

УДК 534.29:537.311

ВЛИЯНИЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ГАЗОЖИДКОСТНЫХ СУСПЕНЗИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

Крячко В. М., Кунике В. П., Русялков С. А.

Приведены результаты расчетов и экспериментального исследования изменения электропроводности электролитов (водный раствор поваренной соли) и газожидкостных суспензий (глицерин с пузырьками воздуха) в результате воздействия акустической волны сжатия.

Существует мнение [1], что исследование влияния акустических возмущений на электропроводность жидкостей мало что добавляет к известным представлениям о протекании акустических процессов в них. Это, по видимому, явилось главной причиной резкого сокращения в последние годы публикаций на данную тему. Другая причина заключается в малости наблюдаемых эффектов. Поэтому при гармонических воздействиях, ограниченных сверху по амплитуде, экспериментальное исследование наталкивается на значительные трудности.

Между тем даже в случае сплошных электролитов вопрос о влиянии акустических возмущений на их электропроводность изучен недостаточно. Нет ясного понимания роли изменения температуры, плотности и давления, которые сопутствуют акустическому возмущению. В одной из основных работ на эту тему [2] о роли изменения плотности вообще не упоминается.

Сложное поведение пузырька в газожидкостной суспензии под действием акустического возмущения также должно отражаться на изменении ее электропроводности. Это явление в настоящее время вообще не изучено.

Исследования подобного рода могут дать полезную информацию об уравнении состояния среды, о поведении газового пузырька в суспензии. Они могут оказаться полезными для электрохимии и сыграть определенную роль в метрологии при построении приемников звука.

Изменение электропроводности газожидкостной суспензии при распространении в ней акустической волны является следствием изменения электропроводности жидкой основы и свойств газовых включений. Изменение электропроводности жидкой основы может происходить из-за изменения температуры T , плотности ρ и давления p , сопутствующих волне. Поэтому для него можно написать следующее соотношение:

$$\Delta\sigma_{01} = (\partial\sigma_{01}/\partial T)_{\rho, p} \Delta T + (\partial\sigma_{01}/\partial p)_{T, \rho} \Delta p + (\partial\sigma_{01}/\partial \rho)_{T, p} \Delta \rho. \quad (1)$$

Индексы у скобок означают постоянство соответствующих величин.

Соотношение (1) написано для постоянной исходной концентрации соли в растворе N_1 . Если N_1 определяется как отношение массы соли к массе раствора, то в акустической волне N_1 остается постоянной.

Основываясь на справочных данных и результатах специально проведенных экспериментов в условиях квазистатики для определения коэффициентов в соотношении (1), а также на известных связях между приращением температуры ΔT и давления Δp в акустической волне [3]

$$\Delta T = (T\alpha/C_p\rho) \Delta p \quad (2)$$

и приращением плотности и давления согласно уравнению Тэта, можно сделать оценку членов в выражении (1).

В частности, для водного раствора NaCl в диапазоне концентраций N_1 от 0,001 до 0,007 при температуре около 20° С справедливы следующие оценки:

$$\Delta\sigma_T/\sigma_{01} \approx 2,8 \cdot 10^{-5} \Delta p; \quad \Delta\sigma_p/\sigma_{01} \approx 4,7 \cdot 10^{-5} \Delta p. \quad (3)$$

В выражении (3) $\Delta\sigma_T$ и $\Delta\sigma_p$ — приращения электропроводности только за счет изменения температуры и плотности соответственно, величину Δp следует определять в атмосферах.

Согласно работе [2], второе слагаемое в соотношении (1) имеет такой же порядок, что и два других, т. е. относительное приращение электропроводности сплошного электролита в акустической волне должно иметь порядок $\Delta\sigma_{01}/\sigma_{01} \sim 10^{-4} \Delta p$, где Δp измеряется в атмосферах.

