

Физика

УДК 532.546

Электроосмос в тонкой щели

В. В. Кадет, П. С. Корюзлов

*Кафедра подземной гидромеханики
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина
Ленинский пр-т, д. 65, Москва, Россия, 119991*

Рассматривается задача о электроосмотическом течении жидкости в щелевом микроканале, поперечный размер которого не превосходит нескольких размеров двойного электрического слоя (ДЭС). Построена математическая модель, которая позволяет исследовать профиль скорости и время его установления в случаях как постоянного, так и переменного электрического поля. Получено аналитическое решение для скорости флюида в сечении канала. Сравнение модели с данными экспериментов свидетельствует о достоверности полученных результатов.

Ключевые слова: течение электролитов, двойной электрический слой, тонкие каналы, капилляры, электрогидродинамика, электроосмос.

1. Введение

Использование технологий электровоздействия в различных отраслях добывающей промышленности (подземное выщелачивание металлов, нефтедобыча, водообеспечение) требует детального исследования течения жидкостей-электролитов в пористых средах.

При этом важно подчеркнуть, что с уменьшением характерных размеров поровых каналов до масштаба микропор (порядка 10^{-8} м) существенное влияние на течение жидкости начинают оказывать эффекты межфазного взаимодействия. Накопленный опыт исследования течения в микроканалах позволяет сделать вывод о том, что двойной электрический слой существенно воздействует на распределение поля скоростей и кажущуюся вязкость флюида. Был проведён ряд экспериментов [1], позволивших сделать высококачественные снимки профилей электроосмотического течения в микроканалах. Аналогичные работы, позволившие получить визуальное представление об электроосмотическом течении в микроканалах, были выполнены для случая пересечения капилляров [2] и для случая цилиндрического капилляра с неоднородно распределённым поверхностным зарядом в области ДЭС [3]. В работе [4] приведены результаты экспериментов по течению разбавленных растворов электролитов, которые выявили аномально высокие значения коэффициента гидравлического сопротивления по сравнению со значениями, получаемыми для капилляров большого радиуса, в которых электрокинетические эффекты пренебрежимо малы.

Впоследствии, на основании этих данных были предприняты попытки теоретического моделирования электроосмотического течения в пористой среде [5].

В данной работе представлена математическая модель течения, позволяющая оценить влияние приложенного электрического поля, концентрации ионов в растворе и поперечного размера канала на эволюцию нестационарного поля скоростей. Выбор формы канала позволил рассмотреть характерные особенности процесса формирования скорости электроосмотического течения для случая однородного поля ДЭС. Получены аналитические зависимости скорости течения, времени его установления и распределения потенциала от электрокинетических параметров, величины и частоты внешнего электрического поля.

2. Постановка задачи

Для того, чтобы получить представление о распределении поля скорости при течении жидкости в тонком канале под воздействием внешнего поля, рассмотрим щелевой канал (рис. 1) с раскрытием H , заполненный электролитом с диэлектрической проницаемостью ε_r . Предполагается, что жидкость является ньютоновской, несжимаемой с вязкостью μ и изначально находится в покое, так как течение не поддерживается перепадом давления.

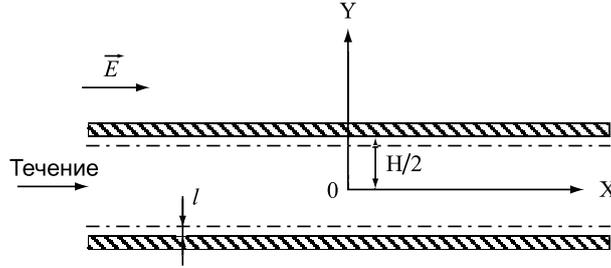


Рис. 1. Расположение координатных осей и направление вектора напряжённости электрического поля

На границе твёрдой и жидкой фаз возникает двойной электрический слой (ДЭС) [6], вследствие чего стенки канала оказываются равномерно заряженными, с дзета-потенциалом ζ . В непосредственной близости к межфазной поверхности находится неподвижный, так называемый адсорбционный слой ДЭС, или слой Гельмгольца, толщина которого не более диаметра гидратированных ионов [6]. За ним располагается диффузная часть ДЭС (слой Гуи), которая после наложения на систему внешнего электрического поля начинает двигаться в результате взаимодействия поля с заключённым в ней объёмным зарядом. В качестве толщины этой части ДЭС обычно принимают $l \cong 1/\kappa$, где κ — параметр Дебая–Хюккеля [7].

