КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 4, с. 290–299

УДК 537.36

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКОНВЕКЦИИ ПРИ ОДНОРОДНОМ ТЕЧЕНИИ РАСТВОРА ЭЛЕКТРОЛИТА ЧЕРЕЗ ИОНОСЕЛЕКТИВНУЮ ОБЛАСТЬ

© 2025 г. Г. С. Ганченко[1], В. С. Шелистов[1, *], И. И. Ольберг[2], И. В. Моршнева[2], Е. А. Демехин[1, 3]

[1] Лаборатория электро- и гидродинамики микро- и наномасштабов, Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, Ленинградский пр-т, 49/2, Москва, 125167 Россия

[2] Институт математики, механики и компьютерных наук им. И.И. Воровича, Южный федеральный университет, ул. Мильчакова, 8А, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

[3] Лаборатория общей аэродинамики, НИИ механики МГУ им. М.В. Ломоносова, Мичуринский пр-т,, 1, Москва, 119192 Россия

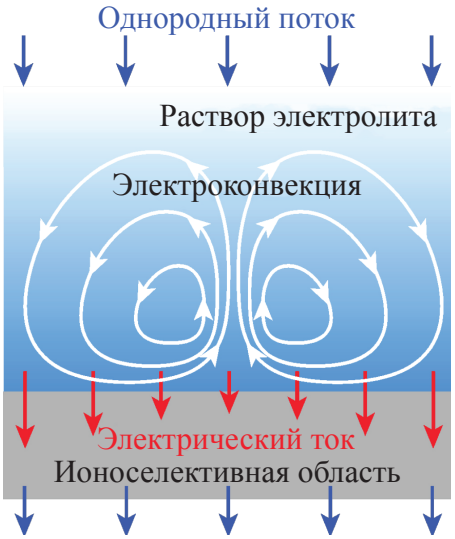
**e-mail: shelistov_v@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.04.2025 г.
После доработки 27.04.2025 г.
Принята к публикации 29.04.2025 г.

В работе представлены результаты теоретического исследования возникновения и развития электроконвекции около ионоселективной области при наличии однородного течения раствора электролита через эту область. Анализ линейной устойчивости стационарного решения позволил оценить зависимость критической разности электрических потенциалов, при которой возникает электрокинетическая неустойчивость, от интенсивности внешнего течения. Двумерное численное моделирование показало специфику нелинейных режимов электроконвекции. Исследование продемонстрировало, что наличие внешнего потока стабилизирует систему: электроконвекция начинается при бóльших значениях разности потенциалов, а ее режимы при увеличении разности потенциалов сменяются быстрее. Понимание обнаруженных эффектов полезно в практических приложениях, таких как разработка систем предварительного концентрирования аналита в микролабораториях для химического анализа биологических жидкостей.

Ключевые слова: электрокинетика, ионообменная мембрана, концентрационная поляризация, численное моделирование, электрокинетическая неустойчивость, электроконвекция, лаборатория на чипе

DOI: , **EDN:**



ВВЕДЕНИЕ

Развитие нанотехнологий привело к значительному прогрессу в сфере биотехнологий. Одним из перспективных направлений в этой области является создание микролабораторий для химического анализа биологических жидкостей с целью медицинской диагностики. Разработка таких устройств сопряжена с определенными трудностями: некоторые биологические маркеры присутствуют в пробах в очень малых концентрациях и для достижения приемлемого уровня обнаружения их необходимо предварительно сконцентрировать.

Отметим один из перспективных методов предварительного концентрирования – суперконцентрирование около ионоселективных поверхностей [1, 2]. В основе этого метода лежит использование ионоселективного участка (мембраны или системы нанощелей), расположенного на стенке микроканала. С помощью системы электродов создается электрическое поле, которое вызывает концентрационную поляризацию над мембраной. При достаточно сильном электрическом поле и в случае узкого канала область концентрационной поляризации может полностью перекрыть канал. Эта область обладает ионоселективными свойствами, но при этом хорошо пропускает воду. Исследования механизмов, лежащих в основе поведения данного устройства, продолжаются и сейчас [3]. Ведутся разработки в области его модификации для повышения производительности и эффективности [4]. При этом, хотя этот метод имеет определенные преимущества, его работа ограничена достаточно узким диапазоном параметров.

Эффект концентрационной поляризации [5] непосредственно связан с электрокинетической неустойчивостью [6] и электроконвекцией [7, 8], которая приводит к перемешиванию раствора электролита и нарушает процесс концентрирования. В этой связи важно знать критические значения параметров, при которых может возникнуть электроконвекция. Имеющиеся в литературе исследования электрокинетической неустойчивости и электроконвекции в основном посвящены исследованию растворов электролитов около твердых ионоселективных мембран, обладающих высокой селективностью и низкой проницаемостью для воды, что препятствует их непосредственному распространению на приложения, аналогичные описанным в [3]. Основной мотивацией написания настоящей работы является обобщение этих результатов на случай наличия течения жидкости сквозь ионоселективную область. Ниже будет изучено влияние такого течения на электроконвекцию: будут получены критические значения параметров, при которых она возникает, и уточнены возникающие режимы течения.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОДИКА РЕШЕНИЯ