Для суспензий, состоящих из жидкой проводящей фазы и твердых непроводящих частиц сферической формы, известна следующая связь между электропроводностью суспензии σ_{00} , электропроводностью жидкости σ_{01} и объемной концентрацией включений β_0 , (в пренебрежении поверхностной проводимостью и дисперсией), справедливая при малых значениях β_0 [4]:

$$\sigma_{00} = \sigma_{01} [1 - (3/2) \beta_0]. \quad (4)$$

В настоящей работе экспериментально проверялась возможность применения формулы (4) к газожидкостным суспензиям.

Как известно, под воздействием акустической волны свойства газовых включений изменяются, что может привести к дополнительному изменению электропроводности среды. Это происходит потому, что при значительных амплитудах волны сжатия газ нагревается, частично ионизируется. В результате электропроводность включений повышается. Электропроводность газа при учете адиабатичности процесса сжатия может быть оценена по формулам Саха и Эйнштейна. Результаты оценок для воздуха показывают, что при давлении Δp порядка 100 атм электропроводность включений становится сравнимой с электропроводностью глицерина, который использовался в экспериментах для получения суспензии, и поэтому в этом случае должна учитываться в расчетах. Однако, в экспериментах амплитуды давлений в волнах сжатия не превышали 10 атм, т. е. механизм повышения электропроводности включений не играл большой роли.

Более значительный вклад в изменение электропроводности суспензии вносит изменение объемной концентрации газа под действием акустической волны. Текущая концентрация β связана с начальной β_0 соотношением

$$\beta = \beta_0 (p_0/p)^{1/\gamma}, \quad (5)$$

где $\gamma = C_p/C_v$ для газа.

Исходя из формул (4) и (5), для относительного изменения электропроводности суспензии в акустической волне из-за изменения объемной концентрации включений можно получить формулу

$$\Delta\sigma_\beta/\sigma_{01} = (3/2) \beta_0 [1 - (p_0/p)^{1/\gamma}]. \quad (6)$$

Представляет интерес оценить отношение вкладов изменения объемной концентрации газовых включений и изменения электропроводности самой жидкой основы в общее изменение электропроводности суспензии. Из формул (3) и (6) следует

$$\Delta\sigma_\beta/\Delta\sigma_{01} \sim 1,5 \cdot 10^4 (\beta_0/\Delta p) [1 - (p_0/p)^{1/\gamma}], \quad (7)$$

где Δp измеряется в атмосферах.

Результаты расчета по формуле (7) для начальной пористости $\beta_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, близкой к исследованным в эксперименте, показывают, что величины $\Delta\sigma_{01}$ и $\Delta\sigma_\beta$ сравниваются при амплитудах давления в волне сжатия около 70 атм. До давлений меньше 10 атм $\Delta\sigma_\beta$ намного превышает $\Delta\sigma_{01}$.

