

Г. М. Мокроусов, Н. П. Горленко

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ
В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

После того как снова попили чаю, явились пер-
 Приходили мужики со всей деревни, усажи-
 орога, дымили самокрутками и задавали Анд-
 и мудреных вопросов. Но все вопросы, с чего
 начинались, сводились к одному — как же с
 —прежнему у барина она будет или наконец и
 и перепадет толика?
 и Андрей ходил по селу, беседовал с мужиками.
 улановка была бедная. Лежала она в низин-
 стом берегу Кудесны, на полдороги от гор-
 ю святого Антония. Возле деревни на излуч-
 аскинулась елагинская мыза — большой ху-
 с хозяйственными постройками, скрытыми в
 ей. Дом приземистый, выложенный на из-
 ерого камня. Камень этот, разнородный, в
 залегал так близко к поверхности, что
 круг деревни даже выпирал наружу.
 сухие ребра отощавшей от бескормицы
 с этой и вьющейся тошью, пустая.

ТОМСКИЙ ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В. В. КУЙБЫШЕВА

Г. М. МОКРОУСОВ, Н. П. ГОРЛЕНКО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ
В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Под редакцией доктора химических наук
Д. И. Чемоданова



ИЗДАТЕЛЬСТВО ТОМСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
Томск — 1988

УДК 541.139

Мокроусов Г. М., Горленко Н. П. **Физико-химические процессы в магнитном поле.**— Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988.— 128 с.— 1 р. 500 экз. 1805000000.

В монографии рассматривается поведение физико-химических систем в магнитном поле: изменение свойств водно-солевых растворов, гидродинамика и массоперенос. На основе анализа возникающих сил предлагаются уравнения для качественной и количественной интерпретации результатов эксперимента. Анализируется действие магнитного и электрического полей на физико-химические процессы, протекающие в водно-солевых и гетерогенных системах при наличии вынужденной конвекции и при развитии свободно-естественной конвекции; даются модельные представления, описывающие нарушения структурной организации растворов, возникающие потоки массы. Предлагаются уравнения для интерпретации и описания кинетики гетерогенных процессов.

Для научных сотрудников, студентов старших курсов, специализирующихся в области физической химии и занимающихся вопросами активирования макрокинематических процессов.

Рецензент — кандидат химических наук
Т. С. Минакова

М $\frac{1805000000}{177(012)-88}$ 66—87

© Издательство Томского университета, 1988

ПРЕДИСЛОВИЕ

Явления массопереноса и массообмена играют определяющую роль в протекании большинства физико-химических процессов. Для их интенсификации затрачиваются существенные энергетические ресурсы, поэтому необходимо изучить возможности использования для этих целей достаточно экономичной и доступной энергии магнитного поля. Рассмотрение теоретической стороны указанной проблемы затруднено в связи с многофункциональностью действия сил магнитного поля и сложностью структурных и энергетических превращений, протекающих на микро- и макроуровне физико-химической системы. Все это усложняет эффективное и полезное практическое применение одного из видов энергии в более широких масштабах. Поэтому исследование и интерпретация процессов переноса частиц в условиях естественной и вынужденной конвекции при действии магнитного поля, их взаимосвязь с кинетикой гетерогенных превращений являются актуальной задачей.

Вопросы массообмена в магнитном поле, электромагнитные явления в водных средах рассмотрены в [19, 24]. В данной книге основное внимание уделяется гетерогенным физико-химическим процессам, протекающим в водной фазе при действии магнитного поля или скрещенного электрического и магнитного поля. В качестве исходной предпосылки для общего описания наблюдаемых эффектов используется тот факт, что любая движущаяся заряженная частица взаимодействует с силовыми линиями магнитного поля. Это позволяет связать уравнения электромагнитного поля с уравнениями движения заряженной частицы при любых значениях скорости последней. Направленная скорость движения частиц в растворах связана с их диффузией, а следовательно, и с радиу-

сом гидратированного иона и вязкостью, с миграцией ионов при наличии электрического поля и с переносом движущейся жидкостью. Путем анализа сил, действующих на заряженную частицу в электромагнитном поле, можно оценить эффективность массопереноса и массообмена на границах раздела фаз. При этом в последнем случае кинетика гетерогенных процессов может быть описана известными соотношениями физико-химической гидродинамики на основе использования коэффициентов диффузии и диффузионного слоя, толщина которого связана со скоростью движения частиц и жидкости. Описание последних строится на основе модели взаимодействия устойчивого направленного потока заряженных частиц с магнитным полем. Под действием силы Лоренца в этом случае может происходить локальное кратковременное перераспределение положительно и отрицательно заряженных гидратированных ионов; из-за условия существования заданного направления движения это временное нарушение электронейтральности является постоянно возобновляющимся. Существенных эффектов в объеме можно добиться при наличии градиента магнитного поля. Поток и область пространственного заряда на границе раздела фаз являются необходимым условием для начала работы в области двойного электрического и гидродинамического слоев постоянно действующего канала, в котором под действием электрического поля в направлении силы Лоренца происходит ускорение частиц, передающееся объему или потоку жидкости в целом. Отсюда следует, что применение магнитных полей особенно выгодно в энергетическом отношении для электроосаждения металлов и автоэлектролиза при наличии интенсивного потока электролита.

Авторы признательны проф. Г. А. Катаеву за квалифицированную постановку проблемы и предоставленную возможность заниматься интересной и малоисследованной областью знаний, проф. Н. Н. Круглицкому — за его замечания и ценные советы по работе, канд. хим. наук О. В. Чащиной, канд. хим. наук Л. Б. Наумовой за участие в проведении исследований сорбции катионов на ионообменнике, а также проф. Д. И. Чемоданову и канд. хим. наук Ю. С. Саркисову за проведение исследований по гидратационному твердению системы вяжущих.

Глава 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

1.1. Действие магнитного поля на физико-химические свойства водно-солевых систем

Опубликовано большое количество результатов исследований, посвященных эффективному действию магнитного поля как на гомогенные водно-солевые растворы и воду [15, 98, 106, 126, 129, 214], так и на различные гетерогенные физико-химические системы [16, 17, 19, 20, 24, 227]. В литературе наиболее широко представлены работы, в которых рассматривается магнитная обработка водных систем. Прежде всего это связано с экономичностью применения безреагентных методов водоподготовки [178, 180], проблемой опреснения засоленной и морской воды [68], очисткой природных и сточных вод [98] и, наконец, тем, что большинство химико-технологических процессов протекает в контакте с водой. Показано, что магнитное поле может влиять на скорость протекания физико-химических процессов, электропроводность воды, растворимость в ней газов и солей, гидратацию, кристаллизацию, твердение бетонов, коррозию, электролиз.

Общее представление о механизме, а следовательно, и количественное описание процессов взаимодействия магнитного поля с водно-солевыми системами отсутствуют. Интерпретация результатов эксперимента находится на уровне многочисленных гипотез и предположений, которые можно, согласно [98], разбить на три основные группы: 1 — влияние магнитного поля непосредственно на воду (свойства и структуру); 2 — действие магнитного поля на ионы (электролит); 3 — влияние магнитного поля на водные системы и процессы, в них протекающие, через ферро- и парамагнитные коллоидные микрочастицы или растворенный в воде молекулярный кислород.

Рассмотрим первую группу гипотез. Значительная часть работ в этом направлении посвящена изучению оптических свойств водных растворов [14, 70, 78, 80, 208]. Это связано с тем, что одним из наиболее перспективных,

изученных и простых методов обнаружения изменения структуры водных растворов и состояния воды в органических и неорганических соединениях является инфракрасная спектроскопия [89, 184]. В [184] показано, что после обработки бидистиллированной воды, протекавшей со скоростью 0,6 м/с через магнитное поле (0,655 Тл), вращательные ИК-спектры ее паров изменяются в области 327—323, 282—276 и 111—60 см⁻¹. Авторы предполагают, что эти изменения связаны с образованием перекиси водорода и гидроксильных групп. В [87] показано, что омагничивание высокоомной воды при скорости ее протекания $(5-14) \cdot 10^{-3}$ м/с через электромагнит (0,3—1 Тл) приводит к более плотной структурной упаковке воды. Вероятно, под этим подразумевается, что образование ассоциатов воды, упорядочение объемной трехмерной сетки водородных связей происходит за счет преимущественного образования сильных (О—Н...О), а не слабых водородных связей (С—Н...О, О—Н...Н). Косвенно они это подтверждают по увеличению объема водоспиртовой смеси, приготовленной на обработанной в магнитном поле воде. Образование упрочненных водородных связей между молекулами воды приводит к увеличению волнового числа деформационных колебаний связанных молекул воды (1654 см⁻¹) по сравнению со свободными молекулами воды (1634 см⁻¹). Изменение концентрации кислорода в воде практически не сказывается на положении максимумов интенсивности полос поглощения. Последние уменьшаются с увеличением напряженности магнитного поля. Эффект обработки сохраняется в течение 24 ч. В [76] наблюдалось более чем 50%-ное изменение интенсивности поглощения воды, подвергнутой магнитной обработке. Объяснения этого факта также основаны на предположении об образовании агрегатной (ассоциированной) воды.

Некоторые исследования показывают изменение коэффициента преломления воды, что также говорит о структурной перестройке молекул растворителя [28, 71]. В [71, 80, 160] предполагается, что при магнитной обработке изменяются размеры ассоциатов. Согласно [60, 204], эффект действия магнитного поля тем больше, чем выше структурированность воды. Следует отметить, что не все авторы согласны с подобной точкой зрения [92, 94, 183].

На факт упорядочения жидкости указывается в рабо-

те [72], авторами которой в безэлектродном датчике кольцеобразной формы обнаружено явление низкочастотного резонанса в электролитах. Последний связывается ими с образованием ассоциатов в растворе. На основании рассмотрения термодинамических соотношений Н. И. Лычагин [114] приходит к выводу, что воздействие магнитным полем приводит к укрупнению и упрочнению молекулярных агрегатов воды. В. И. Яшкичев [209] утверждает, что если рассматривать молекулы воды как агрегированные частицы, то энергия магнитного поля сопоставима и с энергией теплового движения.

Косвенным доказательством правильности вышеприведенных утверждений являются также экспериментальные данные по поведению магнитных жидкостей в магнитном поле. Поскольку концентрация ферромагнитных частиц по отношению к числу молекул растворителя является небольшой величиной, авторы [193] считают, что эта физико-химическая система может быть описана с помощью законов, справедливых для разбавленных растворов. Визуализация слабоконцентрированных феррожидкостей показала, что при оптимальной напряженности магнитного поля происходит ее расслоение на две фазы: слабоконцентрированную магнитную жидкость и вытянутые вдоль поля агрегаты. При увеличении напряженности магнитного поля размеры агрегатов возрастают, а концентрация окружающей их жидкости снижается; при выключении поля наблюдается не мгновенное, а постепенное возвращение в первоначальное состояние. Формирование макроскопических образований, ориентированных в направлении внешнего магнитного поля, отмечается также в [32, 186, 190]. О процессах упорядочения говорят и другие косвенные результаты. В [10, 161] показано, что температура замерзания воды, прошедшей магнитную обработку, повышается, а время кристаллизации сокращается на 25—40%. Следовательно, можно утверждать, что равновесие (объемная льдоподобная структура, мономерные молекулы воды) смещается влево.

Некоторые авторы [5, 6, 22, 36] связывают изменение свойств воды при наложении магнитного поля с движением всегда присутствующих в воде ионов гидроксила и гидроксония, в результате которого происходит своеобразная сепарация ионов на вращающиеся навстречу друг другу группы. Двигаясь по трохойде (циклоиде),

они ориентируются относительно друг друга, создавая благоприятные условия для дипольного взаимодействия или образования коллективных водородных связей; в результате этого происходит объединение молекул воды в устойчивые кольцевые ассоциаты с энергией связи, значительно превышающей энергию теплового движения. В. Я. Антонченко с сотр. [5, 6], основываясь на изменении туннельного эффекта в полупроводниках при воздействии магнитного поля, считают, что в жидких средах меняется кинетика протонного обмена. На этой основе представлена полуколичественная теория влияния магнитного поля на процесс переноса протона в системах с водородными связями и процесс туннелирования между ионной парой и димером воды.

Во второй группе гипотез рассматривается взаимодействие движущихся заряженных частиц с силовыми линиями магнитного поля. Предполагается, что помимо изменения траекторий и упорядочения движения иона под действием силы Лоренца происходит разрушение гидратной оболочки. Последнее явление рассмотрим подробнее.

Экспериментальные исследования гидратного окружения иона в условиях применения магнитного поля проведены в [47, 65, 66, 81, 104, 121, 153]. Используя метод адиабатической сжимаемости растворов по скорости распространения ультразвука, В. С. Духанин с сотр. определили числа гидратации катионов до и после магнитной обработки. Выяснено, что в разбавленных растворах значительно изменяется процесс гидратации ионов и повышается состояние упорядочения кинетических образований, состоящих из молекул воды — долгоживущих «мерцающих» групп; наибольший эффект наблюдается для ионов с положительной гидратацией и для ионов, способных к образованию комплексов, в то время как для катионов с отрицательной гидратацией эффект незначителен.

В [104] показано, что добавка к раствору хлорида железа структурообразующих ионов лития и натрия приводит к уменьшению количества свободных молекул воды, приходящихся на ион железа. При получении из таких растворов в условиях действия магнитного поля гидроксида железа дальнейший процесс структурирования раствора осуществляется главным образом за счет дегидратации катионов железа. В результате этого мак-

симум прироста сорбционной емкости гидроксида железа много меньше, чем у образцов, полученных из исходных омагниченных растворов хлорного железа (без добавок).

Большое количество экспериментальных работ посвящено изучению протекания гетерогенных процессов в условиях применения магнитного поля; по откликам от превращений здесь судят об изменении физико-химических свойств раствора. В частности, такой отклик может быть связан с изменением радиуса гидратной оболочки. В [47] указывается, что в процессах кристаллизации зародыши новой фазы образуются преимущественно ионами с нарушенными гидратными оболочками; предлагается выражение, связывающее величину последних с магнитно-гидродинамическим давлением.

В работах В. И. Миненко [125—130] эффекты магнитной обработки также связываются с асимметрией гидратных оболочек ионов, в результате которой возникает новая структура ближней упорядоченности, гидратная «шуба» становится тоньше. Последнее приводит к интенсификации кинетики гетерогенных процессов. Снижение устойчивости гидратных оболочек в условиях применения магнитного поля за счет стабилизации ионных пар позволяет объяснить такие эффекты, как уменьшение смачиваемости [87, 99], увеличение растворимости кислорода [102, 117], изменение электропроводности [69], а также ряд неравновесных процессов. Например, при исследовании действия растворов, прошедших магнитную обработку на устойчивость поверхностно-активных веществ, в [2] приходят к выводу, что наиболее вероятным механизмом является либо изменение гидратации молекул, влияющее на их переход в граничный слой, либо образование ассоциатов. Аналогичные предположения об изменении гидратационных процессов в области дальнего порядка в условиях применения магнитного поля приведены в работах по коагуляции частиц, кристаллизации, адсорбции, смачиваемости [75, 97, 101, 136, 195, 197].

Третья группа гипотез связывает эффективность действия магнитного поля на водные системы с наличием ферро- и парамагнитных коллоидных микропримесей, а также с растворенным в воде молекулярным кислородом. Некоторые авторы уделяют ей особое внимание [93, 95, 132, 134, 179, 180, 188]. Е. Ф. Тебенихин [179] считает, что ферромагнитные частицы, попадая в силовые линии магнитного поля, ускоряются; возникают конвективные

процессы, приводящие, например, к увеличению скорости линейной кристаллизации. В литературных данных встречаются также сведения, где указывается на отрицательную либо незначительную роль вводимых ионов железа в появлении отклика на воздействие магнитным полем [1, 122].

Магнитное поле, согласно термодинамическим расчетам, не должно оказывать влияния на кинетику химических реакций. Для парамагнитных частиц величина магнитной восприимчивости лежит в пределах 10^{-4} — 10^{-5} , следовательно, вклад магнитного поля в изменение константы равновесия незначителен [19]:

$$\ln K = \frac{1}{RT} \cdot \sum_{i=1}^N \nu_i \left(\mu_i^0 - \frac{\mu_0 \cdot \chi}{2} \cdot H^2 \right).$$

Рассматривая термодинамику химических систем во внешних полях, в [257] приходят к такому же результату. В работах [35, 164, 165] делается противоположный вывод: на многочисленных примерах показывается, что для получения эффектов достаточно небольшой энергии магнитного поля ($8 \cdot 10^3$ А/м). На возможность изменения под влиянием магнитного поля количественных характеристик процессов указывается и в других литературных источниках. Анализируя комплекс работ по магнитной активации водно-солевых растворов, авторы [35] приходят к выводу, что если сумма магнитных восприимчивостей продуктов реакции больше, чем сумма магнитных восприимчивостей исходных веществ, то магнитное поле ускоряет этот процесс. В противном случае он замедляется. Этот вывод следует из теории магнетохимии [84]. В [196] предлагается использовать изменение скорости равновесия некоторых химических реакций для определения напряженности магнитного поля.

Многие авторы [79, 87] отмечают изменение магнитной восприимчивости растворов и воды при магнитной обработке. В [79] с учетом данных спектрального определения микропримесей, содержащихся в воде, делается вывод о том, что наибольший эффект омагничивания воды достигается, когда в воде растворены преимущественно парамагнитные элементы. Сама вода — диамагнитное вещество, характеризуется небольшим значением магнитной восприимчивости, которая не зависит от напряженности магнитного поля. Поскольку кислород является парамагнитным веществом, то его присутствия в коли-

честве $5 \cdot 10^{-3}$ мг/л достаточно, чтобы воду рассматривать как систему с диа- и парамагнитными свойствами [87, 179]. Магнитная восприимчивость воды при увеличении концентрации растворенного в ней кислорода до 30 мг/л увеличивается в 3—4 раза при $B=0,2$ Тл и в 15—17 раз при $B=0,8$ Тл. При отключении электромагнита она уменьшается до исходного состояния в течение 23—30 ч. В [88] говорится о том, что магнитная обработка воды делает ее схожей с талой водой, у которой сохраняется льдоподобная структура и значительное число свободных гидроксильных групп (усиливается полоса 3450 см^{-1} по сравнению с обычной водой). Перестройка структуры воды при магнитной обработке объясняется здесь наличием молекулярного растворенного кислорода, без него эффект омагничивания воды отсутствует. Кислород оказывает влияние и на адсорбционную активность, например сульфида олова (диамагнитный материал) [108]; без магнитного поля адсорбция кислорода мала. В то же время только наличием кислорода, его перемещением в растворах нельзя объяснить многих эффектов магнитной обработки. Данные по растворимости кислорода противоречивы, часто мало отличаются от величины средней ошибки используемого метода определения. Этот же вывод следует из наших результатов, полученных методом инверсионной вольтамперометрии на ртутном пленочном электроде.

Из полученных результатов исследования действия магнитного поля на физико-химические свойства водно-солевых систем и процессы в них протекающие можно сделать следующий вывод. Основная причина проявления эффектов магнитной обработки, по-видимому, связана с изменением структурной организации физико-химической системы, заключающимся прежде всего в образовании ассоциатов воды, разрушении гидратационного окружения ионов, что приводит к изменению вязкости раствора и размеров частиц, увеличению их подвижности. Изменяется характер перемещения в растворе ферро-парамагнитных и заряженных частиц. При наличии в системе коллоидных частиц или ионов на них действует сила Лоренца: магнитное поле влияет не только на проводники с током (электролиты), но и на отдельные заряженные частицы, в нем движущиеся [8]. Этот факт следует использовать для общего описания поведения физико-химических систем в магнитном поле, используя доста-

точно разработанный аппарат магнитогидродинамики, а в случае протекания гетерогенных процессов — еще и физико-химическую гидродинамику.

1.2. Гидродинамика и массоперенос в магнитном поле

Характер протекания многих химических и физико-химических процессов, прежде всего гетерогенных превращений в жидкостях, в значительной степени определяется гидродинамическими факторами [111, 143]. Это связано с тем, что большинство гетерогенных реакций идет в диффузионной области (по диффузионной кинетике), то есть их скорость определяется подводом или отводом реагентов от места протекания реакции.

Рассмотрим некоторые положения гидродинамики. Движение несжимаемой и ненагреваемой (плотность ρ и температура T постоянны) жидкости описывается уравнениями Навье — Стокса, которые в проекциях на оси (например, x) прямоугольной декартовой системы координат имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \cdot \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \cdot \frac{\partial v_x}{\partial z} = \\ = \frac{1}{\rho} \cdot X - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \nabla^2 v_x, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где

$$\begin{aligned} \nabla^2 v_x = \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}; \\ \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Здесь t — время; x, y, z — координаты элемента объема жидкости или частицы; v_x, v_y, v_z — проекции ее скорости; X — проекция объемной силы, действующей на элемент объема жидкости; P — давление; $\nu = \eta/\rho$ — кинематический коэффициент вязкости; η — динамический коэффициент вязкости. Состояние движущейся несжимаемой жидкости полностью характеризуется заданием в каждой точке пространства в каждый момент времени значения четырех величин — трех компонент скорости жидкости (v) и давления. Уравнение (1.2) — это уравнение неразрывности ($\text{div } \vec{U} = 0$), выражающее закон сохранения

вещества. Произведение левой части уравнения (1.1) на

плотность жидкости $\left(\rho \cdot \frac{d\vec{v}}{dt}\right)$ — это произведение массы

единицы объема жидкости на его ускорение, которое отражает динамику поступательного движения жидкости, то есть второй закон Ньютона: скорость изменения импульса элемента жидкости равна приложенной к нему силе. Из последнего следует, что тело изменяет состояние своего движения только под воздействием внешней силы. Внешняя сила X в интересующих нас случаях может состоять из нескольких составляющих, обусловленных действиями сил тяжести ($m\vec{g}$), электрического поля ($ze \cdot \vec{E}$), магнитного поля ($ze[\vec{v} \cdot \vec{B}]$; $([\vec{i} \cdot \vec{B}])$). В правой части уравнения (1.1) содержится величина градиента давления, представляющего собой объемную силу (взята с обратным знаком), действующую на элемент жидкости. Последний член (1.1) учитывает действие вязких сил (внутреннего трения), проявляющихся в переносе количества движения от тех мест, где жидкость движется с большей скоростью, к местам с меньшей скоростью. Иначе говоря, происходит увлечение слоев жидкости, движущихся с меньшей скоростью, слоями, движущимися с большей скоростью. Этот перенос происходит по закону трения Ньютона.

Для решения уравнений требуется задать начальные условия, если движение не является стационарным, и граничные, которыми для вязкой жидкости являются условия прилипания к твердым стенкам: на всех твердых поверхностях, с которыми граничит движущаяся жидкость, $\vec{v} = 0$. На единицу поверхности твердого тела со стороны жидкости действует сила, равная потоку импульса, проходящему через эту поверхность. В связи со сложностью решения проводят анализ величины вклада каждой из составляющих (1.1) по частям. Для этого уравнение приводится к безразмерному виду; анализ явлений течения жидкости и переноса массы проводится с помощью критериев (чисел) подобия, которые являются фактически коэффициентами пропорциональности для каждой из величин. Например, величину вклада в уравнение (1.1) последней составляющей его правой части можно оценить по числу Рейнольдса, выражающему отношение скорости течения жидкости к вязким силам:

$$Re=U \cdot l/\nu,$$

(13)

где l — характерный линейный размер обтекаемого тела; U — средняя характерная (выбранная за масштаб скорости) скорость потока, набегающего на тело.

Наиболее распространенным случаем движения жидкости является ее течение при больших числах Рейнольдса $Re \gg 1$ — это означает, что последним членом уравнения (1.1) здесь можно пренебречь, так как вязкие силы $\nu \Delta^2 v$ малы. Пренебрежение членом уравнения (1.1), содержащим вязкость, позволяет перейти от уравнения второго порядка к уравнению первого порядка (уравнению Эйлера):

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \cdot X - \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial x}. \quad (1.4)$$

Из уравнения Эйлера можно найти распределение давления. В условиях установившегося стационарного режима потенциального движения жидкости ($\text{rot } \vec{U} = 0$) при $\vec{X} = \text{grad } U$, воспользовавшись условием тождества $\text{grad } (v^2/2) = (\vec{U} \text{grad}) \vec{U} + [\vec{U} \text{rot } \vec{U}]$, получим уравнение Бернулли

$$\frac{P}{\rho} + \frac{v^2}{2} + \frac{U}{\rho} = \text{const}. \quad (1.5)$$

Постоянная здесь имеет одно и то же значение на всех линиях тока в жидкости; наибольшее давление будет достигаться в такой точке, где скорость жидкости обращается в нуль (критическая точка, точка набегающего потока). Из (1.5) видно, что изменение давления в жидкости связано с кинетической энергией жидкости ($\rho v^2/2$). При переходе от мест с большей скоростью к местам с меньшей скоростью давление в жидкости изменяется в противоположном направлении. Эти рассуждения справедливы для течения жидкости в объеме, не ограниченном стенками.

На всех твердых поверхностях $\vec{U} = 0$. Поэтому необходимо рассмотреть характер движения жидкости вблизи от границ обтекаемой поверхности: в пределах гидродинамического слоя толщиной δ_0 , в котором скорость течения изменяется от $\vec{v} = 0$ до $\vec{v} = \vec{U}$. В гидродинамическом слое изменением величины скорости в нормальном на-

правлении к поверхности (по оси y) можно пренебречь по сравнению с быстротой ее изменения параллельно поверхности (по оси x): $v_y \sim \delta_0/l$, $v_x \ll v$, так как при направлении оси x и $\vec{v}_x$ по l , а оси y , δ_0 и $\vec{v}_y$ — перпендикулярно поверхности, $\delta_0 \ll l$; при $y = \delta_0$, $x = U$, $v_y \sim \delta_0/l$, U , $v_y \ll U$. В области δ_0 , непосредственно прилегающей к поверхности твердого тела (стенке), влияние вязкости (трения) велико, поэтому имеет место торможение жидкости (гидродинамическое сопротивление с силой F_T). Течение в граничном слое можно считать плоским. Тогда уравнение движения жидкости (1.1) для плоского стационарного течения можно записать

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} = - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} + \nu \cdot \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}. \quad (1.6)$$

В общем случае необходимо в левую часть уравнения ввести $\partial v_x / \partial t$, а в правую $-\frac{1}{\rho} \cdot X$.