В качестве рабочей жидкости рассматривается сильноразбавленный водный раствор соли, которая моделируется как симметричный бинарный одновалентный электролит. Примером может служить раствор KCl в деионизированной воде. Коэффициенты диффузии анионов и катионов соли предполагаются равными, $\tilde{D}^+ = \tilde{D}^- = \tilde{D}$. Далее в статье тильдой будут помечаться размерные величины, величины без тильды – безразмерные. Предполагается, что соль полностью диссоциирована в воде и ее ионы являются единственными носителями заряда. Для сильноразбавленных растворов можно пренебрегать химическими реакциями с участием ионов соли. Исходя из данных предположений, поведение раствора электролита может быть описано системой уравнений Нернста–Планка–Пуассона [9] относительно молярных плотностей концентраций положительных и отрицательных ионов, $\tilde{C}^+$, $\tilde{C}^-$, и электрического потенциала $\tilde{\Phi}$:

$$\frac{\partial \tilde{C}^{\pm}}{\partial \tilde{t}} + \tilde{\nabla}\left(\tilde{\mathbf{U}}\tilde{C}^{\pm}\right) = \pm\frac{\tilde{D}\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{\nabla}\cdot\left(\tilde{C}^{\pm}\tilde{\nabla}\tilde{\Phi}\right) + \tilde{D}\tilde{\nabla}^2\tilde{C}^{\pm}, \qquad (1)$$

$$\tilde{\varepsilon}\tilde{\nabla}^2\tilde{\Phi} = -\tilde{F}\left(\tilde{C}^+ - \tilde{C}^-\right), \qquad (2)$$

где $\tilde{t}$ – время, $\tilde{P}$ – постоянная Фарадея, $\tilde{R}$ – универсальная газовая постоянная, $\tilde{T} = 300$ K – абсолютная температура, $\tilde{\varepsilon}$ – диэлектрическая проницаемость раствора (полагаемая константой, как и температура). Поле скоростей $\tilde{\mathbf{U}}$ определяется из уравнений Навье-Стокса в приближении ползущего течения:

$$-\tilde{\nabla}\tilde{P} + \tilde{\mu}\tilde{\nabla}^2\tilde{\mathbf{U}} = \tilde{F}\left(\tilde{C}^+ - \tilde{C}^-\right)\tilde{\nabla}\tilde{\Phi}, \qquad (3)$$

$$\tilde{\nabla}\cdot\tilde{\mathbf{U}} = 0, \qquad (4)$$

где $\tilde{P}$ – давление, $\tilde{\mu}$ – динамическая вязкость, а в правой части уравнения (3) находится силовое слагаемое, соответствующее силе Кулона. Использование приближения ползущих течений справедливо в задачах микрофлюидики в силу малых характерных масштабов задачи: числа Рейнольдса обычно имеют порядок 10^{-3}.

Поведение раствора электролита будет рассматриваться в диффузионном слое на границе с ионоселективной областью. На систему накладывается внешнее электрическое поле, задаваемое разностью электрических потенциалов; предполагается наличие однородного потока раствора через ионоселективную область (рис. 1). Поток можно создавать как за счет электроосмотического потока в подводящем микроканале [10], так и за счет градиента давления [11]. Влиянием боковых стенок пренебрегается (расчеты авторов показывают, что в достаточно широких каналах это пренебрежение оправдано).

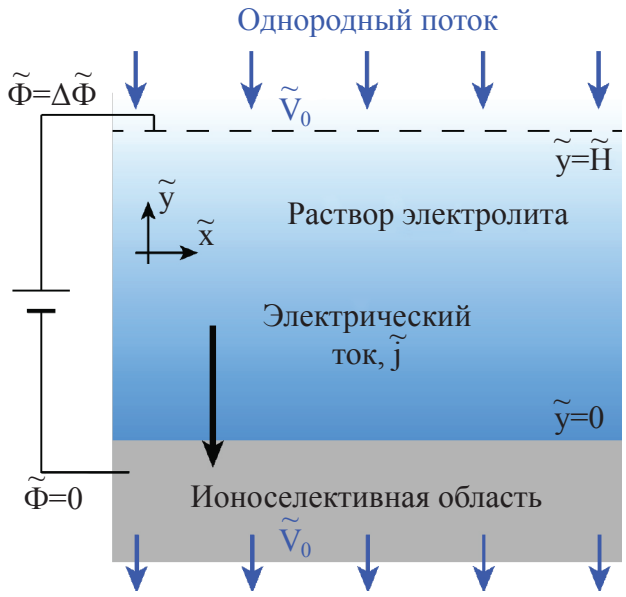


Рис. 1. Схематическое изображение исследуемой ячейки.

Рассматривается двумерная постановка в плоскости $(\tilde{x},\tilde{y})$ с полем скоростей $\tilde{\mathbf{U}}=(\tilde{U},\ \tilde{V})$. На внешней границе диффузионного слоя, $\tilde{y}=\tilde{H}$, ставятся условия электронейтральности, задаются значение электрического потенциала (определяемое разностью потенциалов $\Delta\tilde{\Phi}$) и величина вертикальной компоненты скорости вдоль канала (определяемая скоростью внешнего потока $\tilde{V}_0$), выполняется условие отсутствия касательных напряжений:

$$\tilde{y}=\tilde{H}: \qquad \tilde{C}^+=\tilde{C}^-=\tilde{C}_0,\ \tilde{\Phi}=\Delta\tilde{\Phi}, \tag{5}$$

$$\tilde{V}=\tilde{V}_0,\ \frac{\partial\tilde{U}}{\partial\tilde{y}}+\frac{\partial\tilde{V}}{\partial\tilde{x}}=0. \tag{6}$$