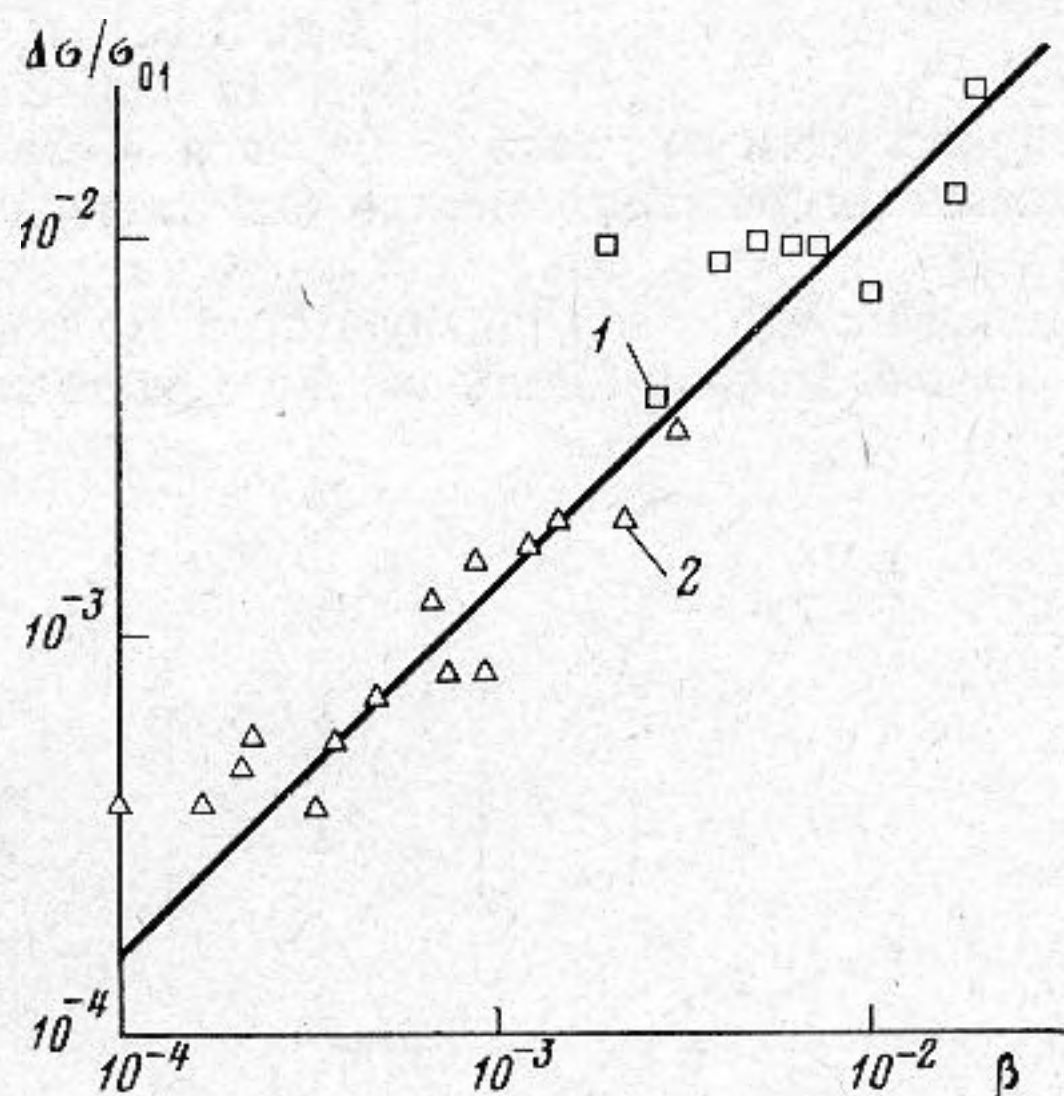
Экспериментальная проверка результатов анализа была выполнена на двух установках. Проверка применимости формулы (4) и все эксперименты с газожидкостными суспензиями были выполнены с помощью обычной мостовой схемы. В одно из плеч моста включалась измерительная ячей-

ка в виде плоскопараллельного конденсатора, помещенного в ударную трубу с исследуемой средой.

Все эксперименты со сплошным электролитом были проведены с использованием разностной, т. е. более чувствительной, схемы с применением двух одинаковых миниатюрных измерительных ячеек и дифференциального усилителя. Ячейки помещались на разной высоте в ударной трубе.

В обеих установках импульсная акустическая волна сжатия создавалась электродинамическим излучателем. Индикатором разбаланса схемы при воздействии на ячейки акустической волны служил запоминающий осциллограф.