Из (1.6) можно оценить толщину пограничного слоя δ_0 :

$$v_x \frac{\Delta v_x}{\Delta x} + v_y \frac{\Delta v_x}{\Delta y} \sim \nu \cdot \frac{\Delta v_x}{(\Delta y)^2}, \quad \frac{U}{l} \sim \frac{\nu}{\delta_0^2},$$

так как $\Delta x \sim l$, $\Delta y \sim \delta_0$, $v_y \sim (\delta_0/l) \cdot v_x$, на границе пограничного слоя с объемом жидкости $v_x \sim u$, тогда

$$\delta_0 \sim \sqrt{\frac{\nu l}{U}} \sim \sqrt{l^2 / \text{Re}} \sim l / \sqrt{\text{Re}}; \quad \delta_0 = 5,2 \cdot \sqrt{\nu x / U}, \quad (1.7)$$

где x — расстояние от точки набегания потока на тело.

Градиент давления по поверхности (по оси x) [III]

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \sim U^2/l, \text{ а по нормали к ней (по оси } y)$$

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial y} \sim \delta_0 \cdot U^2/l^2, \text{ отсюда } \frac{\partial P}{\partial y} \sim \frac{\delta_0}{l} \cdot \frac{\partial P}{\partial x}, \text{ то есть } \partial P / \partial y \ll \partial P / \partial x, \text{ поэтому}$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial P}{\partial x} \sim \frac{\rho \cdot U^2}{l}, \quad P \sim \rho \cdot U^2. \quad (1.8)$$

Из (1.8) следует, что давление в δ_0 не успевает измениться в нормальном направлении и остается равным давлению

нию вне пограничного слоя. Поэтому $\partial P/\partial x$ в δ_0 определяется характерным его изменением вне пограничного слоя, например по (1.5). Граничные условия для уравнений (1.6) и (1.8) можно представить в виде

$$\begin{aligned}v_x = v_y = 0 \text{ при } y = 0; \\ v_x \rightarrow U \text{ при } y \rightarrow \infty.\end{aligned}$$

Так как скорость и давление согласно (1.5) вдали от стенок имеют постоянное значение, то уравнение (1.6) для стационарного течения можно записать в виде

$$v_x \cdot \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial v_x}{\partial y} = \nu \cdot \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}. \quad (1.9)$$

Полная сила трения (гидродинамического сопротивления), действующая на одну сторону пластинки при ее ламинарном обтекании, равна [111, 143, 201] произведению силы нормального давления на коэффициент трения

$$\begin{aligned}F_T &= \frac{1,33 \rho \cdot U^2}{2} \cdot b \cdot l \sqrt{\nu/U \cdot l} = 0,664 \cdot \rho \cdot b \cdot \sqrt{\nu \cdot U^3 \cdot l} = \\ &= \frac{1,33 \cdot \rho \cdot U^2}{2} \cdot b \cdot l \cdot \sqrt{1/Re} = K_T \cdot \frac{\rho \cdot U^2}{2} \cdot b \cdot l, \quad (1.10)\end{aligned}$$

где $K_T \approx 1,33/\sqrt{Re} = 1,33 \cdot \sqrt{\nu/U \cdot l}$;

b — ширина пластины. При турбулентном течении $K_T \approx 0,074/Re^{1/5}$.

Сила волнового гидравлического сопротивления, возникающего при движении твердого тела в жидкости, равна

$$F_T = c_b \cdot \frac{\rho \cdot U^2}{2} \cdot S; \quad F_{T \text{ шара}} = 6 \pi \cdot \eta \cdot r_{\text{ст}} \cdot v, \quad (1.11)$$

где c_b — безразмерный коэффициент волнового сопротивления, равный $0,1 \div 0,4$ для шара, $0,05$ — для тела обтекаемой формы и $1,11$ — для тонкой плоской пластины, перпендикулярной потоку; S — площадь тела; $r_{\text{ст}}$ — радиус шара, стоксовский радиус.

Скорость течения в центре трубы (канала) радиусом $r_{\text{цк}}$ равна

$$U_0 = \frac{U}{\sqrt{\alpha}} \cdot \ln \frac{r_{\text{цк}} \cdot U_0}{a \cdot \nu}, \quad (1.12)$$

где пульсационная скорость $U_n = (\sqrt{K_T}/2) \cdot U = 0,16 U_0 / \text{Re}^{1/2}$; для пластины — $U_n = 0,47 \cdot U / \text{Re}^4$.

Распределение скоростей при $\eta = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{U/\nu} \cdot y \ll 1$

можно записать в виде [III]:

$$\begin{aligned} v_x &\approx \frac{1,33 \cdot U}{4} \sqrt{\frac{U \cdot y^2}{\nu \cdot x}} \approx \frac{U \cdot y}{\delta_0}, \quad v_y \approx \frac{1,33}{16} \cdot \frac{U^{3/2} y^2}{\nu^{1/2} \cdot x^{3/2}} \approx \\ &\approx \frac{\nu y^2}{\delta_0^3} \approx v_x \frac{\delta_0}{l} \approx \frac{U y^2}{l \cdot \delta_0}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

Для выяснения гидродинамического поведения жидкостей и содержащихся в ней заряженных частиц зарядом ze при наложении магнитного поля необходимо выявить возможный комплекс сил X , возникающих в рассматриваемой системе.

Если на движущуюся со скоростью U частицу действует только магнитное поле, то сила F_1 выражается, как [8]:

$$\vec{F}_1 = [\vec{B} \cdot \vec{U}] \cdot ze. \quad (1.14)$$

Тогда уравнение (1.1) для движения частиц будет иметь вид

$$m \frac{d\vec{U}}{dt} = ze \cdot [\vec{B} \cdot \vec{U}]. \quad (1.15)$$

Из (1.15) следует, что магнитное поле не изменяет кинетической энергии иона и не совершает работы по его перемещению вдоль направления движения частицы. Траектория заряда представляет сложное движение по винтовой линии с радиусом Лармора

$$r = m \cdot U / ze \cdot B \quad (1.16)$$

и периодом обращения

$$T = 2\pi m / ze \cdot B. \quad (1.17)$$

Уравнение 1.15 справедливо для невязкой газообразной среды. В работах [32, 242] аналогичный подход использован для расчета траекторий в жидкости. В [32] получено, что при $H = 8 \cdot 10^4 \text{ А/м}$, $U = 0,1 \text{ м/с}$ радиус вращения частицы равен 10^{-9} м .



При движении заряженных частиц вокруг них образуются индуцированные магнитные поля. Если движение в жидкости является послойным ламинарным и можно говорить (в жидкости достаточно условно) о протяженности проводника на расстояние Δl , то обнаруживается пондеромоторная сила — сила механического взаимодействия токов для проводников с размерами l :

$$\vec{F}_2 = \frac{\mu \cdot \vec{j}_1 \cdot \vec{j}_2}{4\pi r^2} \cdot \{\Delta \vec{l} [\Delta \vec{l} \cdot \vec{R}]\}, \quad (1.18)$$

где r — расстояние между проводниками; j — плотность тока; $\vec{R}$ — единичный вектор. Проводники притягиваются, если токи текут в одном направлении, и отталкиваются, если в противоположном.

Сила $\vec{F}_1$, испытываемая единицей движущегося в магнитном поле объема раствора, содержащего n заряженных частиц, выражается как $nze[\vec{B} \cdot \vec{U}]$. Поскольку $nze \cdot \vec{U}$ представляет собой вектор плотности тока, то сила $\vec{F}_3 = [\vec{j} \cdot \vec{B}]$, которая оказывает воздействие на элемент длины dl :

$$\vec{F}_3 = [\vec{B} \cdot d\vec{l}] \cdot \vec{j}, \quad (1.19)$$

где dl — ориентированный вдоль направления тока элемент проводника. Сила F_3 (сила Ампера F_a) направлена перпендикулярно векторам $\vec{B}$ и $\vec{U}$. Сила Ампера является суммой сил Лоренца, действующих на упорядоченно движущиеся заряженные частицы, создающие ток.

Если частица обладает собственным магнитным моментом, то в однородном магнитном поле на нее действует момент сил

$$\vec{N} = [\vec{M}_m \cdot \vec{B}], \quad (1.20)$$

который стремится отдельный магнитный диполь расположить относительно силовых линий магнитного поля. В пространственно неоднородном магнитном поле на магнетик действует результирующая сила F_4 , если ее отнести к единице объема, то она выразится так:

$$F_4 = -(\kappa/2) \text{ grad } B^2.$$

(1.21)

Для веществ с магнитной восприимчивостью $\kappa \leq 0$ частицы перемещаются в область меньших, а при $\kappa \geq 0$ — в область больших полей.

Электрическое поле действует на электрические заряды, приводя их в движение, в результате возникновения электродвижущей силы

$$\vec{F}_5 = ze \cdot \vec{E}, \quad (1.22)$$

где E — напряженность электрического поля.

В результате одновременного действия сил гидродинамического и электромагнитного характера могут возникать магнитогидродинамические Альфвеновские волны. Решение уравнений магнитной гидродинамики приводит к уравнению плоских волн, распространяющихся перпендикулярно вектору магнитной индукции со скоростью

$$\vec{U} = \vec{B} / \sqrt{4\pi\rho} = \vec{B} \cdot V^{1/2} / (4\pi m)^{1/2}, \quad (1.23)$$

где $\rho = m/V$ для однородного тела массы m , объема V . Альфвеновская скорость прямо пропорциональна величине магнитной индукции и обратно пропорциональна корню квадратному от массы единицы объема однородного тела. Выражение (1.23) может быть получено из условия равенства гидродинамического ($\rho \cdot U^2/2$) и магнитного ($B^2/8\pi$) давления или из волнового сопротивления ($P/U = \rho C$). Экспериментально магнитогидродинамические волны наблюдаются для среды с большой проводимостью [177, 249, 264]. Например, в [177] показано, что при некоторых числах Гартмана реализуется периодический режим течения жидкости; переход от стационарной конвекции к колебательному режиму сопровождается ослаблением интенсивности конвекции.

При движении заряженной частицы, перемещающейся перпендикулярно силовым линиям магнитного поля под действием электрического поля, проявляется сила F_6 (сила Лоренца) [8]:

$$\vec{F}_6 = ze[\vec{E} + \vec{B}\vec{U}]. \quad (1.24)$$

Если векторы электрического и магнитного полей скрещиваются под углом 90° , то действие силы F_6 всегда на-

правлено перпендикулярно векторам $\vec{E}$ и $\vec{B}$; путь частицы представляет собой сложную траекторию из семейства трохойд. В [8] отмечается, что движение частицы в скрещенных полях аналогично движению в неоднородном поле, причем в перпендикулярных полях направление дрейфа не зависит от знака заряда. В хорошо проводящих жидкостях однородность магнитного поля нарушается за счет эффекта «вмораживания» силовых линий магнитного поля в вещество жидкости. В этом случае необходимо рассматривать поведение частицы в неоднородном поле, движение которой является равномерно ускоренным, а траектория представляет собой винтовую линию с переменным шагом. Учитывая это, в [41] приходят к выводу, что магнитное поле можно условно разделить на краевую переходную зону и зону однородного поля. В зоне неоднородного поля частицы совершают дрейф к стенкам, что может привести к разделению зарядов. Действие силы Лоренца широко проявляется на примере эффекта Холла [67, 69, 91, 155, 230, 240, 254].

Для водно-солевых систем характерна относительно низкая проводимость σ , поэтому магнитное поле Рейнольдса мало:

$$\text{Re}_m = \frac{U \cdot l}{\nu_m} = \frac{4\pi\sigma \cdot U \cdot l}{c^2} \ll 1. \quad (1.25)$$

Следовательно, можно принять, что течение жидкости практически не искажает силовых линий магнитного поля, его можно считать в исследуемой системе постоянно заданным и адекватным внешнему источнику. Для изучения отдельных явлений и моделирования процессов течения жидкости помимо чисел Рейнольдса широко используются и другие критерии подобия. Рассмотрим некоторые из них.

Число Пекле характеризует отношение потоков, обусловленных конвективным и диффузионным переносом

$$\text{Pe} = U \cdot l / D; \text{Pe} = \text{Re} \cdot \text{Pr}. \quad (1.26)$$

Число Прандтля (Шмидта Sc) характеризует перенос импульса и вещества чисто молекулярным механизмом, не зависит от скорости течения и характерных размеров тела

$$Pr = \nu/D.$$

(1.27)

Число Гартмана характеризует влияние магнитного поля на течение жидкости по сравнению с действием сил трения

$$Ha = B \cdot l \cdot \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot \nu}}. \quad (1.28)$$

Число Шервуда (Нуссельта Nu) характеризует интенсивность массообмена и соотношение размеров тела и диффузионного слоя

$$Sh = \frac{\beta \cdot l}{D}, \quad (1.29)$$

где $\beta \simeq K_D = \frac{D}{\delta}$ в общем случае, в том числе для электрохимических процессов при $i = i_L$. Если $i \neq i_L$, то $\beta = i/zFC_0$.

Число Грасгофа характеризует развитие конвективного потока

$$Gr = \frac{g \cdot l^3 \cdot \alpha \cdot \Delta T}{\nu^2} = \frac{\beta_T \cdot g \cdot T \cdot l^3}{\nu^2}. \quad (1.30)$$

Изучение влияния поперечного магнитного поля на конвективное поведение жидкости является предметом многочисленных исследований [74, 109, 168, 212, 235, 255, 268]. Например, для магнитогидродинамического течения между параллельными плоскостями, расстояние между которыми равно $2a$, при числе Гартмана $\ll 1$ характерно обычное Пуазейлевское течение [109, 222], профиль скорости которого описывается

$$U(y) = U_0(1 - y^2/a^2); U_0 = (\Delta P / \Delta y)(a^2/3\nu) = \frac{1}{2} Re a^2 (\Delta P / \Delta y), \quad (1.31)$$

тогда как для $Ha \gg 1$

$$U_0 = \frac{\Delta P}{l} \cdot \frac{a \cdot C}{H \cdot \sqrt{\sigma \cdot \nu}}; U(y) = U_0 \left[1 - \exp \left\{ \frac{-a - |y|}{\delta} \right\} \right], \quad (1.32)$$

где y — расстояние от оси течения; U_0 — максимальная скорость течения в центре канала.

Из (1.32) видно, что магнитное поле изменяет параболическое распределение скоростей и уменьшает среднюю скорость движения жидкости. Причем падение скорости наблюдается как в гидродинамическом слое δ_0 , так и в объеме раствора. Считается, что движение раствора в пристеночном слое является ламинарным, а изменение скорости и концентрации носит линейный характер. Взаимодействие магнитного поля со свободно-конвективным течением раствора в общем виде можно представить системой уравнений [19]:

$$\frac{\partial \vec{U}}{\partial t} + (\vec{U} \cdot \nabla) \vec{U} = -\frac{1}{\rho_0} \cdot \nabla \vec{P} + \nu \cdot \Delta \cdot \vec{U} + \beta_T \cdot g(T - T_0) + \frac{\vec{B} \cdot \vec{j}}{\rho_0}; \quad (1.33)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{U} \cdot \nabla T = \frac{\Lambda}{\rho C_p} \cdot \Delta T + \Phi; \quad (1.34)$$

$$\vec{j} = \sigma(\vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{U}); \quad \vec{j} = \nabla \vec{H}; \quad \nabla \vec{B} = 0; \quad \nabla \vec{U} = 0; \quad \vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H}, \quad (1.35)$$

которая для небольшой скорости конвекции в условиях пренебрежимо малой вязкой диссипации и джоулевого нагрева жидкости для вертикального закрытого канала имеет решение

$$\frac{U \cdot a}{\nu} = \frac{Gr}{Ha^2} \left(Y - \frac{\text{ch} \cdot Ha \cdot Y}{\text{ch} \cdot Ha} \right); \quad T = T_0 + T_w \cdot Y. \quad (1.36)$$

$$\frac{Bx}{B_0} = \frac{P_m \cdot Gr}{Ha^2} \left(\frac{1 - Y^2}{2} - \frac{\text{ch} Ha - \text{ch} Ha Y}{Ha \cdot \text{ch} \cdot Ha} \right), \quad P = \rho_0 \cdot g \cdot x + C(y), \quad (1.37)$$

где $Y = y/a$; $l = a$.

Из уравнений (1.36) и (1.37) следует, что магнитное поле приводит к замедлению скорости конвекции и проявлению градиента давления за счет возникновения индуцированного магнитного поля в направлении, перпендикулярном скорости перемещения жидкости. Действие магнитного поля в объеме раствора преимущественно рассматривается в рамках анализа устойчивости течения. Большое количество работ говорит о стабилизации гидродинамического течения жидкости, затягивании перехода ламинарного течения раствора в турбулентный, затухании различного рода возмущений, уменьшении дли-

ны входного участка и т. д. [7, 17, 25, 26, 31, 110, 162, 252].

Найдем величину диффузионного потока, действующую на поверхность обтекаемой пластины. Согласно теории Нернста, в слое жидкости толщиной δ , непосредственно прилегающем к поверхности твердого тела, имеет место изменение концентрации вещества от C_s до C_0 . Число частиц, подходящих в единицу времени к единице поверхности (поток вещества), равно [111]:

$$\begin{aligned}\gamma &= D \left(\frac{\partial C}{\partial n} \right)_{y=0} = \frac{D \cdot C_0 (0,22 \text{ Pr})^{1/3}}{1,78} \cdot \sqrt{\frac{U}{\nu \cdot x}} = \\ &= \frac{0,34 D \cdot C_0 \cdot \sqrt{U}}{\sqrt{\nu \cdot x}} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3}. \quad (1.38)\end{aligned}$$

Для водных растворов $\nu \approx 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, $D \approx 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, откуда согласно (1.26) $\text{Pr} = \nu/D = 10^3$, $\text{Pr} \sim \gamma^2$, так как $D \sim \text{const}/\nu$. Учитывая, что $10^3 = \text{Pr} = \text{Pe}/\text{Re}$ или $\text{Pe} = 10^3 \cdot \text{Re}$, то $\text{Pe} \gg 1$ даже при малых Re . Это говорит о том, что перенос вещества в жидкости конвекцией преобладает над его переносом при помощи молекулярной диффузии даже в случае отсутствия вынужденного перемешивания (естественная конвекция).

Полный поток вещества, таким образом, будет складываться из конвективного ($\vec{U} \text{ grad} C$) и диффузионного потоков ($D \Delta C$) [111]:

$$v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial C}{\partial y} + v_z \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right). \quad (1.39)$$

Распределение концентрации во времени здесь считаем неизменным: $\partial C / \partial t = 0$; градиенты температуры, электрического потенциала и магнитного поля отсутствуют. Если привести уравнение (1.38) к безразмерным координатам, то соотношение между его левой (конвективный перенос) и правой частью (молекулярная диффузия) характеризуется единственным числовым параметром — числом Пекле (1.26). Последнее играет для процесса конвективной диффузии такую же роль, что число Рейнольдса (1.3) для течения жидкости.

Как мы уже говорили, в растворах $\text{Pr} \simeq 10^3$, следовательно, в обычных условиях ($\text{Re} \gg 1$) число $\text{Pe} \gg 1$. Это означает, что в уравнении (1.39) правую часть можно

опустить, то есть пренебречь вкладом диффузионной составляющей, тогда

$$v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial C}{\partial y} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = 0. \quad (1.40)$$

Решением уравнения (1.40) является $C = \text{const}$; распределение концентрации вещества в объеме жидкости вдали от граничной области есть величина постоянная.

В пределах граничного слоя переносом вещества за счет молекулярной диффузии пренебречь нельзя. Здесь происходит быстрое изменение концентрации в нормальном к поверхности направлении (по оси y); уравнение (1.39) можно записать в виде

$$v_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial C}{\partial y} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}. \quad (1.41)$$

Найдем соотношение между δ_0 и δ , учтя из (1.13), что $v_x \approx \nu y / \delta_0$, а $v_y \approx \nu \cdot y^2 / \delta_0^3$, $v_y \approx (\delta_0 / l) \cdot v_x$. Тогда при $y \approx \delta \ll l$ уравнение (1.41) можно записать

$$v_x \cdot \frac{C}{l} + v_y \cdot \frac{C}{\delta} \approx \frac{D \cdot C}{\delta^2}, \text{ откуда } \frac{\nu \cdot \delta}{\delta_0^3} \approx \frac{D}{\delta^2}.$$

Отсюда толщина диффузионного пограничного слоя равна

$$\delta \approx \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \cdot \delta_0 \approx \delta_0 / Pr^{1/3} \approx D^{1/3} \cdot \nu^{1/6} \cdot \sqrt{x/U}. \quad (1.42)$$

Так как $Pr = 10^3$, то $\delta = 0,1 \delta_0$.

Из (1.42) видно, что толщина диффузионного слоя обратно пропорциональна квадратному корню из скорости набегающего потока жидкости, зависит от коэффициента диффузии частиц и вязкости жидкости, прямо пропорциональна квадратному корню от точки набегающего потока жидкости на тело. Из последнего следует, что различные точки пластинки, обтекаемой потоком жидкости, не равнодоступны в диффузионном отношении.

Предельный полный поток на поверхность пластинки S равен

$$J_L = 0,68 DC_0 b \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{U l}{\nu}}. \quad (1.43)$$

Следует отметить, что для растворов, так как $v \gg D$, нет полной аналогии между конвективной диффузией и поверхностным трением (гидродинамическим сопротивлением)

$$J_L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{C_0}{U} \left(\frac{D}{v} \right)^{1/3} \cdot F_T = \frac{K_T C_0 U S}{2 Pr^{2/3}}, \quad (1.44)$$

где $C_0 U$ — поток вещества, а $1/2 Pr^{2/3}$ — коэффициент пропорциональности между J_L и K_T .

Гидродинамические модели в магнитоэлектролизе рассмотрены Фахиди [226]. Особое внимание им обращено на выявление связи между плотностью предельного тока i_L и накладываемым магнитным полем. Предложено уравнение для описания этой зависимости:

$$i_L = i_L^0 + a B^m = 20,0 + 10,916 B^{1,6435}, \quad (1.45)$$

где i_L — величина предельного тока без магнитного поля; a и m — коэффициенты регрессии. Показано, что величина диффузионного слоя уменьшается с увеличением магнитной индукции:

$$\delta = \delta^0 - a_z B^m_z. \quad (1.46)$$

Для случая естественной конвекции (вертикальный электрод)

$i_L^{0,2} \cdot \delta = K = \text{const}$ (при низких плотностях тока). Здесь $i_L \delta = z F D C_0 = \text{const}$.

Уравнение интенсивности массообмена в безразмерных величинах

$$Sh = \alpha \cdot Pr^{0,25} \cdot Gr^{0,25}, \quad (1.47)$$

где $\alpha = 0,9$ или $0,673$ (по данным многих авторов).

Фахиди рассмотрены различные модели: вращающийся дисковый электрод завихренности для низкого магнитного числа Рейнольдса, эквивалентный массообмен, поддерживающий электролит, циркуляции вокруг плоского электрода для ламинарного движения жидкости. В последнем случае i_L определяется как

$$i_L = 0,68 z \cdot F \cdot D \cdot C_0 \cdot Pr^{1/3} \sqrt{U_z \cdot h / \nu} \quad (1.48)$$

при $\delta_0 = b / \sqrt{Re}$, $\delta = 0,6 \delta_0 / Pr^{1/3}$. Уравнение (1.48) подобно (1.43), что говорит о больших возможностях простого

контроля потоков вещества электрохимическим методом.

Анализу диффузионных процессов в магнитном поле посвящен ряд работ. Диффузия в намагничивающихся жидкостях рассмотрена в [19]. В [222, 247] на основе макроскопической теории необратимых процессов получено обобщенное уравнение диффузии в бинарном электролите. Вывод уравнения проводился с помощью анализа действующих в физико-химической системе термодинамических сил и уравнения сохранения энергии. Для изотермической диффузии бинарного электролита при отсутствии взаимодействия между собой различных компонентов получено аналитическое выражение вектора плотности диффузионного потока

$$\vec{J}_a = -D_{aa} \cdot \text{grad } P_{ma} + \frac{ze}{kT} \cdot D_{aa} \cdot P_{ma} (\vec{E} + \vec{B} \cdot \vec{U}), \quad (1.49)$$

где P_{ma} — средняя объемная масса; D_{aa} — эффективный коэффициент диффузии. Тензорные коэффициенты диффузии определялись на основе матричных представлений по аналогии с результатами, полученными в статистической механике для плазмы: $D_{aa} = D_a (1 + \eta_a^2)$, где $\eta_a = zeB/v_a \cdot m_a$; D_a — термодинамический коэффициент диффузии ионов при отсутствии магнитного поля. Как видно из (1.49), при больших напряженностях магнитного поля изменение коэффициента диффузии может привести к measurable откликам на внешнее воздействие. Полный диффузионный поток вещества под действием магнитного поля выражается уравнением

$$\begin{aligned} J_s = & \frac{L_{11}}{v_1} [z(\vec{B} \cdot \vec{U}) - v(\vec{B} \cdot \vec{U}) \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot L_{12} + v_2(\vec{B} \cdot \vec{U}) \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot \\ & \cdot L_{12} + z_2^2 \cdot L_{22}] + \frac{L_{12}}{v_1} \left[z_1(\vec{B} \cdot \vec{U}) + v_1 \cdot (\vec{B} \cdot \vec{U}) \cdot z_1^2 \cdot L_{11} + \right. \\ & \left. + \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot L_{21} + v_1(\vec{B} \cdot \vec{U}) \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot L_{12} + z_2^2 \cdot L_{22}}{N} \right] + \\ & + \text{grad } \mu_s \left[\left(\frac{L_{11}}{v_1} \cdot \frac{z_1 \cdot L_{11} + z_2 \cdot L_{21}}{N} \right) - \left(\frac{L_{12}}{v_1} \cdot \frac{z_1 L_{12} + z_2 L_{22}}{N} \right) \right], \end{aligned} \quad (1.50)$$

где $\vec{U}$ — скорость дрейфа; μ_s — химический потенциал соли; v_1 — масса катиона; v_2 — масса аниона; L_{ij} — коэффициенты Онзагера.

Для электролита 1:1 изменение величины коэффициента диффузии в условиях наложения магнитного поля записывается в виде

$$D_m = D_0 \left[1 + \frac{B \cdot U_1 - B \cdot U_2}{\mu_{ss} \text{grad } C_s} \right], \quad (1.51)$$

где C_s — концентрация соли; $\mu_{ss} = \partial \mu_s / \partial C_s$; D_0 — коэффициент диффузии без внешнего воздействия.