Объёмная плотность заряда $\rho_e(y)$ есть при этом функция поперечной координаты y и определяется уравнением Пуассона [8]

$$\frac{d^2\psi(y)}{dy^2} = -\frac{\rho_e(y)}{\varepsilon_0\varepsilon_r},$$

где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\psi(y)$ — электрический потенциал ДЭС.

Рассмотрим уравнение Навье–Стокса для такого течения:

$$\rho \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \rho(\vec{V} \cdot \nabla \vec{V})\vec{V} = \vec{F} + \mu \nabla^2 \vec{V}. \quad (1)$$

Вследствие малого раскрытия канала силой гравитации можно пренебречь, и массовая сила \vec{F} будет представлять собой только действие приложенного электрического поля напряжённостью \vec{E} к заряду с объёмной плотностью $\rho_e(y)$. Согласно [9], вследствие малости скорости \vec{V} инерционный член $(\vec{V} \cdot \nabla \vec{V})\vec{V}$ оказывается пренебрежимо малым. Здесь ρ — плотность электролита, $F_x = E\rho_e(y)$ — плотность массовых сил в проекции на ось X . При этих предположениях уравнение (1) в проекции на ось X можно представить в виде

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \mu \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - E\varepsilon_r\varepsilon_0 \frac{d^2\psi(y)}{dy^2}. \quad (2)$$

Начальными и граничными условиями являются: состояние покоя до момента включения внешнего электрического поля, симметрия относительно центра потока и условие прилипания на стенке.

3. Распределение потенциала в сечении канала

Как видно из (2), поле скоростей определяется распределением потенциала ДЭС, поэтому, прежде всего, проанализируем поведение потенциала $\psi(y)$. Запишем уравнение Пуассона–Больцмана [6] в безразмерном виде для щелевого микроканала:

$$\frac{d^2\Psi}{d\bar{y}^2} = \text{sh } \Psi(\bar{y}). \quad (3)$$

На рис. 2 приведён график распределения потенциала ДЭС в канале: зависимость безразмерного потенциала $\Psi = (ze\psi)/(k_bT)$ (вертикальная ось) от безразмерной координаты $\bar{y} = \kappa y$ (горизонтальная ось)

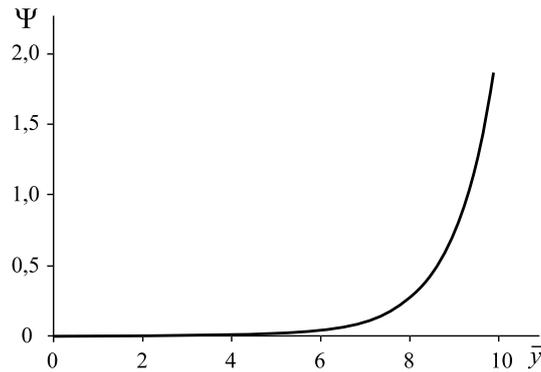


Рис. 2. Распределение потенциала ДЭС

Расчёт сделан при следующих значениях параметров: объёмная концентрация ионов $n = 6,23 \cdot 10^{22} \text{ 1/м}^3$ (10^{-4} моль/л), соответствующая дзета-потенциалу $\zeta = 50$ мВ раствора NaCl, валентность ионов $z = 1$, материал стенок канала — стекло, плотность жидкости $\rho = 998 \text{ кг/м}^3$, вязкость $\mu = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$, диэлектрическая проницаемость электролита $\varepsilon_r = 80$, раскрытие канала $H = 3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

Зависимость ζ -потенциала от концентрации ионов предполагалась линейной на интервале от 50 до 150 мВ. Этому диапазону изменений ζ -потенциала соответствуют концентрации 10^{-4} – 10^{-6} моль/л.

Из приведённого на рис. 2 графика видно, что в пристеночной области, где объёмная концентрация ионов резко возрастает, увеличивается и потенциал ДЭС — его максимум достигается на стенке канала, в неподвижной адсорбционной части ДЭС.

На рис. 3 приведены результаты расчётов для значений дзета-потенциала 50 мВ, 100 мВ и 150 мВ, которые показывают, что с увеличением дзета-потенциала увеличивается толщина диффузного слоя ДЭС и, соответственно, возрастает электрический потенциал, наведённый его ионами. Для $\zeta = 150$ мВ потенциал остаётся отличным от нуля даже в окрестностях центра канала при его раскрытии $3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$.

