концентрации а) катионов и б) анионов в областях обессоливания. Области обессоливания выделены серыми прямоугольниками.

Слева от вихревой области имеется область электронейтральности, простирающаяся вплоть до входа в капилляр. Механизм переноса в этой области комбинированный. Особенностью переноса в капилляре является наличие справа от вихревой области застойных областей с более высокой концентрацией ионов, а также областей, расположенных в углах

капилляра. В этих областях наблюдается обессоливание раствора, поскольку концентрации ионов практически равны нулю (рис. 7).

Выводы. В работе впервые построена математическая модель электроконвекции и переноса ионов бинарной соли на основе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и Навье-Стокса. Используются краевые условия общего вида. Таким образом, математическая модель основана на общих законах переноса, не содержит подгоночных параметров. С использованием этой модели определены основные закономерности возникновения и развития электроконвекции и распределения концентрации ионов соли в капилляре в начальный период.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 13-08-96525 р_юг_а и РФФИ 13-08-96519 р_юг_а.

Литература

1. Fundamentals and modeling of electrokinetic transport in nanochannels// Hung-Chun Yeh, Moran Wang, Chih-Chang Chang, and Ruey-Jen Yang. Israel Journal of Chemistry. 2014. V. 54. pp. 1533 – 1555.
2. Overlimiting Current in a Microchannel// E. Victoria Dydek, Boris Zaltzman, Isaak Rubinstein, D. S. Deng, Ali Mani and Martin Z. Bazant. Physical Review Letters. 2011. V. 107. pp. 118301 – 118305.
3. Poisson–Boltzmann–Nernst–Planck model// Qiong Zheng, Guo-Wei Wei. The Journal of Chemical Physics. 2011. V. 134. pp. 194101-191017.
4. Numerical simulation of electroosmotic flow in microchannels with sinusoidal roughness// Dayong Yang, Ying Liu. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2008. pp. 28–33.
5. On Applicability of Poisson-Boltzmann Equation for Micro- and Nanoscale Electroosmotic Flows// Moran Wang, Shiyi Chen. Communications and computational physics. 2008. pp. 1087-1099.
6. Thermal effects on mixed electro-osmotic and pressure-driven flows in triangle microchannels// Q. Liao, X. Zhu, T.Y. Wen. Applied Thermal Engineering. 2009. V. 29. pp. 807–814.
7. Numerical study on transient induced-charge electro-osmotic flow in a cavity// Y.K. Suh. - Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2011. pp. 111–121.
8. Numerical analysis on electroosmotic flows in a microchannel with rectangle-waved surface roughness using the Poisson–Nernst–Planck model// Sangmo Kang Yong Kweon Suh. Microfluid Nanofluid. 2009. pp. 461–477.

References

1. Fundamentals and modeling of electrokinetic transport in nanochannels// Hung-Chun Yeh, Moran Wang, Chih-Chang Chang, and Ruey-Jen Yang. *Israel Journal of Chemistry*. 2014. V. 54. pp. 1533 – 1555.
2. Overlimiting Current in a Microchannel// E. Victoria Dydek, Boris Zaltzman, Isaak Rubinstein, D. S. Deng, Ali Mani and Martin Z. Bazant. *Physical Review Letters*. 2011. V. 107. pp. 118301 – 118305.
3. Poisson–Boltzmann–Nernst–Planck model// Qiong Zheng, Guo-Wei Wei. *The Journal of Chemical Physics*. 2011. V. 134. pp. 194101-191017.
4. Numerical simulation of electroosmotic flow in microchannels with sinusoidal roughness// Dayong Yang, Ying Liu. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. pp. 28–33.
5. On Applicability of Poisson-Boltzmann Equation for Micro- and Nanoscale Electroosmotic Flows// Moran Wang, Shiyi Chen. *Communications and computational physics*. 2008. pp. 1087-1099.
6. Thermal effects on mixed electro-osmotic and pressure-driven flows in triangle microchannels// Q. Liao, X. Zhu, T.Y. Wen. *Applied Thermal Engineering*. 2009. V. 29. pp. 807–814.
7. Numerical study on transient induced-charge electro-osmotic flow in a cavity// Y.K. Suh. - *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2011. pp. 111–121.
8. Numerical analysis on electroosmotic flows in a microchannel with rectangle-waved surface roughness using the Poisson–Nernst–Planck model// Sangmo Kang Yong Kweon Suh. *Microfluid Nanofluid*. 2009. pp. 461–477.