Поток вещества в некотором приближении определяется уравнением

$$J_s^{H \neq 0} = \frac{L_{11} \cdot L_{22} - L_{12}}{L_{11} - 2L_{12} + L_{22}} \cdot [(B \cdot U_1) - (B \cdot U_2) - \mu_{ss} \cdot \text{grad } C_s]. \quad (1.52)$$

Например, при $B = 1$ Тл для 0,1 м раствора хлорида натрия

$$J_s = 8,489 \cdot 10^{-21} - 1,523 \cdot 10^{-5} \cdot \text{grad } C_s.$$

В [222] исследованы диффузионный поток, профиль скорости, распределение заряда и потенциала в растворе, подвергнутом действию внешней магнитной индукции. Это позволило авторам предложить метод измерения локальных и мгновенных скоростей в плоских потоках на основании того, что электрическое поле на пластинах пропорционально локальной скорости потока

$$d\varphi/dy = B \cdot U(y) \approx B \cdot U_0 (1 - y^2/a^2). \quad (1.53)$$

Изменение кажущихся коэффициентов диффузии для катионов меди, цинка, кадмия при использовании метода циклической вольтамперометрии и магнитного поля напряженностью до 0,5 Тл отмечается в [241]. Замедление диффузии кремниевой кислоты экспериментально обнаружено в [137]. Явления переноса при наложении магнитного поля удобно изучать методами полярографии. По расчетам [111] измеряемые величины эффектов воздействия магнитного поля при использовании метода классической полярографии должны возникать при $H = 10^6$ А/м (10,08 Тл). В [73] получен ряд полярограмм для неорганических ионов при напряженности поля $B = 1,67$ Тл, которые свидетельствуют о влиянии магнитного поля на диффузионные процессы в результате проявления, как указывается авторами, сил Лоренца. От-

мечается, что полуширина волны является функцией поля, а электропроводность при этом резко возрастает. При уменьшении концентрации фона эффект магнитной обработки снижается, что объясняется превышением составляющей миграции тока. Магнитное поле оказывает действие на электродные процессы не только в диффузионной области протекания процесса, но и в кинетической. Качественно механизм этого явления объясняется за счет возникновения индуцированного электрического поля, которое порождает определенное магнитное поле, взаимодействующее с наложенным извне.

Большое внимание в интенсификации физико-химических процессов уделяется развитию конвективного течения жидкости, вызванного силами магнитного поля. В [151] экспериментально определены конвективные потоки жидкости для случая прямоугольной ванны при протекании электрохимических процессов.

В [19, 24, 38—49, 143, 227] исследованы процессы массопереноса в электролитах, которые отличаются от растворов неэлектролитов тем, что массоперенос обусловлен одновременным переносом массы и электрического заряда. В связи с этим в уравнение (1.39) должны быть введены дополнительные составляющие, ответственные за перенос электрически заряженных частиц при действии магнитного поля в растворе, отвечающие действию сил согласно (1.18), (1.19), (1.22), (1.24). Из этих сил, как мы уже говорили, ответственной за ускорение частиц может быть только сила (1.22), которая из-за специфики электрохимических процессов в граничных областях может быть много больше, чем в объеме. Это обусловлено существованием вблизи электрода в области диффузной части двойного электрического слоя перераспределения объемного заряда и соответствующей ему повышенной напряженности электрического поля до 10^4 — 10^6 В/м. В [19] дан общий анализ развития конвекции при нестационарной диффузии в коаксиальной электрохимической ячейке, находящейся в аксиальном однородном магнитном поле. Внутренняя цилиндрическая поверхность с радиусом r_v является катодом, а наружная с радиусом r_n — анодом. Протяженность ячейки в аксиальном направлении z берется большой — это позволяет пренебречь пограничными слоями на торцах ячейки. Расчеты показывают, что в первоначальный момент времени наблюдается интенсивное ускорение частиц, а за-

тем течение переходит в квазистационарный режим со скоростью

$$U = -\frac{Sh}{3 Sc} \cdot \left[\frac{m^3 \cdot \ln m}{1-m^3} \cdot \left(R - \frac{1}{R^2} \right) + R \ln R \right]. \quad (1.54)$$

Средняя скорость, характерная для центра канала, равна

$$U_0 = -\frac{Sh}{3 Sc} \left[\frac{3 m^2 \cdot \ln m}{2(m^3-1)} - \frac{m+1}{4} \right], \quad (1.55)$$

где $m = r_n/r_v$; $R = r/r_v$.

Например, для водно-солевых растворов ($Sc = 10^3$, $D = 5 \cdot 10^{-10}$ м²/с, $B = 1$ Тл, $C_0 = 10^3$ кмоль/м³, $m = 2$, $r = 0,05$ м) максимальная скорость движения, достигнутая за время порядка $5 \cdot 10^2$ с, равна 10^{-1} м/с. Е. З. Гак [38—40] получено уравнение для средней стационарной скорости движения жидкости в центре канала

$$U_0 = \frac{J \cdot B \cdot r_v}{16 \pi h \eta} \cdot \frac{m^4 - 2 m^2 \ln m + 1}{m^2(m+1)}, \quad (1.56)$$

которое дает примерно те же результаты. Расчетные и экспериментальные результаты отличаются здесь в 2—6 раз. Из (1.56) видно, что величина скорости обратно пропорциональна вязкости. Такая же зависимость отражена в (1.12), (1.54), (1.55), так как отношение чисел Шервуда (1.29) и Шмидта (1.27) равно $D \cdot l / \nu \cdot \delta$. Отсюда следует, что с увеличением концентрации вещества, если коэффициент диффузии изменяется незначительно, скорость должна уменьшаться, так как увеличивается при этом вязкость раствора. Тот же вывод получается, если толщину диффузионного слоя найти из уравнения Нернста

$J = \frac{D}{\delta} \cdot \Delta C$, $\delta = D \cdot \Delta C / J$. Тогда $D \cdot l / \nu \cdot \delta = l \cdot J / \nu \cdot \Delta C$, то

есть скорость обратно пропорциональна концентрации вещества и вязкости раствора и прямо пропорциональна массе, коэффициенту диффузии и потоку вещества. Последние пропорциональны градиенту концентрации — это придает зависимости скорости от концентрации не явный вид, особенно если вязкость раствора остается неизменной. Если брать для исследований магнитоэлектролиза серно-кислые растворы меди, вязкость которых увеличивается с ростом концентрации, то в соответствии

с (1.55) и (1.56) скорость течения жидкости в цилиндрической ячейке с увеличением концентрации сульфата меди должна уменьшаться.

В [141] рассматривается вращение жидкости в сферическом конденсаторе. Решение приводится в виде

$$U_g = \frac{J \cdot H \cdot \sin \theta}{8 \pi C \cdot \eta} \cdot \left[1 - \frac{r_n + r_b}{r_n^2 + r_b^2 + r_n \cdot r_b} - \frac{r_n^2 \cdot r_b^2}{(r_n^2 + r_n \cdot r_b + r_b^2) \cdot r^2} \right], \quad (1.57)$$

где θ — угол между векторами $\vec{J}$ и $\vec{H}$.

Развитие конвективных течений при наложении электрического и магнитного полей, по мнению [226], можно выразить тремя модельными представлениями.

1. Силы действия магнитного поля меньше сил, вызывающих естественную конвекцию. В этом случае ее развитие несколько видоизменяется и модель рассматривается в рамках возмущенного движения.

2. Силы магнитного поля сравнимы с силами конвективного течения. Наблюдается разложение направленного движения жидкости. Полный процесс массопереноса описывается моделью смешанной конвекции, вклады естественной и вынужденной конвекции в величину предельного тока можно оценить по уравнению

$$\frac{i_L NC}{i_L FC} = \left[1 + \left(\frac{i_L NC}{i_L FC} \right)^{1/n} \right]^n, \quad (1.58)$$

где n — параметр взаимодействия, меняющийся в пределах от 0 до 1, а $i_L NC = 0,0791 \cdot z \cdot F \cdot D \cdot C \cdot (2 r_b) (\text{Re} \cdot m)^{0,70} \cdot Sc^{0,356}$ (для цилиндрической ячейки).

3. Силы магнитного поля являются преобладающими над силами естественной конвекции. В этом случае естественная конвекция рассматривается как начальный источник для развития магнитогидродинамического течения жидкости. Здесь же подчеркивается, что наиболее ощутимые эффекты в растворах достигаются при развитии свободно-конвективной диффузии и при электрохимических процессах, протекающих в области диффузионных ограничений. Среднее значение скорости равно

$$U_0 = \frac{\Delta P}{\sigma B^2} \cdot \frac{Ha [\cos h(Ha) - \sin h(Ha)]}{\sin h(Ha)}. \quad (1.59)$$

Изменение процессов массопереноса, в конечном счете, влияет и на процессы массообмена [18, 20, 23, 27, 39, 46, 48, 118, 131, 144, 157, 174]. В [27] путем решения уравнения Навье — Стокса методом интегрального соотношения для случая анодного растворения вертикальной пластинки получено выражение для интенсивности массообмена

$$Sh = 0,75 (\beta \cdot Sc)^{1/3} \cdot Gr^{1/4}, \quad (1.60)$$

где β зависит от налагаемого на электрод потенциала, индукции магнитного поля и физико-химических свойств раствора.

Для вращающегося диска экспериментальные данные приводят к степенной зависимости интенсивности массообмена от напряженности магнитного поля ($Sh = \sqrt{B}$) [19]. В случае использования вертикальных электродов для процессов массообмена приводится соотношение:

$$\frac{Sh_m}{Sh_0} = 1 + \frac{11}{69} Gr^{1/4} \cdot Sc^{-1/4} \cdot Re^{-1/3} \cdot Ha, \quad (1.61)$$

где Sh_m — интенсивность массообмена в присутствии магнитного поля;

Sh_0 — интенсивность массообмена при отсутствии магнитного поля.

Развитие конвективных течений в условиях наложения магнитного поля подробно изучено Е. З. Гак с сотр. [38, 39, 41—44]. По их мнению, взаимодействие магнитного поля с растворами осуществляется преимущественно в области пограничного слоя. Например, для скрещенного электрического и магнитного полей влияние последнего сводится к появлению тангенциальной составляющей в пограничном слое, которая приводит к его перемешиванию, а следовательно, и изменению процессов массообмена в целом. Об этом свидетельствуют работы, показывающие, что магнитное поле снижает электрический потенциал на 0,1—0,2 В [217]. С использованием оптической интерферометрии в скрещенном электрическом и магнитном полях обнаружено изменение распределения концентрации меди в диффузионном слое электрохимической системы $Cu/0,1 \text{ M } CuSO_4/Cu$. Изменение концентрации катионов меди в приэлектродной области при $B = 1,2 \text{ Тл}$ отмечается также в [253]. Изменение толщины диффузионного слоя описано в [241].

В [202] на основе интегрального метода исследования предполагается возможность полной перестройки структуры двойного электрического слоя.

Согласно [227] исследование влияния магнитного поля на процессы массопереноса не должно ограничиваться объяснениями, использующими чисто гидродинамические модели. По мнению Фахиди, объектом будущих исследований должны стать строение ионов и ионных пар, их кинетические и физико-химические параметры (изменение подвижности, магнитных моментов и т. д.), что, в конечном счете, является многообещающей областью для теоретического и экспериментального изучения.

Анализируя литературные данные по влиянию магнитного поля на гидродинамическое поведение жидкости в целом, можно сказать, что роль магнитного поля сводится к изменению гидродинамического поведения системы за счет совокупности проявления сил магнито-гидродинамического и электродинамического характера.

Рассмотрение совокупности действия сил позволяет утверждать, что основным результатом их влияния на физико-химические системы будет являться как ускорение и стабилизация гидродинамического потока жидкости, так и ориентация относительно силовых линий магнитного поля отдельных частиц или их агрегатов, имеющих заряд, постоянный или наведенный магнитный момент. Магнитное поле, особенно в его сочетании с электрическим полем, оказывает существенное влияние на процессы массопереноса и массообмена в физико-химических системах; важная роль в проявлении его действия отводится процессу развития направленного конвективного потока вещества.

Глава 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В УСЛОВИЯХ РАЗВИТИЯ КОНВЕКТИВНО- ДИФфуЗИОННОГО И КОНВЕКТИВНОГО МАССОПЕРЕНОСА, ОБУСЛОВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЕМ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

2.1. Массоперенос и гетерогенные процессы в магнитном поле

2.1.1. Перенос заряженных гидратированных частиц

Возможности воздействия магнитным полем на свойства физико-химических систем и кинетику протекающих в них реакций можно найти путем решения задачи по взаимодействию движущихся заряженных гидратированных частиц с магнитным полем и с изменением в связи с этим процессов массопереноса. Для этого необходимо рассмотреть два основных вида переноса частиц: естественную и вынужденную конвекцию [64]. Естественная конвекция возникает в результате взаимодействия разности плотностей участков раствора с гравитационным или каким-либо другим полем массовых сил; ее величина постоянно связана с полями температуры и концентрации и зависит от них. Вынужденная конвекция имеет место при наличии какого-либо внешнего воздействия, как правило механического, которое определяет и задает характер течения жидкости.

Рассмотрим действие магнитного поля на физико-химическую систему, в которой движение заряженных частиц описывается в рамках свободно-естественной конвекции. Экспериментальная и теоретическая разработка задач естественной конвекции проведена к настоящему времени достаточно подробно [17, 111]. Молекулярный диффузионный (направленный) перенос — прямое следствие неупорядоченного теплового движения. Он происходит на его фоне и определяется его скоростью. Средняя скорость теплового движения молекул может быть найдена из условия равенства кинетической энергии и энергии теплового хаотического движения частиц, пропорциональной kT :

$$U_T = \sqrt{3kT/m}. \quad (2.1)$$

Интенсивность хаотического движения возрастает с увеличением температуры, но не зависит, в отличие от мо-

лекулярно-диффузионного переноса, от времени t . Дисперсные системы нами не рассматриваются, так как их поведение достаточно подробно описано в [106] на примере суспензий, глин.

В жидкостях, в соответствии с характером теплового движения молекул, диффузия осуществляется перескоками молекул из одного устойчивого положения в другое. Каждый скачок происходит за время τ_0 при сообщении молекуле энергии, достаточной для разрыва ее связей с соседними молекулами и перехода в окружение других молекул. Величина среднего перемещения $\bar{l}$ пропорциональна межмолекулярному расстоянию. Тогда $\tau_0 \sim \bar{l}/U_T$, а $\bar{l} \sim \tau_0 \cdot U_T$. Смещение частицы меняется со временем случайным образом. Если промежуток наблюдения достаточно велик, то средний квадрат проекции смещения частицы $\bar{l}^2$ на какую-либо ось координат за большое число столкновений растет пропорционально времени t : $\bar{l}^2 \sim D \cdot t$. Откуда с учетом (2.1)

$$D = \frac{1}{3} \bar{l}^2/t = kT \cdot \tau_0/m = kT \mu/ze = (RT/zeF)\mu, \quad (2.2)$$

где $\mu = ze \cdot D/kT = ze\tau_0/m$ — коэффициент пропорциональности, характеризующий величину зависимости между скоростью движения частицы и движущей силой $U = f(F) = \mu \cdot F$, называемый подвижностью; $\tau_0 = D \cdot m/kT$. За время диффузии на длину $\bar{l}$ частица проходит в среднем путь, равный

$$\bar{l} = \sqrt{Dt} = U_D \cdot t. \quad (2.3)$$

Средняя скорость диффузии тогда равна

$$U_D = \bar{l}/t = \sqrt{Dt}/t = \sqrt{Dt}/t = D/\sqrt{Dt} = D/\bar{l}. \quad (2.4)$$

Величина $\bar{l}$ может быть найдена экспериментально или оценена с помощью волновой теории. При движении частицы должны преодолевать силу вязкого сопротивления (трения) среды (1.11): $F_D = F_T$, $F_D = 6\pi\eta \cdot r_{\text{ст}} \cdot U_D$, откуда

$$U_D = \frac{F_D}{6\pi\eta r_{\text{ст}}} = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r_{\text{ст}} \cdot \sqrt{Dt}}, \quad D = \frac{kT}{6\pi \eta \cdot r_{\text{ст}}}. \quad (2.5)$$

Интенсивность диффузионного потока частиц, проявляющегося на фоне теплового хаотического движения, про-

порциональна коэффициенту диффузии и градиенту концентрации (1.39).

При наложении магнитного поля общий характер хаотического теплового движения не меняется, хотя направления движения заряженных частиц могут быть другими. Нас, как и прежде, будет интересовать не траектория движения частиц, а средний квадрат проекций их смещения за большое число столкновений. В связи с тем, что энергетические характеристики перемещающихся в магнитном поле частиц не изменяются, все ранее полученные соотношения для диффузии (2.2) — (2.5) справедливы и при наложении магнитного поля. Силовые линии магнитного поля могут заметно влиять только на направленный диффузионный поток заряженных частиц. С целью упрощения в дальнейшем будем рассматривать случай $\vec{U}_D \perp \vec{B}$.

Сила взаимодействия магнитного поля с движущейся заряженной частицей (ион, коллоид) согласно (1.14), (1.24) равна $F_{\max} = ze\bar{U}_D B (\vec{U}_D \perp \vec{B})$. Величина действующей на частицу силы, которая изменяет направление ее движения $U_{\perp}$, но не значения скорости, пропорциональна средней скорости диффузионного переноса и магнитной индукции. В начале действия силы $U_{\perp} \sim U_D$. Так как на шарообразную частицу действует противоположно направленная сила трения и центробежная сила, то $U_{\perp}$ уменьшается, и движение в перпендикулярном (по отношению к диффузионному) направлении не получает развития. $\bar{U}_{\perp}$ найдем из условия равенства сил $F_{\max} = F_{\text{тр}}$, $ze\bar{U}_D \cdot B = 6\pi\eta r_{\text{ст}} \cdot U_{\perp}$, где, $\bar{U}_D$ нам известно (2.4), (2.5)

$$\begin{aligned} \bar{U}_{\perp} &= \frac{ze \cdot B \sqrt{D/t}}{6\pi\eta \cdot r_{\text{ст}}} = zeB\sqrt{D/t} \cdot \mu = \frac{zeB \cdot D}{\sqrt{D \cdot t} \cdot 6\pi\eta \cdot r_{\text{ст}}} = \\ &= \frac{ze \cdot B \cdot D \cdot \mu}{\sqrt{Dt}}. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Соотношение средних скоростей $\bar{U}_{\perp} / \bar{U}_D$ согласно уравнениям (2.4), (2.6) равно 1 при $t \rightarrow 0$ и много меньше 1 в момент времени t :

$$\frac{\bar{U}_t}{U_D} = \frac{zeB}{6\pi\eta \cdot r_{\text{ст}}} = zeB \cdot \mu. \quad (2.7)$$

Уравнения (2.6) с учетом (2.5), (2.7) можно записать иначе:

$$\bar{U}_{\perp} = F_{\max} \mu = zeB \cdot \mu \cdot \bar{U}_D = zeB \frac{D}{kT} \cdot \sqrt{\frac{D}{t}} = \frac{ze \cdot D^2 \cdot B}{kT \cdot \sqrt{Dt}} = \frac{ze \cdot \tau_0 \cdot D \cdot B}{m \cdot \sqrt{Dt}}. \quad (2.8)$$

Из (2.8) следует, что при достижении стационарного равновесия $\bar{U}_{\perp} \sim (10^{-7} - 10^{-9}) \bar{U}_D$. Следовательно, величины $\bar{U}_{\perp}$ для частиц, сошедших с траектории диффузионного потока, бесконечно малы и ими можно пренебречь. Эти частицы участвуют в дальнейшем в тепловом неупорядоченном движении. Отсюда следует, что при решении задачи о взаимодействии магнитного поля с диффузионным потоком частиц необходимо рассматривать изменения микрофлуктуаций в системе за бесконечно малый промежуток времени с начала действия магнитной силы. В этом случае, так же как и при диффузионном переносе, движение отдельных частиц приводит к выравниванию концентрации вещества в первоначально неоднородной среде. Интенсивность и устойчивость направления диффузионного потока прямо пропорциональны градиенту концентрации. Если система однородна и в ее состоянии нет никаких изменений, то никакого внешне проявляющегося действия на нее магнитное поле не оказывает, исключая микрофлуктуации. Если в системе поддерживать устойчивое постоянное направление потока заряженных частиц, например за счет градиентов концентрации вещества, плотности раствора, температуры, давления, наложения электрического поля и т. д., то магнитное поле должно оказывать постоянно действующее смещение на этот поток. Рассмотрим подробнее это явление.

Пусть в системе имеет место любым образом задаваемый, в т. ч. конвективный, поток вещества с постоянным направлением и средней скоростью $\bar{U}(\bar{U} \perp \bar{B})$. В соответствии с правилом сложения параллельных сил, действующих на каждую из n -заряженных частиц, для средней скорости частиц линия действия их равнодействующей силы будет находиться в центре потока, а $\vec{F}_p = \sum_n n \vec{F}$. Отсюда, так как силы Лоренца (магнитные) и трения противоположно направлены,

$$ze\vec{U} \cdot \vec{B} = 6\pi\eta r_{\text{ст}} \cdot \vec{U}_{\perp}. \quad (2.9)$$

Из (2.9) следует, что ранее полученные соотношения (2.6) — (2.8) применимы для описания свободно-естественной конвекции при наложении магнитного поля. Поскольку раствор электронейтрален, то можно предполагать, что перенос положительно и отрицательно заряженных частиц осуществляется в одном направлении со средней скоростью $\vec{U}$. Отсюда следует, что частицы с разноименным зарядом при действии силы Лоренца движутся в противоположные стороны со средней скоростью $\vec{U}$. Происходит перераспределение заряда, приводящее к образованию вдоль направления течения жидкости микрообластей пространственного заряда (ОПЗ). В потоке начинает действовать комплекс сил. Сила Лоренца сообщает частицам центростремительное ускорение, изменяя направление их скорости. Противоположно ей направлены силы трения и центробежного ускорения, а также кулоновская сила расталкивания одноименно заряженных частиц. В связи с этим развития переноса частиц в направлении $\vec{U}_{\perp}$ не происходит: частицы, сошедшие с диффузионной или конвективной траектории движения, либо снова возвращаются на нее, либо покидают ее, участвуя в дальнейшем в хаотическом тепловом движении или в конвективном, задаваемом внешней силой. С появлением ОПЗ начинает кратковременно действовать сила электрического поля (1.22), направление которой совпадает с направлением магнитной силы. Это приводит к дополнительному ускорению частиц в перпендикулярном направлении. ОПЗ служит своеобразным микроканалом, в котором под действием силы электрического поля ускоряются хаотически движущиеся заряженные частицы, находящиеся в этой области. Весь направленный поток пронизан подобного рода каналами; их ширина l_k относительно отдельных линий тока незначительна: она пропорциональна пути, пройденному разноименно заряженными частицами со скоростью $\vec{U}_{\perp}$ за время τ до столкновения

$$l_k \sim \vec{U}_{\perp} \cdot \tau. \quad (2.10)$$

Направленное каким-либо образом перемещение частиц раствора, как мы уже говорили, совершается на фоне хаотического движения. Поэтому явления рождения и гибели микроканалов, происходящие внутри потока ве-

щества, оказывают упорядочивающее выравнивающее действие на характер его движения и свойства: он стабилизируется, становится более устойчивым. Этот факт отмечается во многих работах для различных систем [7, 25, 26, 31, 162].

Напряженность электрического поля в кратковременно живущем микроканале может быть выражена через отношение силы, действующей на заряд, к величине заряда

$$E_k = F_1 / nze = nze \bar{U} \cdot B / nze = \bar{U} \cdot B. \quad (2.11)$$

Из (2.11) с учетом (2.10) найдем величину напряжения (микрopotенциала), возникающего в микроканале

$$\varphi_k = E_k \cdot l_k = \bar{U} \cdot B \cdot U_{\perp} \cdot \tau. \quad (2.12)$$

В случае вынужденной конвекции значение $\bar{U}$ задается внешним источником, а $\bar{U}_{\perp}$ в начальный момент времени $\sim \bar{U}$, тогда $\varphi_k \sim \bar{U}^2 \cdot B^2 \tau$. Из (2.12) и (2.4) для случая естественной конвекции микрopotенциал в начальный момент времени равен

$$\varphi_k = \bar{U}_D^2 \cdot B \cdot D \cdot m / kT = \bar{U}_D^2 \cdot B m \cdot \mu = B \cdot \tau_0 \cdot \bar{U}_D^2 \sim BD. \quad (2.13)$$

В момент времени t

$$\begin{aligned} \varphi_k &= B \cdot \tau_0 \cdot \bar{U}_D \cdot U_{\perp} = \frac{B \cdot D \cdot m}{kT} \cdot \bar{U}_D \cdot U_{\perp} = B \cdot m \cdot \mu \cdot \bar{U}_D \cdot \bar{U}_{\perp} = \\ &= \frac{nze \cdot m B^2 \cdot D \cdot \mu^2}{t}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где $\bar{U}_D$, $\bar{U}_{\perp}$ могут быть найдены из (2.5) — (2.8).

Средняя скорость частиц, ускоряемых в микроканале за время его существования τ , равна

$$\bar{U}_k = a_E \cdot \tau = ze \cdot \tau \cdot E_k / m = \mu_k \cdot E_k = \mu_k \cdot \bar{U} \cdot B. \quad (2.15)$$

Из условия равенства кинетической энергии частиц и энергии электрического поля микроканала следует, что максимальная величина приобретаемой частицами скорости не может быть больше

$$U_k = \sqrt{2ze \cdot E_k / m} = \sqrt{2\mu_k \cdot E_k / \tau} = \sqrt{2\mu_k \cdot \bar{U} \cdot B / \tau}. \quad (2.16)$$

Из (2.1) и (2.16) видно, что, начиная с $B \sim 10^{-1}$ Тл, величина скорости частиц в канале становится равной их тепловой скорости. Таким образом, при заданном устой-

чивом направлении потока следует ожидать эффективного действия магнитного поля на физико-химическую систему, особенно при большой скорости потока и величине магнитной индукции. Подобные условия реализуются, например, в магнитном поле Земли при интенсивном движении жидкости в трубопроводах, водопадах и т. д. Возможно, что возникновение описанного Э. По водоворота («Низвержение в Мальстрем») при наличии прилива или отлива, мощного потока морской воды и разных по глубине и высоте участков может быть объяснено с этих позиций. Канал в этом случае может «закрепляться» в глубине объема воды на границе раздела слоев с $U \rightarrow 0$ и $U \rightarrow U_v$, где U_v — скорость волнового течения (1.23). От стабилизации потока можно прийти к его полной дестабилизации, рассеянию в направлении действия магнитной силы и силы электрического поля. При попадании частицы в микроканал возможен ее отрыв от гидратного окружения. Заряженные частицы становятся энергетически неоднородными, изменяется плотность микроучастков раствора, увеличивается вероятность столкновения частиц и их взаимодействия.