4. Поле электроосмотической скорости

Полученный выше результат позволяет перейти непосредственно к решению уравнения (2).

Для того, чтобы привести (2) к виду линейного уравнения теплопроводности, введём функцию $U(y, t) = u(y, t) - u_s\psi(y)/\zeta$, где $u(y, t) \equiv V_x$, $u_s = E\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta/\mu$ — скорость Смолуховского [6].

Решение задачи с соответствующими начальным и граничными условиями (прилипания на стенке и симметрии потока относительно центра канала), записанное для безразмерной скорости \bar{u} , будет иметь вид

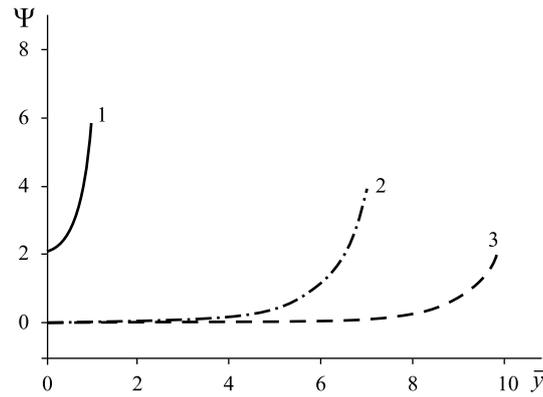


Рис. 3. Профиль распределения потенциала ДЭС при разных дзета-потенциалах: 1 — $\zeta = 50$ мВ, 2 — $\zeta = 100$ мВ, 3 — $\zeta = 150$ мВ

$$\bar{u}(\bar{y}, \bar{t}) = - \left(1 - \frac{\Psi(\bar{y})}{\bar{\zeta}} \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \cos \left(\frac{2n-1}{2} \pi \frac{\bar{y}}{\kappa H} \right) \cdot \exp \left(- \left(\frac{2n-1}{2} \pi \right)^2 \bar{t} \right) \times \left\{ \frac{2}{\kappa H} \int_{y'=0}^{\kappa H} \left[1 - \frac{\Psi(\bar{y}')}{\bar{\zeta}} \right] \cos \left(\frac{2n-1}{2} \pi \frac{\bar{y}'}{\kappa H} \right) d\bar{y}' \right\}, \quad (4)$$

где $\bar{u} = (u/u_s)$, $\Psi = (ze\psi)/(k_bT)$, $\bar{\zeta} = (ze\zeta)/(k_bT)$, $\bar{y} = \kappa y$, $\bar{t} = (\nu/H^2)t$ (здесь n_{∞} и z — объёмная концентрация ионов и валентность ионов соответственно, e — заряд протона, k_b — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, $\kappa = ((2z^2e^2n_{\infty})/(k_bT))^{1/2}$ — параметр Дебая–Хюккеля, а $1/\kappa$ — толщина диффузной части ДЭС).

Рассмотрим влияние основных параметров на распределение скорости.

График зависимости (4), приведённый на рис. 4, показывает, что картина формирования электроосмотического течения отличается от таковой для пуазейлевского течения — движение жидкости начинается с тонкого слоя вблизи стенки канала, то есть в диффузной части ДЭС, в которой концентрация ионов, способных к передвижению под действием внешнего поля, максимальна.

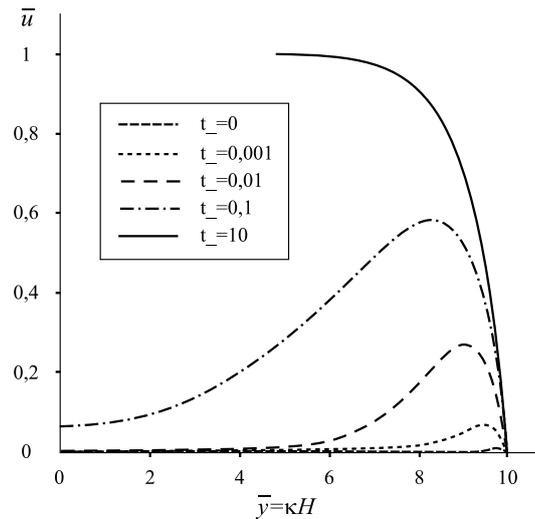


Рис. 4. Профили скорости электроосмотического течения в зависимости от времени

За время порядка нескольких миллисекунд скорость течения в области ДЭС достигает максимума. При этом вдали от стенки она падает практически до нуля, так как в этой области концентрация ионов мала. Течение в слое ДЭС шириной порядка l (см. рис. 1) можно назвать активным вследствие того, что именно оно приводит в движение остальные слои жидкости благодаря вязкостным силам. Профиль скоростей развившегося электроосмотического течения близок к такому для турбулентного течения — жидкость движется с одинаковой скоростью почти по всему сечению канала, за исключением небольшой области вблизи стенки канала.

