

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ВО ЛЬДУ И МЕРЗЛЫХ ПОРОДАХ

УДК 551.328/345

ТЕРМОЭЛЕКТРОПОЛЯРИЗАЦИЯ ЛЬДА С ПОРИСТЫМИ ЧАСТИЦАМИ.

I. Диффузионный механизм*

В.С. Колунин, А.В. Колунин

Институт криосферы Земли СО РАН, 625000, Тюмень, а/я 1230, Россия, askold@ikz.ru

Теоретически исследуется термоэлектрополяризация льда с пористыми частицами, насыщенными водным раствором электролита, под действием диффузионного механизма. Сформулирована и решена сопряженная задача теплопроводности, фильтрации, диффузии, электропроводности и электростатики для отдельной ячейки среды. Электрическая разность потенциалов, вызванная градиентом температуры, во льду с включениями превышает потенциал поляризации чистого льда почти на порядок и может достигать величины около 150 мВ/К.

Лед, пористая частица, раствор электролита, термоэлектрополяризация

THERMOELECTRIC POLARIZATION OF ICE WITH POROUS PARTICLES.

I. Diffusion mechanism

V.S. Kolunin, A.V. Kolunin

Earth Cryosphere Institute SB RAS, 625000, Tyumen, P/O box 1230, Russia, askold@ikz.ru

Thermoelectric polarization of ice with porous particles saturated by the electrolytic solution is studied theoretically. The thermal, filtration, diffusion, electroconductivity and electrostatics problems are stated and solved for an elementary cell of the medium. The electric polarization potential of ice with the inclusions may be one order more than the polarization potential of the pure ice and can reach the value of ~150 mV/K.

Ice, porous particle, electrolytic solution, thermoelectric polarization

ВВЕДЕНИЕ

Промерзание мелкодисперсных водонасыщенных грунтов приводит к перераспределению компонентов грунта, движению влаги из талой части в область фазовых переходов и увеличению льдистости грунта. Несмотря на длительную историю изучения подобных систем, многие проблемы еще остаются нерешенными. Среди них – роль движения льда относительно каркаса пористой среды в процессах переноса и, в частности, в перераспределении ионов в системе.

Перемещение льда относительно минерального каркаса пористой среды сопровождается парными фазовыми переходами плавление–замерзание. Фазовые переходы могут значительно усиливать перекрестные эффекты. Например, замерзание воды приводит к разделению электрических зарядов в области фазовой границы (термоэлектрический эффект). Потенциал кристаллизации может достигать сотен вольт [Шавлов, 1996]. И наоборот, электрические ионы, содержащиеся в метастабиль-

ной фазе, оказывают влияние на скорость образования новой фазы [Аникин, Плотников, 2004].

Промораживание дисперсных сред (тепловой поток) приводит к массопереносу и пространственному перераспределению компонентов в системе – образованию криогенных текстур и областей концентрирования ионов [Остроумов, Остроумова, 2004]. Разность потенциалов между талым и мерзлым грунтами может достигать порядка 100 мВ [Hanley, Rao, 1980; Rao, Hanley, 1980].

Обычно полагается, что образование диссипативных структур (вихревые токи или концентрационные колебания) в термодинамической системе происходит вдали от равновесия [Пригожин, Стенгерс, 1986]. В гетерогенных системах с развитой межфазной поверхностью это условие, по-видимому, не является необходимым. В дисперсных средах с фазовыми переходами диссипативные структуры могут возникать при малом отклонении системы от состояния равновесия [Kolunin, Kolunin,

* Продолжение – “Термоэлектрополяризация льда с пористыми частицами. II. Механизм двойного электрического слоя” – будет опубликовано в журнале “Криосфера Земли” в 2009 г.

2006]. Поскольку подобные системы широко распространены в природе, детальное изучение их свойств представляет не только научный, но и практический интерес.

В настоящей работе исследуется термоэлектрополяризация льда с пористыми частицами, насыщенными раствором электролита, под действием диффузионного механизма.

В градиентном поле температуры объекты (пузырьки, капельки, частицы и др.), находящиеся во льду, приходят в движение. Перемещение включений происходит вследствие режеляции и сопровождается парными фазовыми переходами плавление–замерзание.

Здесь уместно отметить, что включения могут иметь биологическую природу. Вмороженные микроорганизмы также способны мигрировать через лед посредством режеляционного механизма. В свою очередь, длительное нахождение вблизи границы фазового перехода может влиять на их биологические свойства.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Рассмотрим одномерный стационарный процесс тепломассопереноса через лед с мелкопористыми частицами, которые периодически распределены в пространстве (рис. 1). Частицы насыщены раствором электролита и проницаемы для текучей субстанции. Газовая фаза отсутствует. Термодинамические условия запрещают проникновение льда в поры частицы. Лед полагается жестким телом, непроницаемым для флюида.

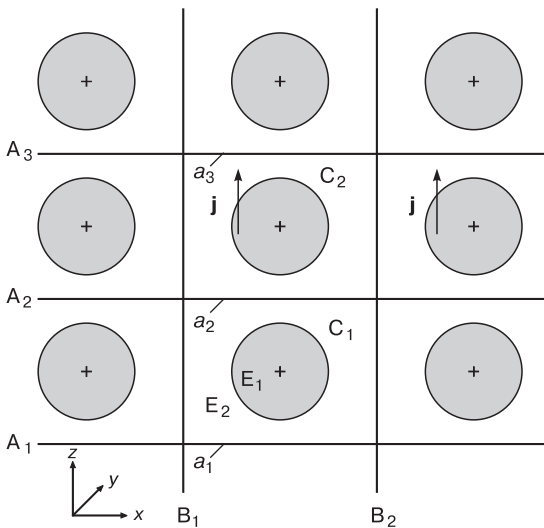


Рис. 1. Фрагмент льда (E₂) с частицами (E₁).
 A₁, A₂,... – сечения постоянных термодинамических потенциалов; B₁, B₂,... – сечения, потоки через которые равны нулю; a₁, a₂,... – грани элементарных ячеек среды; j – плотность потока.

