

УДК 532.54:541.13

**ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ СЛАБОПРОВОДЯЩЕЙ ЖИДКОСТИ, ТЕКУЩЕЙ
ПО ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ТРУБЕ, С УЧЕТОМ КОНЕЧНОЙ
СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

НИКИФОРОВИЧ Е. И., ТОЛМАЧЕВ В. В., ШАПОШНИКОВА Г. А.

Рассматривается задача об электризации слабопроводящей жидкости, текущей по цилиндрической металлической трубе, с учетом конечной скорости идущей на стенках трубы электрохимической реакции, ответственной за электризацию. При решении задачи используется приведенная в работе [1] система уравнений и граничных условий. Источником возникновения объемного электрического заряда в жидкости считается поверхностная электрохимическая реакция ионов растворенной в жидкости загрязняющей примеси [2-4].

Найдена зависимость тока электризации от скорости потока, геометрических размеров трубы и константы скорости поверхностной электрохимической реакции. Показано, что на начальном участке трубы всегда реализуется кинетический режим, при котором скорость процесса электризации лимитируется скоростью химической реакции. Вдали от начального участка реализуется диффузионный режим, при котором скорость процесса электризации определяется скоростью подвода ионов к поверхности трубы. С увеличением скорости жидкости ток электризации стремится к своему предельному значению, зависящему только от константы скорости поверхностной реакции, т. е. наступает явление насыщения тока.

Приведенные в данной работе результаты экспериментов по электризации гексана, протекающего по цилиндрическим трубам малого диаметра, хорошо подтверждают развитую теорию. В экспериментах наблюдается явление насыщения тока электризации. Предлагается метод экспериментального определения значения константы скорости поверхностной электрохимической реакции и концентрации ионной примеси.

1. Рассмотрим установившееся ламинарное течение слабопроводящей жидкости в цилиндрической трубе, радиус которой равен a . Используем цилиндрическую систему координат r' , x' . В жидкости имеется некоторая ионная примесь, полностью распавшаяся на положительные и отрицательные ионы, концентрации которых будем обозначать c_+ ' и c_- '. Концентрации ионов предполагаются малыми, так что можно не учитывать их влияния на гидродинамику течения, которая считается известной. Будем считать, что профиль скорости жидкости дается формулой Пуазейля. Температуры жидкости и ионов считаются постоянными и равными температуре трубы.

Система уравнений, описывающая течение слабопроводящей жидкости, при перечисленных выше предположениях имеет вид [1]

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left(\frac{\partial c_{\pm}}{\partial r} \pm c_{\pm} \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) \right] \mp \frac{\partial}{\partial x} \left(c_{\pm} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \text{Pe} v \frac{\partial c_{\pm}}{\partial x} = 0, \quad v = 2(1-r^2)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} = \frac{c_- - c_+}{r_d^2} \quad (1.1)$$

Здесь введены безразмерные величины

$$c_{\pm} = \frac{c_{\pm}'}{c_0}, \quad r = \frac{r'}{a}, \quad x = \frac{x'}{a}, \quad v = \frac{v_{x'}}{v_0}$$

$$\varphi = \frac{zF\varphi'}{RT}, \quad \text{Pe} = \frac{v_0 a}{D}, \quad r_D = \frac{r_d'}{a}$$

и следующие обозначения: z , D — валентность и коэффициент диффузии, v_x' — скорость жидкости вдоль оси x , φ' — потенциал электрического поля, F — число Фарадея, R — универсальная газовая постоянная, T — температура, c_0 — характерное значение концентрации ионов, v_0 — средняя скорость течения жидкости, r_d' — радиус Дебая; индексами «плюс», «минус» обозначены величины, относящиеся к положительным и отрицательным ионам соответственно, штрихом — размерные значения соответствующих величин.

