

Исследование электропроводности и ЭГД течений слабо концентрированного раствора трансформаторного масла с электрооакцепторной примесью (йодом)

А. И. Жакин *, А. Е. Кузько **

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Юго-Западный государственный университет», г. Курск, 305040, Россия, *e-mail: zhakin@mail.ru, **e-mail: kuzko@mail.ru

Поступила в редакцию 24.07.2022

После доработки 09.12.2022

Принята к публикации 16.12.2022

Излагаются результаты экспериментальных и теоретических исследований электропроводности слабо концентрированных растворов жидких диэлектриков (ЖД) с химически активной примесью и ассоциированных электрогидродинамических (ЭГД) течений. Исследования проведены на основе многоионной модели электропроводности, что позволило адекватно описать как диссоциационно-рекомбинационные взаимодействия ионов, так и электрохимическую инжекцию ионов с поверхности электродов. Показано, что рекомбинационные процессы в объеме ЖД приводят к медленному исчезновению объемного заряда с характерным временем часы и сутки, что не позволяет существенно снизить распределение объемного заряда в ЖД, снижающего интенсивность ЭГД течений. На основании полученных теоретических и экспериментальных данных по электропроводности проведены численные расчеты, которые подтвердили результаты наблюдений по развитию и структуре ЭГД течений и токовых характеристик.

Ключевые слова: ион, диполь, поляризация, диэлектрическая проницаемость, жидкий диэлектрик, электрическое поле, напряженность, электрический ток, электрохимическая реакция, инжекция зарядов, ЭГД течение, ВАХ, рекомбинация

УДК 537.84: 538.3:538.4

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.3.32>

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследование электрогидродинамических (ЭГД) течений привлекает внимание исследователей как в экспериментальном [1–7], так и в теоретическом плане [8–14]. Работы в значительной степени обусловлены научным интересом (см. обзорные статьи [7, 8]) и возможностью практического применения (см., например, работы по ЭГД теплообмену [1, 11, 15, 16] и ЭГД насосам [17–26]). Однако в настоящее время применение ЭГД устройств сдерживается проблемой малого ресурса работы ЭГД систем [8, 27], которая вплоть до настоящего времени не решена. Одним из подходов в увеличении ЭГД ресурса при применении постоянных полей являются специальные конструкции электродных систем, в которых реализуется биполярная инжекция, а накопление зарядов предотвращается рекомбинацией ионов. Такой подход исследовался во многих работах (см., например, [19], экспериментально [25] и ссылки в этих работах). Однако процесс рекомбинации является медленным (характерное время – часы

[25]), и вопрос об его эффективности является открытым. Тем не менее, исследование ЭГД течений на малых промежутках времени (минуты) является важной задачей, так как позволяет выявить структуры ЭГД течений и использовать ЭГД эффекты в приложениях.

В данной работе исследуются закономерности электропроводности слабо концентрированных растворов жидких диэлектриков (ЖД), к которым относят растворы высокоочищенных ЖД с добавкой ионизирующей примеси, например, йода, или ЖД технической степени чистоты, в которых примесью являются ионные пары. Экспериментальные исследования основываются на методике теоретических расчетов объемных [27] и контактных (инжекционных) процессов на границе электрод-жидкость (краткое изложение см. в обзорах [8, 9]). Здесь дается развернутое изложение теории электрохимической инжекции. Сравнение теории с экспериментом проводится на примере растворов трансформаторного масла с йодом (ТМ+I₂) и частично в ПМС-50. Численные расчеты ЭГД течений даются на примере ТМ+I₂.

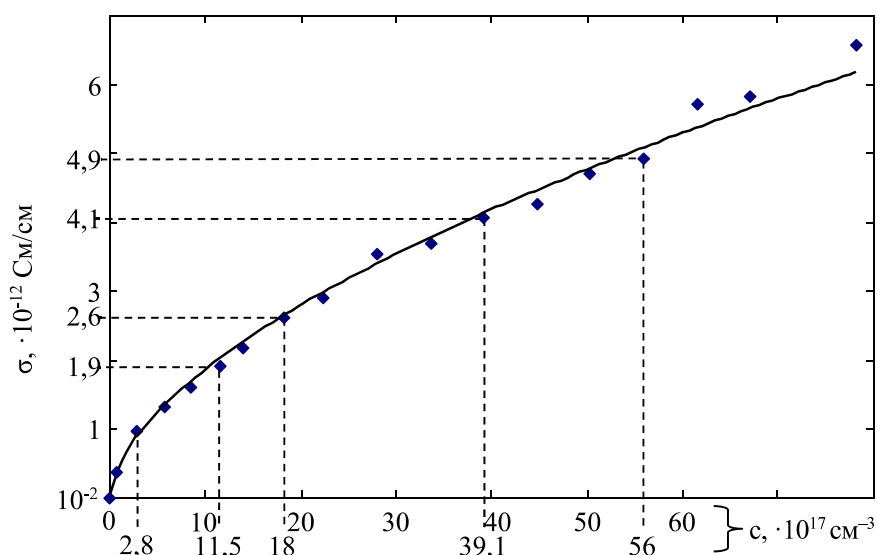


Рис. 1. Зависимость проводимости $\text{TM}+I_2$ от концентрации c молекул I_2 .

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

При отсутствии внешних воздействий (интенсивного нагрева, облучения и т.д.) жидкие диэлектрики (ЖД) ионизируются по двум механизмам: объемной и контактной ионизаций. Типичным примером закономерностей электропроводности является раствор $\text{TM}+I_2$, в котором йод является электрооакцепторной примесью, которые и будут рассмотрены ниже. При этом особое внимание будет уделено на каталитическую активность электродов, а именно: каталитически активные медные (Cu) и индифферентные титановые (Ti) электроды. Обычная процедура приготовления растворов заключается в предварительной сушке, фильтрации и электроочистке исходной жидкости, а затем растворением активной примеси так, чтобы проводимость раствора увеличивалась, по крайней мере, на 2 порядка. Относительно растворов с йодом отметим, что кристаллический йод растворяется в углеводородах молекулярно, так что в растворе йод находится в виде молекулярных комплексов $M_n \times I_2$, где n – число связанных молекул растворителя. При этом молекула йода в молекулярном комплексе может захватывать электрон у молекулы M , образуя ионную пару, часть которых благодаря термическим флуктуациям распадается на свободные ионы. Это обуславливает объемную ионизацию ЖД. Контактный же процесс связан с захватом электронов молекулярными комплексами электронов с поверхностей электродов, что обуславливает электрохимическую инжекцию зарядов.

Экспериментальная установка и методика исследований описана в работе [28]. Здесь кратко отметим следующее. Ячейка представ-

ляла собой плоский конденсатор. Очистка и сушка ТМ доводилась до проводимости, при которой σ на начальных участках ВАХ была $(3,75-4,2) \times 10^{-14}$ См/см. Проводимость растворов $\text{TM}+I_2$ измерялась при добавлении в ТМ каплю насыщенного раствора $\text{TM}+I_2$, объемом $v_0 = 1,78 \text{ мм}^3$ и концентрацией I_2 равной $c_n = 4,2 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ с помощью микро-бюретки (процедура титрования). Число молекул I_2 в капле составляло $N_k = 7,5 \times 10^{16}$. Концентрация I_2 при добавлении i каплю определялась как $c_i = i \times N_k / (V_0 + i v_0)$ – где $V_0 = 26,88 \text{ см}^3$ – начальный объем чистого ТМ. Коэффициент электропроводности σ в $\text{TM}+I_2$ измерялся по линейному участку ВАХ при малых напряженностях поля ($E \leq 2 \text{ кВ/см}$ – см. ниже рис. 4). Зависимость σ от c (концентрация I_2) представлена на рис. 1.

Из рисунка видно, что проводимость раствора $\text{TM}+I_2$ увеличилась на 2 порядка по сравнению с проводимостью очищенной ТМ, то есть обусловлена электроотрицательными молекулами йода. Как показано в [28], при малой концентрации $c \leq c^* \approx 2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и ионов с характерным размером $R \leq 1,2 \text{ нм}$ проводимость линейна по концентрации йода. Иные закономерности имеют место при высокой концентрации $c \geq 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В этом случае из рис. 1 следует, что зависимость σ от c имеет нелинейный участок в пределах $c^* \leq c \leq c_1$ и линейный при $c_1 \leq c \leq c_2$, где $c_1 \cong 11,5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $c_2 \cong 80 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В дальнейшем покажем, что эти диапазоны концентраций обуславливают разные режимы электропроводности: в первом диапазоне проводимость омическая с объемной ионизацией (см. также [27]), а при высокой концентрации в достаточно сильном поле – инжекционная за

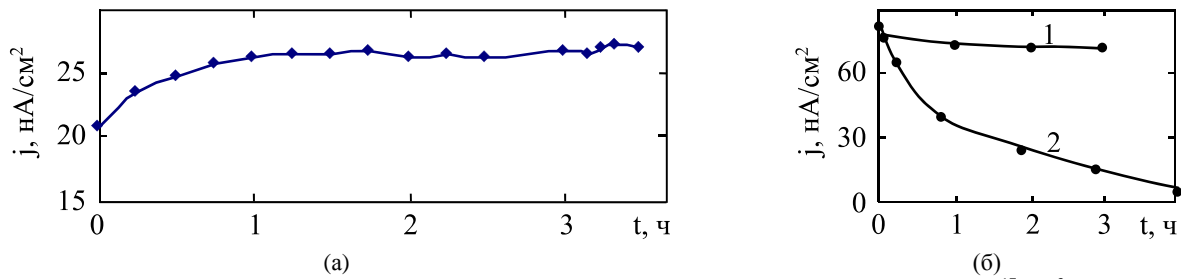


Рис. 2. Ампер-временная зависимость проводимости ТМ+ I_2 : (а) при концентрации йода $7,8 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$; (б) в насыщенном ТМ+ I_2 : (1) – при Тi электродах; (2) – при Cu электродах.