При движении включения относительно льда концентрация раствора внутри частицы зависит от пространственных координат. В силу того что коэффициенты диффузии ионов раствора различны, происходит электрическая поляризация частицы. Поляризация включения приводит к возникновению разности потенциалов во льду. Цель настоящей работы – получить зависимость величины потенциала электрической поляризации от наложенного на лед градиента температуры. Электрические свойства элементов ячейки различны: частица проводит электрический ток, лед – диэлектрик.

Задачи электропроводности в частицах и электростатики во льду для среды в целом сводятся к аналогичной задаче для отдельной ячейки среды (рис. 2), на горизонтальных гранях которой заданы постоянные значения температуры и электрического потенциала, а потоки тепла и векторы напряженности через боковые грани равны нулю. Систему координат привяжем к каркасу частицы. В силу симметрии задачи скорость движения льда v_i относительно частицы параллельна оси Z.

Для определения скорости движения включения во льду возникает необходимость решения задач теплопроводности, фильтрации и диффузии. В первой части раздела приводится вывод уравнений для определения полей температуры, давления жидкости, концентрации раствора и электрического потенциала, во второй части – граничные условия.

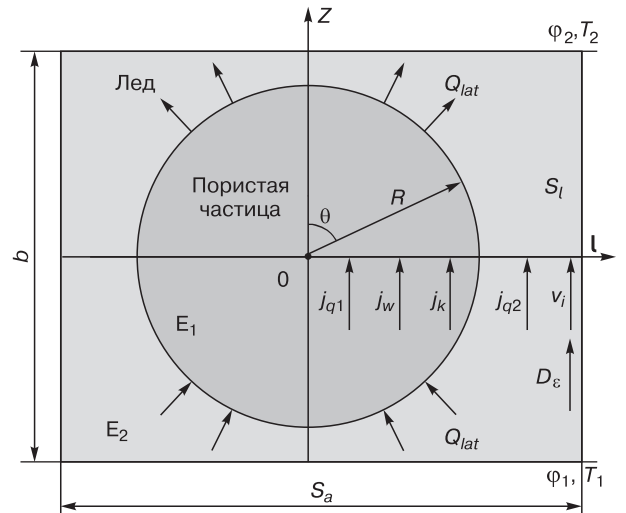


Рис. 2. Общая схема потоков в ячейке для системы “частицы во льду”.

Пространственные величины: b – высота ячейки; S_a, S_l – площади основания и боковых граней; R – радиус включения; l – вектор, нормальный к боковой грани. Поточковые величины: Q_{lat} – производство тепла при фазовом переходе вода–лед; j_{q1}, j_w, j_k – z-составляющие плотностей тепла, воды и ионов (k = 1, 2) в элементе E₁; j_{q2}, D_ε – z-составляющие плотности тепла и электрической индукции в элементе E₂; v_i – скорость льда. Потенциалы: T₁, φ₁ – температура и электрический потенциал на нижней грани ячейки; T₂, φ₂ – температура и электрический потенциал на верхней грани ячейки.

Уравнения тепломассопереноса

Примем следующие упрощающие предположения:

– элементы ячейки E_1 и E_2 являются однородными и обладают изотропными свойствами;

– каркас пористой среды E_1 не деформируем, не адсорбирует растворенное вещество и не вступает в химические и ионно-обменные реакции с раствором;

– лед отторгает все инородные примеси и является идеальным диэлектриком;

– мелкопористая среда E_1 насыщена бинарным раствором сильного электролита и не обладает осмотическими и электроосмотическими свойствами;

– термодинамические условия исключают образование твердой фазы в растворе (замерзание воды или выпадение кристаллов растворенного вещества).

Под локальными физическими величинами в пространстве E_1 ячейки (см. рис. 2) будем подразумевать величины, осредненные по представительному элементарному объему [Бэр и др., 1971], размер которого по крайней мере на порядок превышает характерный размер неоднородности элемента E_1 .

В принятых предположениях уравнение сохранения энергии в совокупности с законом Фурье (законом переноса тепла) дают уравнение Лапласа для температуры T в элементах ячейки E_1 и E_2 :

$$\Delta T = 0, \quad (1)$$

где Δ – оператор Лапласа.

Более детально остановимся на выводе уравнений массопереноса в частице (см. рис. 2, элемент E_1). Через элемент E_1 происходит перенос трех составляющих раствора (ионов растворенного вещества и воды), скорости движения которых отличны друг от друга.

В силу принятых допущений плотность объемного потока раствора подчиняется закону Дарси:

$$\mathbf{j}_V = -K_h \nabla p, \quad (2)$$

где K_h – коэффициент гидропроводности среды; p – давление жидкости; \mathbf{j}_V – плотность объемного потока раствора, которая выражается через плотности молярных потоков компонентов смеси согласно соотношению [Хаазе, 1967]

$$\mathbf{j}_V = V_1 \mathbf{j}_1 + V_2 \mathbf{j}_2 + V_w \mathbf{j}_w, \quad (3)$$

где V_1, V_2, V_w – парциальные молярные объемы ионов и воды в растворе.

Направленное движение ионов в растворе вызывается тремя источниками: конвекцией, диффузией и электрическим полем. Молярные плотности потоков ионов растворенного вещества представляются в следующем виде [Эткинс, 1980]:

$$\mathbf{j}_k = -c_k u_k \nabla \varphi - D_k \nabla c_k + c_k \mathbf{j}_V, \quad k = 1, 2, \quad (4)$$

где c_k, u_k, D_k – молярная концентрация, подвижность и коэффициент диффузии k -иона; φ – электрический потенциал.

