

УДК 541.182.04.

Самоорганизация проводящих каналов в заряженной водно-масляной эмульсии

В.К. Семенов

ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
г. Иваново, Российская Федерация
E-mail:npp@aes.ispu.ru

Авторское резюме

Состояние вопроса: Экспериментально открытое автором явление самоорганизации сотовой системы водяных каналов в водно-масляной эмульсии, на поверхность которой нанесен электрический заряд, представляет теоретический и технологический интерес. Полученные результаты в литературе неизвестны.

Материалы и методы: Результаты получены на основе экспериментальных исследований явлений самоорганизации в водно-масляной эмульсии, на поверхность которой нанесен ионный заряд, генерированный в поле коронного разряда над поверхностью эмульсии. Для теоретического анализа явления использованы методы физической кинетики.

Результаты: Предложена схема электрического дегидрататора. На основе уравнения Гинзбурга-Ландау и Фоккера-Планка разработана математическая модель самоорганизации исследованной структуры.

Выводы: Предложенный метод и математическая модель явления могут быть использованы для разработки технологии обезвоживания сильно заводненных нефтепродуктов.

Ключевые слова: сильные электрические поля, самоорганизация, дегидрататор, коронный разряд, уравнение Гинзбурга-Ландау, метод Галеркина, уравнение Фоккера-Планка, метод моментов.

Self-organization of conductive channels in charged water-oil emulsion

V.K. Semenov

Ivanovo State Power Engineering University, Ivanovo, Russian Federation
E-mail:npp@aes.ispu.ru

Abstract

Background: The experimentally obtained phenomenon of water channel cellular system self-organization in water-oil emulsion, the surface of which is electrically charged, is of great interest both theoretically and technically. The results achieved by the author have not been described in other literature before.

Materials and methods: The results have been obtained experimentally by studying the self-organization phenomena in water - oil emulsion, the surface of which is ionically charged with the charge being generated in the corona discharge field above the emulsion surface. The theoretical analysis of the phenomena is based on the physical kinetics methods.

Results: An electric dehydrator scheme has been suggested and a mathematical model of self-organization of the studied structure based on the Ginzburg-Landau equation and Fokker-Planck equation has been developed.

Conclusions: The proposed method and mathematical model of the phenomenon can be used for developing a technology of dehydrating highly-watered petrochemical products.

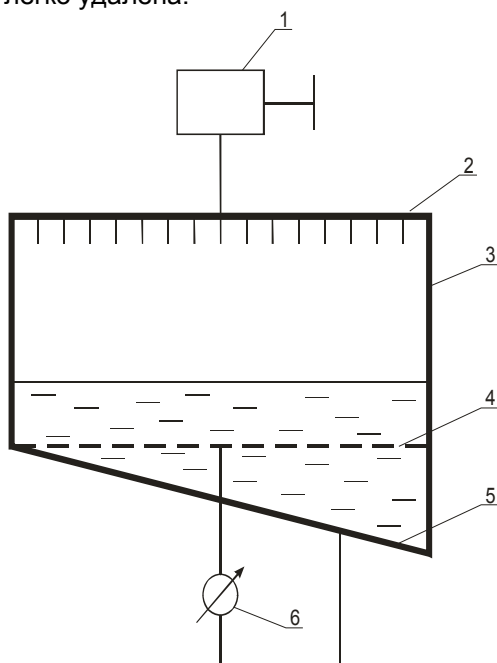
Key words: strong electric fields, self-organization, dehydrator, corona discharge, Ginzburg-Landau equation, Galerkin method, Fokker-Planck equation, method of moments.

В работе [1] описано явление самоорганизации сотовой системы водяных проводящих каналов в водно-масляной эмульсии, на поверхность которой нанесен электрический заряд (см. рисунок). Эти каналы образуются между свободной поверхностью заряженной жидкости и заземленной металлической сеткой, находящейся внутри эмульсии. «Накачка» заряда на свободную поверхность жидкости осуществляется при помощи коронного разряда постоянного тока. В качестве коронирующего электрода используется металлический лист с иглками, подключенный к высоковольтному выводу источника высокого напряжения.