Постоянно действующий микроканал при наложении магнитного поля может существовать на границе раздела фаз, если в граничной области образуется двойной электрический слой. В микроканале, т. е. в области диффузионного и гидродинамического слоев (1.42), может наблюдаться интенсификация процессов переноса заряженных частиц параллельно поверхности и под любым к ней углом в зависимости от направления диффузионного потока в граничной области, электрического и магнитного полей. Движение частиц внутри гидродинамического слоя вызывает соответствующее изменение скорости течения раствора вблизи поверхности, что приводит к уменьшению его толщины, а следовательно, и толщины диффузионного слоя. Эти явления приводят либо к замедлению, либо к ускорению гетерогенного процесса в целом:

$$J = \beta \operatorname{grad} C \sim (D/\delta) \operatorname{grad} C \sim (D/\delta) \cdot C_0, \quad (2.17)$$

где $\delta = \sqrt{D(B)}$; $\beta \sim K_D = D/\delta$ — коэффициент массопередачи и константа скорости диффузионного процесса. Зная аналитическое решение уравнений конвективной диффузии для различных процессов, относительно δ (табл. 2.1), можно оценить конечный вклад действия

сил магнитного поля. Интенсификация любого гетерогенного процесса будет обусловлена уменьшением толщины диффузионного слоя. Зависимость величины δ от B описывается уравнением (1.46), а от U — (1.13).

Приобретаемая под действием однородного магнитного поля скорость частиц пропорциональна его напряженности, поэтому диффузионно-конвективные потоки, например, для случаев обтекаемой пластинки, вращающегося диска должны представляться согласно (1.29) зависимостью $J \sim \sqrt{B}$ или в безразмерных величинах — $Sh \sim \sqrt{B}$. Если наблюдаемый эффект полностью обусловлен приращением скорости направленного потока, то появляется возможность на основе классических уравнений физико-химической гидродинамики количественно рассчитывать изменение процессов массообмена за счет действия магнитного поля. Например, для обтекаемой пластинки

$$J = 0,34 \cdot \frac{D \cdot C_0}{\sqrt{\nu \cdot x}} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} \cdot \sqrt{\frac{nze \cdot B \cdot U}{6 \pi \eta \cdot r_{\text{ст}}}} = K \cdot \sqrt{B}. \quad (2.18)$$

В [227] при использовании дисковых электродов получена линейная зависимость $J \sim \sqrt{B}$, вплоть до величины магнитной индукции 1 Тл. При увеличении напряженности магнитного поля показатель степени уменьшается до значения 0,38.

В условиях вынужденной конвекции толщина диффузионного слоя и скорость массопереноса определяются скоростью потока жидкости, задаваемого внешним источником (насосом), и величиной $U_{\perp}$ (2.6), (2.15), которая обратно пропорциональна радиусу гидратированных частиц. В главе 1.1 уже отмечалась возможность изменения размеров частиц в магнитном поле.

Рассмотрим этот вопрос более подробно на примере процессов гидратации, так как, во-первых, они являются определяющими в структурной организации раствора, во-вторых, многие авторы связывают эффекты магнитной обработки именно с ними. Под гидратацией будем понимать всю совокупность изменений, вносимых ионом в структуру молекул растворителя [82]. Согласно существующим представлениям [166], заряженная частица координирует в своем ближайшем окружении

Таблица 2.1.

Диффузионные потоки и толщины диффузионных слоев для различных условий протекания процесса [111]

Вертикальная пластинка (естественная конвекция)	$J = 0,68 \cdot D \cdot \text{Pr}^{1/4} \left(\frac{g \cdot C_0}{4 \nu^4} \right)^{1/4} \cdot \frac{C_0}{x^{1/4}} ; \quad \delta = \frac{x^{1/4}}{0,68 \text{Pr}^{1/4} \left(\frac{g \cdot C_0}{4 \nu^2} \right)^{1/4}}$
Обтекаемая пластинка	$J = 0,34 \cdot \frac{D \cdot C_0 \cdot \sqrt{U}}{\sqrt{\nu x}} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{1/3} ; \quad \delta = 3 \cdot \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu x}{U}}$
Вращающийся диск	$J = 1,9 \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \sqrt{w} \cdot R^2 \cdot C_0 ; \quad \delta = 0,5 \cdot \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \cdot \delta_0$
Падающая частица	$J = 7,98 \cdot C_0 \cdot D^{2/3} \cdot U^{1/3} \cdot r^{4/3} ; \quad \delta = \frac{1,15 \cdot \left(Q - \frac{\sin 2Q}{2} \right)^{1/3}}{\sin Q} \cdot \sqrt{\frac{4Dr^2}{3U}}$

определенное количество диполей воды, которые в зависимости от свойств иона могут обмениваться с окружающими молекулами с определенной частотой. Молекулы воды, находящиеся в непосредственной близости с центральным ионом, образуют область ближней гидратации, которая в свою очередь оказывает влияние на более далекие слои растворителя, формируя область вторичной дальней гидратации. Последняя находится в промежуточном (метастабильном) состоянии между структурой чистой воды и структурой, организованной ионом. Что касается структуры воды, то будем пользоваться общими представлениями, говорящими о том, что она состоит из некоторого числа мономерных молекул H_2O и более крупных кинетических (полимерных) образований (глобулы, ассоциаты, «мерцающие» группы, льдоподобные или твердоподобные структуры), которые согласно [183] в зависимости от температуры объединяют от 10^3 до 10^{11} частиц.

Рассмотрим энергетические характеристики процессов гидратации. Энергия присоединения n молекул воды выражается уравнением

$$E = nze/\epsilon \cdot r. \quad (2.19)$$

Полная энергия гидратации согласно [138] с учетом области дальней гидратации определяется как

$$E = E_0 + E_{\text{пол}} + E_{\text{дисп}} + E_{\text{энд}} + E_{\text{от}} + E_{\text{п}} + E_{\text{доп}}, \quad (2.20)$$

где E_0 — энергия взаимодействия иона и диполя; $E_{\text{пол}}$ — энергия поляризации; $E_{\text{дисп}}$ — энергия дисперсионного взаимодействия; $E_{\text{энд}}$ — эндозэффект; E_0 — энергия отталкивания между ионом и диполем; $E_{\text{тп}}$ — энергия поляризации растворителя вокруг иона; $E_{\text{доп}}$ — энергия взаимодействия между молекулами слоя сольватного комплекса (дальняя гидратация) и окружающей водой. Наименьшие энергии (1—5% от общей величины) имеют $E_{\text{доп}}$ и $E_{\text{от}}$, характеризующие область дальней гидратации.

Эффективная глубина проникновения поля заряженного иона определяется радиусом Дебая [82]: $r_D = \sqrt{\epsilon kT / 10^3 / 4\pi \sum c_i \cdot n_{i0}}$ и зависит от концентрации раствора. Например, для одно-однозначного электролита ($C_0 \approx 10^{-4}$ М) $r \approx 10^{-8}$ М, тогда как энергия поля иона становится сопоставимой с энергией магнитного поля ($H =$

$= 8 \cdot 10^4$ А/м) на расстоянии $\sim 10^{-6}$ м. Из энергетических характеристик видно, что действие магнитного поля непосредственно не должно сказываться на поведении молекул воды, коррелирующих с центральным ионом.

Рассмотрим действие возникающих сил. Сила взаимодействия иона с ионной атмосферой при $r \sim 10^{-9}$ м, $\varepsilon \sim 80$ равна

$$F_u = d_m \cdot z e \cdot \cos \vartheta / \varepsilon \cdot r^2 \sim 10^{-31} H. \quad (2.21)$$

При кратковременном пребывании заряженных частиц в силовых линиях магнитного поля они испытывают градиент магнитного поля, сила действия которого выражается уравнением (1.21). Магнитная восприимчивость большинства магнетиков лежит в пределах $10^{-4}—10^{-6}$. Тогда для $B = 0,1$ Тл сила действия магнитного поля равна $10^{-30}—10^{-32}$ Н, т. е. она соответствует силе (2.21) даже в том случае, если неоднородность создается на большом расстоянии ≈ 1 м. На практике это расстояние гораздо меньше. Таким образом, магнитное поле способно освобождать ион от гидратной «шубы». Гидратированный ион, двигаясь из области с нулевой напряженностью магнитного поля (поле Земли в среднем равно $5 \cdot 10^{-4}$ Тл), приближается к границе начала действия магнитной индукции. При соприкосновении с ней он начинает испытывать силу $F_{м.п}$ (1.21), обусловленную наличием значительного градиента индукции магнитного поля. Если расстояние, на котором происходит основное изменение напряженности магнитного поля, сравнимо с радиусом частицы, то при $H = 8 \cdot 10^4$ А/м $F_{м.п} \sim 10^{-21}$ Н.

Ион-ионное взаимодействие, обусловленное только силами электростатического характера, для одно-одно-валентных ионов равно $F_{и-и} = z^2 \cdot e^2 / \varepsilon \cdot r^2 \approx 10^{-21} H$. Как видно из сравнения этих сил, магнитное поле способно не только освобождать ион от гидратной оболочки, но и вмешиваться в процессы диссоциации ионных образований, что в конечном счете приводит к появлению отклика от физико-химической системы на его воздействие. Если заряженная частица парамагнитна, то действие сил на ион и диамагнитную гидратную оболочку является разнонаправленным, что увеличивает вероятность ее обнажения. После ухода иона из области дальней и ближней гидратации возникает метастабильное состояние молекул воды, которым магнитное поле подсказывает характер

дальнейшего развития процесса, ориентируя их в соответствии с направлением силовых линий. Время прохождения частиц в области однородного поля в магнитных аппаратах гораздо больше времени релаксации (в зависимости от концентрации раствора оно равно 10^{-6} — 10^{-9} с) [105]. На диполи воды действует момент сил (1.20), стремящийся повернуть их в соответствии с направлением вектора магнитной индукции. Поскольку молекула растворителя находится в метастабильном состоянии, т. е. равновероятен процесс как объединения диполей в единое кинетическое целое, так и их рассредоточения по объему раствора за счет энергии теплового движения kT , то сила магнитного поля может явиться добавочной силой, приводящей к ассоциации в жидкости. Для этого требуется незначительная по величине энергия. Магнитный момент молекулы воды равен примерно $3 \mu_B$ и имеет порядок 10^{-23} Дж/Тл [206]. Если молекулы воды объединились в количестве 10^3 единиц, то отпадают и энергетические сомнения, так как энергия частиц будет составлять 10^{-21} Дж, что сопоставимо с энергией теплового движения.

Согласно Я. И. Френкелю [189], магнитная восприимчивость ассоциатов возрастает во столько раз, во сколько раз увеличилось число молекул в едином кинетическом образовании. Это значит, что если до воздействия магнитным полем кластеры образовывались хаотически и независимо друг от друга, то при его наложении создается благоприятная ситуация для объединения отдельных кинетических образований в более крупный агрегат.

Следовательно, на фоне теплового движения молекул при действии магнитного поля может наблюдаться процесс упорядочения и ориентации. На факт агрегации молекул воды указывают многочисленные экспериментальные исследования при изучении оптических свойств растворителя (глава 1.1). Если структуру воды представить как совокупность агрегированных и мономерных диполов (по некоторым оценкам доля мономерных молекул воды составляет 5—16% при $T=273$ — 333 К [204], то рассмотренные выше процессы приводят к увеличению объема и доли полимерных молекул и к уменьшению мономерных. Согласно [189] упрочнение связи H_2O — H_2O приводит к ослаблению гидратации. Это означает, что эффективный радиус частицы при действии магнит-

ного поля уменьшается, скорость движения частиц согласно уравнениям (2.6), (2.15) возрастает. Отсюда следует, что при осуществлении гетерогенного процесса, чувствительного к изменению этих параметров, можно получить замеряемые отклики на внешнее воздействие. В подтверждение вышеприведенных рассуждений и модели можно привести следующие аргументы.

1. Действие магнитного поля на поток движущейся жидкости приводит к затягиванию перехода из ламинарного движения раствора в турбулентный, что говорит об упорядочивающем действии магнитного поля за счет проявления сил ориентации, и, следовательно, осуществлению послойного течения жидкости.

2. Эффективность применения магнитного поля зависит от оптимальной скорости движения раствора [63], величина эффекта падает с переходом ламинарного течения жидкости в турбулентный (при интенсивном перемешивании соседних слоев раствора).

3. Экспериментальные результаты показывают непосредственное изменение радиуса гидратной оболочки [65, 66]. На основе оптических измерений установлено, что при действии магнитного поля структура воды приближается к льдоподобной [98]. Аналогичную интерпретацию допускают косвенные экспериментальные данные. Например, температура замерзания воды после обработки магнитным полем повышается [11].

4. Эффект обработки водно-солевых растворов резко понижается при температуре 45—55° С [158], при которой осуществляется лавинообразное нарастание количеств мономерной воды [204] и увеличивается тепловая составляющая kT .

С уменьшением радиуса частиц можно ожидать в соответствии с уравнениями (2.5), (2.15) увеличения скорости диффузионного потока и коэффициента диффузии при постоянной или уменьшающейся вязкости раствора. Рассмотрим характер изменения вязкости при наложении магнитного поля. Вязкость можно описать с помощью нескольких слагаемых [204]:

$$\eta = \eta_0 + \eta_{ор} + \eta_{стр} + \eta_{эл. с^-}, \quad (2.22)$$

где η_0 — вязкость чистого растворителя; $\eta_{ор}$ — вязкость, обусловленная ориентацией диполей воды; $\eta_{стр}$ — вязкость, обусловленная изменением структуры растворите-

ля в объеме раствора; $\eta_{эл.ст}$ — вязкость, обусловленная электростатическим взаимодействием ионов.

При действии магнитного поля на водно-солевую систему последние три составляющих (2.22) увеличиваются: $\eta_{ор}$ возрастает из-за ориентирующего действия магнитного поля, способствующего упрочнению структуры воды; $\eta_{стр}$ повышается вследствие удаления (в предельном случае) области дальней гидратации и как результат перераспределения энергии иона в гидратной «шубе». Подвижность полярных молекул воды в электрическом поле уменьшается; $\eta_{эл.ст}$ возрастает из-за уменьшения радиуса гидратной оболочки и, следовательно, увеличивается вероятность электростатического взаимодействия. Как следует из данных [244—246], приращение кинематической вязкости при наложении магнитного поля составляет в среднем 0,1—3,0%. В связи с этим характер изменения коэффициента диффузии становится не предсказуемым. Отсюда вытекает, что измеряемые отклики на воздействие магнитным полем могут проявляться прежде всего в гетерогенных процессах, чувствительных к изменению радиусов частиц, например, при кристаллизации, либо при падении роли вязкостных свойств жидкости, при осуществлении мембранных процессов.

После выхода раствора из силовых линий магнитного поля эффект воздействия последнего должен мгновенно прекратиться. Однако, как показывают экспериментальные данные [106, 159], он сохраняется в течение большого промежутка времени — от нескольких часов до нескольких суток. Согласно кинетической теории жидкости после выхода водно-солевой системы из силовых линий магнитного поля может исчезнуть лишь взаимное ориентирующее действие молекул в преимущественном направлении. При этом каждая молекула в кинетическом образовании продолжает испытывать мощное влияние соседних молекул, для переориентации отдельного диполя необходима энергия, превышающая энергию теплового движения. Кроме того, как видно из табл. 2.2, сила ориентационного взаимодействия диполей воды является большой величиной и на расстояниях, сравнимых с диаметром молекулы растворителя, превышает энергию теплового движения.

В результате взаимодействия диполей воды, вызванных ориентирующим действием магнитного поля, свой-

Т а б л и ц а 2.2

Сравнительная характеристика сил
Ван-дер-Ваальса для различных молекул

Молекула	$E_0 \cdot r^6$	$E_u \cdot r^6$	$E_g \cdot r^6$
	Дж · см · 10 ⁷		
CO	0,00	0,00	67,50
HJ	0,35	1,68	382,00
NH ₃	84,00	10,00	93,00
H ₂ O	190,00	10,00	47,00

Примечание. E_0 — энергия ориентационного взаимодействия; E_u — энергия индукционного взаимодействия; E_g — энергия дисперсионного взаимодействия.

ства растворителя изменяются. Согласно [175] влияние растворителя может быть весьма разнообразным и приводить к таким процессам, как изменение пороговой энергии, эффективная концентрация, оказывать влияние на перенос частиц, изменять электронный, а также протонный перенос, механизм реакций и т. д.

2.1.2. Вязкость растворов

Вязкость является функцией внутреннего трения в растворе. По мнению О. Я. Самойлова [166], она отражает поведение первичной гидратной оболочки, взаимодействующей как с центральным ионом, так и с окружающими молекулами растворителя. Поэтому изменение вязкостных характеристик при действии магнитного поля может дать дополнительные сведения о структурных изменениях раствора. Кроме того, эти сведения необходимы для проведения расчетов, например скорости движения жидкости, по уравнениям (1.55), (1.56).

Исследованию влияния магнитного поля на вязкость растворов посвящены немногочисленные работы. В [244] отмечается, что при наложении магнитного поля $B = 1,2$ Тл при 25°С вязкость водного раствора хлорида калия увеличивается; относительное увеличение вязкости составляет соответственно 0,25 и 0,07% при концентрации соли 0,01 и 3 М, т. е. с увеличением концентрации раствора эффект действия магнитного поля снижается. При уменьшении B относительное увеличение вязкости уменьшается. Отмечается зависимость величины изме-

нения вязкости от природы катиона. В [185] на примере водного раствора хлористого натрия отмечено относительное изменение вязкости в среднем на 8—10% при $B=1$ Тл. Комплекс работ [244—246], посвященных определению приращения кинематической вязкости водных растворов нитратов никеля и марганца, хлорида калия при $B=0,5$ и 1,2 Тл, указывает на сложный характер взаимодействия силовых линий магнитного поля с движущейся жидкостью. Отмечается существование критической концентрации, при которой изменяется направление влияния приложенного поперечного магнитного поля на вязкость раствора. Как правило, авторы указывают на невозможность однозначной интерпретации наблюдаемых эффектов влияния магнитного поля. Высказываются предположения, что они могут быть увязаны с проявлением дипольного взаимодействия, связанного со временем продольной релаксации протонов и изменением скоростей реориентации и трансляционного движения молекул в микроструктуре комплексов ионов.

В [90] проведено исследование изменения кинематической вязкости водных растворов хлоридов различных катионов, а именно лития, калия, кальция, магния, кобальта, никеля, железа, кадмия, меди, свинца, алюминия с концентрацией 0,01; 0,1; 1 М. Выбор элементов обусловлен подбором катионов с различными химическими и физико-химическими свойствами, определяющими их структуры и поведение в воде. Измерение вязкости при действии магнитного поля с предварительно выдержанным в течение 3 суток водным раствором соли осуществляли при $B=0,06$ Тл с помощью вискозиметра типа ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0,00056 м. Результаты эксперимента по средним данным восьми измерений приведены в табл. 2.3.

Величина и характер изменения вязкости зависят от времени стабилизации и способа приготовления раствора, диаметра капилляра, напряженности магнитного поля и других факторов. В силу указанных причин не предпринимались попытки количественных расчетов на основе полученных данных. Проведена лишь сравнительная оценка связи наблюдаемых эффектов с известными данными о свойствах катионов, образующих в водных растворах определенную структурную организацию. Роль слагаемых общей вязкости [93] проанализирована качественно по уравнению (2.22). Если силы

Таблица 2.3

Относительное изменение кинематической вязкости водных растворов хлоридов различных катионов при $B=0,06$ Тл

Катион	Процент изменения вязкости растворов		
	1 М	0,1 М	0,01 М
Литий	$0,6 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,1$	$-1,4 \pm 0,3$
Калий	$0,0 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,2$
Кальций	$0,9 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,1$	$-1,3 \pm 0,1$
Медь	$1,0 \pm 0,2$	$0,3 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,3$
Магний	$-0,2 \pm 0,1$	$-0,4 \pm 0,1$	$-1,3 \pm 0,1$
Железо	$0,0 \pm 0,1$	$0,0 \pm 0,2$	$0,0 \pm 0,1$
Никель	$-0,2 \pm 0,1$	$-0,7 \pm 0,1$	$-0,9 \pm 0,1$
Алюминий	$8,0 \pm 1,0$	$5,0 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,1$
Свинец	$0,0 \pm 0,8$	$5,0 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$

Вода $-0,2 \pm 0,1$

магнитного поля в какой-то мере компенсируют $\eta_{\text{структ}}$ компоненту вязкости, то наблюдается увеличение общей вязкости; если $\eta_{\text{ориент}} + \eta_{\text{эл.ст}} + \eta_{\text{е}} > \eta_{\text{структ}}$, то вязкость уменьшается. Изменение вязкости согласно уравнению Джонса — Дола может быть обусловлено двумя основными причинами: электростатическим взаимодействием между ионами раствора и взаимодействием молекул растворителя и растворенного вещества $\eta = 1 + A \cdot \sqrt{C} + B \cdot C$, где A , B — коэффициенты, отражающие соответственно электростатическое и гидратационное взаимодействие ионов. Электростатическое взаимодействие проявляется при достаточно больших концентрациях раствора и приводит к процессам ассоциации ионов в растворе. Следовательно, основной вклад в приращение кинематической вязкости при действии магнитного поля на разбавленные растворы будет давать гидратационное взаимодействие, т. е. коэффициент B , который, в свою очередь, может иметь положительное и отрицательное значение. Например, для ионов калия $B < 0$, поэтому можно предполагать, что при данных условиях проведения эксперимента магнитное поле уменьшает степень взаимодействия катиона с молекулами растворителя.

Ориентирующее действие стенок капилляра, имеющее место при ламинарном течении жидкости в случае применения магнитного поля, может нарушаться. Для крупных агрегатов, например для катионов с большой

энергичной гидратации, вызывающей поляризацию больших объемов молекул воды, сила трения возрастает, в то время как для небольших ассоциатов она может не изменяться. Кроме того, нельзя не учитывать возможности образования на границе раздела стекло — раствор двойного электрического слоя (глава 2.1.2, 2.2.1). Толщина его ионной обкладки непосредственно связана с концентрацией электролита — это приводит к соответствующему перераспределению ионов в объеме капилляра, напряженности электрического поля на границах раздела фаз и процессов переноса гидратированных частиц.

Наблюдаемые эффекты могут вызываться другими причинами, например явлениями диа- и парамагнетизма, а также наличием сил (1.21). Взаимодействие магнитного поля с диамагнитной частичкой приводит к выталкиванию ее из силового поля [1] — это, возможно, вызывает увеличение скорости потока жидкости и уменьшение вязкости; парамагнетики удерживаются магнитным полем и вязкость возрастает.

Существенное изменение вязкости раствора хлорида алюминия можно объяснить его склонностью к гидролизу (см. табл. 2.3) $[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$ и полимеризации $2 Al(OH)_2^+_{(гидр)} \rightleftharpoons [Al_2(OH)_2]^{4+} \rightleftharpoons Al[AlCl_3(OH)_8]^{m+3}_m$. Большие по размеру глобулы не могут свободно переориентироваться под воздействием магнитного поля; возникают дополнительные силы трения, которые ослабляются по мере разбавления раствора.

Таким образом, воздействие магнитного поля на ближнее структурное построение ионов носит сложный характер, определяется множеством факторов, которые зачастую мало исследованы. Проведенные эксперименты качественно подтверждают наличие взаимодействия силовых линий магнитного поля со структурной организацией водно-солевых систем. Определяющую роль в появлении откликов, вероятно, играют процессы гидратации и переноса ионов, развитие которых особенно заметно для катионов с сильной поляризующей способностью, приводящей к структурированию объема молекул растворителя.

2.1.3. Перенос катионов через мембрану

Роль гидратационных процессов в получении откликов от воздействия на растворы магнитным полем, в част-

ности изменение радиусов гидратированных частиц может быть выявлена с помощью экспериментов по переносу ионов через мембрану. Авторами [60] изучен перенос катионов цезия, кобальта, алюминия, обладающих различными значениями теплот гидратации, через ацетил-целлюлозную мембрану. Схема используемой для этой цели установки приведена на рис. 2.1. Растворы с концентрацией исследуемой соли 0,1 и 0,001 М помещались соответственно в левую и правую части U-образной трубки (1), которые соединялись между собой через мембрану (2) с диаметром пор $(1,2 \pm 0,5)$ нм. Раствор с помощью перистальтического насоса (4) по силико-

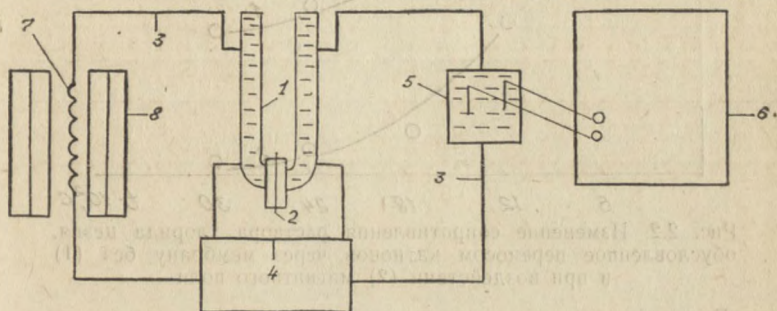


Рис. 2.1. Схема установки для исследования переноса ионов через мембрану

новым шлангом (3) раздельно перемещался по левую и правую стороны от мембраны. Изменение концентрации ионов в правой части фиксировали путем измерения сопротивления раствора в проточной ячейке (5) мостом переменного тока Р-568 (6). Обработке магнитным полем (8) подвергалась только левая часть потока жидкости, проходящей через змеевик (7).

Как видно из результатов эксперимента (рис. 2.2—2.4), существенное уменьшение сопротивления наблюдается для раствора хлорида цезия (рис. 2.2), в то время как для раствора хлорида алюминия действие магнитного поля статистически незначимо (рис. 2.4). Раствор, содержащий ионы кобальта, занимает промежуточное положение (рис. 2.3). Полученные зависимости соответствуют закономерностям изменения теплот гидратации соответственно для ионов цезия, кобальта, алюминия — 276, 2000, 4580 кДж/моль [82].