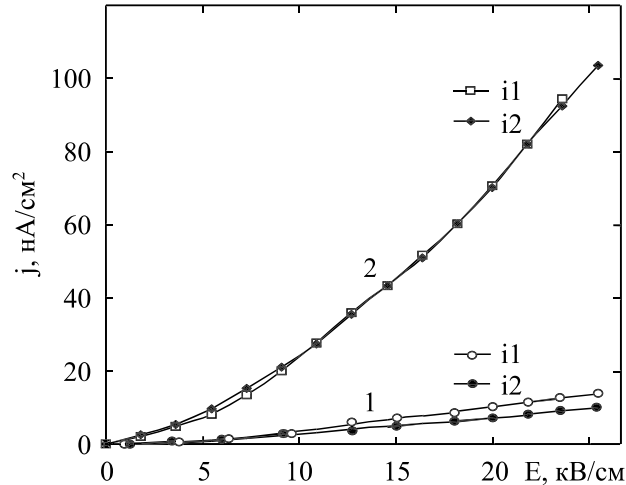


Рис. 3. ВАХ: 1 – высушенного за 2 суток ТМ без I_2 ; 2 – для ТМ+ I_2 при $c = 5,5 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

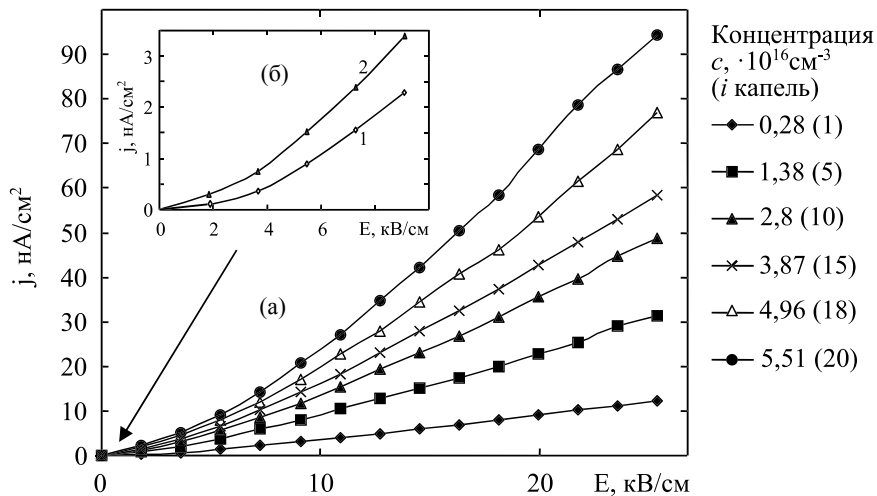


Рис. 4. ВАХ ТМ+ I_2 высушенного за 4 суток ТМ без I_2 : (а) – при различных концентрациях I_2 ; (б) – начальные участки ВАХ, 1 – чистое ТМ; 2 – $c = 0,28 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (1 капля).

счет захвата электронов молекулами I_2 на катоде (подробнее см. ниже интерпретацию данных на рис. 4). Отметим, что закономерности электропроводности при Cu электродах резко отличаются Тi электродах, о чем свидетельствуют ампер-временные характеристики (рис. 2). Именно, при Тi электродах в пределах до 4 часов ток практически не уменьшается при любых концентрациях I_2 . При Cu электродах происходит уменьшение тока примерно на 2 порядка в течение 4-х часов даже при насыщенном растворе. Это падение тока обусловлено связыванием йода атомами меди (химической адсорбцией).

Закономерности токопрохождения изучались по кривым ВАХ Тi электродов (рис. 3 и 4). На рис. 3 показаны ВАХ чистого ТМ и раствора ТМ+ I_2 при концентрации йода $4,966 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Измерения i_1 , i_2 в случае 2 выполнялись друг за другом, в случае 1 измерения i_2 было через 30 мин после i_1 . На снятие одной ВАХ затрачивалось около 15 мин. Из графика 1 видно, что с течением времени проводимость чистого ТМ медленно уменьшается из-за процесса электроочистки, тогда как проводимость ТМ+ I_2 согласно рис. 2а не изменяется. Из рис. 3 видно, что ВАХ чистого ТМ близка к линейной, тогда как график ТМ+ I_2 начиная с $E \approx 7 \text{ кВ/см}$ подчиняется квад-

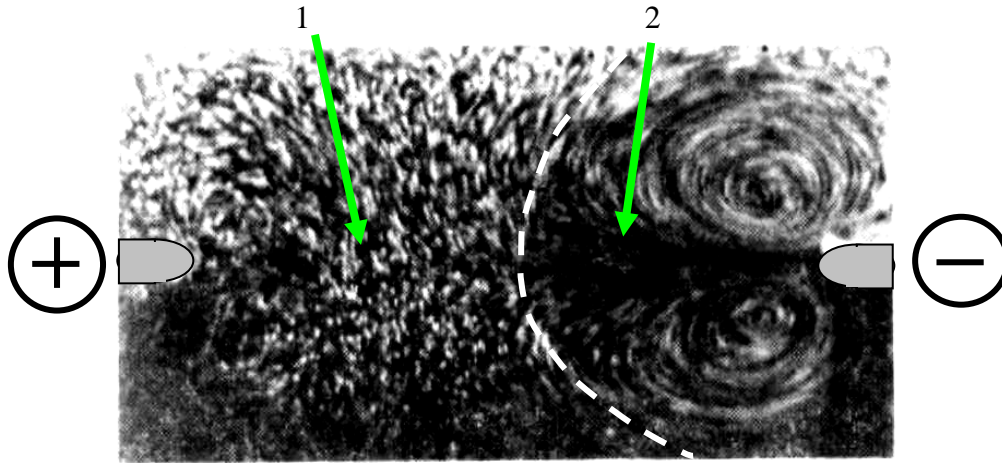


Рис. 5. ЭГД течение в системе 2-х параллельных медных проволочек диаметром 1 мм в $TM+I_2$ [29]: 1 – область омической, 2 – инжекционной проводимостей. Пунктирная линия обозначает границу между областями.

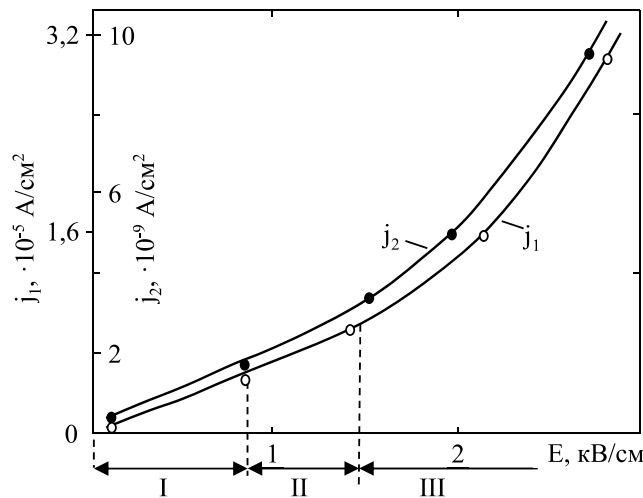


Рис. 6. ВАХ бромбензола (j_1) в плоском конденсаторе [30], $TM+I$ (j_2) в цилиндрическом конденсаторе с радиусами Си электродов $R_1 = 0,025$ см, $R_2 = 0,92$ см и $E = U/[R_1 \ln(R_2/R_1)]$ [29].

ратичной зависимости, и только при достаточно больших полях ≥ 20 кВ/см становится линейной.

На рис. 4 представлены ВАХ при различных концентрациях I_2 (рис. 4а) и начальные участки ВАХ (рис. 4б). Измерения показали, что при малой напряженности ($E \leq 2$ кВ/см) ВАХ линейна при любой концентрации йода. Это свидетельствует об омической проводимости в этой области значений E . С повышением концентрации йода $c \geq 5 \times 10^{16}$ см⁻³ в диапазоне 2 кВ/см $\leq E \leq 20$ кВ/см ВАХ квадратичные по полю, то есть проводимость инжекционная. Наконец, в этом диапазоне напряженности E появляется смешанная проводимость при концентрациях $1,5 \times 10^{16}$ см⁻³ $\leq c \leq 5 \times 10^{16}$ см⁻³, то есть в $TM+I_2$ имеются области омической и инжекционной проводимостей. Наличие зон смешанных проводимостей показано на рис. 5 [29], а именно: в омической области, контактирующей с анодом, нет объемного заряда, а в инжекционной области развивается вихревое течение за счет отталкивания отрицательных ионов от катода.