Размеры каналов и область существования этой структуры ограничены электропроводностью эмульсии (10–20 % воды). Это явление может быть использовано в технологии обезвожива-

ния масел и нефтепродуктов, когда технология, основанная на электрокоалесценции капелек воды в эмульсии под действием сильного электрического поля, созданного погруженными в эмульсию электродами, не работает [2]. При заводнении 1–2 % между погруженными в эмульсию электродами образуются проводящие цепочки, закорачивающие межэлектродный промежуток. При включении источника высокого напряжения на свободную поверхность жидкости в виде отдельных «пятен», располагающихся точно под коронирующими иглами, наносится ионный заряд. Размеры пятен легко определить визуально, заменив жидкость металлической пластиной, покрытой тонким слоем вазелина. Эти пятна хорошо видны при боковом освещении. Если время накачки заряда за счет проводимости эмульсии бу-

дет меньше времени его стекания, то электрическое поле, созданное этим зарядом внутри эмульсии, будет нарастать. Эксперимент показывает, что реакцией эмульсии на накопление поверхностного заряда является самоорганизация в ней цилиндрических водяных проводящих каналов диаметром 3–5 мм, располагающихся против коронирующих игл и распространяющихся от свободной поверхности жидкости до заземленного электрода. Эти каналы, похожие на пчелиные соты, обеспечивают стекание заряда с поверхности жидкости. После кратковременного отключения высокого напряжения вода из каналов уходит под сетку, вытесняя оттуда более легкую эмульсию. Ввиду того, что сетка и дно находятся под одним потенциалом, при следующем включении источника напряжения вода остается на дне и может быть легко удалена.



Принципиальная схема электродегидратора: 1 – источник высокого напряжения; 2 – коронирующий электрод; 3 – юветка с эмульсией; 4 – металлическая сетка; 5 – металлическое дно; 6 – микроамперметр

Для построения математической модели образовавшейся структуры воспользуемся формальным подходом, основанным на уравнении Гинзбурга-Ландау, нашедшим применение в теории самоорганизации диссипативных структур [3]. Это уравнение сформулируем для комплексной функции $\psi(x, y, z, t)$, квадрат модуля которой определяет параметр порядка системы. Таким параметром порядка в нашем случае является концентрация молекул воды в единице объема $n(x, y, z, t)$:

$$n(x, y, z, t) = |\psi(x, y, z, t)|^2. \quad (1)$$

С учетом сказанного имеем

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = a_1 \text{Div} \psi + a_2 (\vec{g} \nabla \psi) + a_3 \psi + a_4 \psi^3, \quad (2)$$

где a_1 – a_4 – эмпирические коэффициенты; \vec{g} – единичный вектор, направленный по скорости движения капелек воды под действием электрических сил.

Уравнение (2) – это уравнение непрерывности для ψ -функции. В нем первое слагаемое определяет диффузию диполей воды, второе – их направленное движение, третье слагаемое учитывает скорость формирования проводящих каналов, четвертое является стабилизирующим фактором и связано с обменом диполями воды между отдельными ячейками.

Управляющим параметром является плотность инжектируемого через свободную поверхность тока j . При плотности тока $j < j_{\text{кр}}$ диполи воды в эмульсии распределены равномерно, и электрический ток обусловлен электрофорезом. При $j = j_{\text{кр}}$ происходит нарушение симметрии в распределении диполей по объему. Этот факт учитывается переключением системы, заключающимся в том, что коэффициент a_3 изменяет знак:

$$a_3 = a \left(\frac{j}{j_{\text{кр}}} - 1 \right). \quad (3)$$

Найдем решение указанного уравнения для стационарного случая. В бесконечно протяженной среде без граничных условий решение должно носить периодический характер. Для его нахождения разобьем жидкость на отдельные макроячейки радиусом L так, чтобы площадь поверхности отдельной ячейки πL^2 была равна площади ионного пятна. Эксперимент показывает, что процессы в каждой ячейке одинаковы, поэтому в первом приближении взаимодействием между отдельными ячейками можно пренебречь, опустив при этом кубическое слагаемое. Выбирая в качестве масштаба длину L и переходя к безразмерным переменным, получим

$$\Delta \psi + \varepsilon (\vec{\gamma} \nabla) \psi + 2\omega^2 \psi = 0, \quad (4)$$

где $\varepsilon = a_2 L / a_1$, $2\omega^2 = a_3 L^2 / a_1$ – безразмерные параметры.