Поперечный размер канала влияет, главным образом, на время установления течения и величину средней скорости. Для оценки времени установления учтём, что выход на стационарный режим происходит, когда экспоненциальный множитель в (4) стремится к нулю. Соответственно, с течением времени это слагаемое становится пренебрежительно мало и его можно отбросить. Если принять, что существенное влияние на зависимость от времени этот множитель перестаёт оказывать при значении порядка 0,001, то есть меньше десятой процента от максимальной скорости течения, то оценкой времени установления можно считать

$$t_s \approx 3(H^2/\nu). \quad (5)$$

С уменьшением толщины щели максимум профиля скорости в канале смещается в сторону стенки канала. Средняя скорость течения, при прочих равных условиях (ζ -потенциале равном 50 мВ, и напряжённости 100 В/м), больше для канала с бóльшим H .

Для случая неперекрывающихся ДЭС в плоском микроканале максимальная скорость при развившемся течении наблюдается в области, где электрокинетический потенциал практически равен нулю $\Psi(y) \approx 0$.

Можно также отметить, что максимальная скорость, достигаемая при развившемся течении, не зависит от распределения ионной концентрации и размеров канала. Этот результат, полученный на основании (5), согласуется с экспериментальным фактом [9].

5. Ограничения, накладываемые на модель в случае переменного циклического внешнего поля

Строгое математическое моделирование транспорта ионов в ДЭС, генерируемого приложенным извне переменным электрическим полем, должно учитывать нестационарные эффекты электропереноса. Однако, согласно работе [10], порядок времени отклика ДЭС на влияние поля составляет 10^{-8} – 10^{-7} с. Это, как минимум, на порядок меньше, чем характерное время эволюции электроосмотического течения (5), которое имеет значение 10^{-6} – 10^{-4} с для раскрытий 10^{-6} – 10^{-5} м. Поэтому при временах больше указанных процессом «релаксации» ДЭС можно пренебречь. Например, даже для частоты поля 500 КГц при раскрытии 10^{-6} м характерное время составляет $2,3 \cdot 10^{-6}$ с. Кроме того, в [10] отмечается, что при приложении переменного поля равновесное распределение Больцмана для ионной концентрации справедливо вплоть до частоты 1 МГц. Следовательно, уравнение Пуассона–Больцмана остаётся правомерным и в этих условиях.

6. Двухфазное электроосмотическое течение

Пользуясь соотношением для скорости электроосмотического течения, выведенным в предыдущем разделе, можно получить зависимость скорости движения фронта раздела фаз при двухфазном вытеснении в тонкой щели под действием внешнего электрического поля.

Предполагается, что течение неразрывно и жидкость несжимаема, в области взаимодействия каждого из флюидов с поверхностью существует свой дзета-потенциал и для вычисления распределения потенциала может быть использовано уравнение (3). Средние скорости справа и слева от мениска должны быть равны

$$\frac{dx_f}{dt} = \left(\mu_l + \mu_r \frac{x_f}{L - x_f} \right)^{-1} \times \left[-\frac{x_f}{L - x_f} 4 \int_0^H \int_0^H \rho_l F_{xl} dy dy - \frac{P_c 2H^2}{2(L - x_f)} - 4 \int_0^H \int_0^H \rho_r F_{xr} dy dy \right], \quad (6)$$

где L — длина щели, индекс $i = l, r$ относится к свойствам слева и справа от фронта, P_c — капиллярное давление на границе раздела двух жидкостей, произведение $\rho_i F_{xi}(y)$ определяется из (2) и (3).

Для проверки результатов теоретических расчётов был спланирован и проведён цикл экспериментов. Используемая экспериментальная установка, детально описанная в работе [11], позволила проследить влияние ζ -потенциала, раскрытия щели и напряжённости внешнего поля на скорость движения фронта раздела двух жидкостей при электроосмотическом течении.