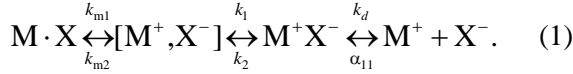
Резюмируя сказанное, отметим, что информация по ВАХ дает качественное

объяснение закономерностей электропроводности, так как на проводимость влияют: 1) концентрация йода, обуславливающая объемную ионизацию и формирующая в слабых полях омическую проводимость, 2) величина напряженности поля, обуславливающая инжекционную проводимость в сильных полях, которая также зависит от концентрации йода и, наконец, от конвективного переноса зарядов (ЭГД течений).

Отметим, что закономерность $J \sim U^2$ проявляется не только в случае растворов ЖД, но и при технических ЖД и разных геометриях электродов. В качестве примера приведем результаты исследований по измерению ВАХ $TM+I_2$ в цилиндрическом конденсаторе, ВАХ бромбензола в плоском конденсаторе на рис. 6 (см. также ВАХ сжиженных газов (H_2 , He , Ar , O_2) и бензола при электродах «вольфрамовая игла (W)-плоскость» в обзоре [9]). Отметим, что на рис. 6а отчетливо видны линейные участки (I), соответствующие омической проводимости, участок смешанной проводимости (II) и участок инжекционной проводимости (III) с квадратичной по полю ВАХ.

3. ТЕОРИЯ ОБЪЕМНОЙ ИОНИЗАЦИИ И ОБЪЕМНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Процесс объемной ионизации электроноакцептором можно схематически представить в виде [31–34]:



Здесь M , X – молекулы ЖД и электроноакцептора (например, молекулярного йода); $M \cdot X$ – молекулярный комплекс [33]; $[M^+, X^-]$ – электростатически связанная (контактная) ионная пара; $M^+ X^-$ – рыхлая ионная пара, в которой ионы могут двигаться друг относительно друга. Далее $M^+ X^-$ – свободные ионы, обуславливающие омическую проводимость ЖД ($m < n$); k_d – константа скорости диссоциации рыхлых ионных пар $M^+ X^-$ (в дальнейшем просто ионных пар); α_{11} – коэффициент рекомбинации ионных комплексов; k_{m1} , k_1 (k_{m2} , k_2) – константы скоростей прямого (обратного) электронного перехода в молекулярном комплексе и перехода контактных пар в рыхлые и наоборот соответственно. В равновесии концентрации примеси c , контактных N_1 и рыхлых N ионных пар связаны соотношениями:

$$N_1 = K_1 c, \quad N = K_2 N_1 = K_i c, \quad K_i = k_{m1} / k_{m2}, \\ K_2 = k_1 / k_2, \quad K_i = K_1 K_2. \quad (2)$$

Здесь K_1 , K_2 – константы равновесия контактных и рыхлых ионных пар; K_i – константа объемной ионизации ЖД электроноакцептором X (в [27] обозначена K_0). Исследование электропроводности ТМ+I методом титрования [27] показало, что $K_i \approx 9 \times 10^{-5}$, то есть незначительная доля молекул йода участвует в объемной ионизации, при этом коэффициент омической проводимости σ при однозарядных ионах выражается как:

$$\sigma = e(b_1 + b_2)n_0, \quad n_0 = \sqrt{k_d N / \alpha_{11}} = \beta_d \sqrt{c}, \\ \beta_d = \sqrt{K_i / K_{as}}, \quad K_{as} = \alpha_{11} / k_d, \quad (3)$$

где e – заряд протона; K_{as} – константа ассоциации; b_1 (b_2) – подвижность ионов $M_{n-m} \times M^+$ ($M_m \times X^-$), определяемые по формуле Стокса:

$$b_j = \frac{z_j e}{6\pi R_j \eta} \quad (j=1,2). \quad (4)$$

Здесь R_j , z_j – характерный размер иона, включающий сольватную оболочку, и его зарядовое число; η – динамическая вязкость ТМ.

Соотношения (3), (4) позволяют сделать два важных вывода. Во-первых, из (3) следует, что в омической области, когда $c^* \leq c \leq c_1$ проводи-

мость $\sigma \sim \sqrt{c}$, что согласуется с данными рис. 1 и анализом [27]. Во-вторых, из (4) следует оценка для размера ионов [34]:

$$R = \frac{2e^2}{6\pi\eta\lambda}, \quad (5)$$

где $\lambda = \sigma / n_0 = \sigma / (\beta_d \sqrt{c})$ – эквивалентная проводимость.

Формула (5) позволяет оценить размер иона при омической проводимости. Следует иметь в виду, что размер R включает сольватную оболочку иона и он больше кристаллографического размера иона $R_{кр}$. Разность $\delta_s = R - R_{кр}$ определяет размер сольватной оболочки и число сольватированных молекул N_s растворителя [34]. Например, в воде у иона

лития $Li^+ N_s = 7,4$; атомарного иона йода $I - N_s = 3,4$ [34]. Причем, с уменьшением диэлектрической проницаемости ϵ число N_s также уменьшается. Это показывает, что в неполярных ЖД число N_s не превышает нескольких молекул и формула (5) может использоваться для оценки размера иона. Что касается иона йода, отметим следующее: йод даже в газовой фазе существует только в молекулярном виде. Связь между молекулами I_2 настолько слаба, что кристаллы йода быстро возгоняются. Это говорит о том, что энергия связи между I_2 при комнатной температуре $T = 300$ К порядка или меньше энергии тепловых флуктуаций $k_B T = (1/40)$ эВ. Тот факт, что растворенный йод в ТМ не испаряется, показывает, что молекулы I_2 сольватированы и энергия сольватации при $T = 300$ К значительно больше энергии $(1/40)$ эВ. Отметим, что в ПМС-50 растворенный йод интенсивно испаряется, что свидетельствует о слабой связи I_2 – с молекулами растворителя.

Для оценки размеров ионов по (5) необходимо вычислить коэффициент β_d . Для этого, как видно из (3), необходимо знать константы скоростей диссоциации k_d , рекомбинации α_{11} и константу объемной ионизации K_i . Вычисление k_{d_0} , α_{11} методом диффузионной кинетики для случая мало – сольватированных ионов $R \ll r_B$ с учетом соотношения $D = b(k_B T / e)$ дает [27, 35, 36]:

$$k_{d_0} = 4(D_1 + D_2) \frac{r_B^2}{R_{12}^4} e^{-2/\delta}, \quad \delta = \frac{R_{12}}{r_B}, \quad (6)$$

$$\alpha_{11} = 8\pi(D_1 + D_2) r_B = e(b_1 + b_2) / (\epsilon \epsilon_0), \quad (7)$$

$$K_{as} = \frac{\alpha_{11}}{k_{20}} = 2\pi r_B^3 \delta^4 \exp(2/\delta), \quad (8)$$

где R_{12} – сумма средних радиусов молекул реагентов; D_1 (D_2) – коэффициенты диффузии

Таблица 1. Параметры собственных полупроводников Ge, Si [38] и ТМ [39] при 300 °К

Параметр	Единица измерения	Ge	Si	ТМ
Плотность ρ	г/см ⁻³	5,32	2,33	0,8–0,89
Атомная плотность n_A	см ⁻³	$4,42 \times 10^{22}$	$5,00 \times 10^{22}$	$\sim 10^{22}$
Динамическая вязкость η	Пз			0,2
Электронная подвижность b_e	см ² /(В·с)	390	130	
Дырочная подвижность b_h	см ² /(В·с)	190	48	
Подвижность ионов в ЖД	см ² /(В·с)			$\sim 10^{-4}$
Концентрация собственных носителей n_i	см ⁻³	$2,0 \times 10^{13}$	$1,4 \times 10^{10}$	
Диэлектрическая проницаемость ϵ		16	11,5	2,2
Собственная проводимость σ_i	См/см	0,0195	$4,1 \times 10^{-6}$	
Проводимость очищенной ТМ σ	См/см			$(3,75-4,2) \times 10^{-14}$
Концентрация ионов n_0	см ⁻³			$\sim 10^9$

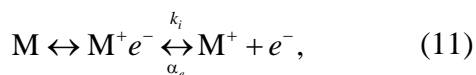
положительных (отрицательных) ионов; r_B – размер рыхлой ионной пары, определяемый как [27, 31]:

$$r_B = \frac{e_1 e_2}{8 \pi \epsilon \epsilon_0 k_B T}. \quad (9)$$

Отметим, что ноль в нижнем индексе k_{d_0} в (6) указывает на отсутствие внешнего электрического поля. Молекулярные ионы, например, йода I_2^- , имеют размер $R \sim 0,3$ нм (моноионы), а размер ионных пар при комнатных температурах $T = 300$ °К и параметрах ТМ $\eta = 0,2$ Пз, для однозарядных ионов ($z_j = 1$) составляет $r_B \cong 17$ нм. Поэтому имеет место $R \ll r_B$ и справедливы соотношения (6)–(8). При этих данных по формуле (4) для подвижности получаем $b = 1,4 \times 10^{-5}$ см²/(В·с). Это значение согласуется с данными по измерению подвижности моноионов в ЖД, приведенными в обзоре [27] и монографии [37]. В случае раствора ТМ+ I_2 по данным [27] имеем $R = 1,2$ нм, то есть проводимость осуществляется в основном ионными комплексами с подвижностью значительно меньшей, чем подвижностью моноионов. В этом случае:

$$b = 3,5 \times 10^{-6} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}), K_i = 8,95 \times 10^{-5}, \\ K_{as} = 6,3 \times 10^{-12} \text{ см}^3. \quad (10)$$