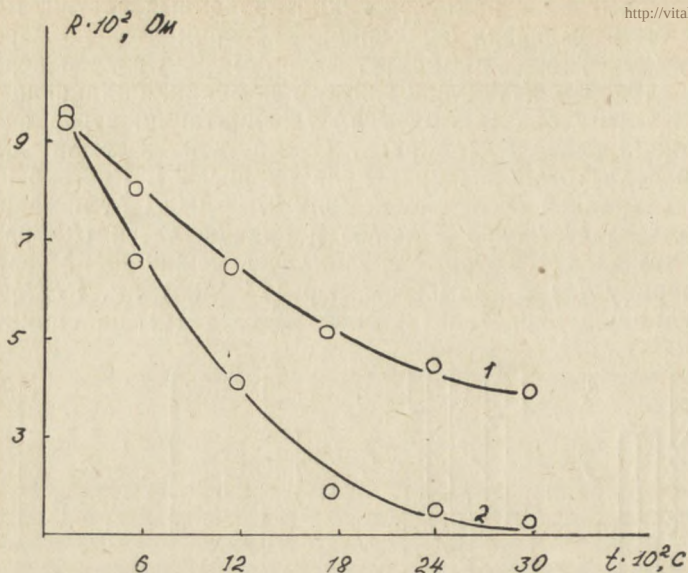


Рис. 2.2. Изменение сопротивления раствора хлорида цезия, обусловленное переносом катионов через мембрану без (1) и при воздействии (2) магнитного поля

Рассмотрим кинетику прохождения ионов через мембрану, выделив в левой и правой частях потоков раствора три зоны: вдали (I) и вблизи (II) мембраны, в самой мембране (III). В зоне I массоперенос определяется конвекцией; скорость движения жидкости задается насосом. Зона II непосредственно примыкает к плоскости мембраны — это граничная область толщиной δ . Здесь поток вещества определяется диффузионными законами (глава 1.2): $J = -D(\Delta C/\delta)$. В слое мембраны толщиной d без учета специфических взаимодействий $J = -\bar{D}(\Delta C'/d)$. Кинетика массопереноса через мембрану складывается из скоростей диффузии в δ -слое раствора и диффузии непосредственно в мембране [51]: $J = D \cdot C / [d(1 + 2\bar{D}C' \cdot \delta / D \cdot C \cdot d)]$. Так как величины $\delta = 10^{-5}$ м; $d = 10^{-3}$ м, $D/\bar{D} = 5$, то $2\bar{D} \cdot C' \cdot \delta / D \cdot C \cdot d \approx 10^3$. Отсюда видно, что лимитирующей стадией будет являться диффузия в слое мембраны, скорость которой пропорциональна радиусу переносимой частицы. Учитывая то, что значение теплоты гидратации минимально у иона цезия и максимально у иона алюминия, можно предполагать,

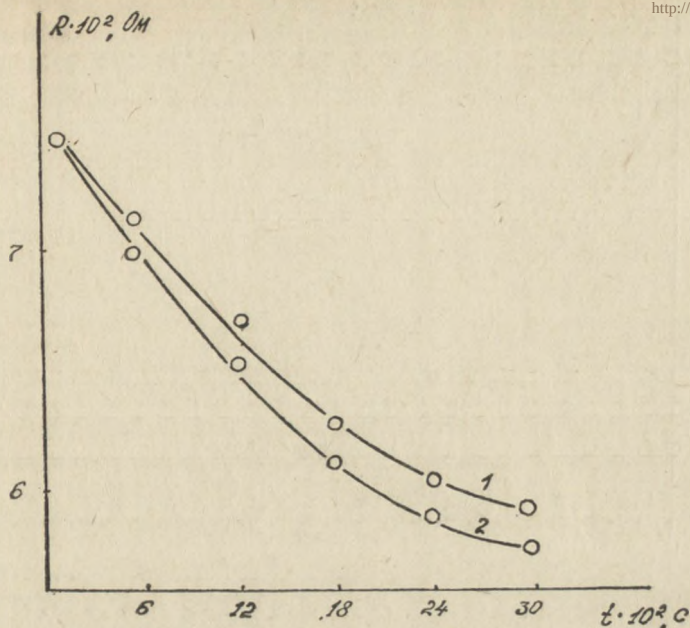


Рис. 2.3. Изменение сопротивления раствора хлорида кобальта, обусловленное переносом катионов через мембрану без (1) и при воздействии (2) магнитного поля

что первый при воздействии магнитного поля теряет часть своей гидратной оболочки, поэтому он переносится с большей скоростью (см. рис. 2.2) по сравнению с переносом иона алюминия (см. рис. 2.4). Эти предположения согласуются с данными [120], где показано, что при замене целлюлозной мембраны на бумажную, имеющую больший размер пор, скорость переноса и установления равновесия увеличивается.

2.1.4. Сорбция катионов на ионообменнике

Процессы сорбции катионов и анионов на различного типа ионообменниках дают положительные отклики на воздействие магнитным полем. Это убедительно показано в ряде работ [57, 123, 191, 207, 210]. По-видимому, появление измеряемых эффектов обусловлено множеством причин, которые можно объединить в три основные группы.

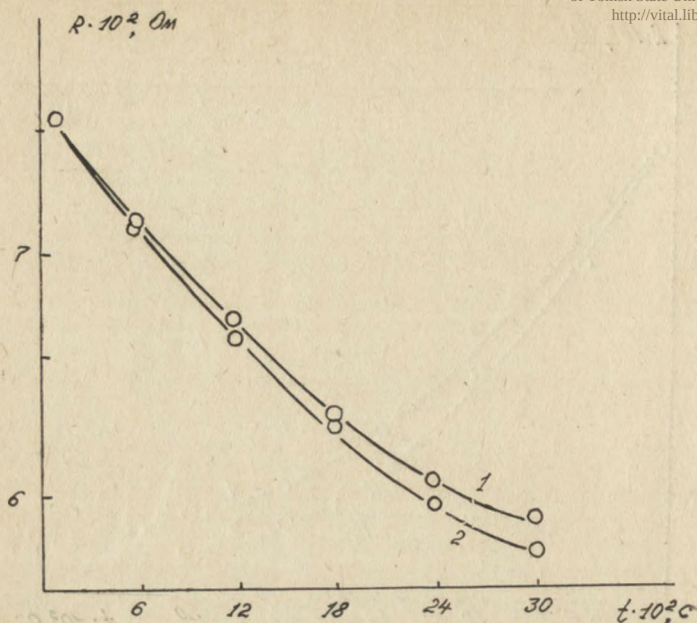


Рис. 2.4. Изменение сопротивления раствора хлорида алюминия, обусловленное переносом катионов через мембрану без (1) и при воздействии (2) магнитного поля

1. Развитие конвекции в объеме водно-солевого раствора приводит к интенсификации явлений массопереноса для ионообменников с внешнедиффузионной или смешанной кинетикой сорбции.

2. Физико-химические изменения в структурной организации раствора обуславливают изменение кинетики сорбции ионов и нарушение ионообменного равновесия.

3. Физико-химические изменения в структуре зерна ионита вызывают увеличение или уменьшение предельного значения обменной емкости сорбента.

Авторами [142] изучена кинетика сорбции на карбоксильном серосодержащем ионообменнике КБС ионов металлов; установлено, что сорбация является смешанно-диффузионной, что в сорбенте имеют место внутримолекулярные взаимодействия. В [57] исследована сорбционная способность этого же типа ионообменника при действии магнитного поля. Рассмотрим подробнее сорбционную способность КБС к поглощению ионов натрия,

кадмия, меди, кобальта, никеля, цинка в переменном магнитном поле ($1,6 \cdot 10^3$ — $6,4 \cdot 10^3$ А/м), создаваемом путем вращения магнитов относительно друг друга с частотой 6 с^{-1} . Магнитную обработку проводили тремя способами: 1 — обменник совместно с водным раствором подвергали действию магнитного поля; 2 — до контакта с обменником магнитной обработке подвергали только раствор, содержащий ионы металлов, после чего проводили сорбцию; 3 — до контакта с раствором магнитной обработке подвергали суспензию обменника, после чего осуществляли сорбцию. Исследуемый объект помещали в зазор между полюсами магнитов и выдерживали необходимое для наступления ионообменного равновесия время. Емкость ионообменника (в условиях наложения магнитного поля и без него) определяли в статических условиях по общеизвестным методикам [51, 52, 147]. В ряд колб емкостью 100 мл вносили по 0,1000 г сухого обменника в водородной форме. Колбы заливали 0,1 М КОН и 0,1 М КСI в различных соотношениях и оставляли на определенное время для достижения равновесия ионного обмена. Кислотность растворов измеряли на рН-метре с точностью до $\pm 0,05$ единиц рН. Строились кривые титрования, на основе которых определялась полная обменная емкость (ПОЕ). Теоретическая емкость сорбента (мг·экв./г сухого) рассчитывалась по формуле

$$E = \left(1000 - \frac{\%S \cdot 10}{2 M_s} \cdot M_{\text{сш}} \right) / M_A,$$

где $\%S \cdot 10 / 2 M_s$ — число молей серы в 1000 г ионита; M_s , $M_{\text{сш}}$, M_A — соответственно молекулярная масса серы, сшивки, основы обменника. Расчетные и экспериментальные результаты представлены в табл. 2.4, 2.5.

Видно, что в условиях воздействия магнитным полем сорбция по иону натрия значительно возросла и приблизилась к теоретически рассчитанной (см. табл. 2.4). Во всех способах обработки значения ПОЕ близки, что предполагает наличие единого механизма действия магнитного поля в различных физико-химических системах. Вероятно, он связан с ориентацией диполей воды в объеме раствора и в фазе зерна ионита. На роль молекул растворителя в структурной организации КБС косвенно указывает появляющееся свойство памяти (см. табл. 2.4), а также то, что массовая набухаемость по катиону натрия падает в два раза. Ориентационные про-

Т а б л и ц а 2.4

Значения емкости обменника КБС по катиону натрия в условиях воздействия переменного магнитного поля (мг·эquiv./г сухого)

Способ обработки	$E_{\text{теор}}$	$E_{\text{эксп}}$	$E_{\text{эксп}}$ после регенерации в течение	
			7 сут	30 сут
Без магнитной обработки	11,95	$5,20 \pm 0,03$	$5,20 + 0,04$	$5,20 \pm 0,05$
Обработка магнитным полем: раствора	11,95	$11,40 + 0,09$	$11,40 \pm 0,08$	$11,40 \pm 0,06$
ионита	11,95	$11,00 \pm 0,12$	$11,00 + 0,09$	$11,50 \pm 0,13$
раствора и ионита	11,95	$11,50 + 0,08$	$11,50 \pm 0,08$	$11,50 \pm 0,13$

Т а б л и ц а 2.5

Предельные значения емкости обменника КБС по ионам двухвалентных металлов

Вид обработки	Емкость, мг·атом/г сухого ионита				
	Медь	Кадмий	Цинк	Кобальт	Никель
Без магнитной обработки	$2,25 \pm 0,07$	$2,45 + 0,02$	$2,25 + 0,08$	$2,00 + 0,02$	$2,00 + 0,03$
Обработка магнитным полем	$2,50 + 0,07$	$2,49 + 0,04$	$3,20 \pm 0,03$	$2,30 \pm 0,03$	$2,65 \pm 0,03$

цессы в объеме раствора связаны с процессами дегидратации ионов и кооперации молекул растворителя. За счет уменьшения гидратной «шубы» увеличивается подвижность ионов в порах ионитов, что приводит к количественно большему проникновению катионов в поры сорбента. Этим, вероятно, и объясняется увеличение сорбционной емкости КБС по ионам натрия. Сорбционная емкость ионов меди, кадмия, цинка, кобальта, никеля возрастает в среднем на 10—50% (см. табл. 2.5).

Поскольку данные экспериментов свидетельствуют о структурных изменениях в фазе набухшего ионита, то

были проведены ИК-спектроскопические исследования солевых форм КБС. Сравнение ИК-спектров обработанного и необработанного магнитным полем сорбента показало их идентичность [180, 183—185]. Заметны изменения в диапазоне спектра $500\text{—}750\text{ см}^{-1}$, характеризующие валентные колебания связи C—S ; в области 1570 см^{-1} становится более узкой полоса поглощения ионизированной карбоксильной группы, что свидетельствует о равноценности всех карбоксильных групп в обработанном магнитным полем обменнике КБС и упорядочивании его структуры. Уменьшается интенсивность полос поглощения в области $3300\text{—}3600\text{ см}^{-1}$, что связано с падением набухаемости обработанного магнитным полем образца. Все перечисленные изменения, видимо, свидетельствуют о различных деформациях связей в КБС, приводящих в основном к упорядочиванию структуры ионообменника в условиях наложения магнитного поля.

Изложенные выше предположения о взаимодействии магнитного поля с водно-солевым раствором и обменником КБС являются качественными. Для количественных представлений результата действия магнитного поля необходимо изучить развитие естественной конвекции с учетом физико-химических особенностей исследуемых катионов. Количественные закономерности диффузионных процессов были получены на примере исследования кинетики протекания процессов сорбции ионов меди и кадмия; выяснено влияние температуры исследуемого раствора, определены эффективные коэффициенты диффузии и энергия активации. Эксперимент проводился следующим образом: по $0,0500\text{ г}$ ионообменника в натриевой форме (в пересчете на сухой) помещали в стаканчики, заливали растворами сульфата меди и кадмия с определенной концентрацией и помещали в термостат. Постоянство ионной силы ($\mu=0,1$) сохранялось при добавлении $0,33\text{ М}$ раствора сульфата натрия. Объем жидкости в стаканчике составлял 15 мл . Перемешивали растворы с помощью мешалок. Через определенные промежутки времени из стаканчиков отбирали пробы раствора и проводили количественное определение металлов комплексонометрически. По разности количества металла, введенного и оставшегося в растворе, определяли его содержание в обменнике. Для исследования брались зерна обменника с примерно одинаковым радиусом ($\sim 10^2\text{ мкм}$). Их средний размер определяли в резуль-

тате измерений диаметров 60—80 зерен с помощью микроскопа. Обработку кинетических результатов для определения механизма, контролирующего скорость сорбции ионного обмена в статических условиях, проводили аналогично работе [52]. По экспериментальным данным строили графики в координатах $-\lg(1-F)$, где F — степень завершенности процесса. Если механизм внутридиффузионный, то зависимость $-\lg(1-F)$ при $0 \leq t \leq \tau$ имеет нелинейный характер; она становится линейной при $t > \tau$. Для последнего случая строится зависимость в координатах $\left(-\lg \frac{Q_0 - Q_\infty}{Q_\tau - Q_\infty}, t\right)$, где Q_0 , Q_τ , Q_∞ — соответственно количество поглощенного металла в первоначальный момент времени, в текущий момент времени τ , за время наступления ионообменного равновесия t . Тангенс угла наклона прямой здесь характеризует константу скорости внутренней диффузии

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{12 \bar{D}_{\text{эф}}}{KR^2} + 4\pi r \cdot \frac{\bar{D}_{\text{эф}}}{V_0},$$

где $\bar{D}_{\text{эф}}$ — эффективный коэффициент внутренней диффузии; V_0 — объем раствора, K — коэффициент избирательности. Если пренебречь вторым слагаемым уравнения, то эффективный коэффициент диффузии выразится $\bar{D}_{\text{эф}} = \operatorname{tg} \varphi \cdot R^2 \cdot K/12$. Энергия активации процесса рассчитывалась по формуле Аррениуса методом наименьших квадратов. Результаты приведены в табл. 2.6 и рис. 2.5, 2.6. Как видно из результатов расчета, коэффициенты внутренней диффузии ионов металлов в условиях применения переменного магнитного поля увеличиваются, а энергия активации процесса сорбции уменьшается.

Для выяснения роли конвекции в процессе сорбции без и при воздействии переменного или постоянного магнитного поля проводились следующие опыты. В несколько колб помещали по 0,3000 г воздушно-сухого КБС в водородной форме и добавляли по 50 мл 0,1 М декарбонизованного раствора щелочи. Одну часть колб обрабатывали постоянным магнитным полем напряженностью $8 \cdot 10^4$ А/м, вторую — переменным, третью подвергали интенсивному перемешиванию. Результаты эксперимента сравнивались с процессами сорбции, проведенными в обычных условиях. Было получено, что внешнедиффузионной кинетикой при наложении магнитного поля мож-

Таблица 2,6

Значения коэффициентов диффузии и энергии активации сорбции металлов на натриевой форме КБС в условиях наложения переменного магнитного поля (1) и без него (2)

Поглощаемый ион	$D_{эф}$			$E_a \cdot 10^3$, кДж/моль
	298 К	323 К	353 К	
Медь (1)	$1,4 \times 10^{-7}$	$2,7 \times 10^{-7}$	$3,7 \times 10^{-7}$	$13,2 \pm 2,4$
Медь (2)	$6,8 \times 10^{-8}$	$8,8 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-7}$	$18,4 \pm 1,6$
Кадмий (1)	$2,8 \times 10^{-8}$	$7,2 \times 10^{-8}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$24,0 \pm 1,2$
Кадмий (2)	$1,1 \times 10^{-8}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$5,1 \times 10^{-8}$	$31,2 \pm 1,6$

но пренебречь, что, по-видимому, связано с небольшой скоростью конвекции раствора при данных параметрах напряженности магнитного поля и заряда на внешней обкладке зерна ионита. Оказываемое же действие как переменным, так и постоянным магнитным полем является практически одинаковым, что подчеркивает роль процессов ориентации структурных единиц данной физико-химической системы в появлении отклика на внешнее воздействие (рис. 2.7).

Как отмечается в [142], ионный обмен на КБС определяется смешанной диффузией, скорость и энергетические характеристики которой существенно зависят от образующейся внутри зерна ионита структуры солевой формы обменника. Это затрудняет интерпретацию результатов экспериментов с позиции конвективно-диффузионных процессов, развивающихся под действием магнитного поля.

Следует заметить, что нарушение равновесного состояния и эффект перераспределения ионов в ионите наблюдаются и в слабых электрических полях. По-видимому, в обоих случаях в основе механизма взаимодействия силовых линий электрического и магнитного полей лежат общие представления. Из этого следует, что ориентация молекул воды (или OH^- групп) внутри ионообменника, ускорение в нем ионов и разрушение их гидратной оболочки могут быть объяснены в том числе и с позиций образования на границах раздела фаз двойного электрического слоя (глава 2.11).

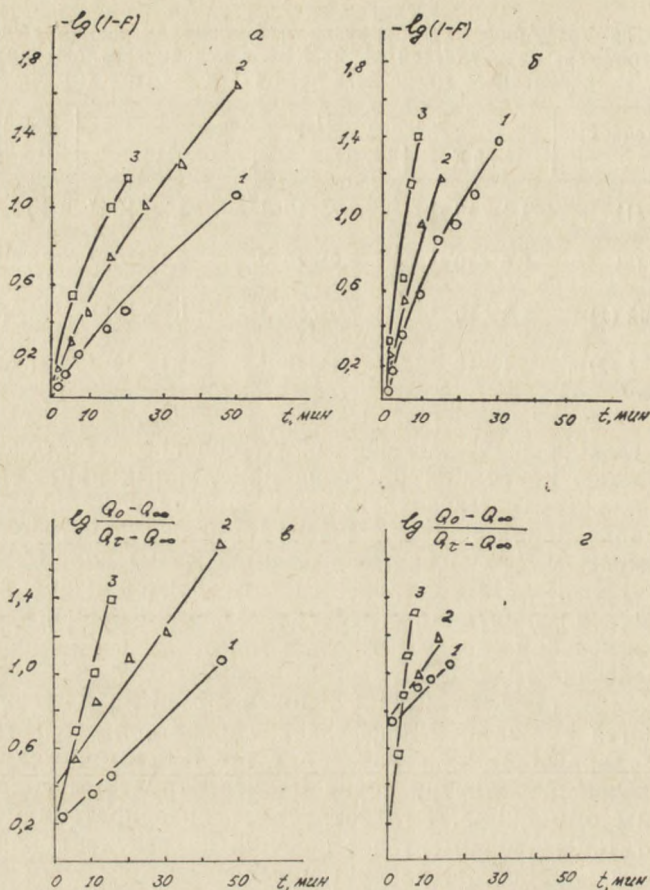


Рис. 2.5. Кинетические кривые обмена $RNa + Cu(II)$ — а, в; $Cd(II)$ — б, г для КБС в обычных условиях при T, K : 1 — 298; 2 — 323; 3 — 353

2.1.5. Кристаллизация солей металлов

Воздействие магнитного поля на процесс кристаллизации вызывает заметные изменения как в структуре образующейся твердой фазы, так и в кинетике зародышеобразования [13, 30, 115, 116, 159, 173, 194]. В [115]

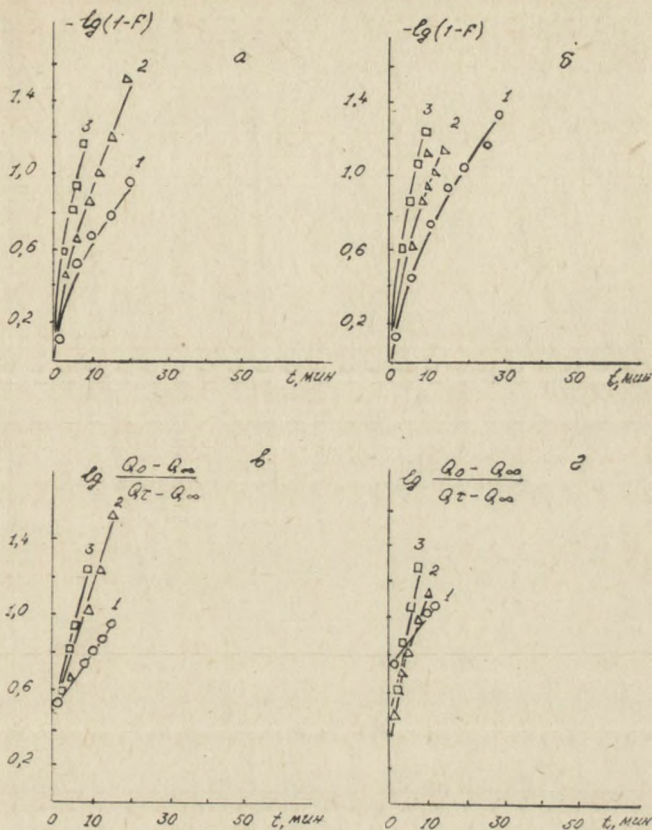


Рис. 2.6. Кинетические кривые обмена $RNa + Cu(II)$ — а, в; $Cd(II)$ — б, г для КБС, обработанного переменным магнитным полем при T, K : 1—298; 2—323; 3—353

показано, что действие магнитного поля небольшой напряженности на кристаллизацию металлов из жидкой фазы приводит к увеличению предела текучести и твердости образовавшейся фазы, а при большей напряженности магнитного поля — эффект обратный. По мнению авторов, это связано с развитием конвекционных процессов. Использование доступной и небольшой по величине энергии магнитного поля при оптимизированных режимах обработки и правильном выборе объекта исследования может привести к полезным эффектам, на-

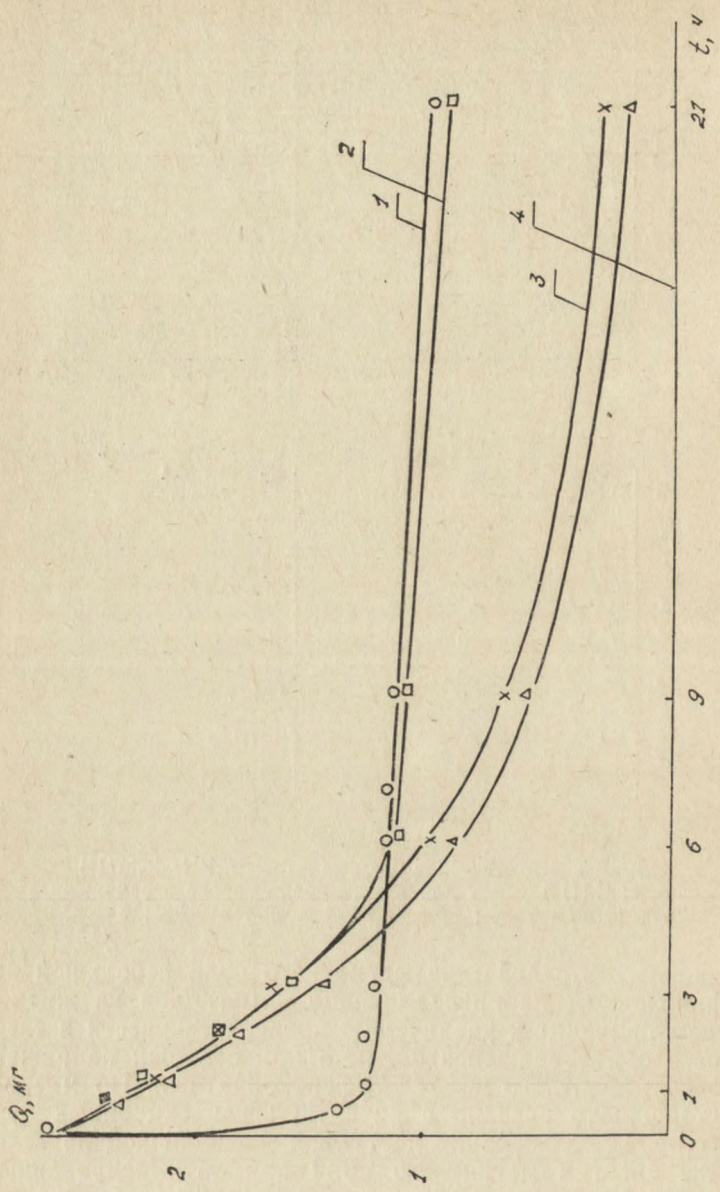


Рис. 2.7. Изменение количества сорбированных ионов натрия 0,3000 г сухого КБС при интенсивном перемешивании раствора (1), при обычных условиях (2), при наложении переменного (3), постоянного (4) магнитного поля

пример, формированию технологических структур с заранее заданными свойствами.

В [55] были исследованы процессы кристаллизации на примере гидроксидов меди, никеля, железа, цинка, кобальта. Гидроксиды являются удобными объектами для исследования. Во-первых, при синтезе этих веществ они проходят ряд стадий различных превращений, протекающих в течение длительного времени. Таким образом, выполняется условие метастабильности процесса [58]. Во-вторых, формирование структуры кристаллов связано с гидратационными процессами, которые являются ответственными за проявление многих эффектов магнитной активации. В-третьих, они обладают ярко выраженными пара- и диамагнитными свойствами.

Гидроксиды получали как в обычных условиях, так и при воздействии постоянного магнитного поля напряженностью $3,2 \cdot 10^3$ А/м. В химический стакан помещали 50 мл выбранной соли с концентрацией 0,1 М и постепенно (со скоростью 0,12 мл/с) при постоянном перемешивании добавляли 0,05 М раствор щелочи таким образом, чтобы количество последней было в 1,5 раза меньше, чем рассчитанное по уравнению химической реакции. Недостаток осадителя использовали для того, чтобы процесс кристаллообразования протекал через образование промежуточных комплексов основных солей типа $M_n A_m (OH)_x$, где М — катион металла; А — анион; n, m, x — числа, зависящие от природы соли.