Подвижность k -иона связана с коэффициентом диффузии соотношением Эйнштейна

$$D_k = \frac{k_B T u_k}{e z_k},$$

где k_B – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; $e z_k$ – заряд k -иона (z_k – положителен для катионов и отрицателен для анионов). Заметим, что подвижности ионов имеют различные знаки, совпадающие со знаком заряда иона.

Внутри области E_1 (однородная среда) предполагается локальная (осредненная по представительному элементарному объему) нейтральность раствора [Мюнстер, 2002], поэтому молярные концентрации ионов связаны с концентрацией раствора c_s равенствами

$$c_s = \frac{c_1}{\nu_1} = \frac{c_2}{\nu_2},$$

где ν_1, ν_2 – число ионов в молекуле растворенного вещества ($z_1 \nu_1 + z_2 \nu_2 = 0$).

Закон переноса ионов (4) с учетом последнего равенства принимает вид

$$\mathbf{j}_k = -\nu_k c_s u_k \nabla \varphi - \nu_k D_k \nabla c_s + \nu_k c_s \mathbf{j}_V, \quad k = 1, 2. \quad (5)$$

Закон сохранения массы для воды и ионов растворенного вещества

$$\nabla \cdot \mathbf{j}_w = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{j}_k = 0, \quad k = 1, 2,$$

в совокупности с законами переноса (2), (5) и определением (3) после соответствующих линейных преобразований [Колунин, 2005б] дает:

– уравнение Лапласа для давления жидкости p

$$\Delta p = 0, \quad (6)$$

– уравнение Фика для концентрации раствора c_s

$$\Delta c_s + \frac{K_h}{D_n} \nabla \cdot (c_s \nabla p) = 0, \quad (7)$$

$$\text{где } D_n = \frac{(\nu_1 + \nu_2) D_1 D_2}{\nu_2 D_1 + \nu_1 D_2},$$

– уравнение для электрического потенциала φ

$$\nabla \cdot (c_s \nabla \varphi) - \frac{D_n}{D_e} \Delta c_s = 0, \quad (8)$$

$$\text{где } D_e = \frac{(\nu_1 + \nu_2) u_1 u_2}{\nu_1 u_1 + \nu_2 u_2}.$$

В силу принятого предположения о том, что лед – идеальный диэлектрик, уравнение для электрического потенциала в области E_2 представляет собой уравнение Лапласа:

$$\Delta \varphi = 0. \quad (9)$$

Граничные условия

На основаниях ячейки заданы постоянные значения температуры и электрического потенциала: на нижней грани ($z = -b/2$)

$$T = T_1, \quad \varphi = \varphi_1, \quad (10)$$

на верхней грани ($z = b/2$)

$$T = T_2, \quad \varphi = \varphi_2. \quad (11)$$

Поток тепла через боковые грани ячейки (S_l) и нормальная составляющая напряженности электрического поля равны нулю:

$$\frac{dT}{dl} = 0, \quad \frac{d\varphi}{dl} = 0, \quad (12)$$

где через $\frac{d}{dl}$ обозначены производные по направлению \mathbf{l} , перпендикулярному боковой поверхности.

На поверхности включения (на контакте льда и мелкопористой среды) граничные условия задаются из следующих физических требований: непрерывность температуры, давления, концентрации и электрического потенциала. По отношению к потокам требуется выполнение баланса тепла и массы воды, а также полное отторжение льдом примесей, содержащихся в поровом растворе.

При записи баланса тепла должно приниматься во внимание наличие тепловыделения на границе раздела лед–пористая среда (условие Стефана).

Условия на границе включения имеют следующий вид:

– для температуры

$$T|_{r=R-0} = T|_{r=R+0} \quad (\text{непрерывность температуры}), \quad (13)$$

$$\begin{aligned} -\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R-0} - \left(-\lambda_2 \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R+0} \right) = \\ = -\kappa v_i \cos\theta / V_i \quad (\text{условие Стефана}), \quad (14) \end{aligned}$$

где κ – молярная теплота плавления льда; V_i – молярный объем льда; λ_1, λ_2 – коэффициенты теплопроводности элементов ячейки E_1 и E_2 ; R – радиус включения; r, θ – радиус и угол в сферической системе координат,

– для воды (условие баланса массы для воды)

$$j_{wr} \Big|_{r=R-0} = v_i \cos\theta / V_i, \quad (15)$$

– для растворенного вещества (условие отторжения примесей льдом)

$$j_{kr} \Big|_{r=R-0} = 0, \quad k = 1, 2, \quad (16)$$

где нижний индекс r обозначает радиальную составляющую потоков в сферической системе координат. В соотношениях (14), (15) учтено, что в силу симметрии скорость движения льда параллельна оси Z .