Для того, чтобы понять характер зарождающейся структуры, найдем решение данного уравнения для слабого электрического поля, т.е. при $\varepsilon \ll 1$. В задаче фигурируют два масштаба длины: радиус ячейки L и радиус канала $R \ll L$. Используя метод двухмасштабного формализма, представим решение в виде ряда по степеням ε

$$\psi = \psi_0 + \varepsilon \psi_1 + \varepsilon^2 \psi_2 + \dots \quad (5)$$

и введем два вида переменных:

$$r_1(x_1, y_1) = r, \quad r_2(x_2, y_2) = \varepsilon r.$$

Так как электрическое поле в перпендикулярном направлении к поверхности жидкости z однородно, то вектор r имеет только две компоненты – x и y . Учитывая, что

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{dx_1}{dx} + \frac{\partial}{\partial x_2} \frac{dx_2}{dx} = \frac{\partial}{\partial x_1} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial x_2},$$

получим следующие выражения для операторов Гамильтона и Лапласа:

$$\nabla = \nabla_1 + \varepsilon \nabla_2; \quad (6)$$

$$\Delta = \Delta_1 + 2\varepsilon \nabla_1 \nabla_2 + \varepsilon^2 \Delta_2, \quad (7)$$

где

$$\nabla_1 = i \frac{\partial}{\partial x_1} + j \frac{\partial}{\partial y_1}; \quad \nabla_2 = i \frac{\partial}{\partial x_2} + j \frac{\partial}{\partial y_2};$$

$$\Delta_1 = \nabla_1^2; \quad \Delta_2 = \nabla_2^2.$$

Подставляя (5) в уравнение (4) и группируя члены с одинаковыми степенями ε , получим:

- для ε^0

$$\Delta_1 \psi_0 + 2\omega^2 \psi_0 = 0; \quad (8)$$

- для ε^1

$$\Delta_1 \psi_1 + 2\omega^2 \psi_1 = -2\nabla_1 \nabla_2 \psi_0 - (\nabla_1^2 \psi_0). \quad (9)$$

Возникающая структура имеет одинаковый вид по x и y , поэтому решение уравнения (8) представим в комплексной форме:

$$\psi_0(x, y) = j(x_2, y_2) \exp(i\omega x_1 + i\omega x_2). \quad (10)$$

Подставляя (10) в (9), получим

$$\Delta_1 \psi_1 + 2\omega^2 \psi_1 = -2i\omega \exp(i\omega(x_1 + y_1)) \times \left[\frac{\partial j}{\partial x_2} + \frac{\partial j}{\partial y_2} + \frac{j}{2}(\bar{y}i + \bar{y}j) \right]. \quad (11)$$

Прямой подстановкой легко убедиться, что решение этого уравнения имеет вид

$$\psi_1(x_1, y) \sim (x_1 + y_1) \exp(i\omega(x_1 + y_1)). \quad (12)$$

Из этого следует, что в пределе при $x_1 \rightarrow \infty$ и $y_1 \rightarrow \infty$ малая поправка становится значительно больше основного решения. Для устранения возникшего противоречия необходимо потребовать, чтобы множитель, стоящий в квадратных скобках в правой части уравнения (11), был равен нулю. Поскольку водный канал имеет цилиндрическую форму, а φ не зависит от z , то, переходя в плоскости xu к полярным координатам, с учетом азимутальной симметрии электрического поля (единичный вектор γ направлен по радиус-вектору) для отдельной ячейки получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r_2} + \frac{\varphi}{2} = 0. \quad (13)$$

С учетом того, что $r_2 = \varepsilon r$, получим

$$\varphi = \varphi_{np} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{2}(r - R)\right], \quad (14)$$

где координата $r \leq R$ отсчитывается от оси канала, расположенного в центре ячейки.

Подставляя выражения (14) и (10) в (1), имеем

$$n = n_{np} \left\{ \exp[-\varepsilon(r - R)] \right\} \cos^2(\omega x) \cos^2(\omega y), \quad (15)$$

где $\omega = \pi/(2L)$ – пространственный период структуры; n_{np} – предельная концентрация воды в канале, определяемая ее плотностью.