Полученные осадки выдерживались в течение 16 ч в обычных условиях и в магнитном поле. Затем они исследовались термогравиметрическим методом. Термогравиметрический анализ проводился в атмосфере воздуха при скорости нагрева $10^\circ \text{C}/\text{мин}$ на дериватографе системы «Паулик, Паулик, Эрдеи». Результаты эксперимента приведены на рис. 2.8—2.10. Процесс образования фазы можно представить в виде схемы [192]: $M_n A_m + xOH^- \rightleftharpoons M_{n-a} A_{m-b} (OH)_{x-c}$, а термического разложения $M \cdot A \cdot M (OH) \cdot H_2O \rightleftharpoons M \cdot A \cdot M (OH) + H_2O \rightleftharpoons M + A + H_2O$. Роль молекул воды в фазе кристалла является различной. Часть молекул, ориентируясь относительно центрального иона, входит в структуру решетки (структурная вода, образованная, как правило, связями химического и электростатического взаимодействия); часть воды адсорбируется на границах твердой фазы (цеолитная вода, образованная слабыми межмолекулярными

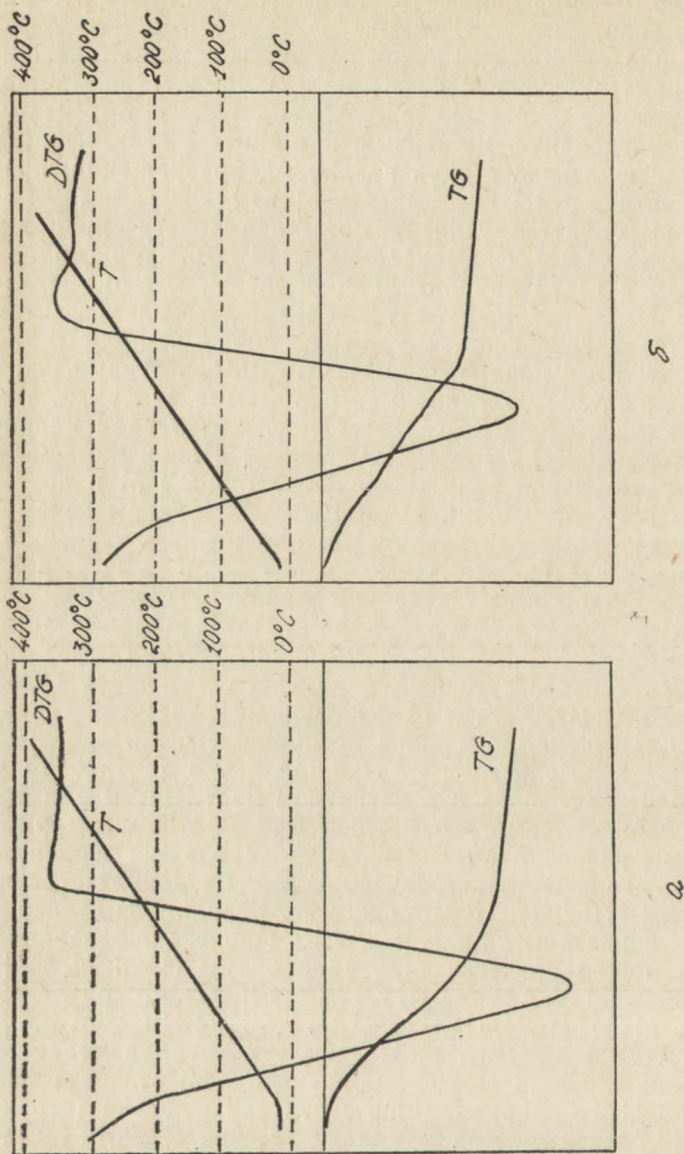
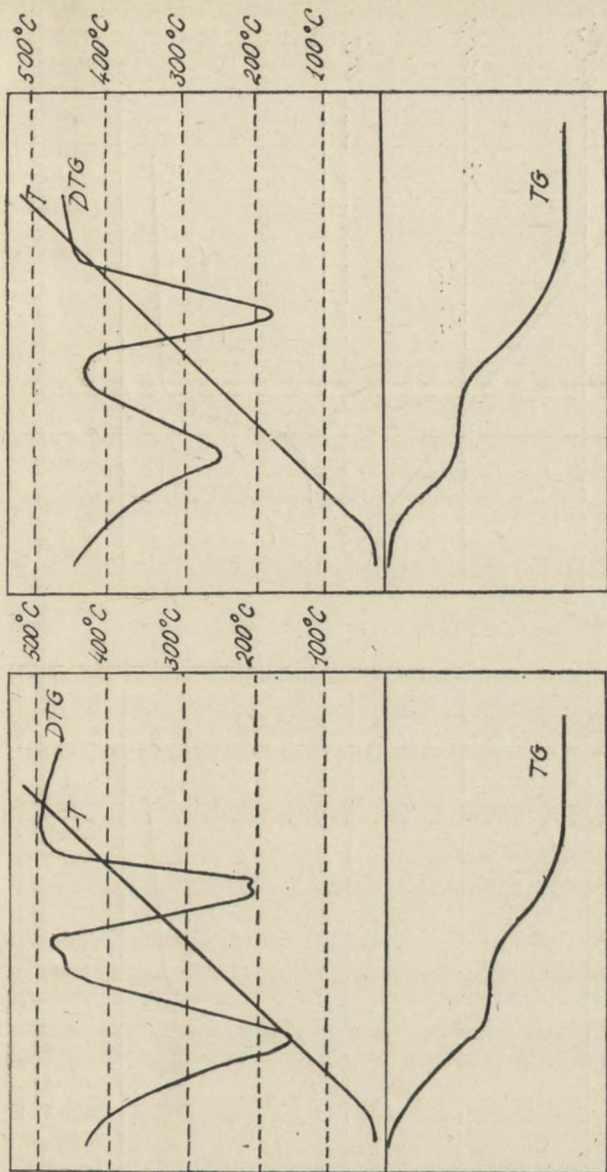


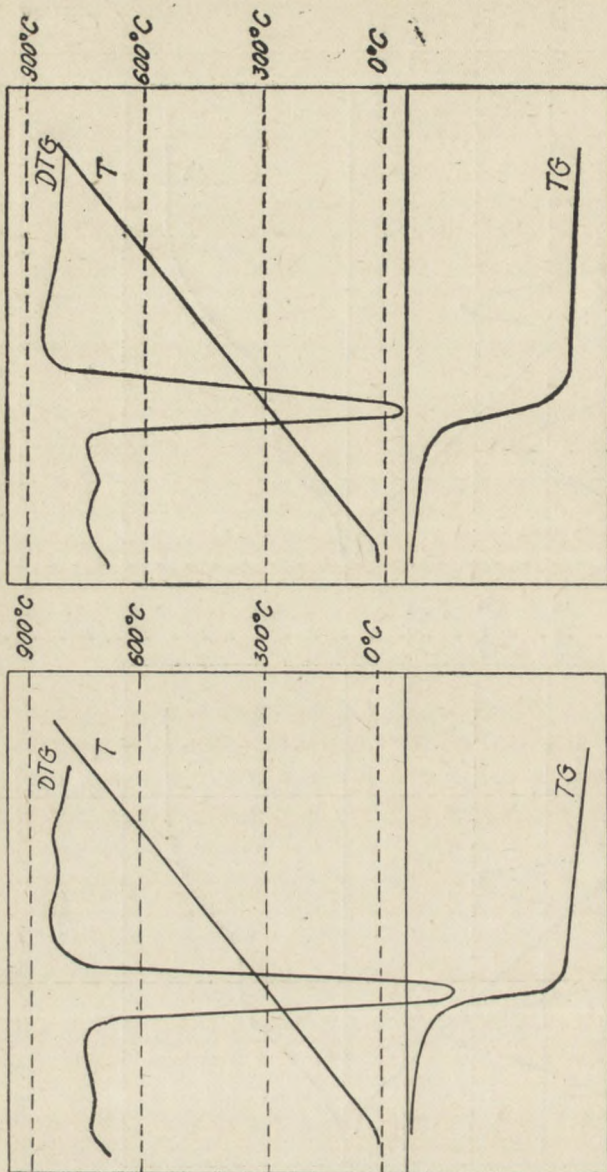
Рис. 2.8. Дериwатограммы разложения гидроксидных форм железа, полученных при обычных условиях (а), при воздействии магнитного поля (б)



а

б

Рис. 2.9. Дериватограммы разложения гидроксидных форм никеля, полученных при обычных условиях (а), при воздействии магнитного поля (б)



а

б

Рис. 2.10. Дериватограммы разложения гидроксидных форм меди, полученных при обычных условиях (а), при воздействии постоянного магнитного поля (б)

силами взаимодействия). Последний тип воды имеет еще несколько видов [192].

Рассмотрим характер выявленных изменений методом термического анализа в кристаллизующейся твердой фазе при действии магнитного поля. Результаты термических исследований приведены в табл. 2.7. Для гидроксидов характерна большая чувствительность к внешним факторам, что приводит к разнообразию образующихся основных солей, о составе которых в ли-

Таблица 2.7

Результаты термогравиметрического анализа гидроксидов
никеля, меди, железа

Кристаллизующаяся фаза	Количество эндоэффектов	макс разложения, К	Процент потери массы	Условия получения соединения
$\text{NiCl}_2 \cdot n\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2	419	38,8	Обычные
		658	34,3	
	2	412	31,8	Наложение поля
		663	40,0	
$\text{CuCl}_2 \cdot n\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	2	483	8,0	Обычные
		535	8,0	
	2	483	6,3	Наложение поля
		542	6,3	
$\text{FeCl}_3 \cdot n\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1	403	25,0	Обычные
	1	414	20,2	Наложение поля

температуре нет единого мнения [192]. Согласно спектроскопическим исследованиям [192] между OH^- группами практически отсутствует водородная связь, что позволяет на дериватограммах наблюдать четкое разделение эндоэффектов, величина которых дает информацию о силе связи в кристаллогидратах. На первой ступени (см. рис. 2.9) кривой TG отмечается потеря гидроксидом никеля цеолитной воды, которая в случае применения магнитного поля проходит с меньшей энергией активации. Вторая ступень, отвечающая, по-видимому, процессу дегидратации структурной воды, указывает на

упрочнение связи с центральным ионом. Более быстрое удаление воды, имеющей слабые связи с твердой фазой, можно объяснить проявлением сил магнитного поля во время формирования структуры кристаллогидрата. Ослабление же сил взаимодействия в области дальнего упорядочения приводит к упрочнению связи в ближнем построении молекул, что и наблюдается на дериватограмме: величина второго эндоэффекта при действии магнитного поля больше, чем при проведении сравнительного опыта при обычных условиях. Кривая дифференциального термического анализа для второго эндоэффекта смещена в область более высоких температур, а для первого эндоэффекта — в область более низких, что является подтверждением предположения о нарушении магнитным полем энергетических характеристик структурных состояний твердой фазы. В случае разложения гидроксидов железа (см. рис. 2.8), полученного без наложения магнитного поля, имеет место небольшой эндоэффект при 353 К, а при его наличии этот пик не выявляется. По-видимому, это обусловлено более быстрым удалением воды в процессе формирования образца. Смещение максимума DTG в область более высоких температур так же, как и в первом случае, указывает на упрочнение связи воды, образующей твердый раствор с одной из модификаций гидроксида железа. Для гидроксида меди характерно увеличение скорости диффузионного выноса цеолитной воды в условиях наложения магнитного поля во время созревания осадка и смещение максимума DTG в область более высоких температур (см. рис. 2.8).

Рассмотренная качественная картина влияния магнитного поля на процессы кристаллизации гидроксидов и формирование образца в целом обусловлена несколькими причинами. 1. Интенсификация процессов диффузии в области дальнего порядка по мере созревания образца определяется ориентационным действием магнитного поля и, как следствие, перераспределением энергетического баланса в фазе основной соли, например усилением электростатического взаимодействия центрального иона с ближайшим окружением за счет удаления цеолитной воды. 2. Возможно смещение констант равновесий в метастабильных комплексных структурах, претерпевающих ряд превращений, энергетические возможности которых сравнимы с энергией магнитного поля. Ука-

занные причины необходимо рассматривать в логической связи друг с другом. Однако ответственной за проявление эффекта в большей степени, вероятно, является первая причина.

При отсутствии градиента напряженности магнитного поля за время созревания осадка на удаляющиеся с поверхности фазы диполи воды действует ориентирующая сила (1.20). Поскольку вода в объеме осадка и вода, покидающая обводненную основную соль, является диамагнитной, то при наличии градиента B на нее действует сила (1.21), направленная наружу образца в область меньших полей. Совокупность указанных сил приводит к интенсификации общего массопереноса, что и отражается на дериватограммах.

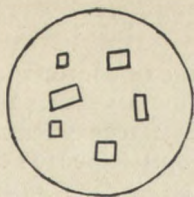
Диффузионный вынос молекул воды во время сушки основной соли выражается уравнением $J = -D \cdot \frac{M}{RT}$.

$\cdot \left(\frac{\partial P_m}{\partial \mu} \right) \cdot \nabla \mu$, в котором единственным кинетическим параметром является коэффициент молекулярной диффузии. В результате проявления момента сил диполи ориентируются в соответствии с направлением силовых линий магнитного поля и за счет проявления сил межмолекулярного взаимодействия образуют кинетические образования, ведущие себя как одно целое. При наличии градиента магнитного поля резко увеличивается выталкивающая сила (1.21), которая способствует более быстрому удалению взаимодействующих молекул воды. Скорость потока частиц увеличивается. С количественной стороны дополнительную скорость выноса молекул воды можно описать уравнением $U = F_{\text{дв}} / F_{\text{сопр}} = -\chi \text{ grad } B^2 / 12\pi\eta r$. Это предположение подтверждается исследованиями [35, 146, 147, 199—201], в которых показано, что однородное магнитное поле не оказывает влияния на кинетику процесса сушки.

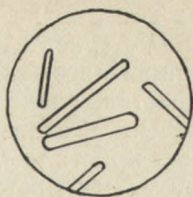
Для выяснения характера действия магнитного поля на процессы кристаллообразования были проведены микрокристаллоскопические исследования ряда гидроксидов металлов и оксалатов редкоземельных элементов [210]. Несколько капель 10^{-2} М раствора соли помещают на предметное стекло, а затем к ним добавляют раствор щелочи. Предметное стекло располагают в магнитном поле так, чтобы его силовые линии были перпенди-



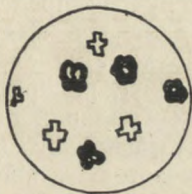
Рис. 2.11. Кристаллы гидроксида меди, полученные без (1) и при наложении (2) постоянного магнитного поля



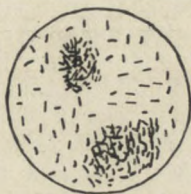
*Кристаллы оксалата
лантана*



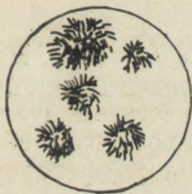
*Кристаллы оксалата
диспрозия*



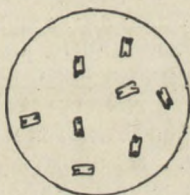
*Кристаллы оксалатов
церия, самария, иттербия*



*Кристаллы оксалатов
иттрия, тербия*



*Кристаллы оксалатов
европия, празеодима,
неодима*



*Кристаллы оксалатов
галлия, гадолиния*

Рис. 2.12. Характерные кристаллические формы оксалатов редкоземельных элементов, образующиеся при наложении магнитного поля. $\times 140$

кулярны плоскости стекла. Из этих же растворов (без наложения магнитного поля) готовились образцы для сравнения. Через сутки исследовались с помощью микроскопа типа «Биолам». Были получены структуры

описание которых на примере нескольких образцов приведено ниже (рис. 2.11, 2.12).

1. Общая масса гидроксида никеля состоит из аморфного вещества, разделенного трещинами усыхания на полигональные частицы. В общей массе располагаются отдельные кристаллы, имеющие формы крестов с неравномерно развитыми ветвями. Угол между ветвями составляет 90° . Встречаются также шестилучевые образования с короткими лучами. Из этих образований растут два или три более длинных луча, максимальная длина которых у крестообразных кристаллов достигает 480 мкм. Общее содержание кристаллов в образце — до 20%. Лучи кристаллов в большинстве случаев представлены единичными индивидуумами, но иногда в них наблюдается тонкокристаллическое строение. Луч сложен отдельными образованиями (75×16 мкм), распространяющимися перпендикулярно от его центральной оси в обе стороны к краям. При воздействии магнитного поля среди общей массы кристаллов встречается большое количество начальных форм крестообразных кристаллов, равномерно распределенных по объему образца. Среди совокупности всех образований чаще встречаются незавершенные формы, размер которых гораздо меньше, чем полученных без наложения магнитного поля, и составляют по длине примерно 50 мкм.

2. В образцах гидроксида меди наблюдаются сферолиты, образованные растущими из одного центра дендритами темно-серого цвета. Центральные части сферолитов являются сгустками того же состава. Дуги сферолитов переплетаются между собой и образуют волосяную структуру. В промежутках между сферолитами с крупными лучами наблюдаются более мелкие сферолиты с тонколучистым строением. Размеры крупных сферолитов — 1500 мкм, мелких — до 90 мкм. Центральные части сферолитов в среднем составляют 160 мкм. В условиях наложения магнитного поля образования похожи, однако масса сгустков увеличивается и дендриты, образующие сферолит, растут как бы в ней. Лучи дендритов становятся толще, а размеры самих сферолитов меньше. Центральные части увеличиваются в размерах, средний размер составляет 480 мкм.

3. Для гидроксида железа характерно образование сгустков кристаллов, визуальное разделение отдельных форм в которых крайне затруднено. Развитие твердой

фазы просматривается в основном в виде прямоугольных и палочкообразных кристаллов. В магнитном поле образуются преимущественно крестообразные формы наряду с прямоугольными, имеющими внутреннюю структуру. Количество зародышей по сравнению с необработанным магнитным полем образцом возрастает примерно в три раза.

В целом можно сделать следующий вывод. Для большинства кристаллических образований в условиях наложения магнитного поля характерно стремление к однотипности структуры, что говорит о подавлении побочных процессов и придании преимущественного направления в образовании структурных форм. Дисперсность осадка практически во всех случаях повышается. В магнитном поле образуются более мелкие кристаллические и аморфные структуры, которые более равномерно и упорядоченно распределены по площади массы образца.

Как известно [103], в растворах при кристаллизационных процессах существует метастабильная область, отвечающая состоянию подвижного равновесия и рассматриваемая как результат энергетических флуктуаций частиц в объеме раствора. Магнитное поле как дополнительный внешний источник энергии, по-видимому, способствует развитию непрерывного ряда структурных изменений, повышая энтропию системы и уменьшая ее термодинамический потенциал. Вероятность зародышеобразования очень сильно зависит от радиуса кинетических образований

$$w = c \cdot \exp \left[\left(-\frac{4}{3} \pi \frac{r^3}{v_0} \cdot \Delta \mu_i - 4 \pi r^2 \sigma \right) / kT \right].$$

Незначительные изменения радиуса частиц резко увеличивают w . По-видимому, этим объясняется повышенная чувствительность процессов кристаллизации к действию магнитного поля, что нашло практическое применение, например, в водоподготовке [158, 178]. Качественную сторону действия магнитного поля наглядно показывает и уравнение для скорости зародышеобразования в гомогенной среде [103]:

$$U = \frac{4 \pi r^2}{a^2} \cdot \frac{1}{n_0} \cdot \nu \cdot \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \cdot \exp \left(-\frac{16 \pi \sigma^3 n_0^2}{3 kT (\Delta \mu)^2} \right),$$

где a — коэффициент формы зародыша; r — критический размер зародыша; ν — частота присоединения; n_0 — пол-

ное число частиц; E — энергия перестройки ближнего порядка; σ — поверхностное натяжение. Для гетерогенного зародышеобразования приемлемо следующее выражение:

$$U = a \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{4n_0 \cdot a \cdot \sigma^2}{kT \cdot \Delta\mu}\right),$$

где E_s — энергия активации поверхностной диффузии. Величины E и E_s играют определяющую роль в кинетике кристаллизации, поэтому небольшие изменения в гидратном построении иона или присутствие ориентирующего фактора усиливает скорость в $e^{-\Delta E}$ раз.

Более равномерное распределение кристаллов по площади осадка в условиях наложения магнитного поля наводит на мысль о постоянном концентрационном выравнивании состава жидкости. Это возможно за счет развития конвективных потоков. Роль процессов конвекции можно определить в критериальной форме, определяя численное значение критерия Грасгофа (1.30). Для размеров капли, равных 5×10^{-2} м, безразмерный параметр имеет значение, близкое к 10. Такие условия определяют слабое ламинарное течение жидкости при указанных геометрических и термодинамических параметрах раствора. Взаимодействуя с заряженными частицами, движущимися в направлении поверхности твердой фазы, магнитное поле усиливает их поток. В результате усредняется концентрационное распределение частиц (см. рис. 2.11). Так как такое движение является направленным, то скорость частиц увеличивается согласно уравнению (2.9), что способствует развитию конвективного течения жидкости и более интенсивному перемешиванию капли. Следует также отметить весомую роль изменения диффузионного потока в процессе массообмена. Вследствие того, что изменение температуры в меньшей степени влияет на плотность раствора по сравнению с изменением его концентрации, критерий Шервуда является более чувствительным к изменениям внешних факторов, приводящих к развитию процессов конвекции.

Известные из литературных источников данные по магнитной обработке водно-солевых систем свидетельствуют о переменных, а иногда и противоречивых ре-

зультатах опытов. Получение таких данных может быть обусловлено не только различными условиями проведения эксперимента, структурной лабильностью физико-химических систем или влиянием тех или иных неучтенных факторов внешней среды, но и тем, что часто достижение одной и той же цели ведется без предварительного выяснения оптимальных условий воздействия магнитным полем. Поэтому представляется целесообразным показать значимость оптимальных условий при действии магнитного поля на водно-солевую систему, особенно в процессах водоподготовки. Исследованию подвергался 0,1 М водный раствор азотно-кислого железа. Выбор указанной соли обусловлен тем, что ионы железа помимо того, что они несут заряд, обладают парамагнитными свойствами, и действие силы (1.21) будет разнонаправленным по отношению к катиону и диполям воды, входящим в структуру гидратной оболочки. Кроме того, присутствие в растворе ионов железа, по данным некоторых авторов [122, 167, 182, 188, 206], усиливает эффект влияния магнитного поля. В качестве индикации степени магнитной обработки было выбрано время осаждения мелкодисперсного порошка оксида железа с диаметром частиц 0,000315 м. Порошкообразный оксид железа смешивался с раствором нитрата железа до образования водно-солевой суспензии. Фиксацию времени осаждения осуществляли с помощью фотоколориметра ЛМФ-64. Предварительно были исследованы типы ячеек, располагающихся относительно полюсов магнита. Оптимальной оказалась ячейка спиралевидной формы. Это, по-видимому, объясняется тем, что жидкость протекает под различными углами к силовым линиям магнитного поля, увеличивается также время контакта раствора с ним. Раствор перемещался по силиконовым шлангам с помощью перистальтического насоса. Открытый контакт с окружающей средой полностью исключался, так как согласно [98] главную роль в появлении отклика на внешнее воздействие может играть равновесие газ — раствор. Для сокращения числа опытов использовался метод крутого восхождения. В качестве варьируемых переменных были выбраны напряженность магнитного поля (H , А/м), скорость движения жидкости (U , м/с), время обработки (t , с). В табл. 2.8 приведены условия кодирования и матрица планирования для первой серии опытов на примере 0,1 М раствора азотно-

кислого железа. Данные эксперимента и расчеты представлены в табл. 2.9, 2.10.

Таблица 2.8

Планирование эксперимента для первой серии опытов

Переменные	H	U	t					
Основной уровень	16000	0,069	600					
Интервал варьирования	± 8000	$\pm 0,040$	± 300					
Кодовые обозначения переменных	Параметры							
	x_0	x_1	x_2	x_3	$x_1 x_2$	$x_1 x_3$	$x_2 x_3$	$x_1 x_2 x_3$
1	+	—	—	—	+	+	+	—
2	+	+	—	—	—	—	+	+
3	+	—	+	—	+	—	—	+
4	+	+	+	—	+	—	—	—
5	+	—	—	+	+	—	—	+
6	+	+	—	+	—	+	—	—
7	+	—	+	+	—	—	+	—
8	+	+	+	+	+	+	+	+

Ниже приведены математические модели процесса для первой и второй серий опытов:

$$y = 317,3 + 6,9 x_1 + 7,1 x_2 + 14,4 x_3 + 0,4 x_1 x_2 + 0,1 x_1 x_3 + 3,1 x_2 x_3 + 4,1 x_1 x_2 x_3; \\ y = 289,9 + 3,9 x_1 + 14,6 x_2 + 8,1 x_3 + 0,4 x_1 x_2 + 0,6 x_1 x_3 + 5,7 x_2 x_3 + 2,4 x_1 x_2 x_3.$$

Определяющими факторами являются время обработки и скорость потока жидкости, что соответствует модели, описанной в главе 2.1.1. После проведения двух серий опытов было получено 24%-ное увеличение скорости осаждения оксида железа при $H = 4,8 \times 10^4$ А/м, $U = 0,13$ м/с, $t = 1500$ с, тогда как первые эксперименты практически не давали эффекта. Для достижения области оптимума необходимо увеличить скорость потока раствора.