Из равенств (2), (3), (5) и (14)–(16) следуют граничные условия:

– для давления p

$$\frac{\partial p}{\partial r} \Big|_{r=R-0} = -\frac{V_w v_i \cos\theta}{V_i K_h}, \quad (17)$$

– для концентрации c_s

$$\left(\frac{\partial c_s}{\partial r} - \frac{V_w v_i \cos\theta}{V_i D_n} c_s \right) \Big|_{r=R-0} = 0, \quad (18)$$

– для электрического потенциала φ

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} \Big|_{r=R-0} = \frac{V_w v_i \cos\theta}{V_i D_e}. \quad (19)$$

На границе раздела лед–пористая среда с электролитом задается помимо соотношения (19) условие непрерывности электрического потенциала:

$$\varphi|_{r=R-0} = \varphi|_{r=R+0}. \quad (20)$$

Скорость движения льда v_i , входящая в граничные условия (14), (17)–(19), находится из условий механического равновесия частицы и локального фазового равновесия льда и воды в растворе. Без учета действия внешних массовых сил эти условия приводят к следующему соотношению [Колунин, 2005a]:

$$\int_{S_R} \left(\frac{V_w}{V_i} p_R - \frac{\kappa T_R}{T_0 V_i} - \frac{\gamma_w}{V_i} c_{sR} \right) \mathbf{n} dS = 0, \quad (21)$$

где p_R, T_R, c_{sR} – давление жидкости, температура и молярная концентрация раствора на поверхности включения S_R ; \mathbf{n} – внешняя нормаль к элементу поверхности dS ; $\gamma_w = -\partial \mu_w / \partial c_s$, μ_w – химический потенциал воды в растворе; $T_0 = 273,15$ К. Для идеального раствора электролита $\gamma_w = i R_g T V_w$, где i – изотонический множитель ($i = \nu_1 + \nu_2$); R_g – универсальная газовая постоянная.

Совокупность уравнений (10)–(14), (17)–(21) – граничные условия для задачи теплопереноса в ячейке, которая представляет собой систему уравнений: для температуры (1), электрического потенциала (9) и (8) в элементах ячейки E_1 и E_2 , а также для давления (6) и концентрации (7) в элементе E_2 .

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ В ЧАСТИЦЕ

Потенциал электрического поля в частице удовлетворяет уравнению (8), которое содержит функцию концентрации $c_s(\mathbf{r})$ порового раствора. Распределение растворенного вещества в частице получается после решения уравнений (6) и (7) с граничными условиями (17) и (18) и имеет следующий вид:

$$c_s(\mathbf{r}) = B e^{A z}, \quad (22)$$

где $A = \frac{V_w v_i}{V_i D_n}$; $B = \frac{(AR)^3 c_{s0}}{3[AR \operatorname{ch}(AR) - \operatorname{sh}(AR)]}$; c_{s0} – средняя концентрация раствора.

Уравнение (8) с функцией концентрации c_s (22) и граничным условием (19) имеет аналитическое решение

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_m + \frac{V_w}{V_i} \frac{v_i}{D_e} z, \quad (23)$$

где φ_m – потенциал в сечении $z = 0$.

ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ВО ЛЬДУ

Электрический потенциал во льду удовлетворяет уравнению Лапласа. Граничное условие на поверхности включения находится из равенства (23) при $z = R \cos \theta$ с точностью до постоянной φ_m . Константа φ_m должна быть согласована с заданными потенциалами на горизонтальных гранях ячейки. Задача электростатики в области E_2 решена аналитически методом анизотропной проводимости (проницаемости) и численно модифицированным методом контрольного объема. Содержание метода анизотропной проводимости изложено ранее [Колунин, 2004, 2005a] и предполагает решение задачи для двух ячеек с предельными горизонтальными проницаемостями элементов ячейки – бесконечной и нулевой.

Бесконечная горизонтальная проницаемость

В силу принятой анизотропии элементов электрический потенциал в любом горизонтальном сечении будет постоянным. Поляризация диэлектрика (элемента E_2) в общем случае вызвана внешним электрическим полем, а также электрическим полем, создаваемым нескомпенсированными зарядами на поверхности включения.

Электрические свойства диэлектрика будем изучать, используя понятие вектора электрической индукции \mathbf{D}_ε .

В интервалах изменения $z \in [-b/2, -R]$ и $[R, b/2]$ среда является однородной (см. рис. 2), поэтому z -составляющая индукции электрического поля D_ε не зависит от координаты z и выражается через разность электрических потенциалов соотношениями

$$D_\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{\varphi_1 - \varphi_1 r}{b/2 - R}, \quad (24)$$

$$D_\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{\varphi_2 r - \varphi_2}{b/2 - R}, \quad (25)$$

где ε_0 – электрическая постоянная ($8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹); ε_2 – диэлектрическая проницаемость льда.

В интервале $z \in [-R, R]$ задача для электрического потенциала имеет точное решение (23). На границах $z = \pm R$ условие непрерывности электрического потенциала дает следующие равенства:

$$\varphi_1 r = \varphi_m - \frac{V_w}{V_i} \frac{v_i}{D_e} R, \quad (26)$$

$$\varphi_2 r = \varphi_m + \frac{V_w}{V_i} \frac{v_i}{D_e} R. \quad (27)$$

Из системы уравнений (24)–(27) находим величину индукции D_ε на горизонтальных гранях ячейки:

$$D_\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \left(-\nabla_b \varphi + \frac{\beta V_w v_i}{V_i D_e} \right) \quad (28)$$

где ∇_b – разностный градиент-оператор, $\nabla_b \varphi = (\varphi_2 - \varphi_1)/b$.

Таким образом, получено выражение для электрической индукции на основаниях ячейки. Скорость движения льда v_i , входящая в уравнение (28), выражается через градиент температуры [Колунин, 2005a]:

$$v_i = -\frac{\kappa}{T_0 V_i \text{den}_1} \nabla_b T, \quad (29)$$

где $\text{den}_1 = \frac{2}{3} \left(\frac{V_w}{V_i} \right)^2 \frac{1}{K_h} + \left(\frac{\kappa}{V_i} \right)^2 \frac{(f_t - 2/3)}{T_0 \Delta \lambda_{21}} + \frac{2 \gamma_w V_w c_{s0}}{3 V_i^2 D_n}$,
 $\Delta \lambda_{21} = \lambda_2 - \lambda_1$,

