

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА РАСТВОРИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

*\*Институт прикладной физики АН РМ,*

*ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD–2028, Республика Молдова*

*\*\*Аграрный Государственный университет РМ,*

*ул. Мирчешть, 42, г. Кишинев, MD–2049, Республика Молдова*

**1. Вводные замечания.** Вопросы растворимости жидкостей и газов играют большую роль в самых разнообразных технологических процессах, связанных с физико-химическими, биологическими и другими превращениями веществ [1, 2]. Актуальность исследований этих процессов и поисков новых способов управления ими сомнений не вызывает.

Одним из перспективных способов воздействия на процесс растворимости представляется способ, связанный с применением электростатических полей. Исходной физической предпосылкой этой идеи послужил тот факт, что в процессах растворения, помимо нейтральных молекул и комплексов, участвуют и заряженные компоненты в виде ионов свободных или сольватированных, непосредственно подвергнутых действию внешнего электрического поля. Кроме того, молекулы и молекулярные комплексы могут обладать электрическим дипольным моментом, также подвергающимся силовому действию внешнего поля.

Таким образом, в процессе растворения при наличии электрического поля неминуемо появятся новые внешние факторы электрической природы, оказывающие на него влияние. Причем, помимо непосредственного воздействия поля на массоперенос, оно, очевидно, окажет влияние и на ход физико-химических процессов, сопровождающие растворение.

Кроме того, имеется еще один аспект обсуждаемых вопросов. Речь идет о том, что токопроводящее в силу известных причин [3 – 5] может привести к перераспределению свободных зарядов таким образом, что среда в целом может потерять электронейтральность, а это, в свою очередь, может привести к потере жидкостью (смесью) механической устойчивости и возникновению вторичных – электрогидродинамических (ЭГД) эффектов. Тогда процесс растворения значительно усложнится, так как будет происходить в новых условиях – электроконвективной диффузии – нового и малоизученного явления [2].

В данной работе ограничимся случаем неподвижной жидкости, когда выполняются определенные условия ее механического равновесия при наличии электрического поля [5]. Приводятся результаты зондирующих экспериментов по растворению дистиллированной воды в подсолнечном масле под воздействием электрического поля плоскопараллельного конденсатора. Результаты обсуждаются и подчеркивается целесообразность использования электрических полей для воздействия на процесс растворимости.

**2. Предварительные экспериментальные данные.** В целях предварительной апробации предполагаемого эффекта влияния электрического поля на процесс растворения проведены эксперименты, сущность которых состоит в следующем.

Экспериментальная модель представляла собой ячейку из органического стекла в виде параллелепипеда размерами 150×80×100 мм. На дне ячейки вмонтирован медный плоский электрод А (125×65 мм), который заземлялся через микроамперметр (рис. 1). Аналогичный верхний электрод – В подключался к источнику высокого постоянного напряжения. В ячейку сначала заливался тонкий слой дистиллированной воды 1, затем слой масла 2. Граница раздела 1–1' нормальна направлению силовых линий напряженности электрического поля, которое создавалось между плоскими электродами А–В.

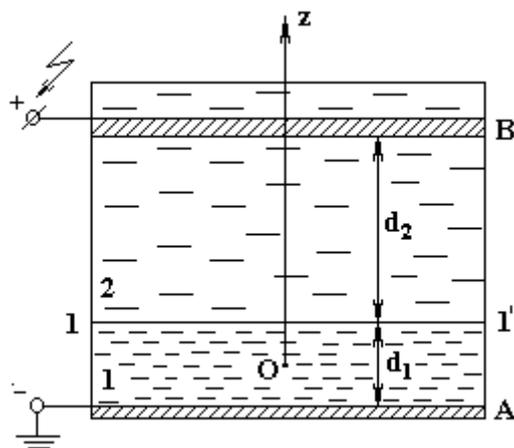


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки

Процесс растворения воды в масле исследовался как в отсутствие внешнего поля ( $\vec{E} = 0$ ), так и при его наличии ( $\vec{E} \neq 0$ ). На высоковольтный электрод подавалось напряжение положительной полярности  $U = (1 - 5)$  кВ при расстоянии между электродами  $d_1 + d_2 = (5 + 55)$  мм. Перед опытами масло высушивалось согласно ГОСТ 11826-66.