Будем предполагать, что со стенкой реагируют только положительные ионы, образующиеся на стенке нейтралы не оказывают влияния на протекание реакций и течение жидкости, жидкость на входе в трубу квазинейтральна. Потенциал φ на стенках, а также на входе и выходе трубы полагается равным нулю. Граничные условия с учетом перечисленных предположений задаем в виде [1]

$$\begin{aligned} -\frac{\partial c_+}{\partial r} - c_+ \frac{\partial \varphi}{\partial r} &= \frac{a}{\lambda_x} c_+, & -\frac{\partial c_-}{\partial r} + c_- \frac{\partial \varphi}{\partial r} &= 0 \quad (r=1) \\ c_+ &= c_- = 1 \quad (x=1) \\ \varphi(x, 1) &= \varphi(0, r) = \varphi(l, r) = 0 \end{aligned} \quad (1.2)$$

Здесь l — безразмерная длина трубы, $\lambda_x = D/K$ — химическая диффузионная длина [5], K — константа скорости поверхностной реакции.

Решение системы уравнений (1.1) получим методом сращиваемых асимптотических разложений внешнего (в ядре потока) и внутреннего (в пограничном слое) решений, считая малым параметром $\varepsilon = \text{Pe}^{-1}$, причем параметр r_d предполагается не зависящим от ε , а безразмерная константа скорости поверхностной реакции a/λ_x считается зависящей от ε следующим образом:

$$a/\lambda_x = \varepsilon^{1/2} \beta$$

Здесь β — величина порядка единицы, которая не зависит от ε . Внешнее разложение, пригодное на некотором расстоянии от поверхности $r=1$, ищется в виде

$$c_{\pm} = c_{\pm}^{e0} + \varepsilon^{1/2} c_{\pm}^{e1} + \dots, \quad \varphi = \varphi_{e0} + \varepsilon^{2/3} \varphi_{e1} + \dots$$

Для нулевого приближения внешнего разложения имеем тривиальное решение

$$c_+^{e0} = c_-^{e0} = 1, \quad \varphi_{e0} = 0$$

Перейдем в (1.1) к новой переменной $y = (1-r)/\varepsilon^{1/2}$, а решение в пограничном слое будем искать в виде

$$c_{\pm}(x, y) = c_{\pm}^{i0} + \varepsilon^{1/2} c_{\pm}^{i1} + \dots, \quad \varphi(x, y) = \varphi_{i0} + \varepsilon^{2/3} \varphi_{i1} + \dots \quad (1.3)$$

Подставляя (1.3) в соответствующие уравнения, для определения c_{\pm}^{i0} , φ_{i0} получим следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial^2 c_+^{i0}}{\partial y^2} - \frac{\partial}{\partial y} \left(c_+^{i0} \frac{\partial \varphi_{i0}}{\partial y} \right) + 4y \frac{\partial c_+^{i0}}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial^2 c_-^{i0}}{\partial y^2} - \frac{\partial}{\partial y} \left(c_-^{i0} \frac{\partial \varphi_{i0}}{\partial y} \right) - 4y \frac{\partial c_-^{i0}}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial^2 \varphi_{i0}}{\partial y^2} &= 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

Граничные условия (1.2) для нулевого приближения пограничного слоя примут вид

$$-\frac{\partial c_{+}^{i0}}{\partial y} - c_{+}^{i0} \frac{\partial \varphi_{i0}}{\partial y} = \beta c_{+}^{i0}, \quad -\frac{\partial c_{-}^{i0}}{\partial y} + c_{-}^{i0} \frac{\partial \varphi_{i0}}{\partial y} = 0 \quad (y=0) \quad (1.5)$$

$$c_{+}^{i0} = c_{-}^{i0} = 1 \quad (x=1), \quad \varphi_{i0}(x, 0) = \varphi_{i0}(0, y) = \varphi_{i0}(l, y) = 0.$$

Граничными условиями для системы (1.4) являются также условия асимптотического срачивания

$$\lim_{y \rightarrow \infty} c_{\pm}^{i0} = 1, \quad \lim_{y \rightarrow \infty} \varphi_{i0} = 0 \quad (1.6)$$

Решение для потенциала φ_{i0} очевидно:

$$\varphi_{i0} = 0$$

Таким образом, в нулевом приближении по малому параметру ε уравнения для определения концентраций ионов совпадают с обычными уравнениями конвективной диффузии. Решение уравнений конвективной диффузии с учетом конечности скорости поверхностной реакции в случае обтекания пластины потоком вязкой жидкости дано в работе [5], в случае обтекания сферы — в работах [6, 7].