В основе механизма появления отклика на внешнее

Данные эксперимента и расчета для первой серии опытов

y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	$\bar{y}$	Коэффициент регрессии	$S^2[y_N^b]$	Дисперсия
345	350	360	345	348	348	$B_0 = 317,875$	57,500	
340	330	345	325	345	337	$B_1 = 6,875$	82,500	
330	340	325	330	325	330	$B_2 = 7,125$	37,500	$S y^2 = 33,375$
310	315	315	320	310	314	$B_3 = 14,375$	17,500	
315	315	305	320	320	315	$B_{12} = 0,375$	37,500	$S \bar{y}^2 = 6,675$
300	300	305	295	300	300	$B_{13} = 0,125$	12,500	
308	305	300	305	310	306	$B_{23} = 3,125$	14,500	$S^2[\sigma] = 0,834$
290	295	290	295	295	293	$B_{123} = 4,125$	7,500	

Таблица 2.10

Данные эксперимента и расчета для второй серии опытов

y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	$\bar{y}$	Коэффициент регрессии	$S^2[y_N^b]$	Дисперсия
314	320	312	314	320	316	$B_0 = 289,875$	14,000	
310	312	317	313	314	313	$B_1 = 3,875$	6,500	
280	290	286	288	292	287	$B_2 = 14,625$	21,250	$S y_2 = 14,710$
270	275	280	278	279	276	$B_3 = 8,125$	13,500	
300	303	308	296	302	302	$B_{12} = 0,375$	19,250	$S \bar{y}^2 = 3,680$
280	288	293	284	293	287	$B_{13} = 0,625$	22,750	
270	268	275	272	268	271	$B_{23} = 5,712$	9,000	$S^2[\sigma] = 0,678$

воздействие лежат представления о процессах седиментации и проявления сил поверхностного натяжения. На каждую молекулу катиона железа в 0,1М растворе азотно-кислого железа приходится 10^6 молекул воды. Если принять, что ион железа удерживает рядом с собой силами электростатического и химического характера не более 10^2 молекул растворителя, а нитрат-ионы практически не гидратируются [204], то диполи воды в принципе способны образовывать кинетические единицы, содержащие 10^3 молекул и больше. Для дисперсных систем характерно структурообразование, которое проявляется в результате действия между частицами сил Ван-дер-Ваальса. Взаимодействие, как правило, осуществляется через тонкую прослойку дисперсионной среды. Нарушение структурной организации в объеме раствора (например, при действии магнитного поля) должно приводить к изменению процессов осаждения. Скорость седиментации можно найти из равенства движущей силы и силы гидродинамического сопротивления среды. В данном случае движущей силой является сила тяжести, тогда $U = mg/6\pi\eta r$. Так как в уравнении все величины, кроме радиуса частицы и вязкости раствора, являются постоянными, то его можно записать следующим образом: $U = K/r\eta$. Радиус частицы оксида железа, седиментирующей в растворе, представляет собой суммарный радиус непосредственно частицы и радиус определенного объема воды, окружающей ее и удерживаемой силами поверхностного натяжения, которая является результатом некомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном слое и в объеме твердой фазы. Поэтому, если поверхностная энергия сравнима с энергией теплового движения, то молекулы воды ориентируются относительно твердой фазы и удерживаются ею определенное среднестатистическое время, образуя слой диполей радиусом r . Если же магнитное поле способствует уменьшению доли мономерных молекул, коррелирующих с твердой фазой, то появляется вероятность слипания оседающих частиц. Скорость седиментации увеличивается, что и наблюдается экспериментально. Изменение скорости осаждения суспензий при воздействии магнитным полем отчетливо проявляется для коллоидных частиц, где в полной мере отражаются нарушения в области дальнего порядка и в структуре растворителя [50, 107, 176].

2.1.6. Гидратационное твердение

Хорошо замеряемые эффекты действия магнитного поля наблюдаются для физико-химических систем, содержащих в своем составе оксиды ряда металлов и воду. Это обусловлено тем, что процесс твердения проходит в условиях длительного установления равновесия, претерпевая ряд физико-химических и фазовых превращений. Гидратационное твердение рассмотрено в [56, 169].

Смеси оптимального состава готовились из оксидов магния и кадмия с добавлением воды ($MgO:H_2O=86:14$; $CdO:H_2O=88:12$) [56, 169]. Образцы-цилиндры диаметром и высотой 0,015 м формовались из смеси при удельном давлении прессования $4,5 \times 10^6$ кг/м². Приготовленные

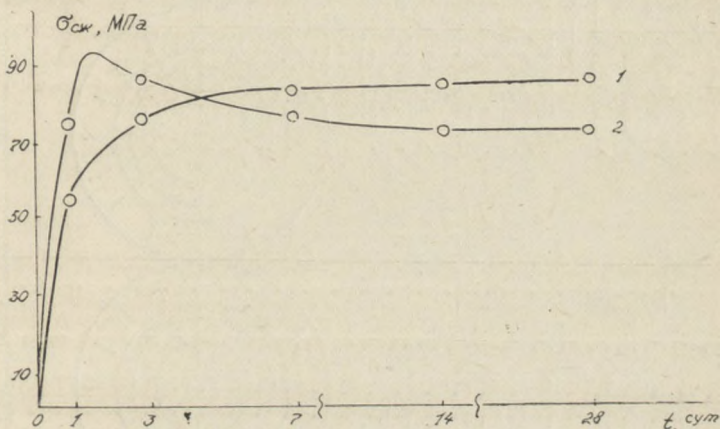


Рис. 2.13. Изменение прочности в процессе структурообразования вяжущего на основе оксида магния без (1) и при наложении магнитного поля (2)

образцы помещали в поле постоянного магнита напряженностью $4,8 \cdot 10^3$ А/м, откуда они извлекались и испытывались на предел прочности через 1, 3, 7, 14, 28 сут. Аналогичные измерения прочностных характеристик проводились для систем, твердеющих при обычных условиях (298 К, атмосферное давление) (рис. 2.13). Скорость структурообразования в исследуемых системах при действии магнитного поля проходит через экстремум, в то время как при обычных условиях она соглас-

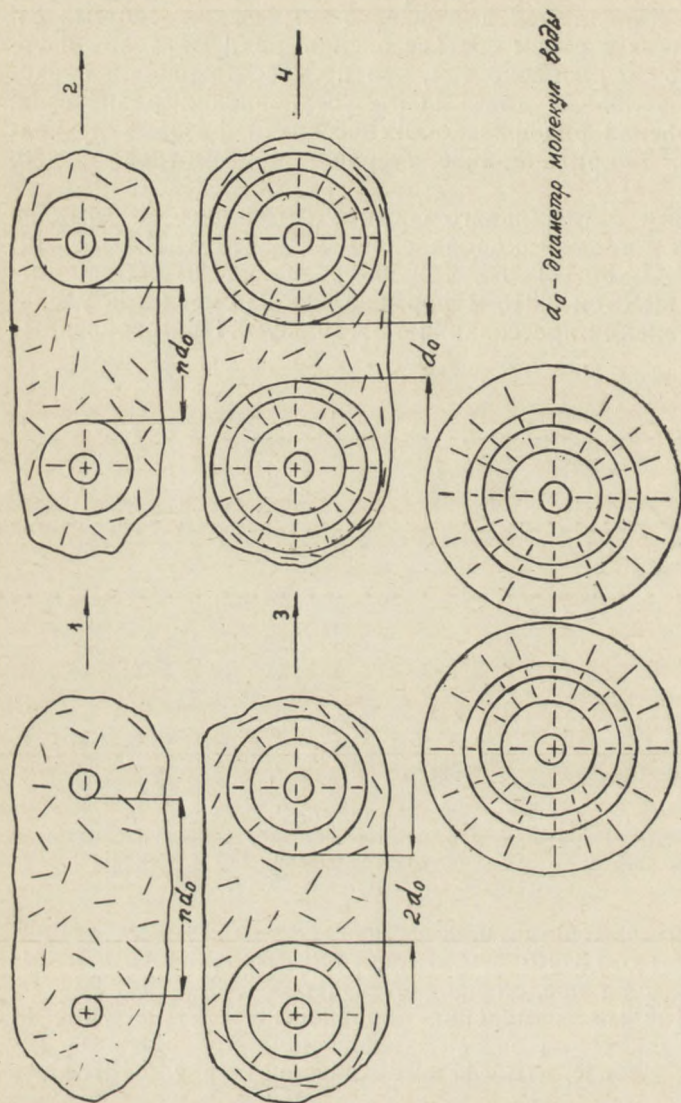


Рис. 2.14. Схема процесса гидратационного твердения

но результатам измерения прочности структур твердения оксидов магния и кадмия экспоненциально увеличивается.

Схематично процесс структурообразования образцов гидратационного твердения можно изобразить в следующем виде (рис. 2.14). Рассмотрим ориентационные процессы в выбранных физико-химических системах. В постоянном магнитном поле на диполи воды действует момент сил (1.20), который стремится сориентировать частицу относительно силовых линий магнитного поля. В первоначальный момент времени, когда молекулы воды находятся в свободно-диффузионной стадии, вращательная энергия которых сопоставима с энергией магнитного поля, происходит образование структур твердения, навязанных действием сил магнитного поля. Как видно из рис. 2.13, магнитное поле способствует не только определенной ориентации диполей воды, но и интенсифицирует диффузионные процессы, так как время достижения максимальной прочности образца значительно сокращается, величина прочности увеличивается. По мере развития процессов образования структур твердения, в результате которых уменьшается диэлектрическая проницаемость воды, возрастает энергия взаимодействия между частицами активной фазы согласно выражению [86]: $E = (\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot e^4 \cdot m / 32 (\epsilon_2 + \epsilon_1) \cdot \epsilon_0^2 h$. Частичка активной фазы окружается определенным количеством диполей воды, которые связываются с последней силами электростатического и химического характера. В результате химической реакции между частицами возникает диполь-дипольное взаимодействие; по мере уменьшения диэлектрической проницаемости более далеких слоев воды проявляется ион-дипольное взаимодействие, которое в дальнейшем приводит к ион-ионному взаимодействию.

Оценим величину сил, проявляющихся в результате процессов твердения в условиях наложения постоянного однородного магнитного поля. Сила действия магнитного поля напряженностью $8 \cdot 10^4$ А/м на диполь воды согласно (1.20) равна $\approx 10^{-29}$ Н. Сила диполь-дипольного взаимодействия, осуществляемого в первоначальный момент времени (см. рис. 2.14, 1), равна $F_{\text{дд}} = z^2 \cdot d_m \cdot d_m / \epsilon \cdot r^3 \approx 10^{-31}$ Н. Сила ион-дипольного взаимодействия по мере развития процессов структурообразования и при уменьшении прослойки воды до двух слоев (см. рис. 2.14, 2) $F_{\text{д-и}} = z^2 \cdot d_m \cdot e / \epsilon r^2 \approx 7,0 \cdot 10^{-31}$ Н. Сила ион-ди-

польного взаимодействия при уменьшении прослойки воды до одного слоя (см. рис. 2.14, 3) $F_{д-и} = z^2 \cdot d_m \cdot e / \epsilon r^2 \approx 1,4 \cdot 10^{-30}$ Н. Сила ион-ионного взаимодействия, осуществляемого силами электростатического характера (см. рис. 2.14, 4) $F_{и-и} = z^2 \cdot e^2 / \epsilon \cdot r^2 \approx 5 \cdot 10^{-20}$ Н.

Как видно из сравнительной оценки сил структурообразования и внешних сил, магнитное поле указанной напряженности способно конкурировать с процессами структурообразования вплоть до последней стадии — стадии образования конечных структур твердения. При развитии процессов ион-ионного взаимодействия роль сил магнитного поля падает и в конечном счете нивелируется. При преобладании сил ион-ионного взаимодействия упорядоченность молекул воды, сориентированных магнитным полем, нарушается, в результате чего возникают внутренние напряжения в фазе вещества и прочность снижается после 7 сут твердения (рис. 2.13).

Следует отметить, что при проведении эксперимента в указанных условиях магнитное поле наряду с его полезным эффектом повышения прочности образца может использоваться и как инструмент исследования сложных структурных превращений в системе вяжущих гидратационного твердения, теоретические аспекты которых в настоящее время разработаны недостаточно полно.

2.2. Массоперенос и гетерогенные процессы в электрическом и магнитном полях

2.2.1. Электропроводность растворов. Эффект Холла

По вопросу влияния магнитного поля на проводимость растворов существуют различные точки зрения. Одни авторы [3, 4, 21, 73] отмечают изменение проводимости в ту или иную сторону, другие [98] считают, что магнитное поле не может влиять на электропроводность растворов.

В [21] при исследовании влияния магнитного поля на электропроводность дважды перегнанной воды и водных растворов электролитов, измеряемую на частоте 10^3 с⁻¹ при амплитуде тока не более $5 \cdot 10^{-6}$ до 10^{-4} А, обеспечивающего необратимое разложение воды, обнаружено воспроизводимое уменьшение проводимости в 1,5—4 раза

в зависимости от условий опыта. Ориентация направлений тока и магнитной индукции не сказывается на величине и скорости изменения проводимости. Относительное изменение сопротивления воды $\Delta R/R$ растет пропорционально величине B , увеличиваясь примерно в 3 раза при $B=0,3$ Тл; при дальнейшем увеличении B до 1,6 Тл оно практически не изменяется. Величина постоянного тока, по-видимому, не играет большой роли; вместо постоянного тока можно использовать переменный ток, но с частотой не более 20 Гц. Большую роль играет природа и концентрация электролита. Установлены предельные концентрации, выше которых влияние тока и магнитного поля на проводимость исчезает. Для солей кальция эта величина равна 10^{-4} — 10^{-5} М, для хлорида калия $2 \cdot 10^{-3}$ М. Делается вывод, что по этой причине водопроводная вода не дает измеримого эффекта. Эффект уменьшения проводимости авторами связывается с изменением структуры и свойств воды.

В [3, 4] показано, что в системах с достаточно большими зарядами на межфазной границе, например стекло — раствор, при напряженности магнитного поля $H \sim 10^4$ Э ($B=1$ Тл) наблюдается незначительное уменьшение электропроводности водного раствора хлорида калия различной концентрации. Наблюдаемый эффект авторами объясняется нарушением локальной электронной нейтральности и неоднородностью профилей ионных концентраций на границе раздела фаз, то есть существованием ионной обкладки двойного электрического слоя. Для описания гальваномагнитных явлений ими было получено выражение

$$\Delta\sigma = -\frac{ez \cdot C_0 \cdot \beta \cdot H^2}{C^2} \left\{ U_-^3 \left(1 + \frac{2a}{\kappa d} + U_+^3 \right) \right\},$$

где κ — обратная длина Гуи; β — численный коэффициент порядка 1; φ_0 — скачок потенциала на межфазной границе; $\kappa(0)$ — парциальная свободная энергия анионов в поле сил специфической адсорбции; d — характерный макроскопический размер системы в направлении, перпендикулярном границе раздела фаз;

$a = \exp \left\{ \frac{ez \cdot \varphi_0 + 2\kappa(0)}{2RT} \right\}$ характеризует структуру двойного электрического слоя. Длина свободного пробега иона вдоль электрического поля равна

$$l^{\pm} = l_0^{\pm} \left\{ 1 - \beta \cdot \left(\frac{\mu^{\pm} \cdot H}{C} \right)^2 \right\}.$$

Нами была исследована электропроводность растворов, содержащих хлориды лития, натрия, кальция, кобальта, меди, стронция, свинца в концентрациях 10^{-3} — 10^{-1} М при напряженности магнитного поля $2,4 \cdot 10^5$ А/м. Измерения проводились с помощью моста переменного тока на частоте 10^4 с $^{-1}$ в термостатированной ячейке типа 1К/01 при перемещении жидкости со скоростью 0,15 м/с по силиконовым шлангам посредством перистальтического насоса, исключающего непосредственный контакт раствора с его рабочими частями и атмосферой воздуха. Проведенные исследования показали, что магнитное поле практически не оказывает влияния на проводимость водных растворов; отмечаемые изменения проводимости лежат в пределах ошибок измерения (табл. 2.11). Согласно уравнению для проводимости

Таблица 2.11

Проводимость водных растворов солей различной концентрации при воздействии магнитным полем $B=0,3$ Тл

Типы ионов	$\Delta\sigma \cdot 10^{-6}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$	$\Delta\sigma$, %	$\Delta\sigma \cdot 10^{-5}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$	$\Delta\sigma$, %
	10^{-3} М		10^{-2} М	
Литий	6,87	$1,92 \pm 3$	1,93	$1,24 \pm 3$
Натрий	3,26	$0,84 \pm 3$	1,16	$0,56 \pm 3$
Кальций	8,23	$2,11 \pm 3$	3,79	$1,42 \pm 3$
Кобальт	7,48	$1,99 \pm 3$	3,12	$1,46 \pm 3$
Медь	6,19	$1,82 \pm 3$	1,86	$1,22 \pm 3$
Стронций	8,57	$2,64 \pm 3$	2,96	$2,53 \pm 3$
Свинец	7,94	$3,57 \pm 3$	—	—

$\sigma = nze\mu$ изменение последней может быть достигнуто либо в результате варьирования количеством заряженных частиц, либо изменением их качественного состояния, приводящим к увеличению или уменьшению подвижности. Электропроводность согласно уравнениям (2.28), (2.29) может меняться только в том случае, если налагаемые внешние силы способны изменить скорость переноса ионов. Этого можно добиться, создав в растворе протяженные области пространственного заряда

либо на границах раздела фаз, например вблизи электродов, используемых для измерений, пропуская постоянный электрический ток через бесконечно разбавленный раствор, как в работе [21], либо в объеме раствора и стенках ячейки при интенсивном движении электролита (глава 2.1.1). Кроме этого, необходимо учесть возможность изменения процессов ассоциации — диссоциации в растворах. Сравним для этого силу взаимодействия ионов в слабом электролите, определяемую законом Кулона $F_k = z^2 \cdot e^2 / \epsilon \cdot r^2$ и силу, обусловленную градиентом магнитного поля (1.21). Если ион окружен одним слоем молекул воды, то $r_{ст} \approx 6 \cdot 10^{-10}$ м, тогда при взаимодействии одно-однозарядных ионов $F_k = 10^{-21}$ Н. Приняв, что молярные восприимчивости ионов лежат в пределах $10^{-4}—10^{-6}$, для напряженности магнитного поля $8 \cdot 10^4$ А/м на расстоянии, сравнимом с радиусом гидратированного иона, согласно (1.21) равна $10^{-21}—10^{-23}$ Н, т. е. $F_k = F_m$. Если использовать магнитные поля более 10^5 А/м, то можно ожидать при их воздействии усиления диссоциации молекулярных агрегатов. С учетом процессов ассоциации — диссоциации электропроводность определяется выражением [82]: $\lambda = \lambda_0 - B\sqrt{C} - \lambda) C_0 / K_{ac}$, где B — константа; K_{ac} — константа диссоциации. Тогда эффект приращения проводимости раствора под действием магнитного поля может быть обусловлен изменением третьего члена уравнения. По-видимому, здесь должна существовать аналогия с первым и вторым законами Вина, показывающими влияние электрического поля на рост электропроводности растворов сильных и слабых электролитов.

Эффект Холла и проводимость растворов в магнитных полях достаточно подробно рассмотрены в обзорах Оливье и Фахиди [227, 254, 255]. В классической теории электродинамики частиц с невзаимодействующими зарядами плотностью n ,двигающимися со скоростью U в электрическом поле напряженностью E и магнитном поле напряженностью B , под действием силы Лоренца (1.24) генерируется ток плотностью $n\vec{U}$. Если все виды зарядов находятся в равновесных условиях, тогда

$$E = j \cdot \sigma - R_H (\vec{j} \cdot \vec{B}), \quad (2.23)$$

где R_H — константа Холла. Второй член в уравнении (2.23) представляет собой электрическое поле, обуслов-

ленное эффектом Холла. Если h_+ показывает отношение подвижности носителя положительного заряда в магнитном поле к ее величине в отсутствии магнитного поля, а h_- означает такое же отношение для носителя отрицательного заряда (ионное число Холла), то константа Холла может быть записана в виде

$$R_H = \frac{1}{n|e|} (t_+^2 \cdot h_+ - t_-^2 \cdot h_-), \quad (2.24)$$

где t_+ и t_- — катионные и анионные числа переноса.

Для интерпретации и оценки величины постоянной Холла использовались различные подходы, основанные на следующих моделях: аналогия с носителем заряда в твердом состоянии, увеличенная подвижность в магнитных полях, концепция энергии активации подвижности ионов, изменение степени ионизации, концепция смешанной ионной и электронной проводимости, теория необратимой термодинамики, теория газодинамики и кинетическая теория слабо ионизованной плазмы. Оливье привел соотношение

$$R_H = \frac{\mu_+^2 \cdot \Gamma_+ - \mu_-^2 \cdot \Gamma_-}{F \cdot C_0 (\mu_+ + \mu_-)}, \quad (2.25)$$

где C_0 , μ — соответственно концентрация электролита и подвижность ионов в отсутствии магнитного поля; $R = W/kT$ — внутренняя ионно-кинетическая энергия.

$$\frac{1}{\Gamma} = \operatorname{erf}(R) + \frac{4R}{(\pi)^{1/2}} \cdot \exp(-R^2) \left(\frac{1}{2} + \frac{R}{3} \right)^2. \quad (2.26)$$

Числовые значения параметров уравнения (2.26) приведены в табл. (2.12) [227]. Несмотря на достигнутые успехи, проблема интерпретации электролитической проводимости в магнитном поле еще далека от завершения. В частности, не найдено взаимоотношение между ионным числом Холла и ионным радиусом.

2.2.2. Электроосаждение металлов

Применение электрохимических систем для изучения процессов массообмена удобно в том отношении, что перенос массы — это одновременно и перенос электри-

Числовые значения параметров уравнения (2.26)
для некоторых ионов

Типы ионов	$10^2 \times W,$ Дж · ион ⁻¹	R^2 ($T = 297,66$ К)	Γ
ОН—	4,081	9,733	639,7
H+	4,428	10,561	1312,4
Rb+	4,714	11,243	2375,5
Cs+	4,813	11,480	2524,7
K+	4,935	11,770	3775,9
I—	5,069	12,090	5010,2
Br—	5,112	12,192	5486,4
Na+	5,339	12,733	8866,3
Li+	5,353	12,766	9138,8

ческих зарядов. Отсюда следует, что поток вещества и ток здесь являются одной и той же переменной. Таким образом, массообмен может легко замеряться по силе электрохимического тока. Кроме того, интенсивность и постоянство направления потока заряженных частиц, являющиеся необходимым условием эффективного действия магнитного поля на физико-химическую систему (глава 2.1.1), легко здесь задаются и регулируются путем наложения электрического поля. Кинетика гетерогенных электрохимических процессов непосредственно связана со значением электродного потенциала, а последний — со строением двойного электрического слоя, в том числе при наличии диффузионных ограничений, с толщиной гидродинамического и диффузионных слоев в граничной области. Из этого вытекает, что все электрохимические процессы могут управляться и интенсифицироваться магнитным полем.

Проблемам магнитоэлектролиза посвящены работы Т. З. Фахиди [226, 227], Е. З. Гак [38—49] и других авторов [15, 18, 19, 24, 61, 76, 139, 194, 202, 234, 239]. В обзорах [38, 76, 227] достаточно подробно рассмотрены вопросы массопереноса, электродной кинетики, качества катодных осадков, конвекционных и волновых явлений, магнитополярографии. В работах [217, 253] исследовано влияние магнитного поля на величину перенапряжения выделения металла. В [217] показано, что при включении магнитного поля (1,2 Тл) величина перенапряжения электроосаждения меди из серно-кислого раствора при высокой плотности тока в пределах тафелевской облас-

ти, проходя через минимум, достигала 0,06 В; при отключении магнитного поля перенапряжение вновь возрастало и, проходя через максимум, возвращалось к первоначальному значению. Авторы связывают это явление с изменением концентрации ионов меди в приэлектродной области. В [253] методом оптической интерферометрии исследовано распределение ионов меди в ячейке; показано, что в скрещенном электрическом (плотность тока 79 А/м²) и магнитном полях (0,612 Тл) при вертикальном расположении электродов изменилось распределение вещества в межэлектродном пространстве, величина перенапряжения электролиза уменьшилась, проходя через минимум (0,1—0,2 В) в течение первых 0—180 с. При горизонтальном расположении электродов (E параллельно $\vec{B}$) магнитное поле практически не оказывало влияния на распределение концентрации в ячейке (естественная конвекция отсутствовала). В [154] показано, что переменное магнитное поле снижает до 2,5 раз шероховатость осадков, ускоряет осаждение никеля на 20—25%. Большим практическим преимуществом электролиза в магнитных полях является достижение больших скоростей массопереноса [227]. При электролизе металлов этот аспект очень важен, так как выход и качество катодного осадка не будут страдать от больших плотностей тока в подходящей конфигурации электромагнитного поля, например, в цилиндрической камере с применением концентрических вертикальных кольцевых электродов. Если электролиз выполнялся при отсутствии или при небольшой величине магнитного поля ($B = 4 \cdot 10^{-3}$ Тл) из электролита $[Cu^{2+}] = 0,1895$ М, $[H_2SO_4] = 1,56$ М, то качество осадка было низким. При падении напряжения в электролизере до 0,4 и 0,7 В соответствующая плотность катодного тока составляла 1,000 и 1,109 А·дм⁻². При величине магнитного поля $B = 0,54$ Тл и падении напряжения на электролизере до 0,4 и 0,7 В плотность катодного тока увеличивается соответственно до 1,358 и 3,079 А·дм⁻². Осадок, полученный при всех значениях напряжения в камере, имеет хорошее качество; медь здесь может осаждаться со скоростью, в 3 раза большей соответствующего уровня предельного тока при отсутствии магнитного поля. Увеличение массопереноса подобной величины может быть получено даже в слабых полях, если они неоднородны; такие поля можно легко получить катушкой

электрических проводов вокруг электролитической камеры (соленоидный вариант).