В рамках используемого формального подхода малый параметр ε неизвестен. Однако полученный результат позволяет, тем не менее, высказать определенные суждения относительно характера решения в области сильного электрического поля. Дело в том, что периодичность структуры, задаваемая шагом коронирующих игл, в области сильного поля остается прежней. Изменится лишь характер распределения диполей воды в пределах отдельной ячейки: из «размазанного», определяемого формулой (15), распределе-

ние должно стать более концентрированным с узкой переходной областью. Ширина этой области L_1 может быть оценена на основе правила размерностей $L_1 \sim R^2/L$. Таким образом, при сильном электрическом поле решение уравнения может быть представлено в виде

$$\psi = f\left(\frac{r-R}{L_1}\right) \cos(\omega x) \cos(\omega y), \quad (16)$$

где функция f определяет распределение диполей воды внутри канала, а гармонические множители определяют распределение каналов в плоскости xu . Подставляя это выражение в исходное уравнение (4) и переходя к цилиндрическим координатам, получим для отдельной ячейки

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) + \varepsilon \frac{df}{dr} + 2\omega^2 f = 0. \quad (17)$$

В (17) учтено, что в пределах проводящего канала гармонические множители практически не изменяются, так как выполняются очевидные неравенства $R \ll L$ и $L_1 \ll L$.

Решение уравнения (17) позволяет получить значение неизвестного параметра ε . Для его нахождения воспользуемся методом Галеркина [4], суть которого состоит в том, что приближенное решение уравнения (17) ищем в виде линейной суперпозиции некоторых базисных функций, удовлетворяющих граничным условиям. Коэффициенты разложения находим из интегральных соотношений, выражающих ортогональность невязки к каждой базисной функции. Поскольку нас интересует качественная сторона дела, ограничимся одной базисной функцией:

$$f(r) = \frac{f_{np}}{\left[\exp\left(\frac{r-R}{L_1}\right) + 1 \right]}. \quad (18)$$

Подставим эту функцию в уравнение (17), умножим каждое слагаемое на $f(r)$ и проинтегрируем в пределах ячейки. После элементарных вычислений получим:

$$\pi f_{np}^2 + 2\pi f_{np}^2 \omega^2 = \frac{\pi \varepsilon f_{np}^2 L_1}{2\sqrt{2}L}, \quad (19)$$

$$\varepsilon = \frac{2\sqrt{2}L(1 + \pi^2/2)}{L_1}. \quad (20)$$

Возвращаясь к размерным величинам, получим для сильного электрического поля

$$n(x, y) = \frac{n_{np}}{\exp[(r-R)/L_1] + 1} \cos^2\left(\frac{\pi x}{2L}\right) \cos^2\left(\frac{\pi y}{2L}\right). \quad (21)$$

Появление поверхности раздела между водным каналом и маслом энергетически невыгодно, поэтому при недостаточных размерах канала зародыша он оказывается неустойчивым и распадается. Устойчивыми являются каналы, начиная с некоторого определенного размера $R_{кр}$, который можно назвать критическим. Согласно данным нашего эксперимента, он составляет 2–3 мм. С учетом того, что общее количество диполей воды в пределах ячейки сохраняется, можно найти кон-

центрацию воды в масле, при которой становится возможным данный вид самоорганизации:

$$C^3 \frac{R_{кр}^2 \rho_B}{L^2 \rho_M} \quad (22)$$

Рассчитаем кинетику роста водных каналов. Поскольку рассматриваемая модель является полуэмпирической, при описании релаксации системы к стационарному состоянию можно ограничиться линейным приближением. В связи с этим кинетика роста среднего по объему канала числа диполей $\langle N \rangle$ может быть представлена в виде

$$\frac{dN}{dt} = \frac{Np}{\tau} \left(1 - \frac{N}{Np} \right) \quad (23)$$

В процессе самоорганизации водных каналов флуктуации числа диполей в них существенны, поэтому детерминированного описания недостаточно и необходимо перейти к стохастическому. Так как процесс роста каналов является непрерывным, то его стохастическим аналогом является непрерывный Марковский процесс, подчиняющийся уравнению Фоккера-Планка [5]:

$$\frac{\partial p(N,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial N} [A(N,t)p(N,t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial N^2} [B(N,t)p(N,t)], \quad (24)$$

где $A(N) = \int_0^\infty qw(N,q)dq$, $B(N) = \frac{1}{2} \int_0^\infty q^2 w(N,q)dq$ – кинетические коэффициенты, представляющие собой соответственно среднее и среднеквадратичное изменение числа диполей воды в канале за единицу времени.