$$f_t = \begin{cases} \frac{(1-f_1)}{[\beta+(1-\beta)f_1]} \cdot \frac{(\varepsilon_t^2-1)}{\varepsilon_t^2} & \text{при } \Delta \lambda_{21} < 0, \\ \frac{(1-f_1)}{[\beta+(1-\beta)f_1]} \cdot \frac{(\varepsilon_t^2+1)}{\varepsilon_t^2} & \text{при } \Delta \lambda_{21} > 0, \end{cases}$$

$$f_1 = \begin{cases} \frac{2\varepsilon_t}{(1-\varepsilon_t^2) \ln \left| \frac{1+\varepsilon_t}{1-\varepsilon_t} \right|} & \text{при } \Delta \lambda_{21} < 0, \\ \frac{\varepsilon_t}{(1+\varepsilon_t^2) \arctg \varepsilon_t} & \text{при } \Delta \lambda_{21} > 0, \end{cases}$$

$$\varepsilon_t^2 = \frac{|\Delta \lambda_{21}| \pi R^2}{\lambda_2 S_a - \Delta \lambda_{21} \pi R^2}, \quad \beta = \frac{2R}{b}.$$

После подстановки (29) в (28) получаем выражение для электрической индукции на гранях ячейки, выраженной через градиенты электрического потенциала и температуры:

$$D_\varepsilon = -\varepsilon_0 \varepsilon_2 \left(\nabla_b \varphi + \frac{\beta V_w \kappa f_t}{V_i^2 D_e T_0 \text{den}_1} \nabla_b T \right) \quad (30)$$

Нормальная составляющая электрической индукции на поверхности раздела сред с различной диэлектрической проницаемостью непрерывна, поэтому в отсутствие внешнего поля электрическая индукция на границе ячейки равна нулю ($\mathbf{D}_\varepsilon = 0$). Из соотношения (30) следует, что между противоположными гранями образца существует разность потенциалов, т. е. образец поляризуется в градиентном поле температуры. Разность потенциалов $\Delta \varphi_1$ между гранями ячейки выражается через разность температур:

$$\Delta \varphi_1 = -\frac{\beta V_w \kappa f_t}{V_i^2 D_e T_0 \text{den}_1} \Delta T. \quad (31)$$

Нулевая горизонтальная проницаемость

При нулевой горизонтальной проницаемости элементов ячейки вектор электрической индукции параллелен оси Z . В настоящем разделе символ r будет означать радиус в цилиндрической системе координат.

В области $r > R$ среда однородна (рис. 3), поэтому z -компонента вектора электрической индукции не зависит от горизонтальных координат и записывается через разность потенциалов:

$$D_{\varepsilon 2} = -\varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{b}. \quad (32)$$

Внутри цилиндра $r \leq R$ среда неоднородна, причем внутри объема существуют заряды на поверхности включения. Выделим в ячейке тонкий цилиндрический слой Δr , который делится на три однородные части по координате z : $[-b/2, -h_1/2]$, $[-h_1/2, h_1/2]$, $[h_1/2, b/2]$. Заряды сосредоточены на поверхностях ΔS_R . Суммарный заряд на верхней и нижней поверхностях равен нулю, поэтому электрическая индукция в верхней и нижней частях слоя Δr одинакова по величине и равна $D_{\varepsilon 1}$. Величина электрической индукции $D_{\varepsilon 1}$ выражается через потенциалы на границах крайних столбиков слоя Δr :

$$D_{\varepsilon 1} = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{\varphi_1 - \varphi'_1}{h_2}, \quad D_{\varepsilon 1} = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{\varphi'_2 - \varphi_2}{h_2}, \quad (33)$$

а разность потенциалов в средней части (в частице) находится из формулы (23):

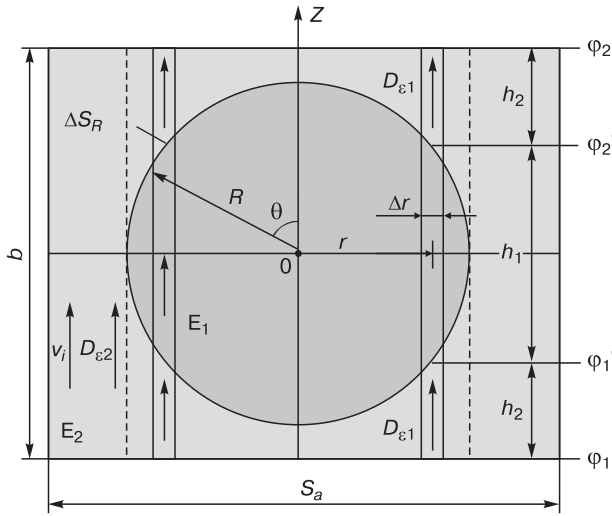


Рис. 3. Электрическое поле в ячейке с нулевой горизонтальной проницаемостью.

Пространственные величины цилиндрического слоя: r , Δr – средний радиус и толщина; h_1 , h_2 – высота столбика мелкопористой среды и льда; ΔS_R – площадь поверхности включения внутри выделенного слоя. Физические величины: $D_{\varepsilon 1}$, $D_{\varepsilon 2}$ – z -составляющие электрической индукции в элементе E_2 в области $r < R$ и $r > R$ соответственно; φ'_1 , φ'_2 – электрический потенциал в выделенном слое на нижней и верхней поверхности включения соответственно.

$$\varphi_2 r - \varphi_1 r = \frac{V_w}{V_i} \frac{v_i}{D_e} h_1, \quad (34)$$

где h_1 и h_2 – протяженности элементов E_1 и E_2 вдоль оси Z в выделенном цилиндрическом слое (см. рис. 3).