В качестве вытесняющей жидкости использовались растворы NaCl различной концентрации (0,01 Н, 0,005 Н, 0,001 Н). Вытесняемой жидкостью было минеральное масло с известными реологическими характеристиками.

После определения дзета-потенциалов жидкостей на данной подложке, для случаев различной напряжённости поля, различных дзета-потенциалов вытесняющих растворов и раскрытия канала были проведены измерения зависимости положения X_f фронта раздела двух фаз от времени. В качестве координаты фронта бралась координата, полученная усреднением минимального и максимального значения X_f на данный момент времени. Фактические данные сравнивались с расчётными, полученными по зависимости (6).

На рис. 5 приведены графики для различных значений напряжённости поля (53 В/см, 75 В/см, 83 В/см). Раскрытие канала составляет 50 мкм, дзета-потенциал вытесняющего раствора равен 97 мВ.

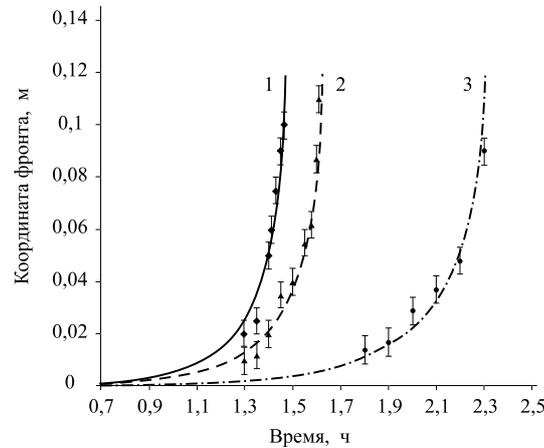


Рис. 5. Модельные зависимости положения фронта от времени при различных напряжённостях поля: 1 — 83 В/см, 2 — 75 В/см, 3 — 53 В/см. Ромбами, треугольниками и кругами изображены соответствующие измеренные значения

Расчётные средние скорости движения: $7,46 \cdot 10^{-6}$ м/с для напряжённости 53 В/см, $1,05 \cdot 10^{-5}$ м/с для напряжённости 75 В/см и $1,17 \cdot 10^{-5}$ м/с для напряжённости 85 В/см.

Сравнение данных эксперимента и модели для различных значений дзета-потенциала вытесняющего раствора приведено на рис. 6. Напряжённость поля постоянная: 75 В/см.

Как и в случае с увеличением напряжённости поля, наибольшая негладкость фронта наблюдалось при максимальных скоростях течения, в данном случае при $\zeta_l = 110$ мВ.

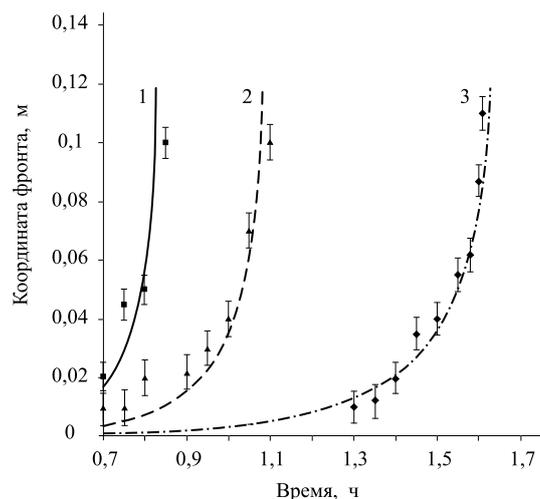


Рис. 6. Модельные зависимости координаты фронта от времени при различных дзета-потенциалах: 1 — 110 мВ, 2 — 93 мВ, 3 — 87 мВ. Квадратами, треугольниками и ромбами изображены соответствующие измеренные значения

Модельный расчёт для канала с раскрытием 10 мкм, напряжённостью поля 75 В/см и дзета-потенциалом 97 мВ показал значение скорости движения фронта, почти в полтора раза меньшее по сравнению с наблюдаемой. Это можно связать с тем, что при таких раскрытиях заметно возрастает влияние поверхностной проводимости канала. Так как в модели это явление не учитывается, то возможным вариантом корректировки могло бы быть определение эффективного дзета-потенциала для канала с таким раскрытием. Измеренная средняя скорость фронта для раскрытия 100 мкм ($1,8 \cdot 10^{-5}$ м/с) отличается от модельной всего на 9%.