Моделирование ионоселективной области и постановка краевых условий на границе с раствором электролита требуют дополнительных разъяснений. В большинстве современных теоретических работ в качестве ионоселективных поверхностей рассматриваются ионообменные мембраны, в которых формируются системы нанопор с заряженными стенками [12]. Такие мембраны являются проницаемыми для противоионов и практически непроницаемыми для коионов. При моделировании идеально селективных мембран на их границе ставятся следующие условия [6]:

$$\tilde{y}=0:\ \tilde{J}^-\equiv-\tilde{D}\frac{\partial\tilde{C}^-}{\partial\tilde{y}}+\frac{\tilde{D}\tilde{F}}{\tilde{R}\tilde{T}}\tilde{C}^-\frac{\partial\tilde{\Phi}}{\partial\tilde{y}}+\tilde{V}\tilde{C}^-=0, \tag{7}$$

$$\tilde{C}^+=\tilde{p},\ \tilde{\Phi}=0,$$

$$\tilde{V}=\tilde{V}_0,\ \tilde{U}=0. \tag{8}$$

Первое условие означает отсутствие потока коионов (не ограничивая общности, будем рассматривать анионы) через границу с учетом конвективного течения (8). Второе и третье условия являются эффективными и позволяют не проводить моделирование внутри ионоселективной области; они применимы при $\tilde{p}\gg\tilde{C}_0$. Условия (8) ставятся в соответствии с несжимаемостью жидкости и условием прилипания на твердой границе. В настоящей работе авторы также применяют условия (7)–(8) с целью уменьшения числа параметров задачи и возможностью прямого сравнения с другими работами. Аргументы в пользу и против применения этих условий обсуждаются ниже.

Ряд промышленных мембран обладает слабой проницаемостью для воды и не позволяет создать через себя достаточный конвективный поток $\tilde{V}_0$, чтобы заменить собой область концентрационной поляризации в задаче суперконцентрирования [13]. Для этой цели могут подойти синтезированные трековые или нанофильтрационные мембраны [14], которые используются при баромембранном процессе разделения [15]. Обычно такие мембраны обладают достаточной проницаемостью для воды, но слабой селективностью для ионов, так как поры в них слишком большие. На первый взгляд, слабая селективность таких мембран не позволяет использовать условия идеальной селективности (7). В литературе можно найти более сложные, трехслойные гомогенные [16–19] или гетерогенные [20–23] модели поведения электролита внутри мембраны. Так, в [16] показано, что ухудшение селективности приводит к стабилизации течения. В некоторых случаях наблюдаются даже качественно новые эффекты, которые невозможно получить в приближении идеальной селективности. Тем не менее область концентрационной поляризации в работе [3] демонстрирует удивительную комбинацию высокой селективности ионов и хорошей проницаемости для воды, что позволяет другим авторам использовать условия (7) на границе с областью концентрационной поляризации в своих теоретических работах [3, 10] и при сравнении с экспериментальными данными. Авторы настоящей работы изучали трехслойную гомогенную модель и показали (соответствующая работа [24] принята к печати), что при определенных значениях $\tilde{V}_0$ селективность таких мембран приближается к идеальной, если конвективный поток направлен против электромиграционного потока коионов: $\tilde{V}_0<0,\ \Delta\tilde{\Phi}>0$. Следовательно, полученные ниже результаты будут с определенными оговорками актуальны для течений с областью концентрационной поляризации и для мембранных систем, которые соответствуют допущениям о селективности и проницаемости для растворителя, а дополнительные исследования с учетом селективности области позволят количественно уточнить данные результаты.

Для проведения численного моделирования система уравнений сводится к безразмерному виду. Следующие величины были выбраны в качестве характерных:

– толщина ионоселективной области $\tilde{H}$ в роли характерной длины;

– диффузионное время $\tilde{H}^2/\tilde{D}$ в роли характерного времени;

– скорость диффузии $\tilde{D}/\tilde{H}$ в качестве характерной скорости;

– термический потенциал $\tilde{\Phi}_0 = \tilde{R}\tilde{T}/\tilde{F}$ в роли характерного потенциала;

– начальная концентрация ионов соли $\tilde{C}_0$ в роли характерной концентрации;

– динамическая вязкость $\tilde{\mu}$ в роли характерной динамической величины.

После обезразмеривания система уравнений (1)–(8) принимает вид

$$\frac{\partial C^{\pm}}{\partial t} + \nabla\left(\mathbf{U}C^{\pm}\right) = \pm\nabla\cdot\left(C^{\pm}\nabla\Phi\right) + \nabla^2 C^{\pm}, \qquad (9)$$

$$\nu^2\nabla^2\Phi = -\left(C^{+} - C^{-}\right), \qquad (10)$$

$$-\nabla P + \nabla^2\mathbf{U} = \frac{\kappa}{\nu^2}\left(C^{+} - C^{-}\right)\nabla\Phi,\ \nabla\cdot\mathbf{U} = 0, \qquad (11)$$

$$y = 1:\ C^{+} = C^{-} = 1,\ \Phi = \Delta\Phi,\ V = V_0,$$
$$\frac{\partial U}{\partial y} = 0, \qquad (12)$$

$$y = 0:\ -\frac{\partial C^{-}}{\partial y} + C^{-}\frac{\partial\Phi}{\partial y} + V_0 C^{-} = 0,\ C^{+} = p, \qquad (13)$$
$$\Phi = 0,\ V = V_0,\ U = 0.$$

При этом в задаче возникают следующие безразмерные параметры:

– $\nu = \sqrt{\tilde{\varepsilon}\tilde{\Phi}_0/\tilde{F}\tilde{C}_0}\Big/\tilde{H}$ – число Дебая;

– $\kappa = \tilde{\varepsilon}\tilde{\Phi}_0^2/\tilde{\mu}\tilde{D}$ – коэффициент сцепления электрокинетической и гидродинамической частей задачи (равный отношению электрической силы к силе трения);

– $\Delta\Phi = \Delta\tilde{\Phi}/\tilde{\Phi}_0$ – безразмерная разность потенциалов;

$V_0 = \tilde{V}_0\tilde{H}/\tilde{D}$ – безразмерная скорость внешнего течения;

– $p = \tilde{p}/\tilde{C}_0$ – безразмерная концентрация катионов в ионоселективной области.