Следует отметить, что в научной литературе ЖД иногда называют органическими полупроводниками. Действительно, экспериментальные методы измерения проводимости практически совпадают, а процедура объемной ионизации ЖД во многом сходна с механизмом объемной ионизации полупроводников. Так ионизацию собственных полупроводников за счет термической активации можно записать в виде (1):



где М – атом в кристаллической решетке полупроводника; $M^+ e^-$ – полярон. Поэтому уравнения электропроводности для полупроводников имеют тот же вид, что и для ЖД [37]. Однако на этом сходство заканчивается, так как кинетические коэффициенты k_i , α_e имеют разный смысл (k_i определяется энергией отрыва электрона от полярона; α_e – вероятностью образования полярона при столкновении электрона с ионом M^+). Кроме того, электроны в зоне проводимости движутся в кристаллической решетке по законам квантовой механики, а в валентной зоне прыжковым механизмом (движение дырок). Ионы в ЖД движутся за счет дрейфа (прыжковый механизм) и конвективного движения жидкости. Несмотря на то, что концентрация носителей зарядов в полупроводнике может быть близкой по порядку (см. параметры Si и ТМ в табл. 1), из-за высокой подвижности электронов и дырок их проводимость намного выше, чем ЖД. Поэтому называть ЖД с ионной проводимостью органическими полупроводниками некорректно.

Кроме комплексных ионов в растворе ТМ+ I_2 обычно присутствуют примесные моноионы A^+ , B^- (неконтролируемые примеси). Их концентрацию можно уменьшить электроочисткой, однако наличие даже малых примесей в сильных электрических полях может существенно влиять на ЭГД течения. Поэтому необходимо обсудить влияние высоковольтного поля E на диссоциацию – рекомбинационные процессы в реакциях (1). Впервые эту проблему в приближении точечных ионов ($R \ll r_B$) исследовал Онзагер [35], аналогичные расчеты с учетом конечных размеров ионов были проведены в работах [27, 36]. Показано, что в приближении $R \ll r_B$ электрическое поле не влияет на парную рекомбинацию, так что коэффициент α_{11} определяется согласно (7), а константа диссоциации увеличивается с ростом напряжен-



Рис. 7. Поверхности электродов после выдержки в растворе ТМ+I при напряженности 20 кВ/см в течение суток; А – анод; К – катод; 1 – пятна кристаллического йода; 2 – участок, очищенный от адсорбированного йода; (а) – Ti электроды; (б) – Cu электроды [29].

ности поля E путем умножения k_{d_0} на функцию $F(p)$:

$$k_2 = k_{20}F(p),$$

$$F(p) = \frac{I_1(4p)}{2p}, \quad p = \frac{e_1 e_2}{2k_B T} \sqrt{\frac{(b_1 + b_2)E}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (b_1 e_2 + b_2 e_1)}},$$

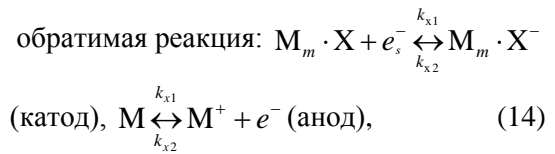
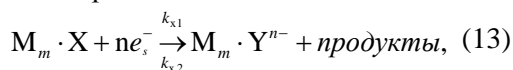
$$I_1(s) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(s/2)^{1+2n}}{n!(n+1)!} \quad (12)$$

Здесь $I_1(s)$ – модифицированная функция Бесселя 1-го порядка; $e_1(e_2)$ – величина положительного (отрицательного) заряда. Отметим, что усиление скорости распада ионных пар в сильном электрическом поле ($E \geq 20$ кВ/см) приводит к повышению концентрации токопроводящих ионов, то есть повышению проводимости. Этот эффект важно учитывать при исследовании электропроводности и ЭГД течений в случае острийковых или проволочных электродов.

4. ИНЖЕКЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Как показывают многочисленные эксперименты (см. обзор [8]) в растворах ТМ+I₂ инжекционная проводимость обуславливается эмиссией отрицательных ионов с поверхности катода за счет захвата электронов в электрохимическом процессе с участием молекул йода, что проиллюстрировано на рис. 5. Теория этого процесса в краткой форме дана в работе [9] и основана на концепции поверхностных электронов (ПЭ). Наличие примеси X электроноакцептора (ЭА) в ЖД приводит к захвату ПЭ молекулами ЭА. Далее электроноакцептор вступает в восстановительную реакцию на катоде вида:

необратимая реакция:



где e_s^- – поверхностный электрон; M^+ , $M_m \cdot X^-$ – ионы, образованные в ходе электрохимических актов; $k_{x1}(k_{x2})$ – константа скорости прямой (обратной) реакции (13), (14); m – число сольватированных молекул М растворителя.

Следует иметь в виду, что инжектируемые ионы находятся в приэлектродной области действия адсорбционных сил (дисперсионных и сил изображения), поэтому реагенты и продукты реакций могут выделяться на электродах в виде рыхлых (при физической адсорбции) или плотных пленок. Так как ПЭ являются катализаторами реакций (13), (14), то катодная адсорбция всегда интенсивнее анодной (см. ниже рис. 7).

Выражения (13), (14) определяют электрохимическую инжекцию зарядов с катода. Согласно [9] инжекционный поток ионов квадратичен по напряженности электрического поля

$$\text{на поверхности катода: } i = \xi_c c_x E^2, \quad (15)$$

где для раствора ТМ+I по данным рис. 3 коэффициент инжекции по току ξ_c , вычисленный при концентрации йода $c_x = 5,5 \times 10^{16}$ см⁻³, равен $\xi_c = 3,2 \times 10^{-14}$ см³/(В² сек).

Инжектированные ионы $M_m \cdot Y^{n-}$ мигрируют в объем жидкого диэлектрика, формируя инжекционный поток

$$i = b_i n_i E, \quad (16)$$

где n_i – концентрация инжектируемых ионов на поверхности катода; b_i – их подвижность.

Из (15), (16) получаем следующее выражение для концентрации n_i ионов $M_m \cdot Y^{n-}$ на поверхности катода

$$n_i = \eta_i E, \quad \eta_i = \xi_c c_x / b_i. \quad (17)$$

Соотношения (15), (17) являются эквивалентными граничными условиями для потока i и концентрации n_i , которые будут использоваться при численном моделировании ЭГД течений (см. следующий раздел).

5. ПРОБЛЕМА РАЗРЯДКИ ИОНОВ

Кинетика разрядки ионов на коллекторе (положительных ионов на катоде, отрицательных на аноде) определяется электронной структурой поверхности коллектора и химическими свойствами ионов. При разрядке на катоде положительных ионов следует учесть ПЭ. Из энергетических соображений процесс захвата ПЭ положительным ионом происходит безактивационно, например, по схеме $A^+ + e_s^- \rightarrow A$. Образующийся продукт реакции A как правило адсорбируется на поверхности анода: физически при индифферентном электроде или выделяется в виде пленок при химически активном электроде (рис. 7, [28]). Из рис. 7 видно, что на Ti и Cu электродах происходит выделение йода, причем на катоде процесс адсорбции йода интенсивнее, чем на аноде. Следует отметить, что адсорбция существенно зависит от материала электрода: физическая адсорбция имеет место при индифферентных Ti электродах (йод удаляется с поверхности легким касанием), а при химически активных Cu электродах образуются твердые пленки. Химическая реакция с последующей адсорбцией на электрод приводит к интенсивному удалению йода из объема ЖД, о чем свидетельствует ампер-временная характеристика на рис. 2б (кривая 2), а при индифферентных Ti электродах адсорбционный процесс прекращается уже через несколько часов (рис. 2б, кривая 1).

Разрядка при физической адсорбции. Рассмотрим процесс разрядки отрицательных ионов X^- при действии дисперсионных сил и сил изображения на шероховатом аноде, схема которого представлена на рис. 8. Модель поверхности основана на работах [40–42], где показано, что основные электронные процессы в высоковольтном поле происходят на кончиках микроострий, где среднее поле E на расстоянии $l \sim 10\delta$ ($\delta \sim 1$ мкм – характерный размер микроострий) усиливается до локального $E_{loc} = \beta E$ ($\beta \sim 10^2 - 10^3$ – коэффициент усиления [41, 42]). На рис. 8а показано, что на расстоянии l ионы X^- движутся однородным потоком, а вблизи микроострий движутся к

кончикам (рис. 8б), где поле максимально. Отсюда следует, что микроострия адсорбируют на поверхностях кончиков площадью Ω заряды, которые стекают с участка Ω_1 на поверхности S . Наконец, на рис. 8в представлен слой ионов X^- толщиной r_0 (r_0 имеет порядок размера иона), в котором при контакте с электродом ионы разряжаются по схеме:



где $k_r, (k_i)$ константа разрядки ионов X^- (ионизации молекул X).