Выражая высоты h_1 и h_2 через радиус r , из уравнений (33), (34) находим соотношение для индукции во льду $D_{\varepsilon 1}$ в области $r < R$:

$$D_{\varepsilon 1} = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \times \left(-\frac{\varphi_2 - \varphi_1}{b - 2\sqrt{R^2 - r^2}} + \frac{2\sqrt{R^2 - r^2}}{b - 2\sqrt{R^2 - r^2}} \frac{V_w}{V_i} \frac{v_i}{D_e} \right) \quad (35)$$

Средняя величина электрической индукции через основания ячейки D_ε по определению записывается через полный поток индукции:

$$D_\varepsilon = \frac{2\pi}{S_a} \int_0^R D_{\varepsilon 1} r dr + D_{\varepsilon 2} (S_a - \pi R^2). \quad (36)$$

После подстановки в равенство (36) явного вида $D_{\varepsilon 1}$ и $D_{\varepsilon 2}$ из (32) и (35) находим среднюю величину электрической индукции на гранях ячейки:

$$D_\varepsilon = -\varepsilon_0 \varepsilon_2 \left\{ I_\varepsilon \nabla_b \varphi + \frac{\alpha V_w I_{3e}}{V_i D_e} v_i \right\}, \quad (37)$$

где

$$\alpha = \frac{\pi R^2}{S_a}, \quad I_\varepsilon = 1 - \alpha - \frac{2\alpha}{\beta^2} [\beta + \ln(1 - \beta)],$$

$$I_{3e} = 1 + \frac{2}{\beta} + \frac{2}{\beta^2} \ln(1 - \beta).$$

Скорость движения льда v_i при нулевой горизонтальной проводимости выражается через внешний градиент температуры [Колунин, 2005a]:

$$v_i = -\frac{\lambda_2 \kappa}{\lambda_1 V_i T_0} \frac{I_{3t}}{\text{den}_0} \nabla_b T, \quad (38)$$

где

$$\text{den}_0 = \frac{2}{3} \left(\frac{V_w}{V_i} \right)^2 \frac{1}{K_h} + \left(\frac{\kappa}{V_i} \right)^2 \frac{(I_{3t} - \beta I_{4t})}{T_0 \lambda_1} + \frac{2}{3} \frac{\gamma_w V_w c_{s0}}{V_i^2 D_n},$$

$$I_{3t} = \frac{1}{\varepsilon_{t0}} - \frac{2}{\varepsilon_{t0}^2} + \frac{2}{\varepsilon_{t0}^3} \ln(1 + \varepsilon_{t0}), \quad I_{4t} = \frac{2}{3\varepsilon_{t0}} - \frac{1}{\varepsilon_{t0}^2} + \frac{2}{\varepsilon_{t0}^3} - \frac{2}{\varepsilon_{t0}^4} \ln(1 + \varepsilon_{t0}), \quad \varepsilon_{t0} = \beta \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} - 1 \right).$$

Подстановка (38) в (37) позволяет связать электрическую индукцию на границах ячейки с градиентами электрического потенциала и температуры:

$$D_\varepsilon = -\varepsilon_0 \varepsilon_2 \times \left\{ I_\varepsilon \nabla_b \varphi - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{V_w \kappa \alpha I_{3e} I_{3t}}{D_e V_i^2 T_0} \text{den}_0 \nabla_b T \right\}. \quad (39)$$

В отсутствие внешнего поля ($\mathbf{D}_\varepsilon = 0$) из соотношения (39) получаем потенциал поляризации $\Delta\varphi_0$, возникающий во льду с пористыми частицами под действием градиентного поля температуры:

$$\Delta\varphi_0 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{V_w \kappa \alpha I_{3e} I_{3t}}{D_e V_i^2 T_0 I_\varepsilon \text{den}_0} \cdot \Delta T. \quad (40)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Ниже представлены результаты определения величины разности электрического потенциала, вызванного во льду с частицами градиентом температуры. Методом анизотропной проводимости найдены границы области, в пределах которой находится значение потенциала поляризации ячейки с элементами, обладающими изотропными свойствами. Система с бесконечной горизонтальной проводимостью дает верхнее предельное значение, система с нулевой горизонтальной проводимостью – нижнее. Для сравнения приводятся результаты решения задачи численным методом – модифицированным методом контрольного объема.

Поскольку распределение давления жидкости, концентрации раствора и электрического потенциала в области E_1 имеет точное аналитическое решение, численным методом находились поля электрического потенциала в элементе E_2 и температуры в элементах E_1 и E_2 по уравнениям (1), (9)–(14), (20), а также определялась скорость движения льда из условия (21).

Для иллюстрации приведем результаты расчетов термоЭДС для кубической ячейки, выполненные по формулам (31) и (40) численно модифицированным методом контрольного объема при сле-

дующих входных параметрах. Частица насыщена идеальным раствором NaCl. Коэффициенты теплопроводности элементов ячейки $\lambda_1 = 1,54$ Вт/(м·К) и $\lambda_2 = 2,2$ Вт/(м·К) ($\lambda_1 < \lambda_2$). Коэффициенты диффузии ионов $D_{\text{Na}} = 4 \cdot 10^{-10}$ м²/с и $D_{\text{Cl}} = 6 \cdot 10^{-10}$ м²/с [Shackelford, 1991].

На рис. 4 приведены графики, иллюстрирующие влияние концентрации включений на значение потенциала поляризации (термоЭДС), когда пористое пространство частицы заполнено раствором электролита с концентрацией 0,0001 моль/л. При высоком содержании частиц во льду (объемная доля частиц ~0,4) и при коэффициенте гидропроводности частицы, превышающем 10^{-14} м³·с/кг, потенциал поляризации может достигать сотен милливольт. При низкой гидропроводности частиц ($< 10^{-14}$ м³·с/кг) эффект поляризации льда с пористыми частицами в градиентном поле температуры весьма слабый и не превышает 30 мВ/К.