Для мембран, близких к идеальным, поведение раствора электролита слабо качественно зависит от параметра p [5]. В приведенных ниже результатах использовано фиксированное значение $p = 3$; изменение p от 1 до 5 не приводит к заметным изменениям. Характерная концентрация ионов в растворе электролита $\tilde{C}_0$ варьируется в диапазоне от 10^{-3} до 1 моль/м^3; разность потенциалов $\Delta\tilde{\Phi}$ – от 0 до 1 В; характерная длина $\tilde{H}$ варьируется от 10 мкм до 1 мм; коэффициент диффузии $\tilde{D}$ составляет около 10^{-9} м^2/с. В таких условиях число Дебая является малым параметром и находится в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-3}. В дальнейших рассуждениях будет принято $\nu = 10^{-3}$; также зафиксирован параметр $\kappa = 0.2$. Внешний поток жидкости предполагается сопоставимым со скоростью диффузии, поэтому значение V_0 будет иметь порядок единицы. В рассматриваемом случае поток направлен против оси y, поэтому $V_0 < 0$, однако далее рассуждения относительно V_0 будут предполагать изменение по модулю (т.е. увеличение подразумевается в сторону $-\infty$, а уменьшение – в сторону нуля).

Важнейшей характеристикой решения является плотность электрического тока $j(x)$ через ионоселективную область, которая в случае идеальной селективности полностью определяется потоком противоионов:

$$y = 0:\ j = \frac{\partial C^{+}}{\partial y} + C^{+}\frac{\partial\Phi}{\partial y} - V_0 C^{+}. \qquad (14)$$

С целью соответствия нашим предыдущим работам величина тока взята с противоположным знаком (против оси y): $j \equiv -J^{+}$. Для реальных ионообменных мембран степень селективности определяют числом переноса противоионов $n_{+} = j^{+}/j$. Чем ближе его значение к 1, тем выше селективность. Для абсолютно неселективной области – при разнонаправленных и равных по модулю потоках ионов – их числа переноса будут равны 0.5.

Далее будем рассматривать диапазоны параметров $\Delta\Phi = 0 \div 40$, $V_0 = -2 \div 0$, но в соответствии с описанными выше особенностями моделирования ионоселективной области дадим ряд комментариев о применимости приводимых результатов для конкретных приложений. Во-первых, область концентрационной поляризации, необходимая для работы механизма суперконцентрации [3], возникает только при предельных токовых режимах (определение допредельных, предельных и сверхпредельных режимов можно найти в [6]), которые в наших предположениях возникают примерно при $\Delta\Phi > \Delta\Phi^{*} \approx 7$. Во-вторых, поток жидкости в [3] создается за счет электроосмоса от заряженных стенок подводящего канала, поэтому скорость течения V_0 оказывается зависящей от $\Delta\Phi$ (и, разумеется, профиль скорости возле стенок будет отличаться от представленной модели). Для ионообменных мембран и систем микро- и наноканалов величины V_0 и $\Delta\Phi$ также часто оказываются связанными. В-третьих, существуют

исследования [25], показывающие, что числа переноса ионов могут по модулю существенно превосходить 1 – соответственно, приближение идеальной селективности оказывается неоправданным. Таким образом, при использовании приведенных ниже результатов на практике требуется оценить их применимость для конкретного устройства.

ОДНОМЕРНОЕ СТАЦИОНАРНОЕ РЕШЕНИЕ И АНАЛИЗ ЕГО ЛИНЕЙНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ

Исходя из однородности постановки вдоль x, система уравнений (9)–(13) допускает существование одномерного стационарного решения, которое может быть найдено из решения упрощенной системы уравнений:

$$\frac{dC^+}{dy} + C^+\frac{d\Phi}{dy} - V_0C^+ = j,$$
$$\frac{dC^-}{dy} - C^-\frac{d\Phi}{dy} - V_0C^- = 0, \quad (15)$$

$$\nu^2\nabla^2\Phi = -\left(C^+ - C^-\right), \quad (16)$$

$$y = 1:\ C^+ = C^- = 1,\ \Phi = \Delta\Phi, \quad (17)$$

$$y = 0:\ C^+ = p,\ \Phi = 0. \quad (18)$$

Уравнения (15) уже один раз проинтегрированы по сравнению с (9), поэтому в них возникает неизвестная константа j, соответствующая току (14). Для этого решения поле скоростей является постоянным: $V = V_0$, $U = 0$. Система (15)–(18) является нелинейной и решается численно методом установления из решения полной системы (9)–(13). Метод решения будет описан позже – в разделе, посвященном численному моделированию.

Известно, что описанное выше решение может терять устойчивость в предельных режимах [6]. Для нахождения критических значений параметров и волновых чисел наиболее опасных возмущений на одномерное численное решение накладывались малые возмущения, периодические вдоль x:

$$C^{\pm}\left(t,x,y\right) = C\left(y\right) + \hat{C}\left(y\right)\cdot\exp\left(ikx + \lambda t\right), \quad (19)$$

$$\Phi\left(t,x,y\right) = \Phi\left(y\right) + \hat{\Phi}\left(y\right)\cdot\exp\left(ikx + \lambda t\right), \quad (20)$$

$$V\left(t,x,y\right) = V_0\left(y\right) + \hat{V}\left(y\right)\cdot\exp\left(ikx + \lambda t\right), \quad (21)$$

$$U\left(t,x,y\right) = \hat{U}\left(y\right)\cdot\exp\left(ikx + \lambda t\right), \quad (22)$$

где крышкой обозначены накладываемые возмущения, k – их волновое число, а λ – коэффициент их роста во времени. Выражения (19)–(22) подставляются в полную (уже без предположения о постоянстве поля скоростей) систему уравнений (9)–(13). Полученная система уравнений линеаризуется относительно возмущений и в итоге получается дифференциальная задача на собственные значения λ. Волновое число k выступает в качестве параметра и варьируется. С помощью τ-модификации метода Галеркина полученная задача сводится к алгебраической обобщенной задаче на собственные значения, которая решается при помощи QR-алгоритма. Применяемый метод аналогичен использованному в работе [26], его детали можно найти там же.