Вероятность $w(N,q)dq$ изменения числа диполей в канале за единицу времени от N до $N+q$ определяет средний поток диполей воды в канал, когда число диполей в канал фиксировано и равно N . Действительно, вероятность попадания в канал за время dt двух диполей равна $\left[\int w(N,q)dqdt \right]^2$; она представляет собой величину второго порядка малости по dt , которой можно пренебречь. Тем более можно пренебречь вероятностями попадания в канал трех и большего числа диполей за время dt . Таким образом, среднее число диполей, попадающих в канал за единицу времени, будет равно $\int qw(N,q)dq$.

На практике представляет интерес не сама функция распределения, а средние величины и их флуктуации, для нахождения которых воспользуемся методом моментов [5].

Для этого умножим все члены уравнения на N^m ($m = 1, 2, 3, \dots$) и проинтегрируем по N :

$$\int_0^\infty \frac{\partial p}{\partial t} N^m dN = - \int_0^\infty N^m \frac{\partial}{\partial N} (A \cdot p) dN + \frac{1}{2} \int_0^\infty N^m \frac{\partial^2}{\partial N^2} (B \cdot p) dN \quad (25)$$

Правую часть уравнения (24) проинтегрируем по частям:

$$\int_0^\infty N^m \frac{\partial}{\partial N} (A \cdot p) dN = N^m (A \cdot p) \Big|_0^\infty - \quad (26)$$

$$-m \int_0^\infty N^{m-1} (A \cdot p) dN = -m \langle AN^{m-1} \rangle;$$

$$\int_0^\infty N^m \frac{\partial^2}{\partial N^2} (Bp) dN = N^m \frac{\partial}{\partial N} (Bp) \Big|_0^\infty - \quad (27)$$

$$-m \int_0^\infty N^{m-1} \frac{\partial}{\partial N} (Bp) dN = m(m-1) \langle BN^{m-2} \rangle.$$

Здесь использованы граничные условия $p(0) = p(\infty) = 0$.

Подставляя (26) и (27) в (25), получим

$$\frac{\partial \langle N^m \rangle}{\partial t} = m \langle AN^{m-1} \rangle + \frac{1}{2} m(m-1) \langle BN^{m-2} \rangle. \quad (28)$$

Полагая $m = 1$, получим уравнение для среднего числа дефектов:

$$\frac{d \langle N \rangle}{dt} = \langle A(N, t) \rangle \quad (29)$$

Уравнение (29) имеет простой физический смысл: скорость изменения среднего числа диполей в канале определяется средним потоком диполей в канал. Однако, чтобы воспользоваться этим уравнением, нужно перейти от среднего потока к потоку от среднего числа диполей: $\langle A(N) \rangle \rightarrow A(\langle N \rangle)$. Для этого разложим $A(N)$ в ряд Тейлора вблизи $\langle N \rangle$:

$$A(N) \approx A(\langle N \rangle) + A'(\langle N \rangle)_{N=\langle N \rangle} (N - \langle N \rangle) + \frac{1}{2} A''(\langle N \rangle)_{N=\langle N \rangle} (N - \langle N \rangle)^2,$$

$$\text{и усредним по } N: \langle A(N) \rangle \approx A(\langle N \rangle) + \frac{1}{2} A''_{N=\langle N \rangle} \times \Delta.$$

При малой дисперсии $\frac{\Delta}{\langle N \rangle^2} \ll 1$ уравнение (29)