Применяя к уравнениям (1.4) преобразование Лапласа по переменной x и обозначая лапласовские изображения концентраций ионов $F_{\pm}(p, y)$, получим систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{d^2 F_{\pm}}{dy^2} - 4y(pF_{\pm} - 1) = 0 \quad (1.7)$$

Граничные условия (1.5) и (1.6) примут вид

$$\frac{dF_{+}}{dy} = \beta F_{+}, \quad \frac{dF_{-}}{dy} = 0 \quad (y=0) \quad (1.8)$$

$$\lim_{y \rightarrow \infty} F_{\pm} = 1/p$$

Решение системы уравнений (1.7) с условиями (1.8) записывается в виде

$$F_{+} = By^{1/3} K_{1/3} \left(\frac{4}{3} \sqrt{py}^{3/2} \right) + \frac{1}{p}, \quad F_{-} = \frac{1}{p} \quad (1.9)$$

Здесь $K_{1/3}$ означает функцию Макдональда индекса $1/3$ [8]. Постоянная B определяется формулой

$$B = \sqrt{3} \beta / \left(\pi p \left(\left(\frac{2}{3} \sqrt{p} \right)^{1/3} \Gamma \left(\frac{4}{3} \right)^{-1} + \beta \left(\frac{2}{3} \sqrt{p} \right)^{-1/3} \Gamma \left(\frac{2}{3} \right)^{-1} \right) \right)$$

$\Gamma(t)$ — гамма-функция аргумента t .

Применяя к (1.9) обратное преобразование Лапласа, получим выражение для концентраций

$$c_{+}(x, y) = \left(\frac{2}{3} \right)^{1/3} \Gamma \left(\frac{1}{3} \right)^{-1} \int_0^{\infty} \frac{y^{1/3} \exp(-xt) f(t, y) dt}{t^{2/3} (1 + bt^{1/3} + b^2 t^{2/3})} \quad (1.10)$$

$$c_{-}(x, y) = 1, \quad b = \left(\frac{2}{3} \right)^{2/3} \Gamma \left(\frac{4}{3} \right)^{-1} \Gamma \left(\frac{2}{3} \right) \beta^{-1} \varepsilon^{-1/3}$$

$$f(t, y) = bt^{1/3} J_{-1/3} \left(\frac{4}{3} \sqrt{ty}^3 \right) + J_{1/3} \left(\frac{4}{3} \sqrt{ty}^3 \right)$$

где $J_{1/3}, J_{-1/3}$ — функции Бесселя действительного аргумента.

Из (1.10) получим выражение для значений концентрации положительных ионов на стенке трубы

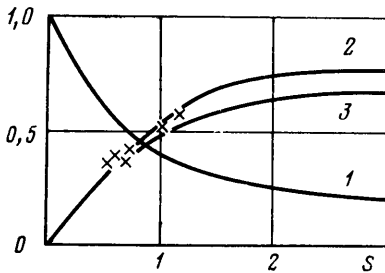
$$c_s(x, 0) = \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)^{-1} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \int_0^\infty \frac{\exp(-s^3 \xi^3) d\xi}{1 + \xi + \xi^2} \quad (1.11)$$

где $s = \left(\frac{2}{3}\right)^{2/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)^{-1} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) \frac{a}{\lambda_x} \varepsilon^{*1/3}$, $\varepsilon^* = \frac{Dx}{av_0}$

Плотность электрического тока на стенку трубы равна $j' = -KzFc_s'$ или в безразмерном виде (j_{\max} — плотность тока при $K \rightarrow \infty$)

$$j = \frac{j'}{j_{\max}} = \frac{s}{\Gamma(4/3)} \int_0^\infty \frac{\exp(-s^3 \xi^3) d\xi}{1 + \xi + \xi^2} \quad (1.12)$$

Отметим, что c_s и j зависят только от одного безразмерного параметра s , включающего все размерные определяющие параметры задачи. На фигуре кривые 1 и 2 показаны соответственно зависимостями концентрации у поверхности трубы и плотности безразмерного электрического тока на поверхность трубы от параметра s . Численный расчет показывает, что с точностью до 5% длина участка трубы, где реакция протекает в режиме смешанной кинетики, определяется формулой $l \approx 600\text{Re}(\lambda_x/a)^3$.