В общем случае λ является комплексным, но электрокинетическая неустойчивость является монотонной, поэтому в данной задаче оно действительно. Для тех наборов параметров, при которых $\lambda > 0$, можно говорить о наличии неустойчивости. На рис. 2 изображены кривые нейтральной устойчивости, $\lambda = 0$, для разных значений V_0. Наименьшее $\Delta\Phi$, при котором существует хотя бы одно неустойчивое волновое число k, будет критическим значением, $\Delta\Phi^*$, а соответствующее значение k^* – волновым числом наиболее опасных возмущений.

На рис. 3 изображена зависимость значений $\Delta\Phi^*$ и k^* от V_0. Результаты расчетов показывают, что одномерное решение стабилизируется с увеличением скорости течения, а критические значения $\Delta\Phi^*$ линейно зависят от V_0 в рассматриваемом диапазоне. Волновые числа наиболее опасных возмущений, k^*, увеличиваются с увеличением скорости потока, что означает, что неустойчивость становится более коротковолновой. Такое поведение может быть объяснено тем, что дополнительный конвективный поток увеличивает суммарную концентрацию соли в электронейтральной области и приносит дополнительные

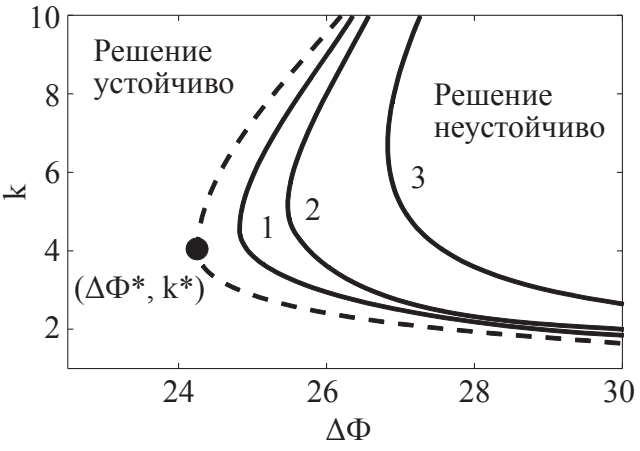


Рис. 2. Кривые нейтральной устойчивости для различных значений V_0. По горизонтальной оси отложена критическая разность потенциалов $\Delta\Phi^*$, по вертикальной – волновое число наиболее опасных возмущений k^*. Пунктирная линия – $V_0 = 0$, кривая *1* – $V_0 = -0.5$, кривая *2* – $V_0 = -1$, кривая *3* – $V_0 = -2$.

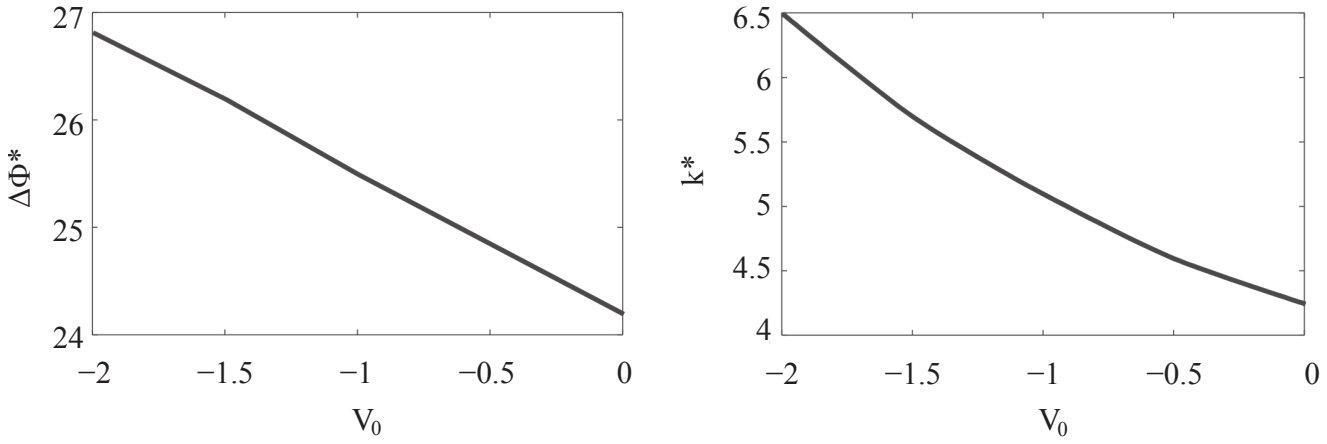


Рис. 3. Зависимость критического значения $\Delta\Phi^*$ и волнового числа наиболее опасных возмущений k^* от V_0.

носители заряда в область обессоливания, тем самым уменьшая эффект концентрационной поляризации. Увеличение k^* указывает на то, что с увеличением потока жидкости размер электроконвективных вихрей будет уменьшаться.