В экспериментах измерялись две основные характеристики процесса: среднее по объему масла удельное сопротивление  $\bar{\chi}(t)$ , Ом·м, и средняя по объему масла концентрация воды  $\bar{c}(t)$ , % .

На рис. 2 приведены типичные кривые зависимостей  $\bar{\chi}(t)$  и  $\bar{c}(t)$  в отсутствие (кривая 1) и при наличии поля (кривая 2).

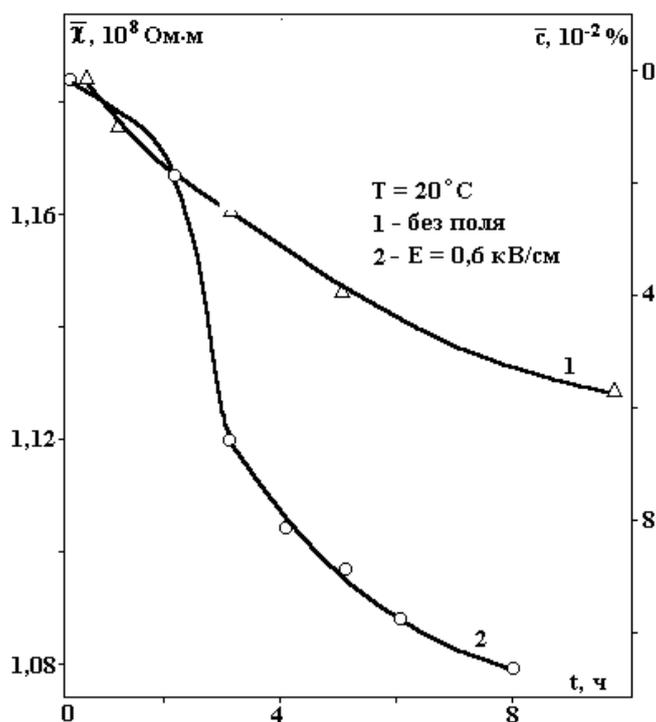


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления масла  $\bar{\chi}$  и концентрации воды  $\bar{c}$  от продолжительности воздействия поля  $t$

Со временем удельное сопротивление масла убывало, а концентрация возрастала, естественно, за счет диффузии молекул воды из нижнего слоя.

Факт уменьшения удельного сопротивления масел по мере их увлажнения общеизвестен и связан с большой удельной электропроводностью воды по сравнению с электропроводностью масла

( $\sigma_1 \gg \sigma_2$ ). Концентрация раствора “вода–масло” измерялась непосредственно, но косвенно, может быть определена и по удельному сопротивлению. Однако основная цель измерения удельного сопротивления состоит в том, что согласно предварительным теоретическим исследованиям, оно фигурирует в уравнениях, как массо–, так и электропереноса, следовательно, может служить связующим параметром между этими процессами. О степени влияния электрического поля на растворимость можно судить по трем основным показателям.

Во-первых, это относительные максимальные изменения величин  $\bar{\chi}$  и  $\bar{c}$ . Согласно рис. 2 эти изменения составляли  $\Delta\bar{\chi}/\bar{\chi} \approx -5\%$  (уменьшение) и  $\Delta\bar{c}/\bar{c} \approx 6\%$  (увеличение). Изменения не столь существенны, тем не менее, указывают на наличие искомого эффекта усиления процесса растворения электрическим полем, напряженность которого составляла 0,6 кВ/см – величина ниже критического значения ( $E_{кр} \geq 1$  кВ/см), при котором возможны электроконвективные явления [5].

Во-вторых, более важным с практической точки зрения представляется временной показатель – время достижения данной степени растворимости в поле и без него. Из рис. 2 видно, что для достижения концентрации, равной, например,  $c = 0,06\%$  вне поля требуется  $\approx 9$  часов, в то время как приложение поля сокращает это время до 3 часа, то есть в три раза.