При проверке формулы (4) для газожидкостных суспензий в пространство между пластинами измерительной ячейки вводились пузырьки возду-



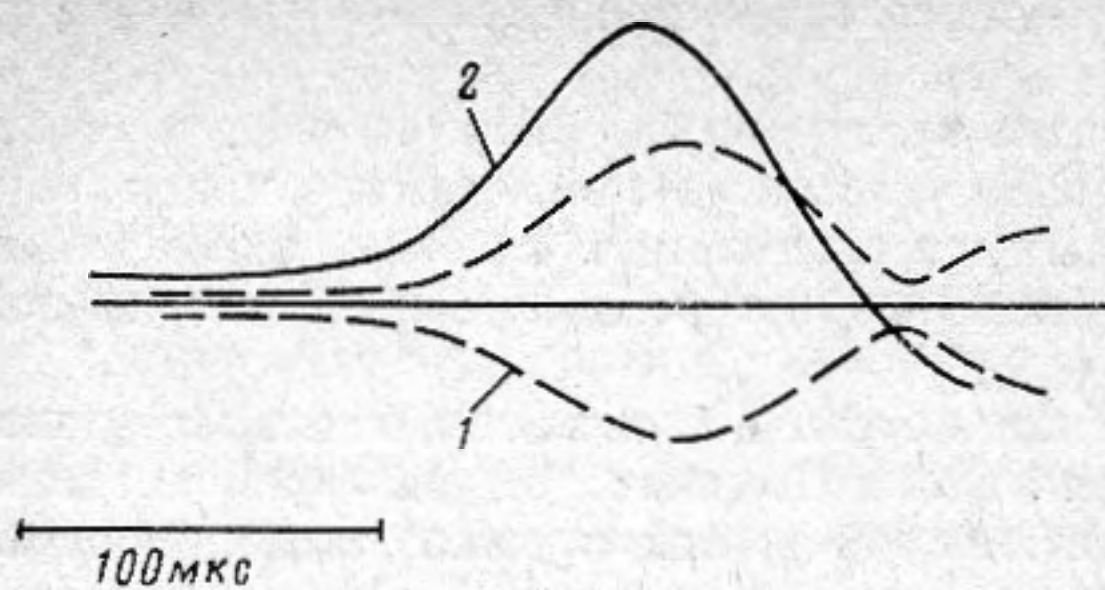
Фиг. 1. Зависимость относительного изменения электропроводности $\Delta\sigma/\sigma_{01}$ газожидкостной суспензии от объемной концентрации газа β : 1 — вода, 2 — глицерин

ха, количество и размер которых для вычисления объемной концентрации определялись фотографическим путем.

Обе установки работали по одному принципу. При отсутствии акустического возмущения схема балансировалась. При подходе акустической волны к измерительной ячейке (во второй схеме — ближайшей к излучателю) из-за изменения электропроводности среды баланс нарушался. По величине сигнала разбаланса с использованием предварительно выполненных градуировок определялось изменение электропроводности среды в месте расположения ячейки. Форма и параметры акустической волны определялись с помощью пьезокерамического гидрофона сферической формы диаметром 10 мм и чувствительностью $(0,6 \pm 0,1)$ В/атм.

На фиг. 1 представлены экспериментальные значения относительного изменения электропроводности жидкости $\Delta\sigma/\sigma_{01}$ в зависимости от объемной концентрации газа β для случаев воды и глицерина. Сплошная кривая — расчет по формуле $\Delta\sigma/\sigma_{01} = (\frac{3}{2})\beta$, получающейся из (4). Погрешность в измерении $\Delta\sigma/\sigma_{01}$ в сторону уменьшения этого отношения изменялась от 15 до 40%.