ДВУМЕРНОЕ ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Анализ линейной устойчивости позволяет достаточно точно оценить критические значения параметров и основные характеристики развивающейся неустойчивости, однако он не способен показать, как развиваются неодномерные режимы. Так, в [28, 30] было показано, что электроконвекция проявляется в целой серии режимов течения с разными характеристиками, которые могут оказать влияние на практические приложения. Для того чтобы исследовать сценарии развития электроконвекции, было выполнено двумерное численное решение системы (9)–(13). При этом использовался конечно-разностный метод второго порядка аппроксимации по пространству на неравномерной сетке, сгущающейся на границах раствора электролита и ионоселективной области для учета тонких слоев. Интегрирование по времени проводилось полунеявным методом Рунге-Кутты третьего порядка. Вдоль x рассматривался отрезок $(0, 2\pi)$ с периодическими граничными условиями. Этот отрезок соответствует минимальному волновому числу $k = 1$, которое заметно меньше k^* и, следовательно, позволяет получить неустойчивость. В начальный момент времени раствор предполагался полностью электронейтральным, $C^+ = C^- = 1$. Детали метода можно найти в статьях [8, 27, 28].

Процесс возникновения и развития электроконвекции качественно не меняется при разных V_0 и аналогичен случаю $V_0 = 0$, подробно изложенному в литературе [28–30]. При сверхкритичных значениях $\Delta\Phi$, близких к $\Delta\Phi^*$ (слабая закритичность), одномерное решение переходит в стационарное двумерное решение, характерное образованием когерентных структур [31] и электроконвективных вихрей. При сильной закритичности возникает вторичная неустойчивость и режим течения становится стохастическим [28, 30].

На рис. 4 представлена эволюция средней величины электрического тока $\langle j \rangle = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} j(x)\,dx$ для разных значений V_0 и $\Delta\Phi$. Видно, что в случае $V_0 = 0$ электроконвекция возникает уже при $\Delta\Phi + 25$, а стохастическим режим становится только при $\Delta\Phi + 40$. С увеличением скорости потока – например для $V_0 = -2$, – режим сохраняет устойчивость при $\Delta\Phi \approx 27$, но уже при $\Delta\Phi + 30$ он становится стохастическим. Эту особенность в развитии электроконвекции можно объяснить тем, что внешнее течение конкурирует с электроконвективными вихрями, придавая им нестабильность. В пользу этой гипотезы говорит увеличение волновых чисел наиболее опасных возмущений (рис. 3б).

На рис. 5 представлена вольтамперная характеристика для средних значений тока по x и t. При вычислении среднего значения отбрасывались начальные времена установления и развития неустойчивости. На графиках можно видеть четкое проявление трех режимов: допредельного, предельного и сверхпредельного. Можно заметить, что увеличение свехпредельных значений тока с увеличением V_0 имеет такой же характер, как и для предельных токов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты численного моделирования и анализа линейной устойчивости задачи об электроконвекции около идеальной ионоселективной области при наличии внешнего