Баланс зарядов в разрядной области описывается уравнением

$$\Omega \frac{dn_s}{dt} = \Omega_1 i - \Omega \dot{\xi}_s, \quad \dot{\xi}_s = k_r n_s - k_i c_{sx}. \quad (19)$$

Здесь $n_s = r_0 n$ ($c_{sx} = r_0 c_x$) – поверхностная плотность ионов X^- (молекул X) в разрядной области $0 \leq x \leq r_0$, $n(c_x)$ – объемная концентрация X^- (X), $\dot{\xi}_s$ – скорость разрядки ионов X^- на единичной площадке в единицу времени (отмечено точкой над $\dot{\xi}_s$), i – модуль плотности потока $\vec{i} = -D\nabla n + b n \vec{F}$ ионов X^- на S , который в области $r_0 \leq x \leq l$ определяется уравнением:

$$\begin{aligned} \partial n / \partial t + \text{div}(-D_i \nabla n + b_i n \vec{F}) &= 0, \quad \vec{F} = -\nabla \Pi(s), \\ \Pi(s) &= \Pi_d + \Pi_i + e\Phi, \end{aligned} \quad (20)$$

где Π_d, Π_i, Φ – потенциалы дисперсионных сил, силы изображения и электрического поля; D_i, b_i – коэффициенты диффузии и подвижности ионов X^- .

Так как при $x \rightarrow l$ потенциалы короткодействующих сил Π_d, Π_i исчезают, то на S :

$$i = b n_i E, \quad (21)$$

где $n_i = n(l)$ – концентрация инжектируемых ионов X^- на гладкой поверхности S анода.

Решение уравнения (19) при начальном условии $t = 0: n_s(0) = r_0 n(r_0)$ имеет вид

$$\begin{aligned} n(r_0, t) &= n(r_0) \exp(-t / \tau_r) + \\ &+ \exp(-t / \tau_r) \int_0^t \exp(t_1 / \tau_r) f(t_1) dt_1, \\ f(t) &= \frac{\Omega_1}{\Omega r_0} i(k_i t + 1), \end{aligned} \quad (22)$$

где $\tau_r = 1 / (k_r + k_i)$ – характерное время разрядки.

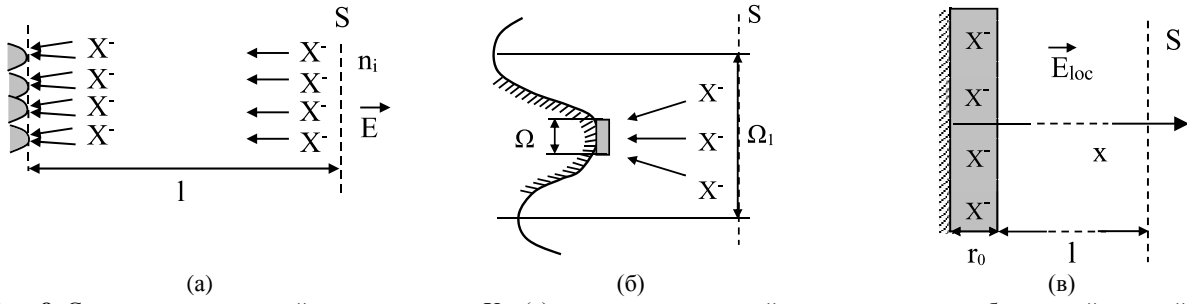


Рис. 8. Схема расчета анодной разрядки ионов X^- : (а) – схема шероховатой поверхности и воображаемой гладкой поверхности S ; (б) – схема движения ионов в окрестности кончика микроострия; (в) – расчетная область на конце микроострия; r_0 – ширина разрядной области (затенена).

Здесь необходимо отметить следующее. В переходных процессах прохождение тока характеризуется двумя характерными временами: быстрым временем прохождения инжектируемых ионов $\tau_i = L / (b_i E)$ [9], где L – характерный размер ячейки, и медленным временем разрядки ионов τ_r (время электроочистки). Поэтому на временах $t > \tau_i$ можно считать инжекционный поток i не зависящим от времени. Тогда интеграл в (22) вычисляется аналитически, что дает:

$$n(r_0, t) = n(r_0) \exp(-t / \tau_r) + \xi_\delta (i \tau_r / r_0) \times [1 - \exp(-t / \tau_r) + k_i (t + \tau_r (\exp(-t / \tau_r) - 1))], \quad (23)$$

где $\xi_\delta = \Omega_1 / \Omega$.

Отсюда видно, что при $k_i \neq 0$ с течением времени происходит накопление ионов на аноде линейно по времени и при $k_i t \gg 1$, $k_r t \gg 1$

$$k_i t \gg 1: n(r_0, t) = \xi_\delta (i \tau_r / r_0) k_i t. \quad (24)$$

При отсутствии накопления ионов $k_i = 0$ концентрация ионов на поверхностях микроострий $n(r_0)$ с течением времени становится постоянной

$$t \gg \tau_r: n(r_0) = \xi_1 n_i E, \quad \xi_1 = \Omega_1 b_i \tau_r / (\Omega r_0). \quad (25)$$

Средняя концентрация n_{ia} ионов X^- на шероховатой поверхности анода определяется как $n_{ia} = N_x / V$, где $N_x = N_\delta \Omega r_0 n(r_0)$ – число ионов на участке гладкой поверхности площадью S , $V = S r_0$, N_δ – число микроострий на S . С учетом $S = N_\delta \Omega_1$ и (25) получаем

$$n_{ia} = \xi_r n_i E, \quad \xi_r = b_i \tau_r / r_0, \quad (26)$$

где ξ_r – коэффициент разрядки.

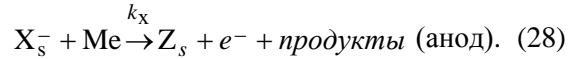
Таким образом, соотношение (26) может служить эффективным граничным условием для разряжающихся ионов на коллекторе:

$$n_i = n_{ia} = \xi_r n_i E. \quad (27)$$

С физической точки зрения граничные условия (26), (27) означают, что при высокой скорости разрядки $k_i t \gg 1$ и необратимой

разрядки $X^- \xrightarrow{k_r} X + e^-$, накопление ионов на коллекторе происходит только за счет миграционного тока (21).

Разрядка при химической адсорбции. В этом случае разрядка определяется реакцией, при которой физически адсорбированные ионы переходят в связанное с поверхностью состояние. Тогда необратимую реакцию химически адсорбированных ионов X_s^- можно записать в виде



Здесь e^- – электрон, переходящий в анод; Me – атом металла; Z_s – адсорбированные продукты реакций.

Поверхностная концентрация ионов X_s^- определяется следующим образом. Согласно теории Ленгмюра ([42], с. 286) на поверхности адсорбента существуют адсорбционные центры с поверхностной концентрацией n_{s0} , которые способны удерживать химически связанную молекулу адсорбата. Баланс поверхностной плотности химически связанного адсорбата n_s описывается уравнением [43, 44]

$$dn_s / dt = k_a (n_{s0} - n_s) n(r_0) - k_d n_s - k_x c_{Me} n_s, \quad (29)$$

где $n(r_0)$ – объемная концентрация физически адсорбированных частиц; k_a , k_d – константы скоростей химической адсорбции и десорбции; c_{Me} – поверхностная концентрация молекул электрода Me .

Так как процесс физической адсорбции является быстрым (доли секунды), то в начальный момент времени из условия равновесия скоростей адсорбции и десорбции имеем:

$$\text{при } t = 0: n_s(0) = \frac{k_a n_{s0} n(0)}{k_d n_{s0} n(0) + k_x}. \quad (30)$$

Отметим, что в том случае, когда адсорбционные центры связаны с дефектами поверхности типа микроострий и при отсутствии накопления физически адсорбированных ионов, концент-

рация $n(r_0) = n_{ia}$ определяется соотношением (26). Решение уравнения (29) при начальном условии (30) имеет вид

$$n_s(t) = n_s(0) + k_a n_{s0} n(r_0) \tau_x [\exp(-t/\tau_x) - 1], \quad (31)$$

$$\tau_x = 1 / (k_a n(r_0) + k_d + k_x n_{Me}),$$

где τ_x – характерное время прохождения реакции (28).

Согласно данным на рис. 2б (кривая 2) характерное время прохождения реакции взаимодействия йода с Cu электродом τ_x составляет порядка 2 часов. Из изложенной теории следует, что при использовании химически активных Cu электродов для предотвращения необратимых реакций их следует покрывать защитными пленками толщиной атомарного размера так, чтобы через них могли туннелировать электроны, но не могли проходить необратимые химические реакции.