Видно, что экспериментальные точки для обеих жидкостей плотно ложатся около расчетной прямой, т. е. в диапазоне пористостей от $2 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-4} формула (4) может применяться для газожидкостных суспензий. Нет оснований считать, что она будет неприменима для $\beta < 10^{-4}$. Таким образом, для пористостей меньше $2 \cdot 10^{-2}$ определение объемной концентрации



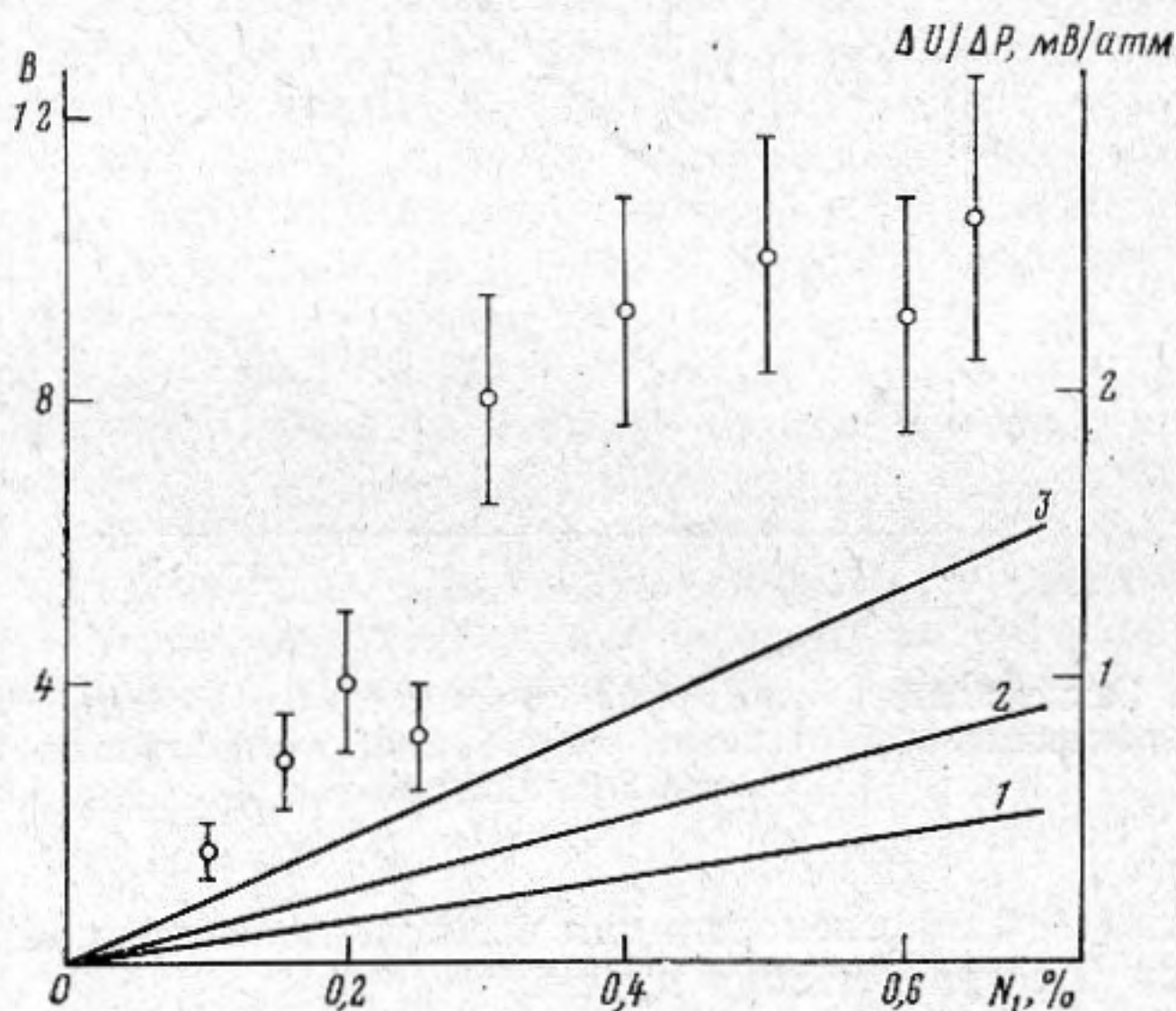
Фиг. 2. Огибающая осциллограммы разбаланса моста 1 и осциллограмма давления в акустической волне сжатия 2. Длительность волны 150 мкс. Среда — водный раствор поваренной соли

можно проводить по электропроводности суспензии.