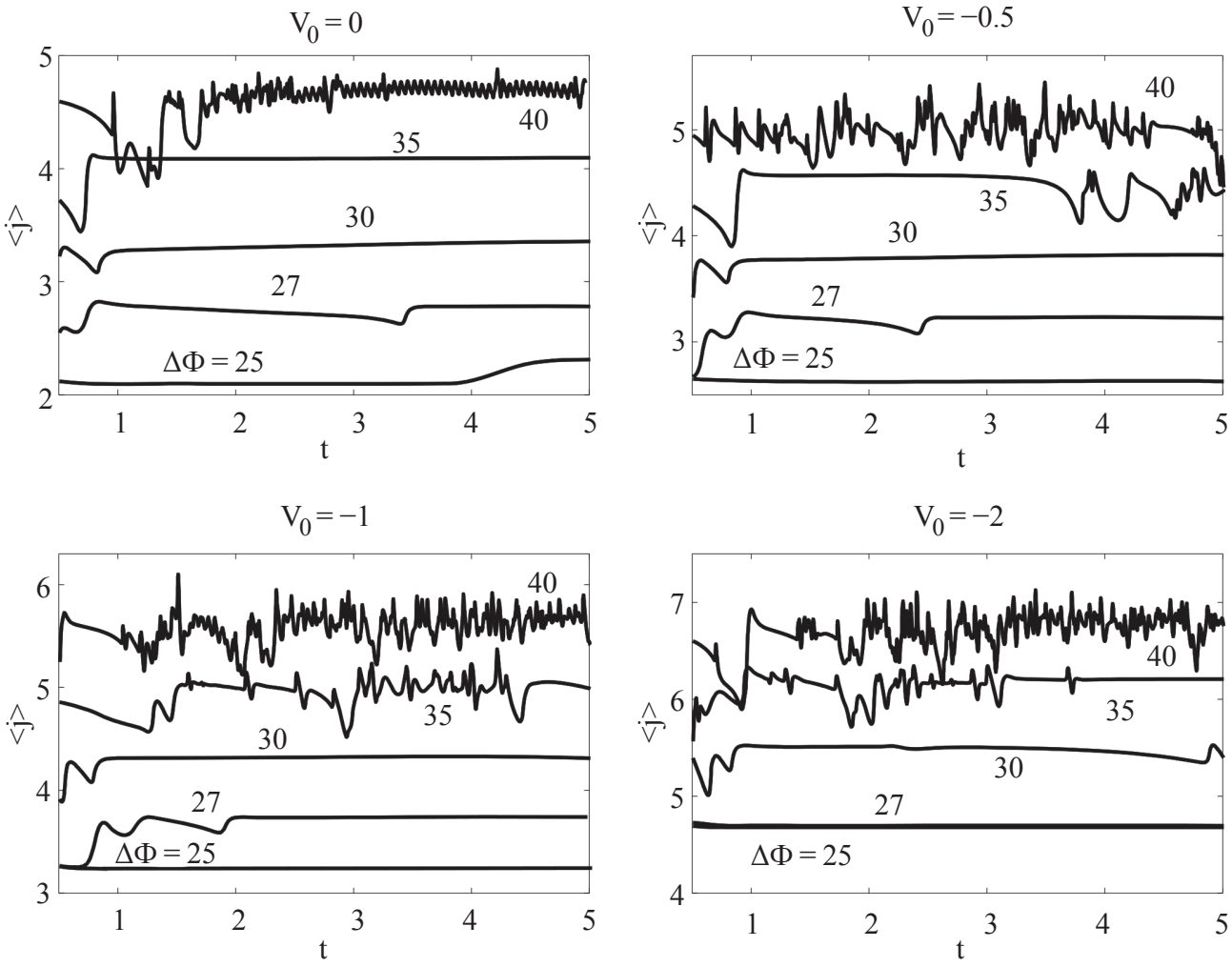


Рис. 4. Эволюция среднего значения тока <*j*> в двумерном решении для различных значений V_0 и ΔΦ.

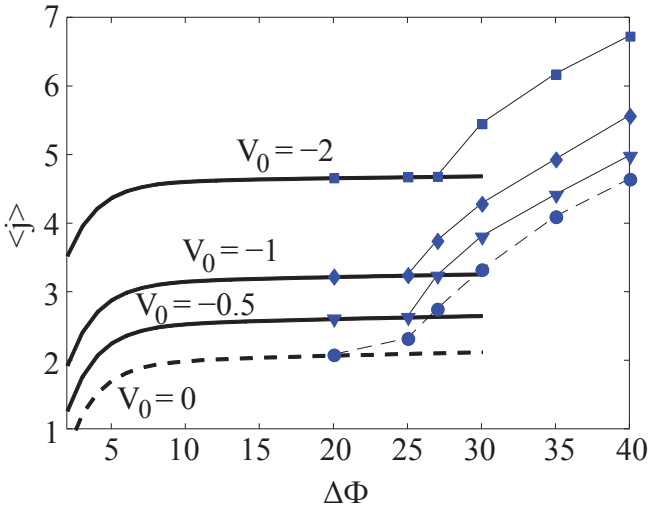


Рис. 5. Вольтамперная характеристика для разных значений V_0. Линии соответствуют одномерному решению, символы – двумерному.

однородного потока раствора электролита через нее. Обнаружено, что дополнительный конвективный перенос противоионов через ионоселективную область увеличивает значение тока и стабилизирует одномерное стационарное решение. Зависимость критической разности потенциалов, при которой начинается электроконвекция, от скорости потока практически линейна. Более высокая скорость усиливает рост коротковолновых возмущений. Режимы развитой электроконвекции при наличии дополнительного потока жидкости становятся более стохастическими.

Рассмотренная задача является модельной для устройств предварительного концентрирования ионов и биологических частиц в лабораториях на чипах для проведения медицинских и химических анализов. Результаты, полученные в статье, будут способствовать пониманию физических процессов в разных конфигурациях таких устройств и, как следствие,

развитию данной перспективной технологии, которая на данный момент недостаточно теоретически изучена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-79-10085).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang Y.-C., Stevens A.L., Han J.* Million-fold preconcentration of proteins and peptides by nanofluidic filter // Anal. Chem. 2005. V. 77. № 14. P. 4293–4299. https://doi.org/10.1021/ac050321z
2. *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. https://doi.org/10.1063/1.2904640
3. *Ouyang W., Ye X., Li Z., Han J.* Deciphering ion concentration polarization-based electrokinetic molecular concentration at the micro-nanofluidic interface: theoretical limits and scaling laws // Nanoscale. 2018. V. 10. № 32. P. 15187–15194. https://doi.org/10.1039/c8nr02170h
4. *Ouyang W., Han J.* Universal amplification-free molecular diagnostics by billion-fold hierarchical nanofluidic concentration // Proc. Natl. Acad. Sci. 2019. V. 116. № 33. P. 16240–16249. https://doi.org/10.1073/pnas.1904513116
5. *Rubinstein I., Shtilman L.* Voltage against current curves of cation-exchange membranes // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2. 1979. V. 75. P. 231–246. https://doi.org/10.1039/f29797500231
6. *Rubinstein I., Zaltzman B.* Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane // Phys. Rev. E. 2000. V. 62. № 2. P. 2238–2251. https://doi.org/10.1103/physreve.62.2238
7. *Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D., Belova E.I., Sistat P., Huguet P., Pourcelly G., Larchet C.* Intensive current transfer in membrane systems: Modelling, mechanisms and application in electrodialysis // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. V. 160. № 1–2. P. 101–123. https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.08.001
8. *Шелистов В.С., Никитин Н.В., Ганченко Г.С., Демехин Е.А.* Численное моделирование электрокинетической неустойчивости в полупроницаемых мембранах // Доклады Российской академии наук. 2011. Т. 440. № 5. С. 625–630.
9. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959.
10. *Chen Q., Liu X., Lei Y., Zhu H.* An electrokinetic preconcentration trapping pattern in electromembrane microfluidics // Phys. Fluids. 2022. V. 34. № 9. P. 092009. https://doi.org/10.1063/5.0109394
11. *Butylskii D.Yu., Pismenskaya N.D., Apel P.Yu., Sabbatovskiy K.G., Nikonenko V.V.* Highly selective separation of singly charged cations by countercurrent electromigration with a track-etched membrane // J. Membr. Sci. 2021. V. 635. P. 119449. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119449
12. *Chang H.-C., Yossifon G., Demekhin E.A.* Nanoscale electrokinetics and microvortices: How microhydrodynamics affects nanofluidic ion flux // Annu. Rev. Fluid Mech. 2012. V. 44. № 1. P. 401–426. https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-120710-101046
13. *Berzina B., Anand R.K.* Tutorial review: Enrichment and separation of neutral and charged species by ion concentration polarization focusing // Anal. Chim. Acta. 2020. V. 1128. P. 149–173. https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.06.021
14. *Sarapulova V.V., Pasechnaya E.L., Titorova V.D., Pismenskaya N.D., Apel P.Yu., Nikonenko V.V.* Electrochemical properties of ultrafiltration and nanofiltration membranes in solutions of sodium and calcium chloride // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 2. № 5. P. 332–350. https://doi.org/10.1134/s2517751620050066
15. *Butylskii D., Troitskiy V., Chuprynina D., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V.* Application of hybrid electrobaromembrane process for selective recovery of lithium from cobalt- and nickel-containing leaching solutions // Membranes. 2023. V. 13. № 5. P. 509. https://doi.org/10.3390/membranes13050509
16. *Rubinstein I., Zaltzman B.* Equilibrium electroconvective instability // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 114. № 11. P. 114502. https://doi.org/10.1103/physrevlett.114.114502
17. *Ганченко Г.С., Калайдин Е.Н., Чакраборти С., Демехин Е.А.* Гидродинамическая неустойчивость при омических режимах в несовершенных электрических мембранах // Доклады Академии наук. 2017. Т. 474. № 3. С. 296–300. https://doi.org/10.7868/s0869565217150063
18. *Demekhin E.A., Ganchenko G.S., Kalaydin E.N.* Transition to electrokinetic instability near imperfect charge-selective membranes // Phys. Fluids. 2018. V. 30. № 8. P. 082006. https://doi.org/10.1063/1.5038960