6. ЧИСЛЕННЫЙ АНАЛИЗ

Важность проведения численного моделирования диктуется следующими обстоятельствами. Во-первых, необходимостью проверки теоретических моделей ионизации (1), (13), (14). Согласование численных расчетов и экспериментальных данных должно проводиться по данным ВАХ, ампер-временных характеристик и структуры ЭГД течений. Во-вторых, при наличии указанных согласований, численное моделирование может быть использовано для определения оптимальных геометрий электродных систем в различных ЭГД устройствах (ЭГД теплообменников [13–16], ЭГД насосов [17–27] и др.).

В основу вычислений бралась система ЭГД уравнений в 3-х ионной модели электропроводности, имеющая следующий вид [8]

$$\rho[\partial \vec{V} / \partial t + (\vec{V} \times \nabla) \vec{V}] = -\nabla p' + \eta \Delta \vec{V} + q \vec{E},$$

$$\operatorname{div} \vec{V} = 0; \quad (32)$$

$$\operatorname{div}(\varepsilon \varepsilon_0 \vec{E}) = q,$$

$$\vec{E} = -\nabla \Phi, \quad q = e(n_1 - n_2 - n_4); \quad (33)$$

$$\partial n_j / \partial t + \operatorname{div} \vec{i}_j = \dot{\xi}_j,$$

$$\vec{i}_j = -D_j \nabla n_j + (-1)^{j-1} b_j n_j \vec{E} + n_j \vec{V}$$

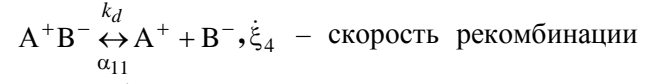
$$(j = 1, 2, 4); \quad (34)$$

$$\dot{\xi}_1 = \dot{\xi}_2 + \dot{\xi}_4, \quad \dot{\xi}_2 = k_{d0} N F(E) - \alpha_{11} n_1 n_2,$$

$$\dot{\xi}_4 = -\alpha_1 n_1 n_4, \quad (35)$$

где p' – полное давление, равное разности механического p и стрикционного $p_{str} = \frac{\varepsilon_0}{2} \rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} E^2$,

концентрации ионных компонент обозначаются как $n_1(A^+)$, $n_2(B^-)$, $n_4(M_m \cdot X^-)$, $F(E)$ – функция Онзагера (12), $\dot{\xi}_2$ – скорость образования примесных ионов A^+ , B^- в реакции



– скорость рекомбинации ионов A^+ , X^- . Остальные обозначения общепринятые (см., например, [8]).

Значения параметров соответствуют ТМ: массовая плотность $\rho = 0,9$ г/см³, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 2,2$, омическая проводимость $\sigma = 10^{-12}$ См/м, динамическая вязкость $\eta = 0,2$ Пз, подвижности моноионов $b_i = b_4 = 0,2b_1$, $b_1 = b_2 = 10^{-4}$ см²/(В·с), коэффициенты диффузии $D_i = 10^{-8}$ см²/с. Моделирование проводилось при геометрии цилиндрического конденсатора (ЦК) с радиусом внутреннего электрода $R_1 = 0,5$ см и внешнего $R_2 = 0,92$ см. Решалась плоская задача в цилиндрической системе координат (r, φ) с началом в центре ячейки. Закон инжекции зарядов определялся согласно (15). Граничные условия брались в виде в ходе мгновенной разрядки ионов ($\xi_r = 0$ – в (27)):

$$\text{катод } (r = R_1): \vec{V} = 0, \quad \Phi = 0, \quad \left| \vec{i}_2 \right| = \xi_{c2} c_0 E^2,$$

$$\left| \vec{i}_4 \right| = \xi_{c4} c_x E^2 \quad (j = 2, 4), \quad n_1 = 0; \quad (36)$$

$$\text{анод } (r = R_2): \vec{V} = 0, \quad \Phi = U,$$

$$\left| \vec{i}_1 \right| = \xi_{c1} c_0 E^2, \quad n_j = 0 \quad (j = 2, 4), \quad (37)$$

где c_0 – концентрация молекул растворителя.

На основании экспериментальных данных, представленных на рис. 4, предполагалось, что инжекция ионов $M_m \cdot X^-$ идет значительно интенсивнее инжекции M^+ на аноде и M^- на катоде, то есть $\xi_{c4} c_x \gg \xi_{cj} c_0$ ($j = 1, 2$). В расчетах принималось, что $\xi_{c4} = 3,2 \times 10^{-14}$ см³/(В² сек), $c_x = 5,5 \times 10^{16}$ см⁻³ при этом $\xi_{c4} \times c_x = 1760$ (В² сек)⁻¹, $\xi_{c2} \times c_x = 10$ (В² сек)⁻¹, $\xi_{c1} \times c_0 = 10$ (В² сек)⁻¹.

Использовался конечно разностный метод на неравномерной сетке по явной схеме (пошаговая итерация по времени) с автоматическим выбором шага. Расчетное время счета $t = 2-3$ с, что вполне достаточно для выхода на стационарный режим. Вычисления показали, что при напряжениях $U \leq 3$ кВ ЭГД образуются устойчивые 4-х ячейные течения, а при $U \geq 5$ кВ регулярные 4-х ячейные структуры развиваются на малых промежутках времени ($t = 0-4s$), а при $t \geq 4s$ ЭГД течения неустойчивы.

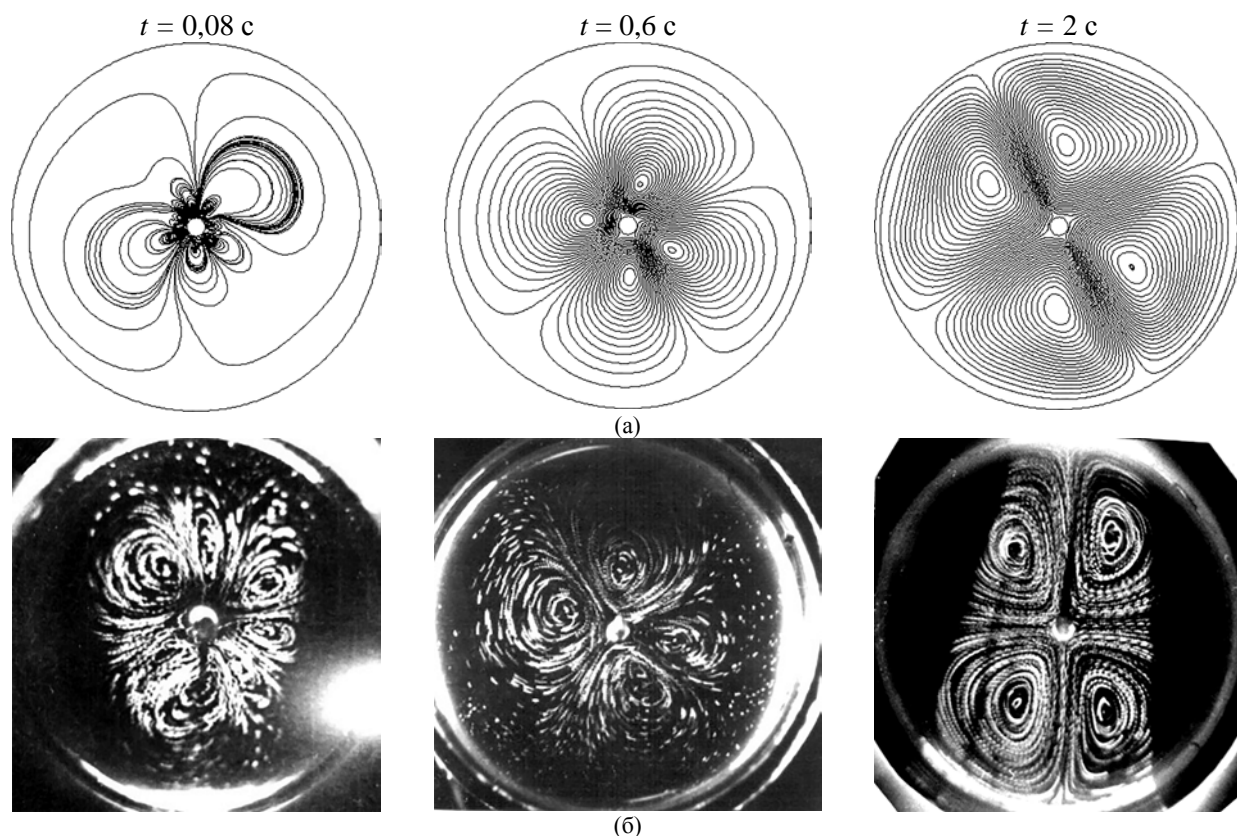


Рис. 9. Развитие ЭГД течения в ЦК со временем: (а) – расчет; (б) – эксперимент [5].