В экспериментах со сплошным электролитом выполнялись следующие условия. Использовался водный раствор NaCl в диапазоне концентраций от 0,001 до 0,007. Амплитуда акустической волны сжатия изменялась от 8 до 40 атм при постоянной длительности волн в 150 мкс. На ячейки подавалось от генератора электрическое синусоидальное напряжение частоты 150 кГц с амплитудами от 1 до 3 В.

На фиг. 2 представлены копии типичных осциллограмм сигналов разбаланса моста 1 и акустической волны 2. При указанных условиях опытов они хорошо повторяют друг друга.

Эксперимент показал, что связь между $\Delta\sigma_{01}$ и Δp хорошо описывается линейной зависимостью. Наклон линий растет с ростом концентрации N_1 .



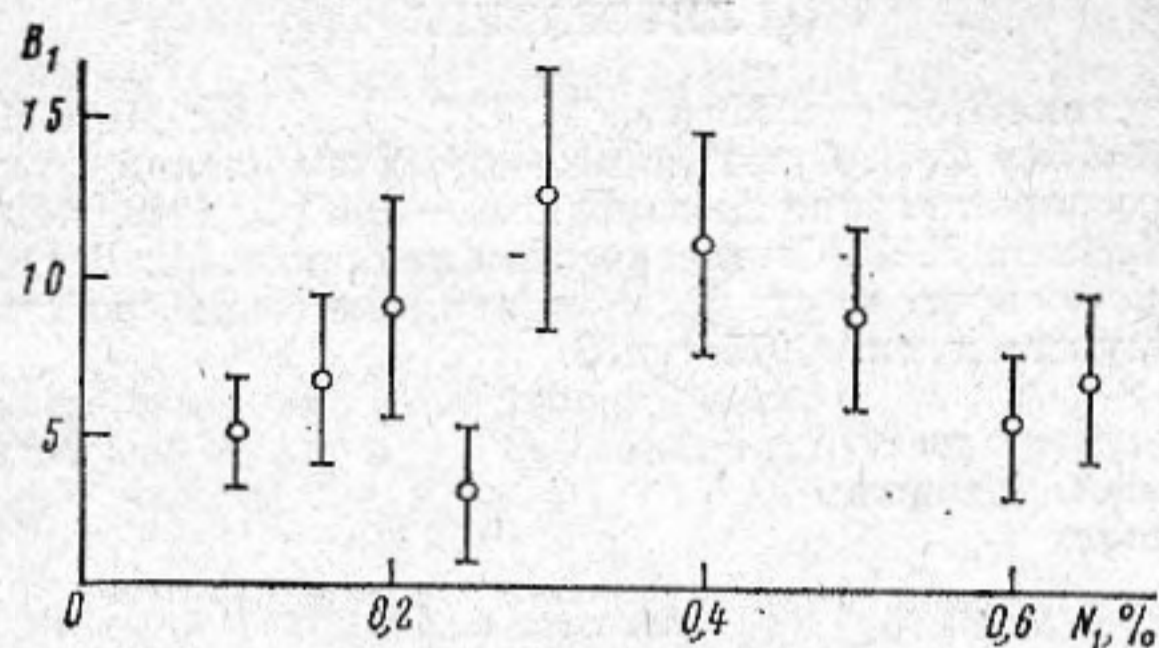
Фиг. 3. Зависимость отношения $B = \Delta\sigma_{01}/\Delta p$ в единицах $10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ атм}^{-1}$ от концентрации соли в воде. Точки — эксперимент. 1 — расчет с учетом только изменения температуры $\Delta\sigma_T/\Delta p$, 2 — расчет с учетом только изменения плотности $\Delta\sigma_p/\Delta p$, 3 — суммарная кривая. На правой шкале отложено значение чувствительности системы $\Delta u/\Delta p$