На рис. 5 показано влияние средней концентрации раствора на величину потенциала поляризации при постоянной концентрации частиц $n_R = 0,4$. Как видно на рис. 5, величина потенциала уменьшается с увеличением концентрации раствора. При достаточно малой концентрации ~0,001 моль/л растворимые вещества начинают оказывать влияние на скорость движения включений во льду, от которой и зависит значение потенциала, а при концентрации ~0,1 моль/л значение потенциала не превышает 10 мВ/К. Таким образом, даже малые примеси в воде оказывают значительное влияние на поведение пористых частиц во льду. Увеличение концентрации растворимых веществ в жидкой фазе (воде) уменьшает миграционные свойства частиц.

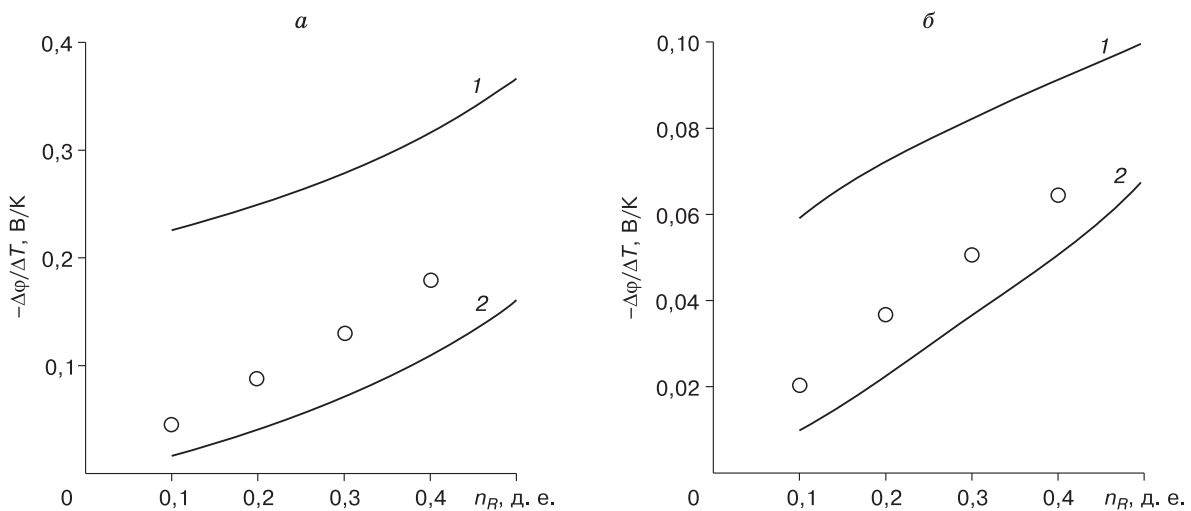


Рис. 4. Зависимость потенциала поляризации от доли объема n_R , занимаемого частицей в кубической ячейке при $c_{s0} = 0,0001$ моль/л и различных коэффициентах гидропроводности частицы:

K_h [м³·с/кг]: а – 10^{-13} , б – 10^{-14} . Горизонтальная проводимость: 1 – бесконечная, 2 – нулевая; точки – результат численного решения.

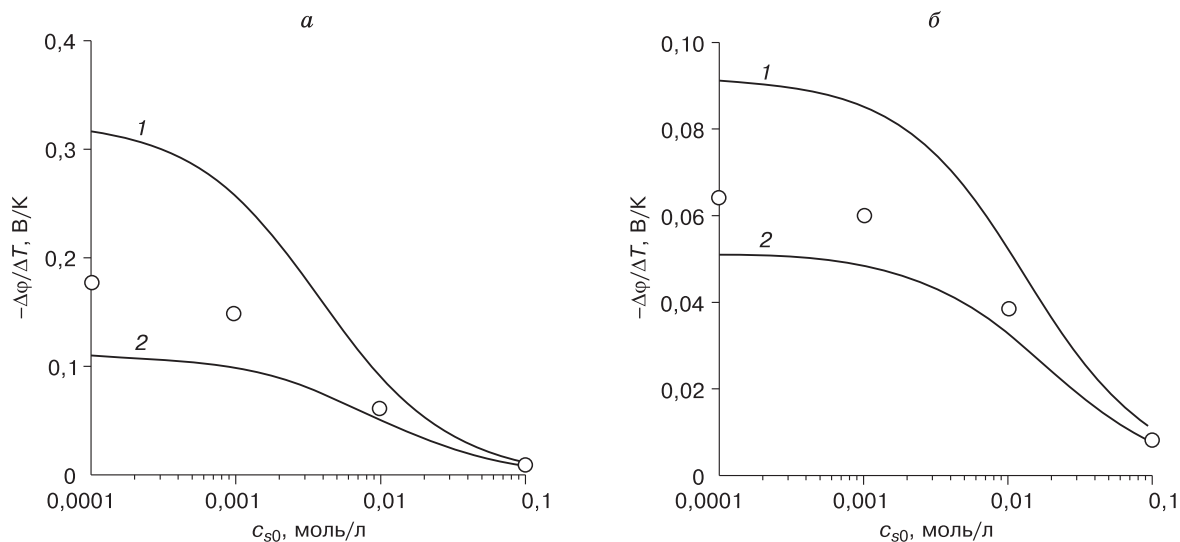


Рис. 5. Зависимость потенциала поляризации от концентрации раствора c_{s0} при $n_R = 0,4$ и различных коэффициентах гидропроводности частицы:

K_h [$\text{м}^3 \cdot \text{с} / \text{кг}$]: $a - 10^{-13}$, $b - 10^{-14}$. Горизонтальная проводимость: 1 – бесконечная, 2 – нулевая; точки – результат численного решения.