7. Выводы

Решена задача о течении раствора электролита во внешнем электрическом поле в тонкой щели с диапазоном раскрытия 10^{-6} м $< H < 10^{-8}$ м. Показано, что время установления течения прямо пропорционально квадрату раскрытия щели и обратно пропорционально кинематической вязкости $t_s \sim H^2/\nu$. Экспериментально подтверждено, что диапазон раскрытия щели, при котором внешнее поле оказывает существенное влияние на движение раствора электролита, лежит в пределах нескольких толщин ДЭС. Получены аналитические выражения для профиля потенциала ДЭС и скорости течения в случае постоянной напряжённости внешнего электрического поля.

На процесс эволюции течения сильно влияют ширина раскрытия канала, электрокинетические свойства раствора и материал стенок канала. Максимальная скорость при развившемся течении наблюдается в области, где электрокинетический потенциал практически равен нулю и не зависит от распределения ионной концентрации и размеров канала. Для каналов с раскрытием большим 10^{-7} м установившийся профиль течения является фактически однородным ($u = \text{const}$), с уменьшением раскрытия структура течения усложняется. Для использования модели в случае переменного поля накладывается ограничение на его частоту (≤ 500 кГц).

Наибольшей эффективности вытеснения можно добиться путём снижения концентрации вытесняющего электролита при постоянной напряжённости внешнего поля.

Было показано, что при раскрытии меньшим 10 мкм необходимо введение поправки на поверхностную проводимость канала. Эта поправка может быть реализована дополнительным измерением дзета-потенциала для данного раскрытия щели.

Предложенная теоретическая методика позволяет с достаточной точностью проводить анализ влияния напряжённости внешнего электрического поля и концентрации вытесняющего раствора электролита (дзета-потенциала) на зависимость скорости движения фронта вытеснения от времени для двухфазного течения в тонкой щели.

Данные проведённых экспериментов свидетельствуют о том, что модель позволяет адекватно описывать процесс вытеснения в тонких каналах при электроосмотическом течении жидкости для области средних и высоких дзета-потенциалов.

Литература

1. Electroosmotic Capillary Flow with Nonuniform Zeta Potential / M. G. Garguilo, J. I. Molho, J. G. Santiago et al // *Anal. Chem.* — 2000. — Vol. 72. — Pp. 1053–1057.
2. *Cummings E. B., Griffiths S. K., Nilson R. H.* Irrotationality of Uniform Electroosmosis // *Proc. SPIE Microfluidic Devices and Systems.* — Vol. 3877, No 2. — 1999. — Pp. 180–189.
3. Fluid Transport Mechanisms in Microfluidic Devices / J. M. Molho, A. E. Herr, M. Desphande et al // *Proc. ASME Micro-Electro-Mechanical-Systems (MEMS).* — No 66, 66. — 1998. — Pp. 69–76.
4. *Bianchi F., Ferrigno R.* Finite Element Simulation of an Electroosmotic-Driven Flow Division at a T-Junction of Microscale Dimensions // *Anal. Chem.* — 2000. — No 72.
5. *Kang Y., Yang C., Huang X.* // *J. Micromech. Microeng.* — 2004. — No 14. — Pp. 1249–1257.
6. *Фролов Ю. Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы): учебник для вузов. — М.: Химия, 1982. — 280 с.
7. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. — М.: Наука, 1976. — 470 с.
8. *Будтов В. П.* Физическая химия растворов полимеров. — СПб.: Химия, 1992.
9. *Schlichting H.* Boundary-Layer Theory. — New York: McGraw Hill, 1979. — 310 p.
10. *Hsu J. P., Kuo Y. C. and Tseng S. J.* Dynamic Interactions of Two Electrical Double Layers // *J. Colloid Interf. Sci.* — 1997. — Vol. 198.
11. *Батырбаев Н. Д., Кадет В. В.* Современный этап разработки нефтяных месторождений западного Казахстана. Проблемы и решения. — М.: ОАО ВНИИОНГ, 2006.

UDC 532.546

Electroosmosis Flow in Slit Microchannel

V. V. Kadet, P. S. Koryuzlov

*Oil and Gas Underground Hydromechanics Department
Gubkin Russian State University of Oil and Gas
65, Leninskiy prospekt, Moscow, 119991, Russia*

The process of electroosmotic flow in slit microchannel which thickness is of an order of several EDL thicknesses is investigated in this paper. The model and derived analytical solutions allow to predict velocity profiles and time of developing the steady state flow in cases of both alternating and constant electric field. The results of the simulation are in good agreement with the obtained experimental data.