На фиг. 3 представлены экспериментальные точки для зависимости $\Delta\sigma_{01}/\Delta p$ от N_1 . Сплошные линии — результат расчета. Все экспериментальные точки лежат выше кривой 3. Это позволяет определить роль изменения собственно давления. Зависимость величины $1/\sigma_{01} \cdot \Delta\sigma_p/\Delta p$ от концентрации представлена на фиг. 4. С вероятностью 0,8 значения ее лежат в пределах $(6 \div 9) \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$. Полученный порядок величины согласуется с данными работы [2]. Так как данная система может использоваться в качестве гидрофона, то на фиг. 3 приведена зависимость ее чувствительности $\Delta u/\Delta p$ от концентрации N_1 . По сравнению с распространенными гидрофонами она невелика, но растет с увеличением концентрации.

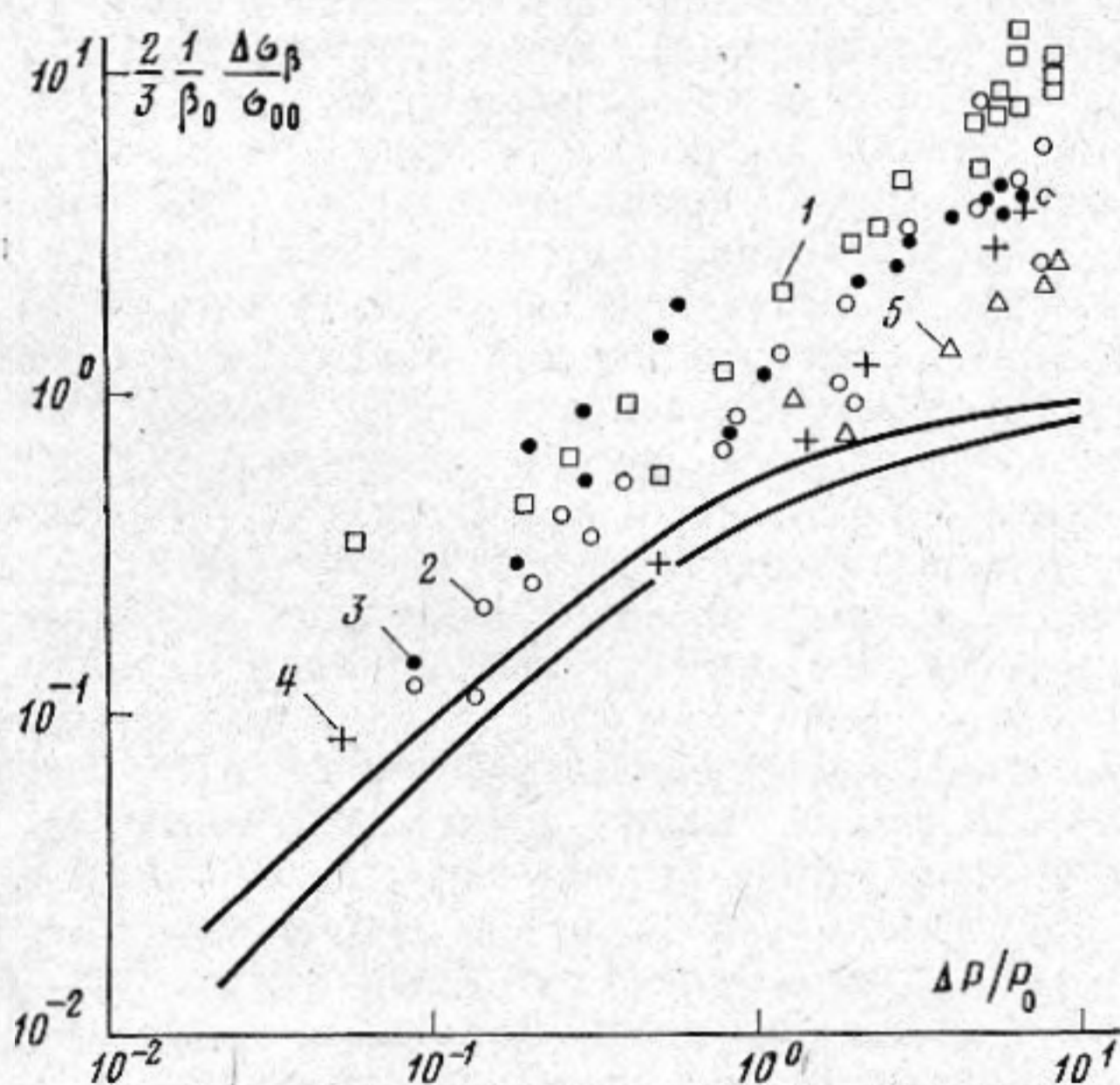
Создать устойчивую газожидкостную суспензию с использованием воды очень сложно, поэтому вторая часть опытов была проведена с глицерином. Суспензия создавалась взбиванием его быстровращающейся лопаткой