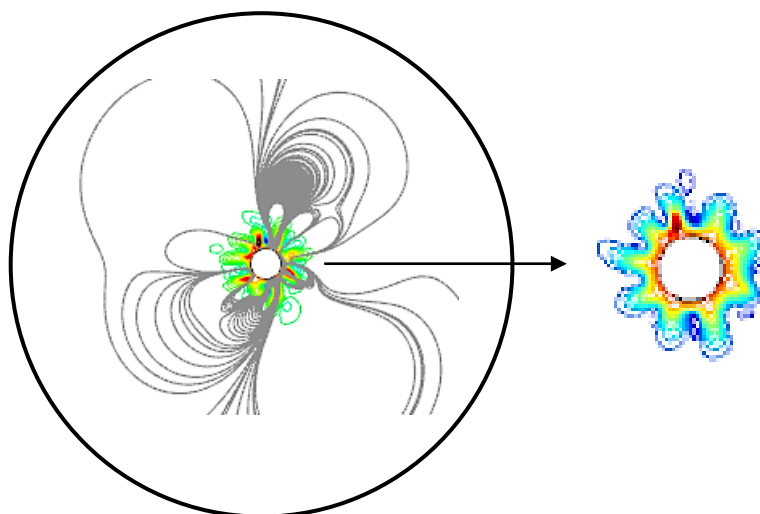


Рис. 10. Развитие неустойчивости ионной волны при инъекции с центрального электрода при $t = 0,08$ с.

Численные расчеты выявили полное соответствие экспериментальных данных по развитию во времени и структуре и ЭГД течений в растворе ТМ+I (рис. 9). Именно, в момент включения высокого напряжения $V = 5$ кВ электроконвекция развивается вблизи центрального электрода в виде 5–6 вихрей (сравни рис. 9а,б при $t = 0,08$ с). Это обусловлено тем, что инжектируемые заряды движутся к внешнему электроду (аноду) в виде ионной волны, фронт которой подвержен мелкомасштабной неустойчивости (рис. 10). Подобная неустойчивость возникает из-за того,

что концентрация инжектируемых зарядов уменьшается по направлению движения ионной волны (см. [8], формулы (79), (80)). С течением времени мелкие вихри исчезают, трансформируясь в 4-ячеистую электроконвекцию (рис. 9, $t = 0,6$ с и $t = 2$ с). Отметим еще одну замечательную особенность, заключающуюся в том, что инжектируемые заряды в случае симметричной 4-ячейковой электроконвекции стекают с центрального электрода в виде двух струй, направленных в противоположные стороны (на рис. 9, $t = 2$ с это затененные области сгущения линий тока).

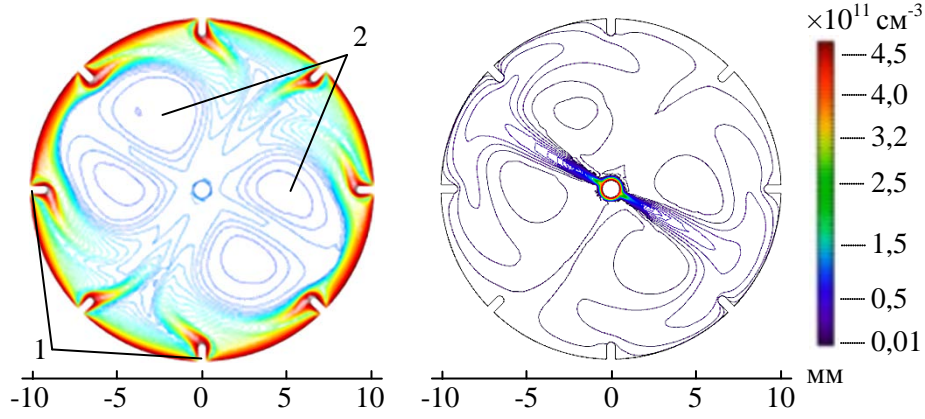


Рис. 11. Распределение инжектируемых ионов с анода (а) и катода (б) при наличии штырьков на аноде: 1 – штырьки; 2 – центры электроконвективных ячеек.

При этом не разрядившиеся ионы притекают к центральному электроду также в виде двух струй. Эти данные показывают, что конвективный перенос заряда в объеме цилиндрического конденсатора является преобладающим.

7. РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Одной из идей повышения ресурса работы ЭГД систем является организация биполярной инъекции. Предполагается, что инжектируемые ионы A^+ с анода и B^- с катода рекомбинируют в объеме, не доходя до соответствующих коллекторов. На наш взгляд эта идея не продуктивна, так как характерное время рекомбинации τ_{re} сильно зависит от концентрации ионов и с течением времени резко увеличивается. Чтобы убедиться в справедливости этого вывода, были проделаны численные расчеты в геометрии с дополнительными инжекторами в виде штырьков на аноде. На рис. 11а показано распределение положительных ионов M^+ , инжектируемых с анода, и отрицательных $M_m \cdot X^-$, инжектируемых с центрального электрода в стационарном режиме. На рис. 11 видно, что отрицательные ионы за счет ЭГД течения концентрируются в виде двух струй (рис. 11б), тогда как положительные ионы растекаются в области внешнего электрода (рис. 11а). По существу распределение как положительных, так и отрицательных ионов определяется структурой стационарного течения, показанного на рис. 9. Места наименьших концентраций ионов находятся в центре электроконвективных ячеек.

Для вычисления характерного времени τ_{re} рассмотрим процесс рекомбинации в центре ячеек, где движением жидкости, диффузией и миграцией ионов можно пренебречь, а концентрация ионов n_1, n_4 в начальный момент времени $t = 0$ равна n_{10}, n_{40} соответственно. Процесс рекомбинации во времени определяется токовыми уравнениями (34)

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_4}{dt} = -\alpha_1 n_1 n_4. \quad (38)$$

Не ограничивая общности, считаем $n_{10} > n_{40}$. Тогда решение записывается в виде

$$n_1 = \frac{n_{10} \Delta n_0}{n_{10} - n_{40} \exp(-t / \tau_{re})}, \quad n_4 = n_1 - \Delta n_0, \quad (39)$$

$$\tau_{re} = \frac{1}{\alpha_1 \Delta n_0}, \quad \Delta n_0 = n_{10} - n_{40}.$$

В том случае, когда $n_{10} \rightarrow n_{40} \equiv n_0$, из (39) получаем

$$n_1 = n_4 = \frac{n_0}{1 + t / \tau_{re}}, \quad \tau_{re} = \frac{1}{\alpha_1 n_0}. \quad (40)$$

Проведем оценки. Используя (40), принимая во внимание (7) имеем $\alpha_{11} = 10^{-16} \text{ м}^3/\text{с}$ и при типичных $n_0 = 10^{15} \text{ м}^{-3}$ получаем $\tau_{re} = 10 \text{ с}$, а при $n_0 = 10^{12} \text{ м}^{-3}$ будет $\tau = 2,8 \text{ часа}$. Медленная рекомбинация ионов при постоянной инъекции зарядов приводит к их накоплению, в результате чего в ЭГД ячейке накапливается объемный заряд и развивается ЭГД неустойчивость. Эти процессы приводят к нарушению устойчивой работы ЭГД систем. Вторым негативным фактором является адсорбция не прорекомбинированных ионов на стенках трубопроводов, что может привести с течением времени к накоплению статических зарядов и пробойным явлениям. Поэтому проблема сбора инжектированных зарядов является важной в плане ресурса работы ЭГД систем.

ВЫВОДЫ

1. В слабоконцентрированных растворах ЖД с электроноакцепторной примесью происходит интенсивная инъекция отрицательных зарядов с катода. Высокий уровень инъекции обуславливается формированием на катоде поверхностных электронов, которые захватываются молекулами электроноакцепторной примеси.

2. Инжекционный процесс зависит не только от концентрации ПЭ, но и от химической активности молекул электроноакцептора.

3. Квадратичная зависимость инжекционного тока от прикладываемого напряжения обуславливается квадратичной зависимостью поверхностной концентрации ПЭ от напряженности электрического поля на катоде.

4. В растворах ТМ+I при индифферентных Ti электродах наблюдается униполярная инжекция отрицательных ионов за счет захвата молекулами иода поверхностных электронов.

5. Коэффициент инжекции отрицательных ионов в растворах ЖД с электроноакцепторной примесью можно определить по данным ВАХ.

6. Дан анализ процессов разрядки ионов на коллекторе. Оптимальные условия разрядки ионов можно получить при покрытии анода каталитической пленкой.

7. Для эффективности работы ЭГД систем необходимо оптимизировать не только процесс инжекции ионов на катоде (эмиттере), но и процесс разрядки ионов или ионосборку на аноде (коллекторе).

8. Выражения для инжекционного тока на катоде (15) и концентрации разряжающихся ионов на аноде (27) являются граничными условиями для ЭГД уравнений переноса ионных компонент.

9. Численный анализ на основе ЭГД уравнений в 3 ионной модели (два типа примесных и один тип инжектируемых с катода отрицательных ионов) показал соответствие с экспериментальными данными по структуре ЭГД течений, результатами ВАХ и ампер-временным характеристикам.

10. Рекомбинационные процессы не повышают ресурс работы ЭГД систем.