Наконец, небезынтересен факт, что с помощью электрического поля можно существенно повысить предельную концентрацию насыщения раствора –  $\bar{c}_n(\infty) = \bar{c}_\infty$ . Например, экстраполируя кривые 1 и 2 на случай больших  $t$  ( $t > 12$  час) можем аппроксимировать  $c_\infty \cong 0,07\%$  без поля и  $c_\infty \cong 0,10\%$  – с полем. Таким образом, относительное увеличение этого показателя составляет  $\sim 43\%$ .

Следовательно, можно сделать общий вывод о том, что влияние электростатического поля на процесс растворения, в данном случае полярной жидкости ( $H_2O$ ) в неполярной (масле) ярко выражен и представляют интерес дальнейшие исследования в этой мало изученной области как в экспериментальном плане, так и теоретическом.

**3. Физическая интерпретация экспериментальных результатов.** Сначала рассмотрим вопрос о понятии стационарности электрического поля, так как стационарное пространственное его распределение (в смысле  $\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0$ ) возможно в двух предельных, не сводящихся друг к другу, случаях [5 – 7]:

а) в идеальных диэлектриках, когда в стационарном режиме (применительно к рис. 1)

$$\nabla \vec{D} = 0 \Rightarrow \varepsilon_1 E_1 = \varepsilon_2 E_2 \Leftrightarrow \frac{E_2}{E_1} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}, \quad (1)$$

где  $\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}$  – индукция электрического поля,  $\varepsilon_0$  – универсальная электрическая константа ( $\varepsilon_0 \cong 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м),  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды, индексы “1” и “2” относятся к  $H_2O$  и маслу соответственно (рис. 1). Заметим, что в случае идеальности диэлектрика плотность тока сквозной проводимости в точности равна нулю ( $\sigma = 0$ ;  $\vec{j} = 0$ ).

б) реальных (слабопроводящих) диэлектриках, когда учитывается, хотя бы слабый ток, то есть при очень малых  $\sigma \neq 0$ ;  $\Rightarrow \vec{j} \neq 0$ , поле следует уравнению неразрывности плотности тока

$$\nabla \vec{j} = 0 \Rightarrow \sigma_1 E_1 = \sigma_2 E_2 \Leftrightarrow \frac{E_2}{E_1} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  – удельная электрическая проводимость.

В [5] при классификации электроконвективных явлений отмечалось, что критериями идеальности и неидеальности диэлектрика могут служить неравенства

$$\tau/t_0 \gg 1 \text{ и } \tau/t_0 \leq 1 \quad (3)$$

– соответственно, где  $\tau = \varepsilon_0 \varepsilon / \sigma$  – время релаксации электрических явлений в среде, например, объемного заряда;  $t_0$  – время изменения внешнего поля, например, за счет временных изменений в ис-

точниках поля, скажем, период колебаний переменного внешнего поля. Из неравенств (3) следует, что идеальными могут быть либо очень добротные диэлектрики ( $\sigma \approx 0$ ), либо и слабо проводящие, но в переменных внешних полях, так чтобы  $t_0 = T \ll \tau$ .

В выполненных экспериментах использовалось постоянное поле ( $t_0 \rightarrow \infty$ ), значения  $\tau \sim (10^{-6} - 10^{-3})$  с для воды и  $\tau \leq 10^{-1}$  с  $\ll t_0$  для масла, то есть выполняется второе неравенство (3), поэтому стационарный случай означает распределение поля по плотности тока (2).