с последующим отстаиванием для удаления больших пузырьков. Объемная концентрация газа определялась двумя способами: либо по низкочастотной скорости звука в суспензии, либо по электропроводности с использованием формулы (4). Оба метода дают в пределах погрешности одинаковые результаты.

Сводка результатов измерений изменения электропроводности газожидкостной суспензии от акустического давления в волне сжатия приведена



Фиг. 4. Зависимость изменения электропроводности водного раствора поваренной соли только от изменения давления $B_1 = (1/\sigma_{01}) \cdot (\Delta\sigma_p/\Delta p) \cdot (10^{-5} \text{ атм}^{-1})$ от N_1



Фиг. 5. Зависимость относительного изменения электропроводности газожидкостных суспензий от давления в акустической волне для разных исходных β_0 : 1 — $3 \cdot 10^{-3}$, 2 — $3,5 \cdot 10^{-3}$, 3 — $4 \cdot 10^{-3}$, 4 — $6 \cdot 10^{-3}$, 5 — $8,5 \cdot 10^{-3}$. Точки — эксперимент, сплошные линии — расчет по формуле (6) для $\gamma = 1,4$ и $\gamma = 1$

на фиг. 5 для разных начальных пористостей β_0 . (Давление нормировано к 1 атм). При расчетах учитывалось только изменение объемной концентрации газа в пузырьках.

Видно, что вся масса экспериментальных точек лежит выше расчетных кривых, особенно при больших избыточных давлениях.

Специальные эксперименты, выполненные в тех же условиях, но со сплошным глицерином, показали, что вклад в изменение электропроводности суспензии изменения электропроводности жидкой основы пренебрежимо мал. Как было показано выше, роль изменения электропроводности газа при реализованных давлениях также мала, т. е. для объяснения превышения экспериментальных данных над расчетными по формуле (6) необходимо привлечь дополнительные механизмы.

Таким образом, в работе расчетным и экспериментальным путем прослежена зависимость электропроводностей электролита и газожидкостной суспензии от акустических возмущений в виде одиночной волны сжатия. Оценен вклад в электропроводность изменений таких характеристик среды, как плотность, температура, давление, текущая концентрация газа и его электропроводность при возможной ионизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физическая акустика/Под ред. Мэзона У. Т. 2. Ч. А. М.: Мир, 1968, с. 479.
2. Лихтер Я. И., Хайкин С. Э. О влиянии быстрых изменений температуры и давления на электросопротивление электролитов.— ЖЭТФ, 1948, т. 18, № 7, с. 651—655.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая механика. М.: Гостехиздат, 1940, с. 51.
4. Духин С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев.: Наукова думка, 1975, с. 153.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова,
физический факультет

Поступила в редакцию
12.II.1982