принимает вид

$$\frac{d \langle N \rangle}{dt} = A(\langle N \rangle). \quad (30)$$

Это уравнение на детерминированном уровне описания определяет кинетику роста диполей в канале. Считая частицы однодипольными, на основании (23) и (30) получим:

$$A(\langle N \rangle) = \frac{Np}{\tau} \left(1 - \frac{N}{Np} \right); \quad B(\langle N \rangle) = \frac{1}{2} \frac{Np}{\tau} \left(1 - \frac{N}{Np} \right). \quad (31)$$

Аналогичным образом получим уравнение для дисперсии распределения $\Delta = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$. Полагая в уравнении (25) $m = 2$, получим

$$\frac{d \langle N^2 \rangle}{dt} = 2 \langle AN \rangle + \langle B \rangle. \quad (32)$$

Умножив (30) на $\langle N \rangle$, найдем

$$\frac{d \langle N \rangle^2}{dt} = 2A(\langle N \rangle) \times \langle N \rangle. \quad (33)$$

Подставляя (32) и (33) в выражение для дисперсии, после несложных вычислений найдем в том же приближении

$$\frac{d\Delta}{dt} = 2A^2(\langle N \rangle, t)\Delta + B(\langle N \rangle, t). \quad (34)$$

Если коэффициенты A и B явно от времени не зависят или переменные N и t разделяются, то, поделив (34) на (33), можно перейти к уравнению

$$\frac{d\Delta}{d\langle N \rangle} = \Delta \frac{d}{d\langle N \rangle} \left[\ln A^2(\langle N \rangle) \right] + \frac{B(\langle N \rangle)}{A(\langle N \rangle)}, \quad (35)$$

которое интегрируется в квадратурах

$$\Delta = \frac{A^2(\langle N \rangle)}{A^2(\langle N_0 \rangle)} \left[\Delta_0 + A^2(\langle N_0 \rangle) \int_{\langle N_0 \rangle}^{\langle N \rangle} \frac{B(N)}{A^3(N)} dN \right]. \quad (36)$$

Подставляя (32) и (33) в (36), при нулевых начальных условиях получим

$$\Delta = \langle N \rangle \left(1 - \frac{\langle N \rangle}{N_{\text{пр}}} \right). \quad (37)$$

Максимум дисперсии достигается при $\langle N \rangle / N_{\text{пр}} = 1/2$, а дисперсия в максимуме равна

$$\Delta = \frac{1}{4} N_{\text{пр}}. \quad (38)$$

Экспериментальная проверка эффективности разделения водной эмульсии трансформаторного масла показала, что при очистке от воды при

ее содержании в эмульсии от 10 до 1 % плотность тока составила 2 мА/м^2 , а удельные энергозатраты – $\sim 3 \text{ кВт/м}^3$.

Список литературы

1. Семенов В.К. Самоорганизация диссипативных структур в заряженных жидких диэлектриках // Вестник ИГЭУ. – 2013. – Вып. 5. – С. 69–72.
2. Панченко Г.М., Цабек Л.К. Поведение эмульсий во внешнем электрическом поле. – М.: Химия, 1969.
3. Хакен Г. Синергетика: иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. – М.: Мир, 1985.
4. Канторович Л.В., Крылов В.И. Приближенные методы высшего анализа. – М.: Наука, 1962.
5. Семенов В.К. Статистическая физика. – Иваново, 2005.

References

1. Panchenkov, G.M., Tsabek, L.K. *Povedenie emul'siy vo vneshnem elektricheskom pole* [Behaviour of emulsions in external electric field]. Moscow, Khimiya, 1969.
2. Khaken, G. *Sinergetika: ierarkhiya neustoychivostey v samoorganizuyushchikhsya sistemakh i ustroystvakh* [Synergetics: instability hierarchy in self-organizing systems and devices]. Moscow, Mir, 1985.
3. Kantorovich, L.V., Krylov, V.I. *Priblizhennyye metody vysshego analiza* [Approximate methods of high analysis]. Moscow, Nauka, 1962.
4. Semyonov, V.K. *Statisticheskaya fizika* [Statistical physics]. Ivanovo, 2005.

Семенов Владимир Константинович,

ФГБОУВПО «Ивановский государственный энергетический университет имени В.И. Ленина»,
доктор технических наук, профессор кафедры атомных электростанций,
e-mail: prp@aes.ispu.ru