РАСШИФРОВКА СОКРАЩЕНИЙ

ЖД – жидкие диэлектрики; ЭГД – электрогидродинамика; ТМ – трансформаторное масло; ТМ+I₂ – раствор трансформаторного масла с йодом; ПМС – полиметилсилоксановая жидкость; ВАХ – вольтамперная характеристика; ПЭ – поверхностные электроны; ЭА – электроноакцептор.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 0851-2020-0035.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болога, М.К., Гросу, Ф.П., Кожухарь, И.А., *Электроконвекция и теплообмен*, Кишинев: Штиинца, 1977, 320 с.
2. Стишков, Ю.К., Остапенко, А.А., *Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках*, Ленинград: ЛГУ, 1989, 174 с.
3. Жакин, А.И., Тарапов, И.Е., Федоненко, А.И., Экспериментальные исследования ЭГД неустойчивости и электроконвекции в цилиндрических конденсаторах, *Магнитная гидродинамика*, 1981, № 4, с. 139.
4. Жакин, А.И., Редокс-системы в электрогидродинамике и расчет электроконвективных течений, *Магнитная гидродинамика*, 1982, № 2, с. 70.
5. Федоненко, А.И., Жакин, А.И., Экспериментальные исследования электроконвективного движения в трансформаторном масле, *Магнитная гидродинамика*, 1982, № 3, с. 74.
6. Daaboul, M., Louste, C. and Romat, H., Electrohydrodynamical characteristics of a dielectric liquid flow induced by charge injection, *2008 IEEE Int. Conf. on Dielectric Liquids*, 30 June – 03 July 2008, Chasseneuil, France, 978-1-4244-1586-1/08/
7. Жакин, А.И., Кузько, А.Е., Харламов, С.А., Структуры микроЭГД течений в постоянных электрических полях, *ЭОМ*, 2019, т. 55, № 3, с. 36.
8. Жакин, А.И., *Электрогидродинамика*, *УФН*, 2012, т. 182, № 5, с. 495.
9. Жакин, А.И., Приэлектродные и переходные процессы в жидких диэлектриках, *УФН*, 2006, т. 186, № 3, с. 289.
10. Стишков, Ю.К., Чирков, В.А., Моделирование структуры электрогидродинамических течений в несимметричной системе электродов, *ЖТФ*, 2005, т. 75, № 5, с. 46.
11. Жакин, А.И., Кузько, А.Е., Электрогидродинамические течения и теплообмен в системе электродов лезвие-плоскость, *Изв. РАН. Механика жидкости и газа*, 2013, № 3, с. 31.
12. Kang Luo, Jian Wu, Hong-Liang Yi, Lin-Hua Liu, et al., Hexagonal convection patterns and their evolutionary scenarios in electroconvection induced by a strong unipolar injection, *Phys. Rev. Fluids*, 2018, vol. 3, art. ID 053702
13. Walid Hassen, Hakan F. Oztop, Lioua Kolsi, Mohamed N. Borjini, et al., Analysis of the electrothermo-convection induced by a strong unipolar injection between two concentric or eccentric cylinders, *Numer. Heat Transf., Part A: Applications*, 2017, vol. 71, p. 789. <https://doi.org/10.1080/10407782.2017.1308725>
14. Kang Luo, Jian Wu, Hong-Liang Yi and He-Ping Tan, Three-dimensional finite amplitude electroconvection in dielectric liquids, *Phys. Fluids*, 2018, vol. 30, art. ID 023602.

15. Amiri, A., Kazi, S.N., Shanbedi, M., Mohd Zubir, M.N., et al., Transformer oil based multi-walled carbon nanotube-hexylamine coolant with optimized electrical, thermal and rheological enhancements, *RSC Adv.*, 2015, no. 130, p. 107222.
16. Beheshti, A., Shanbedi, M. and Heris, S.Z., Heat transfer and rheological properties of transformer oil-oxidized MWCNT nanofluid, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, vol. 118, no. 3, p. 1451.
17. Ahn, S.H. and Kim, Y.K., Fabrication and experiment of planar micro ion drag pump, *Sens. Actuators A, Physical*, 1998, vol. 70, p. 1.
18. Jeff Darabi, Ohadi, M.M. and Devoe, D., An electrohydrodynamic polarization micropump for electronic cooling, *J. Microelectromech. Syst.*, 2001, vol. 10, p. 98.
19. Brian, D.I. and Garimella, S.V., Recent advances in microscale pumping technologies: A review and evaluation, *Microfluid. Nanofluid.*, 2008, vol. 5, p. 145.
20. Ichiro kano and Yoshio kano, Micro-electrohydrodynamic pump by dielectric fluid, *JSME Int. J., Ser. B, Fluids Therm. Eng.*, 2005, vol. 48, no. 4, p. 770.
21. Jeong, S.I. and Seyed-Yagoobi, J., Innovative electrode designs for electrohydrodynamic conduction pumping, *2002 IEEE Industry Appl. Conf., 37th IAS Annual Meeting, 2002*.
22. Ashjaee, M. and Mahmoudi, S.R., Experimental study of electrohydrodynamic pumping through conduction phenomenon using various fluids, *CEIDP '05. 2005 Annual Report Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2005.
23. Ashjaee, M. and Mahmoudi, S.R., Experimental investigation of electrohydrodynamic pumping feasibility in microgravity conditions through conduction phenomenon, *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2006, p. 166.
24. Tahsin Guler, M., Pinar Beyazkic, Caglar Elbuken, A versatile plug microvalve for microfluidic applications, *Sens. Actuat. A: Physical*, 2017, vol. 265, p. 224.
25. Кожевников, И.В., Гросу, Ф.П., Болога, М.К., Характеристики многоступенчатого электрогидродинамического конвертора, *ЭОМ*, 2018, т. 54 № 5, с. 68.
26. *Electrohydrodynamics* (Castellanos, A., Ed.) (CISM, vol. 380). Springer-Verlag Wien, 1998.
27. Жакин, А.И., Ионная электропроводность и комплексообразование в жидких диэлектриках, *УФН*, 2003, т. 173, № 1, с. 51.
28. Жакин, А.И., Кузько, А.Е., Высоковольтная деградация электродов, обусловленная электрохимической инъекцией в жидких диэлектриках, *ЭОМ*, 2021, т. 57, № 6, с. 36.
29. Жакин, А.И., Федоненко, А.И., Экспериментальное исследование влияния примеси на проводимость неполярного жидкого диэлектрика, *ЭОМ*, 1983, № 4, с. 41.
30. Жакин, А.И., Тарапов, И.Е., Федоненко, А.И., Экспериментальное изучение механизма проводимости полярных жидких диэлектриков, *ЭОМ*, 1983, № 5, с. 37.
31. Измайлов, Н.А., *Электрохимия растворов*. М.: Химия, 1966.
32. Фиалков, Ю.Я., Житомирский, А.Н., Тарасенко, Ю.А., *Физическая химия неводных растворов*. Л.: Химия, 1973. 376 с.
33. Томилов А.Г., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А., *Электрохимия органических соединений*. Л.: Химия, 1968.
34. Фиалков, Ю.Я., *Растворитель как средство управления химическим процессом*. Л.: Химия, 1990. 240 с.
35. Onsager, L., Deviation from Ohm's law in weak electrolytes, *J. Chem. Phys.*, 1934, vol. 2, p. 599.
36. Жакин, А.И., Кинетика агрегирования в неполярных жидких диэлектриках, *ЭОМ*, 2015, т. 51, № 4, с. 49.
37. Адамчевский, И., *Электрическая проводимость жидких диэлектриков*. Л.: Энергия, 1972.
38. Davies, D.F., *Waves, Atoms and Solids*. London and New York: Longman. Дэвис, Д.А., *Волны, атомы и твердые тела*, Киев: Наукова думка, 1981. 284 с.
39. Липштейн, Р.А., Шахнович, М.И., *Трансформаторное масло*, М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
40. Литвинов, Е.А., Месяц, Г.А., Проскуровский, Д.И., Автоэмиссионные и взрывоэмиссионные процессы при вакуумных разрядах, *УФН*, 1983, т. 139, вып. 2, с. 265.
41. Месяц, Г.А., Эктон – лавина электронов из металла, *УФН*, 1995, т. 165, № 6, с. 601.
42. Кузнецов В.В., *Физическая и коллоидная химия*, М.: Высшая школа, 1968. 390 с.
43. Волькенштейн, Ф.Ф., *Электронные процессы на поверхности полупроводников при хемосорбции*, М.: Наука, 1987. 432 с.
44. Моррисон, С., *Химическая физика поверхности твердого тела*, М.: Мир, 1980. 488 с.

Summary

The results of experimental and theoretical studies of the electrical conductivity of weakly concentrated solutions of liquid dielectrics (LD) with a chemically active impurity and associated electrohydrodynamic (EHD) flows are presented. The studies were carried out on the base of a multi-ion model of electrical conductivity, which makes it possible to adequately describe both the dissociation-recombination interactions of ions and the electrochemical injection of ions from the electrode surface. It is shown that recombination processes in the volume of the LD lead to a slow disappearance of the space charge with a characteristic time of hours and days, which does not allow to significantly reduce the distribution of the space charge in the LD, which reduces the intensity of EHD flows. On the base of the obtained theoretical and experimental data on electrical conductivity, numerical calculations were carried out which confirmed the results of observations on the development and structure of EHD flows and current characteristics.

Keywords: ion, dipole, polarization, dielectric permeability, liquid dielectric, electric field, electric field strength, electric current, electrochemical reaction, injection of charges, electrohydrodynamic flow, current-voltage characteristic, recombination