Однако при растворении воды в масле наряду с электрорелаксационным протекает и диффузионный релаксационный процесс, характеризующийся временем релаксации  $\tau_D \equiv l^2 / D$ , где  $l$  – характерный масштаб изменения концентрации,  $D$  – коэффициент диффузии. Это время по сравнению с  $\tau = \epsilon_0 \epsilon / \sigma$  очень велико, поэтому любые изменения поля успевают за изменениями поля концентрации (но не наоборот!). Это означает, что при заданных постоянных потенциалах на электродах электрическое поле не может зависеть явно от времени, а лишь косвенно через концентрацию  $c = c(\vec{r}, t)$ , то есть

$$\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, c(\vec{r}, t)) \equiv \vec{E}(\vec{r}, c). \quad (4)$$

Таким образом обосновывается принятие соотношений (2), а это в свою очередь приводит к тому, что граница раздела в отличие от случая а) становится электрически заряженной, зарядом поверхностная плотность которого дается формулой [5, 6]

$$\sigma = j_n (\tau_2 - \tau_1), \quad (5)$$

где  $j_n$  – плотность тока со своим знаком. В случае рис. 1  $\tau_1 \ll \tau_2$ , то есть  $\tau_2 - \tau_1 > 0$  и, следовательно, граница раздела заряжена отрицательно, причем поскольку  $\tau_2 \gg \tau_1$ , то

$$\delta \cong \sigma_2 E_2 \cdot \tau_2 = \epsilon_0 \epsilon_2 E_2. \quad (6)$$

Эта формула для плотности заряда понадобится в качестве граничного условия в задаче о диффузии заряженных частиц (гидроксила  $\text{OH}^-$ ) из воды в масло.

Итак, вырисовывается следующая физическая картина влияния поля на растворимость. В отсутствие электрического поля на границе раздела первоначально имеется скачок концентрации молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , а также ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  [1], что означает теоретически бесконечный градиент концентрации ( $\nabla c_{\text{H}_2\text{O}}|_{z=0, t=0} = \infty$ ). Так как чисто диффузионный поток частиц пропорционален градиенту концентрации

$$\vec{i}_D = -D \nabla c, \quad (7)$$

то начнется процесс диффузии молекул воды в масло. При этом граница раздела – это потенциальный барьер, поэтому лишь весьма малое количество молекул  $\text{H}_2\text{O}$  начнет переходить границу и таким образом, по истечении достаточно большого промежутка времени порядка  $t \sim \tau_D = l^2 / D \sim 10$  час процесс обогащения масла водой станет ощутимым. Теоретически этот этап растворения опишется уравнением чистой диффузии [8]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \vec{i}_p$$

или с учетом (7)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c. \quad (8)$$

Это уравнение и опишет кривую – 1, рис. 2.

В случае наличия поля ситуация на границе раздела изменится, то есть появится заряженная диффундирующая компонента ( $\text{OH}^-$ ), переходу которой в слой масла будет благоприятствовать внешнее поле, ионы гидроксила, попадая в соседнюю среду рано или поздно приобретут недостающий протон и превратятся в молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Интенсификации процесса диффузии также благоприятствует наличие у молекул и ионов дипольных моментов, однако взаимодействие внешнего поля с диполями гораздо слабее, чем с зарядами.

Теоретически же в случае наличия поля плотность потока массы следует дополнить потоком, обусловленным силами, действующими на ионы; в результате полный поток будет [8]

$$\vec{i} = \vec{i}_D + \vec{i}_E = -\gamma D \nabla c + \gamma c b \vec{f}, \quad (9)$$

где  $\gamma$  – плотность раствора;  $b$  – подвижность ионов,  $\vec{f}$  – сила, действующая на них.

Таким образом, механизм влияния поля на процесс растворения объясняется двояко: с одной стороны, через появление дополнительного потока массы  $\vec{i}_E$ , с другой, изменением граничных условий и появлением новой диффузионной заряженной компоненты. Для количественного описания рассматриваемого процесса предстоит решение уравнений диффузии с учетом миграционного электро- и массопереноса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т.2. М., 1973.
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959.
3. Остроумов Г.А. Электрическая конвекция (обзор) // ИФЖ. 1966. 10. № 5. С. 683–695.
4. Стишков Ю.К., Остапенко. Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989.
5. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
6. Скапови Г.Н. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.; Л., 1958.
7. Пановский В., Филипс М. Классическая электрогидродинамика. М., 1963.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. Т. VI. М., 1986.

Поступила 27.03.03

## Summary

Results of experimental investigation of the electric field influence on solubility of dielectric liquids and their physical interpretation are presented.