Получим выражение для тока электризации J' , т. е. количества заряда, выносимого текущей жидкостью со средней скоростью v_0 из участка трубы длины x' и радиуса a . Этот ток равен с обратным знаком току, текущему с поверхности трубы, величину которого можно получить, интегрируя по длине трубы выражение для плотности тока (1.12). После интегрирования получим

Этот ток равен с обратным знаком току, текущему с поверхности трубы, величину которого можно получить, интегрируя по длине трубы выражение для плотности тока (1.12). После интегрирования получим

$$J = \frac{J'}{J_{\max}} = 1 - \frac{2}{\Gamma(1/3)} \int_0^\infty \frac{(1 - \exp(-\xi^3)) d\xi}{\xi(\xi^2 + s\xi + s^2)} \quad (1.13)$$

$$J_{\max} = 2\pi x' DFz c_0 \left(\frac{2}{3}\right)^{2/3} \Gamma\left(\frac{4}{3}\right)^{-1} \varepsilon^{* -1/3}$$

Здесь J_{\max} представляет собой предельный ток электризации, соответствующий бесконечно быстрой скорости протекания поверхностной электрохимической реакции. Отметим, что J является функцией только одного безразмерного параметра s . График этой универсальной зависимости представлен на фигуре кривой 3.

Рассмотрим два предельных случая: $a/\lambda_x \rightarrow \infty$ и $\varepsilon^* \rightarrow 0$. В первом случае интеграл в первой части (1.13) стремится к нулю и (1.13) дает выражение для максимально возможного в задаче тока электризации, соответствующего бесконечно быстрой поверхностной реакции. Отметим, что тангенс угла наклона зависимости размерного тока электризации от $\varepsilon^{* -1/3}$ при $a/\lambda_x \rightarrow \infty$ равен $2\pi(2/3)^{2/3} \Gamma(4/3)^{-1} DzFc_0$. Это дает возможность определить концентрацию реагирующих ионов c_0 из экспериментальной зависимости тока электризации от параметра $\varepsilon^{* -1/3}$. Во втором случае получим, что размерный ток электризации равен

$$J = 2\pi x' a KzFc_0 \quad (1.14)$$

Таким образом, при фиксированной константе скорости реакции существует явление насыщения тока электризации, состоящее в том, что с увеличением числа Пекле ток перестанет зависеть от него и определяется только константой скорости поверхностной электрохимической реакции.

Аналогичное явление насыщения с увеличением числа Пекле наблюдается в диффузионных задачах обтекания сферы [6] и вращающегося диска [5]. Теория токов насыщения для вращающегося диска широко используется для определения констант скоростей поверхностных реакций в водных растворах электролитов [5]. Единственным способом увеличения числа Пекле в теории вращающегося диска является увеличение угловой скорости, которая, однако, ограничена тем обстоятельством, что ламинарный режим течения переходит в турбулентный. В рассмотренной задаче переход в режим токов насыщения может быть достигнут либо уменьшением длины трубы x' , либо увеличением ее радиуса a . Таким образом, использование цилиндрической трубы удобно для экспериментального определения констант скоростей поверхностных электрохимических реакций.

2. Имеется ряд работ [9–12], посвященных экспериментальному исследованию электризации слабопроводящих органических жидкостей, текущих по трубам. В работе [12] исследовалась электризация керосина в трубе из нержавеющей стали при ламинарном режиме течения. Сравнить эти эксперименты с развитой выше теорией не удастся, так как геометрические размеры применяемых трубок не обеспечивали выполнения условия применимости теории, развитой в п. 1. В работах [8–11] основное внимание уделялось исследованию электризации слабопроводящих жидкостей при турбулентных режимах течения.