19. *Schiffbauer J., Demekhin E., Ganchenko G.* Transitions and instabilities in imperfect ion-selective membranes // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. № 18. P. 6526. https://doi.org/10.3390/ijms21186526

20. *Филиппов А.Н.* Ячеечная модель ионообменной мембраны. Гидродинамическая проницаемость // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 6. С. 745–757. https://doi.org/10.1134/S0023291218060034

21. *Филиппов А.Н., Шкирская С.А.* Верификация ячеечной (гетерогенной) модели ионообменной мембраны и ее сравнение с гомогенной моделью // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 5. С. 650–659. https://doi.org/10.1134/s0023291219050045

22. *Филиппов А.Н.* Ячеечная модель ионообменной мембраны. Электродиффузионный коэффициент и диффузионная проницаемость // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 3. С. 360–372. https://doi.org/10.31857/S002329122103006X

23. *Филиппов А.Н.* Ячеечная модель ионообменной мембраны. Капиллярно-осмотический и обратноосмотический коэффициенты // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 3. С. 350–362. https://doi.org/10.31857/S0023291222030053

24. *Ганченко Г.С., Шелистов В.С., Ольберг И.И., Моршнева И.В., Демехин Е.А.* Моделирование влияния конвективных течений через ионоселективную область на токовые режимы в бинарных растворах электролитов // Коллоидный журнал. 2025. № 4. С. 282–289.

25. *Филиппов А.Н.* Числа переноса противоионов в ячеечной модели заряженной мембраны // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 5. С. 393–401. https://doi.org/10.31857/S2218117223050036

26. *Shelistov V.S., Demekhin E.A., Ganchenko G.S.* Electrokinetic instability near charge-selective hydrophobic surfaces // Phys. Rev. E. 2014. V. 90. № 1. P. 013001. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.90.013001

27. *Demekhin E.A., Shelistov V.S., Polyanskikh S.V.* Linear and nonlinear evolution and diffusion layer selection in electrokinetic instability // Phys. Rev. E. 2011. V. 84. № 3. P. 036318. https://doi.org/10.1103/physreve.84.036318

28. *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. № 12. P. 122001. https://doi.org/10.1063/1.4843095

29. *Druzgalski C.L., Andersen M.B., Mani, A.* Direct numerical simulation of electroconvective instability and hydrodynamic chaos near an ion-selective surface // Physics of Fluids. 2013. V. 25. № 11. P. 110804. https://doi.org/10.1063/1.4818995

30. *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. https://doi.org/10.1103/physreve.90.013031

31. *Шелистов В.С., Демехин Е.А., Ганченко Г.С.* Автомодельное решение задачи об электрокинетической неустойчивости в полупроницаемых мембранах // Вестник Московского университета. Серия 1: Математика. Механика. 2014. № 5. С. 62–65.

A STUDY OF ELECTROCONVECTION DURING UNIFORM ELECTROLYTE SOLUTION FLOW THROUGH AN ION-SELECTIVE AREA

G. S. Ganchenko, V. S. Shelistov, I. I. Olberg, I. V. Morshneva, E. A. Demekhin

The results of a theoretical investigation of electroconvection emergence and development near an ion-selective area under a uniform electrolyte solution flow through this area are presented in the paper. The linear stability analysis of a stationary solution has allowed obtaining the dependence of the critical electric potential difference (that triggers electrokinetic instability) on the external flow rate. Two-dimensional numerical simulation has revealed the peculiarities of nonlinear electroconvection regimes. The research has proven the stabilizing effect of the external flow: electroconvection occurs at larger potential differences, whereas its regimes change each other faster with increasing the potential difference. Understanding these effects is useful in applications like the development of analyte preconcentration systems in microlaboratories for chemical analysis of biological liquids.

Keywords: electrokinetics, ion-exchange membrane, concentration polarization, numerical simulation, electrokinetic instability, electroconvection, lab-on-a-chip