Приведенные результаты расчета показывают, что эффект термополяризации льда с пористыми частицами наиболее сильно проявляется при относительно высокой гидропроводящей способности частиц и малой концентрации раствора. В этом случае при высокой концентрации частиц поляризация льда может превысить 150 мВ/К.

Экспериментальному и теоретическому изучению термоэлектрополяризационных свойств льда, в том числе полученного замораживанием раствора, посвящена работа [Богородский, Гаврило, 1980]. Опыты проводились при достаточно низких температурах – температура на холодном основании образца поддерживалась ниже -10°C . Величина термоЭДС немонотонно зависит от концентрации примесей во льду и изменяется в пределах 0,5–2,0 мВ/К. Хотя теоретическая зависимость качественно согласуется с экспериментальной, но при концентрации примесей 0,01–0,10 моль/л величина потенциала термополяризации, полученная в эксперименте, превышает теоретическую почти в 10 раз [Bryant, Fletcher, 1965]. Поскольку в теории наличие макровключений во льду не принималось во внимание, возможно, что именно в этом состоит источник расхождения выводов теории с результатами экспериментов.

Роль макровключений в термоэлектрополяризации становится более значимой вблизи температуры плавления льда. Это утверждение косвенно подтверждают эксперименты с поликристаллическим льдом. Так, когда температура на теплом основании образца приближается к 0°C , величина по-

тениала термоэлектрополяризации увеличивается почти в 1,5 раза [Богородский, Гаврило, 1980].

Более определенно о роли макровключений в термоэлектрополяризации льда можно будет говорить только после проведения специальных экспериментов вблизи 0°C , т. е. в области температуры, в которой макровключения дают основной вклад в термоэлектрополяризационный эффект.

В заключение отметим, что изученная в настоящей работе электрическая поляризация льда с пористыми частицами, насыщенными раствором электролита, происходит вследствие электрической поляризации частиц, которая, в свою очередь, вызвана диффузионным механизмом разделения зарядов при относительном движении растворителя и электролита. За пределами рассмотрения остались два источника перекрестных электрических эффектов: двойной электрический слой в мелкопористой среде E_1 и разделение зарядов на фронте кристаллизации. Изучение их вклада в электрические свойства системы – предмет отдельной работы.

ВЫВОДЫ

Фазовые переходы в дисперсных системах с развитой межфазной поверхностью усиливают перекрестные эффекты.

Режеляционное движение включений, содержащихся во льду, изменяет его физические свойства и, в частности, приводит к возрастанию термоэлектрического эффекта.

Во льду с пористыми частицами, насыщенными малоцентрированным раствором сильного электролита, значение термоэлектрической разности потенциалов может достигать 150 мВ/К.

Работа выполнена в рамках Интеграционной программы “Опасные природные явления на поверхности суши. Фундаментальные проблемы функционирования и существования криосферы в условиях глобальных изменений природной среды” и поддержана РФФИ (грант № 05-05-64228).

Авторы благодарны к.ф.-м.н. М.В. Кирову за интерес к данной работе, обсуждения, полезные советы и замечания.

Литература

- Аникин Г.В., Плотников С.Н.** Влияние электрических полей ионов на зародышеобразование при фазовых переходах первого рода // Криосфера Земли, 2004, т. VIII, № 3, с. 30–33.
- Богородский В.В., Гаврило В.П.** Лед. Л., Гидрометеоздат, 1980, 384 с.
- Бэр Я., Заславски Д., Ирмей С.** Основы фильтрации воды. М., Мир, 1971, 452 с.
- Колунин В.С.** Тепломассоперенос в пористой среде с ледяными включениями // Криосфера Земли, 2004, т. VIII, № 4, с. 45–53.
- Колунин В.С.** Теплопроводность льда с пористыми частицами // Криосфера Земли, 2005а, т. IX, № 4, с. 34–41.
- Колунин В.С.** Процессы переноса в пористых средах, насыщенных водным раствором электролита и содержащих лед / ИКЗ СО РАН. Тюмень, 2005б, 46 с. (Деп. в ВИНТИ 31.05.05, № 780-В2005).
- Мюнстер А.** Химическая термодинамика. М., Едиториал УРСС, 2002, 296 с.
- Остроумов В.Е., Остроумова Н.В.** Исследование дискретного распределения порового раствора в мерзлом грунте // Криосфера Земли, 2004, т. VIII, № 4, с. 27–33.
- Пригожин И., Стенгерс И.** Порядок из хаоса. М., Прогресс, 1986, 432 с.
- Хаазе Р.** Термодинамика необратимых процессов. М., Мир, 1967, 544 с.
- Шавлов А.В.** Лед при структурных превращениях. Новосибирск, Наука, 1996, 188 с.
- Эткинс П.** Физическая химия. Т. 2. М., Мир, 1980, 584 с.
- Bryant G.W., Fletcher N.H.** Thermoelectric power of ice containing HF or NH₃ // Phil. Mag., 1965, ser. 8, vol. 12, No. 115, p. 165–176.
- Hanley T.O'D., Rao S.R.** Freezing potentials in wet clays. I. Early results // Cold Reg. Sci. Technol., 1980, vol. 3, p. 163–168.
- Kolunin V.S., Kolunin A.V.** Heat and mass transfer in saturated porous media with ice inclusions // Intern. J. Heat Mass Transfer, 2006, vol. 49, No. 6, p. 2514–2522.
- Rao S.R., Hanley T.O'D.** Freezing potentials in wet clays. II. Specific systems // Cold Reg. Sci. Technol., 1980, vol. 3, p. 169–175.
- Shackelford C.D.** Laboratory diffusion testing for waste disposal. A review // J. Contaminant Hydrol., 1991, vol. 7, No. 3, p. 177–217.

*Поступила в редакцию
29 марта 2007 г.*