С целью проверки развитой выше теории Е. И. Никифоровичем экспериментально исследовалась электризация гексана в медных трубках. Исследовалась зависимость тока электризации от средней скорости течения жидкости и геометрических размеров трубок. В экспериментах использовались трубки длиной 0,116 и 0,206 м, диаметром $2a=10^{-3}$ м. Скорость движения жидкости v_0 изменялась от 0,13 до 1,44 м/с. На трубках длиной 0,116 м при $v_0 > 0,91$ м/с наблюдалось явление насыщения тока электризации. С помощью формулы (1.14) по величине тока насыщения было вычислено значение константы скорости поверхностной реакции ($K = 1,7 \cdot 10^{-5}$ м/с). При расчете принималось, что $D=10^{-9}$ м²/с, $z=1$. Концентрация реагирующих ионов c_0 определялась по тангенсу угла наклона зависимости тока J от $\epsilon^*^{-1/2}$. С помощью известной константы скорости для различных скоростей течения жидкости был вычислен параметр s . Соответствующие экспериментальные значения безразмерного тока электризации J отмечены на фигуре крестиками. Отличие экспериментального значения тока от теоретически рассчитанного не превышает 10%. Проведенное исследование показывает, что развитая теория достаточно хорошо описывает электризацию слабопроводящих жидкостей в трубках в кинетическом режиме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гогосов В. В., Толмачев В. В., Никифорович Е. И. Электрогидродинамические способы определения констант скоростей поверхностных электрохимических реакций в случае слабопроводящих жидкостей.— Отчет Ин-та мех. МГУ, 1980, № 2266, 31 с.
2. Gavis J., Koszman I. Development of charge in low conductivity liquids flowing past surfaces: a theory of the phenomenon in tubes.— J. Colloid Sci., 1961, v. 16, № 4, p. 375–391.
3. Гогосов В. В., Никифорович Е. И., Толмачев В. В. Электризация слабопроводящей жидкости, текущей по металлической трубе.— Магнитная гидродинамика, 1979, № 2, с. 59–62.
4. Прибылов В. Н., Черный Л. Т. Электризация диэлектрических жидкостей при течении в трубах.— Изв. АН СССР. МЖГ, 1979, № 6, с. 41–48.
5. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. 538 с.
6. Полянин А. Д., Сергеев Ю. А. О диффузии к поглощающей частице при смешанной кинетике.— ПММ, 1977, т. 41, вып. 4, с. 667–677.
7. Полянин А. Д., Сергеев Ю. А. Конвективная диффузия к частице в жидкости при нелинейной кинетике.— ПММ, 1979, т. 43, вып. 1, с. 65–74.

8. *Лаверенгев М. А., Шабат Б. В.* Методы теории функций комплексного переменного. М.: Наука, 1973. 736 с.
9. *Kosztan I., Gavis J.* Development of charge in low-conductivity liquids flowing past surfaces. Experimental verification and application of the theory developed for tube flow.— *Chem. Eng. Sci.*, 1962, v. 17, № 12, p. 1023–1040.
10. *Hignett E. T., Gibbings J. C.* The entry correction in the electrostatic charging of fluids flowing through pipes.— *J. Electroanal. Chem.*, 1965, v. 9, № 4, p. 260–266.
11. *Hignett E. T., Gibbings J. C.* Electrostatic streaming current developed in the turbulent flow through a pipe.— *J. Electroanal. Chem.*, 1968, v. 16, № 2, p. 239–249.
12. *Gibbings J. C.* Electrostatic charging in the laminar flow in pipes of varying length.— *J. Electroanal. Chem.*, 1970, v. 25, № 3, p. 497–504.
13. *Захарченко В. В., Крячко Н. И., Мажара Е. Ф. и др.* Электризация жидкостей в ее предотвращение. М.: Химия, 1975. 128 с.

Москва

Поступила в редакцию
7.V.1981