Для решения вопроса о взаимосвязи скорости заряженных частиц с величиной электрического тока и накладываемым электрическим и магнитным полем рассмотрим движение носителей заряда при действии сил (1.22), (1.24). Под действием электрического поля гидратированные ионы, не прекращая хаотического теплового и диффузионного движения (глава 2.1.1), начинают направленно перемещаться. Это направленное движение заряженных частиц представляет собой электрический ток. Следует отметить, что он может возникнуть за счет одного диффузионного переноса J_D без приложения внешнего электрического поля. Под действием силы (1.22) ионы двигаются вдоль электрического поля с ускорением $a \sim nzeE/m$. Их средняя скорость в направлении электрического поля с учетом (2.2) через время τ_0

$$\bar{v}_E = a_E \cdot \tau_0 = nzeE \cdot \tau_0 / m = n \cdot \mu \cdot E = zFDE/RT = zF \mu \cdot E. \quad (2.27)$$

Среднестатистическую плотность ионов в растворе можно считать неизменной, так как $Ut \gg U_E$, тогда ток, протекающий через сечение площадью S , может быть выражен

$$J = nze \mu \cdot E \cdot S = \sigma \cdot E \cdot S; \quad J_D = -zeD \cdot S \cdot dn/dx = -zeD \cdot S \cdot dc/dx. \quad (2.28)$$

Для электрохимической ячейки с кольцевым осесимметричным каналом (рис. 2.15) величина полного тока согласно (2.28) равна [143, 148]:

$$J = z \cdot CF(U_+ + U_-) = -zCF^2(z_+ \cdot \mu_+ - z_- \cdot \mu_-). \quad (2.29)$$

Напряженность электрического поля в зависимости от радиуса ячейки и прикладываемой к ней разности потенциалов $v_0 = \Phi(r_H) - \Phi(r_B)$ выразится

$$E(r) = v_0 / r \ln(r_H / r_B), \quad (2.30)$$

а величина сопротивления ячейки R полного тока, протекающего через некоторое сечение $S = 2\pi rh$, с учетом (2.29) и (2.30)

$$J = \frac{2\pi h \cdot \sigma \cdot v_0}{\ln r_H / r_B}; \quad R = \frac{v_0}{J} = \frac{\ln r_H / r_B}{2\pi h \sigma}. \quad (2.31)$$

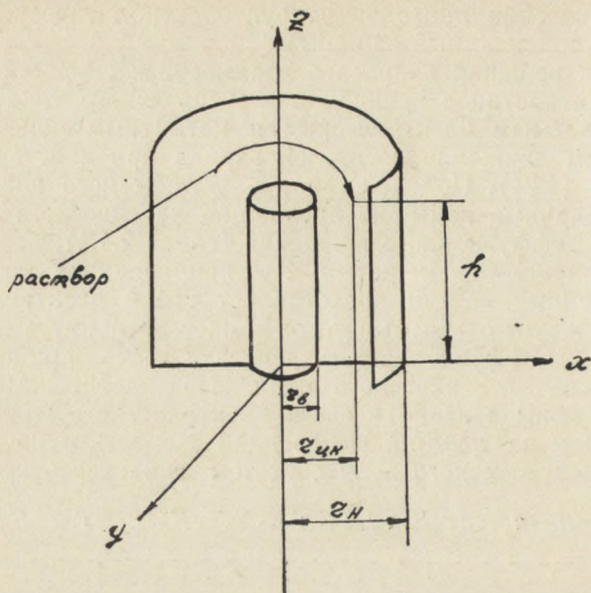


Рис. 2.15. Схема электрохимической ячейки с кольцевым осесимметричным каналом

Из (2.30) и (2.31) следует, что сопротивление ячейки и протекающий через нее ток не зависят от ее радиуса, а E — зависит. Электрическое поле обратно пропорционально радиусу ячейки, оно увеличивается при приближении к внутреннему электроду (рис. 2.16, а). Соответствующим образом изменяется концентрационный профиль электролита (рис. 2.16, б), если в растворе отсутствует перемешивание; при перемешивании, в соответствии с (1.40) — (1.43), градиент концентрации имеет место только в граничных областях. Величина силы Лоренца (1.24) пропорциональна E , поэтому при $\vec{E} \perp \vec{U}$ с учетом (2.30) она также будет увеличиваться при приближении к внутреннему электроду.

$$F_{\text{л}} = \frac{ze \cdot v_0}{r \cdot \ln r_{\text{н}}/r_{\text{в}}} + zeB \cdot U. \quad (2.32)$$

Нами были рассмотрены вопросы электролиза в скрещенном электрическом и магнитном полях на примере меди, никеля, ренийсодержащих электролитов в прямоугольной и в кольцевых осесимметричных ячейках, вы-

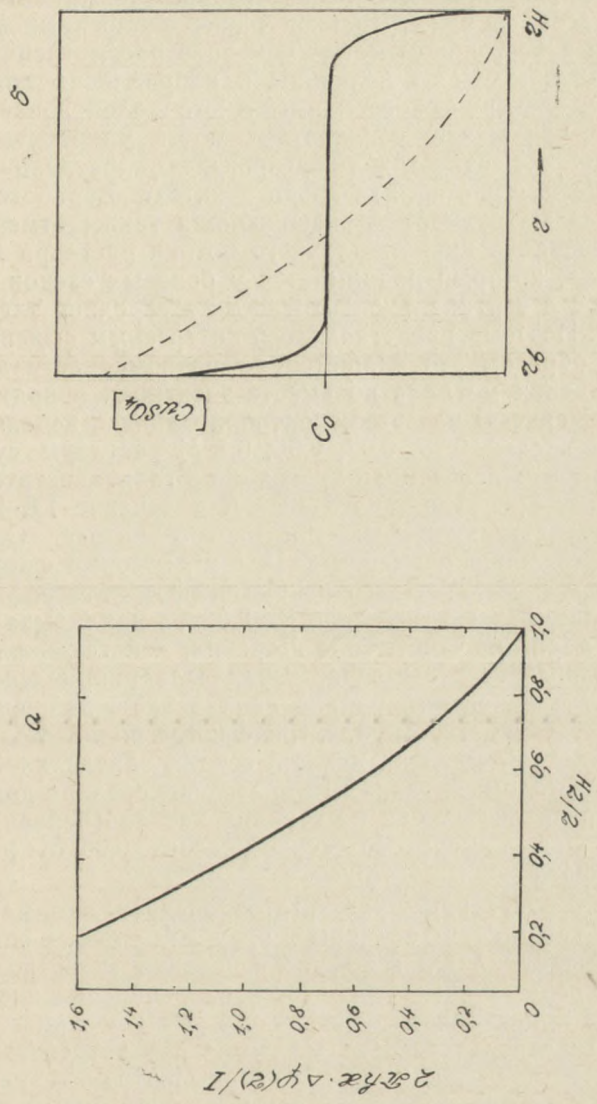


Рис. 2.16. Распределение потенциала (а) и концентрации (б) в кольцевом осесимметричном канале

полненных из графита и платины (катод) и из стекла с медьсодержащими электродами.

Гидродинамика электролита при электрохимических процессах в прямоугольной ванне с плоскими электродами в постоянном магнитном поле рассмотрена в [151]. В зависимости от величины и направления напряженности электрического и магнитного полей конвективное движение может усиливаться, поток уплотняться; при больших плотностях тока происходит раздельное движение потоков вблизи анода и катода. В работе [261] с помощью трехмерной визуализации также отмечено существование циркуляционного потока раствора хлорида натрия, который поднимается у боковых стенок и опускается в вертикальной плоскости в середине электролизера. Поэтому представлялось интересным выяснить, каким образом это скажется на равномерности электроосаждения металла по высоте электрода в прямоугольной ячейке. В качестве электролитов были использованы серно-кислые 0,25; 0,02; 0,05; 0,1 М растворы сульфата меди. Осаждение меди проводили в гальваностатическом режиме при силе тока $3 \cdot 10^{-2}$ А в течение $1,8 \cdot 10^3$ с на двенадцатисекционном платиновом катоде. Секциями служили окна размером $2 \cdot 10^{-5}$ м², которые формировались в слое защитного покрытия фотолитографическим способом. Магнитное поле $B = 0,02$ Тл накладывалось таким образом, чтобы сила Лоренца, действующая на заряженные частицы в растворе, была направлена вверх или вниз перпендикулярно направлению движения частиц под действием электрического поля. Количество осажденной меди на каждой секции определялось весовым методом. В табл. 2.13 приведены средние данные по распределению меди на секциях катода (первая — нижняя) при электролизе серно-кислого 0,05 М раствора сульфата меди.

Из полученных результатов следует, что магнитное поле небольшой величины в пределах ошибки опытов не оказывает влияния на распределение меди по высоте электрода, а следовательно, и на распределение катионов в прикатодном пространстве для изученных растворов электролитов. В то же время при воздействии магнитного поля выход по току при электролизе меди увеличился на 5—8%, а количество осажденной меди, как общее, так и на каждой из секций, возросло в среднем на 10% (табл. 2.14).

Таблица 2.13

Распределение меди на секциях
платинового катода при электролизе
серно-кислого 0,05 М раствора сульфата
меди без и при воздействии магнитного
поля

Номер секции катода	Количество осажденной меди, $\times 10^{-3}$ г	
	$B=0$ Тл	$B=0,02$ Тл
1	$0,86 \pm 0,02$	$0,95 \pm 0,02$
2	$0,87 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$
3	$0,85 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,03$
4	$0,83 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,02$
5	$0,86 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$
6	$0,84 \pm 0,02$	$1,02 \pm 0,03$
7	$0,84 \pm 0,02$	$0,98 \pm 0,02$
8	$0,88 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,02$
9	$0,85 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,02$
10	$0,84 \pm 0,03$	$0,88 \pm 0,02$
11	$0,85 \pm 0,02$	$0,90 \pm 0,02$
12	$0,85 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,03$

Таким образом, эффективность массообмена, а следовательно, и электролиза при действии магнитного поля в соответствии с (2.17), (2.18) возрастает. Величина выхода по току, вероятно, растет из-за уменьшения перенапряжения электроосаждения при заданном значении тока; последнее отмечалось также в работах [217, 253]. Это предположение подтверждают катодные поляриза-

Таблица 2.14

Общее количество меди, осажденной
на 12 секциях платинового катода
из серно-кислого раствора меди без и при
воздействии магнитного поля

Концентрация электролита, М	Общее количество осажденной меди, $\times 10^{-3}$ г	
	$B=0$ Тл	$B=0,02$ Тл
0,02	$8,5 \pm 0,03$	$9,4 \pm 0,02$
0,05	$10,5 \pm 0,02$	$11,7 \pm 0,02$
0,10	$14,5 \pm 0,03$	$15,9 \pm 0,03$

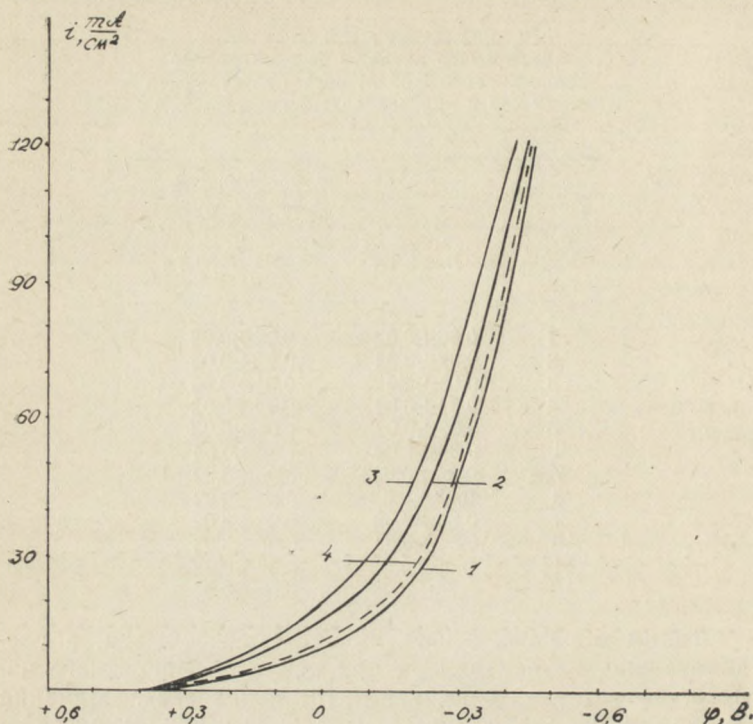


Рис. 2.17. Потенциодинамические характеристики электролиза серно-кислого 0,25 М сульфата меди на платиновом катоде в прямоугольной ячейке без (1, 4) и при наложении магнитного поля ($\vec{J} \perp \vec{B}$), Тл: 2 — 0,02; 3 — 0,03; 4 — при прокачивании электролита со скоростью 0,8 мл/с

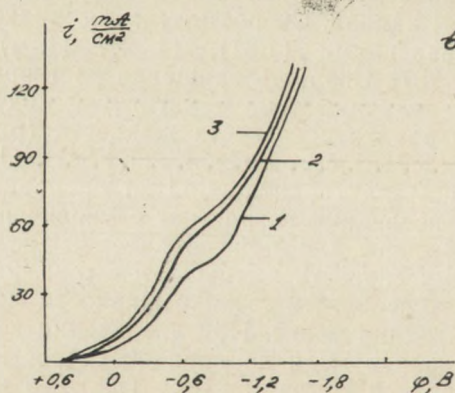
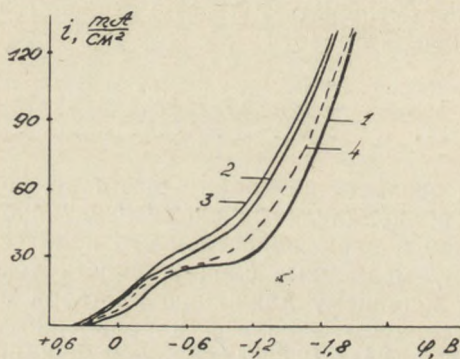
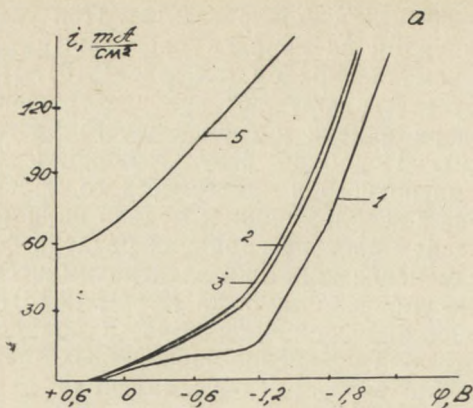
ционные зависимости, полученные в потенциодинамическом режиме, для исследуемых электролитов (рис. 2.17). Эффективность механического перемешивания раствора (рис. 2.17, 4) по сравнению с действием магнитного поля хуже, что соответствует результатам работ [48, 49, 227]. Более наглядные зависимости подобного рода получены на кольцевых электрохимических ячейках (рис. 2.18). В диффузионной области кинетики при величине катодного потенциала от $-0,4$ до $-1,2$ В и $B = 0,03$ Тл для 0,1; 0,25; 0,5 М растворов сульфата меди наблюдается рост предельного тока соответственно на

100—120, 40—60 и 40% (см. рис. 2.18). При увеличении магнитной индукции на порядок предельный ток изменяется более чем на порядок (см. рис. 2.18). Примерно такие же результаты получены при электролизе борно-кислого раствора никеля и серно-кислого раствора рения (рис. 2.19). Подобная результативность действия скрещенного магнитного и электрического полей может быть объяснена с использованием модели канала в двойном электрическом слое на границах раздела фаз (глава 2.1.1), а изменение кинетики электрохимических процессов описано уравнениями типа (2.17), (2.18).

Развивающееся в граничной области под действием электрического поля ускорение заряженных частиц приводит к тому, что вязкость, обусловленная движением гидратированных ионов, средняя скорость которых больше скорости перемещения жидкости, становится неоднородной в граничной области

$$\eta_U = \frac{1}{3} m_U \cdot n_U \cdot \bar{U} \cdot l_U. \quad (2.33)$$

Если средняя скорость по каналу различна, то при обмене ионами в параллельных слоях будет происходить перенос от слоя к слою определенного количества движения, поэтому медленные слои жидкости ускоряются. Это приводит к общему движению раствора в кольцевом осесимметричном канале в направлении действия силы Лоренца (1.24), (2.32); для конструкции ячейки подобного типа (см. рис. 2.15) она направлена параллельно стенкам канала. Скорость течения жидкости описывается уравнениями (1.31), (1.32), (1.54)—(1.56), (1.59) [19, 39, 227]. Скорость вращения раствора в ячейке зависит от величины тока и магнитной индукции, от природы электролита и вязкости жидкости (рис. 2.20—2.22). В соответствии с уравнениями (1.54)—(1.56) скорость движения электролита обратно пропорциональна его вязкости; последняя возрастает с увеличением концентрации раствора или при добавлении полиэтиленоксида, поэтому скорость уменьшается (рис. 2.21, табл. 2.15, 2.16). Интенсивность течения жидкости мало зависит от концентрации ионов. При увеличении концентрации солей никеля и меди на порядок скорость течения изменяется на 2—8% при $B = 10^{-2}$ Тл. В то же время для близких значений вязкости электролита, concentra-



ций и зарядов ионов значения скоростей одинаковы в пределах ошибки измерения, равной 3—6% (табл. 2.15, 2.16).

Зависимость интенсивности массообмена от скорости движения электролита в соответствии с уравнениями (1.48), (1.55), (2.18) выражается $Sh \sim \sqrt{U} \sim \sqrt{B} \sim J$ (рис. 2.23—2.25). На рис. 2.25 показано соответствие экспериментальных результатов с расчетными по уравнению (2.18).

Локальная предельная плотность тока при ламинарном течении в кольцевом канале равна [143]:

$$i_L = 0,8546 \cdot \frac{zF \cdot D_L \cdot C_0}{S_i} \left[\frac{\bar{U} \cdot \varphi}{(1-K) \cdot r_n \cdot D_i \cdot y} \right]^{1/3}, \quad (2.34)$$

где $K = r_b/r_n$ — безразмерная характеристика величины кольцевого зазора; $\varphi^{1/3}$ — функция геометрического параметра K , выражение которой для внешнего и внутреннего электродов известно [143]; S_i — стехиометрический коэффициент i -компонента в реакции. При $K \rightarrow 1$ $r_b \rightarrow r_n$, $\delta \rightarrow 0$ уравнение (2.34) может быть записано в виде

$$i_L = 0,9783 \cdot \frac{zF \cdot D_i C_0}{S_i} \left[\frac{\bar{U}}{\delta_0 \cdot D_i \cdot y} \right]^{1/3}. \quad (2.35)$$

Если в (2.35) подставить выражения для скорости (2.8), (2.15), то получим уравнение, с помощью которого можно найти $\bar{U}$, i_L , δ , δ_0 при течении раствора в слое толщиной δ_0 в граничной области в зависимости от B .

К решению вопроса об ускорении в граничной области и установлении стационарной скорости потока можно подойти с позиций модели возникновения канала в двойном электрическом слое (глава 2.1.1). Рассмотрим, например, развитие движения электролита в слое толщиной δ_0 вблизи внутреннего электрода. Сила сопротивления движению в граничной области выражается (1.10), движущая сила — (1.24), (2.32), а сила ускорения —

Рис. 2.18. Потенциодинамические характеристики электролиза 0,1 М (а), 0,25 М (б), 0,5 М (в) растворов сульфата меди на платиновом катоде в кольцевой осесимметричной ячейке без (1, 4) и при наложении магнитного поля ($\vec{J} \perp \vec{B}$), Тл; 2 — 0,02; 3 — 0,03; 5 — 0,3; 4 — при перемешивании электролита со скоростью 0,8 мл/с

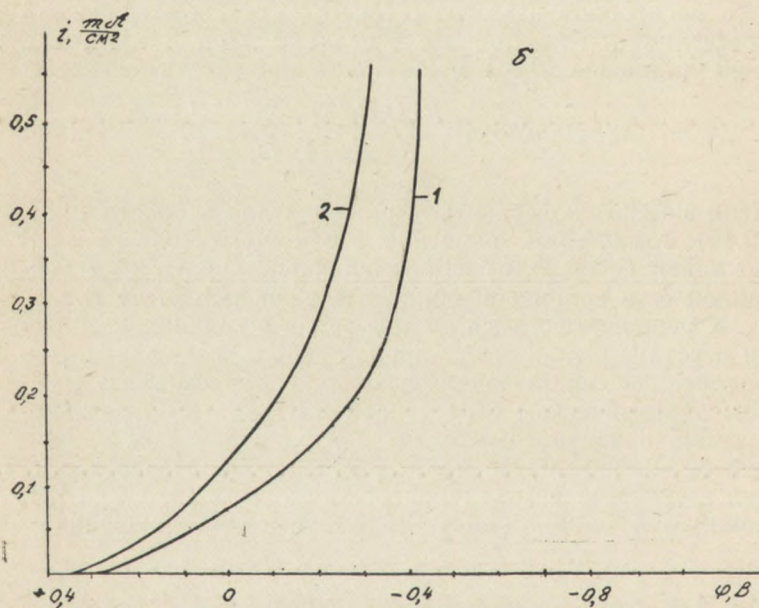
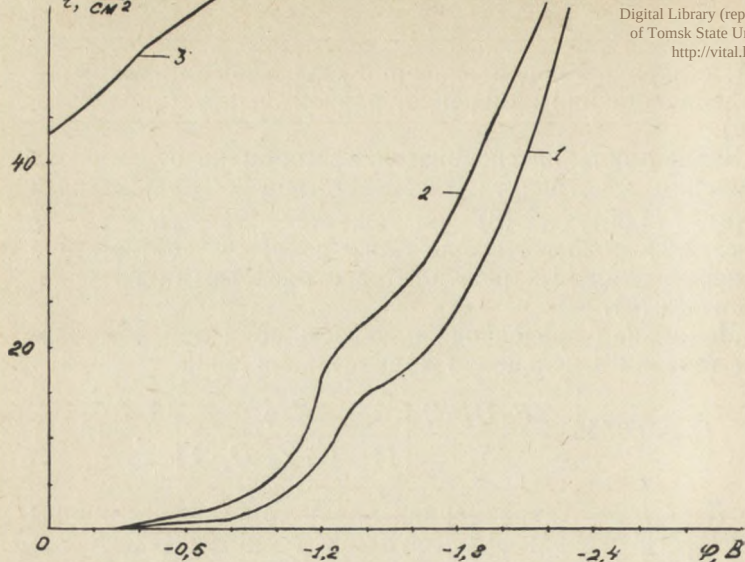
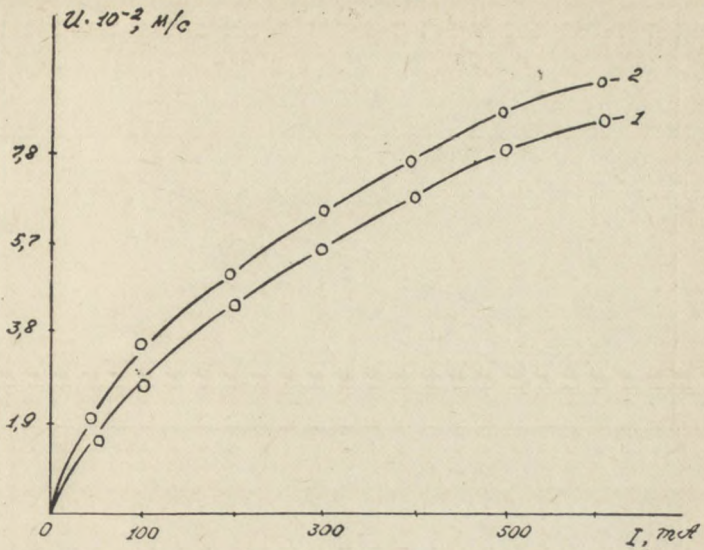


Рис. 2.19. Потенциодинамические характеристики электролиза борно-кислого раствора никеля (а) и серно-кислого раствора никеля (б) на платиновом катоде в кольцевой осесимметричной ячейке без (1) и при наложении (2, 3) магнитного поля ($\vec{J} \perp \vec{B}$), Тл: 2 — 0,02; 3 — 0,3

a



б

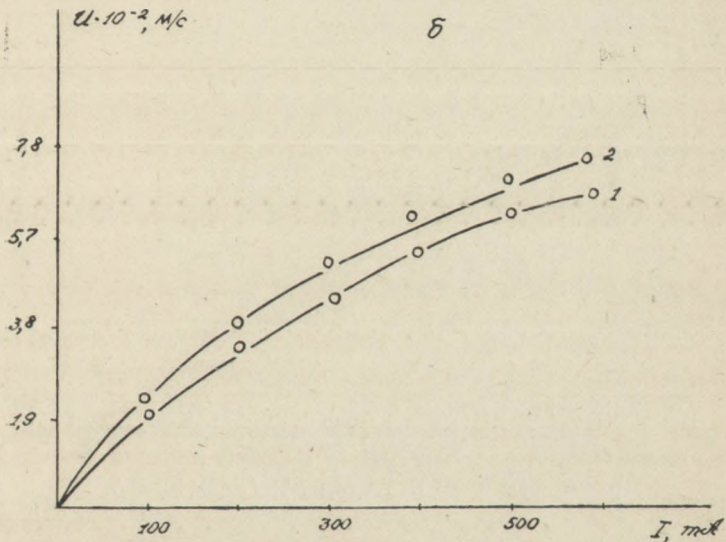


Рис. 2.20. Зависимость скорости движения растворов сульфата меди (а) и борно-кислого сульфата никеля (б) от величины протекающего в гальваностатическом режиме тока в кольцевой осесимметричной ячейке ($\vec{J} \perp \vec{B}$), Тл: 1 — 0,02; 2 — 0,03

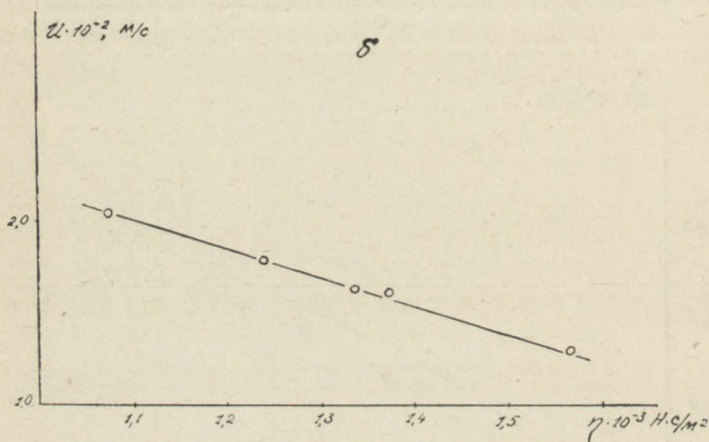
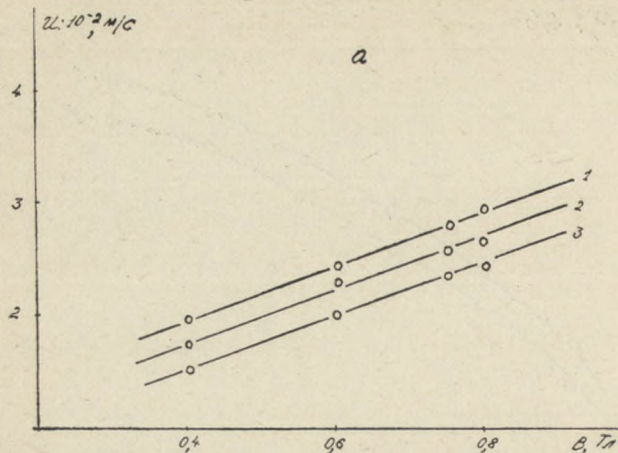


Рис. 2.21. Зависимость скорости движения 0,1 М (1), 0,5 М (2), 1,0 М (3) растворов сульфата меди в кольцевой осесимметричной ячейке от величины B (а) и от вязкости раствора (б) при $B=0,07 \text{ Тл}$ ($\vec{J} \perp \vec{B}$); $J=2 \times 10^2 \text{ А/м}^2$

та; ускорение и скорость можно найти из (2.15). Если учесть, что частицы имели начальную скорость, обусловленную наличием электрического поля $U_0 = E \cdot \mu$, тогда

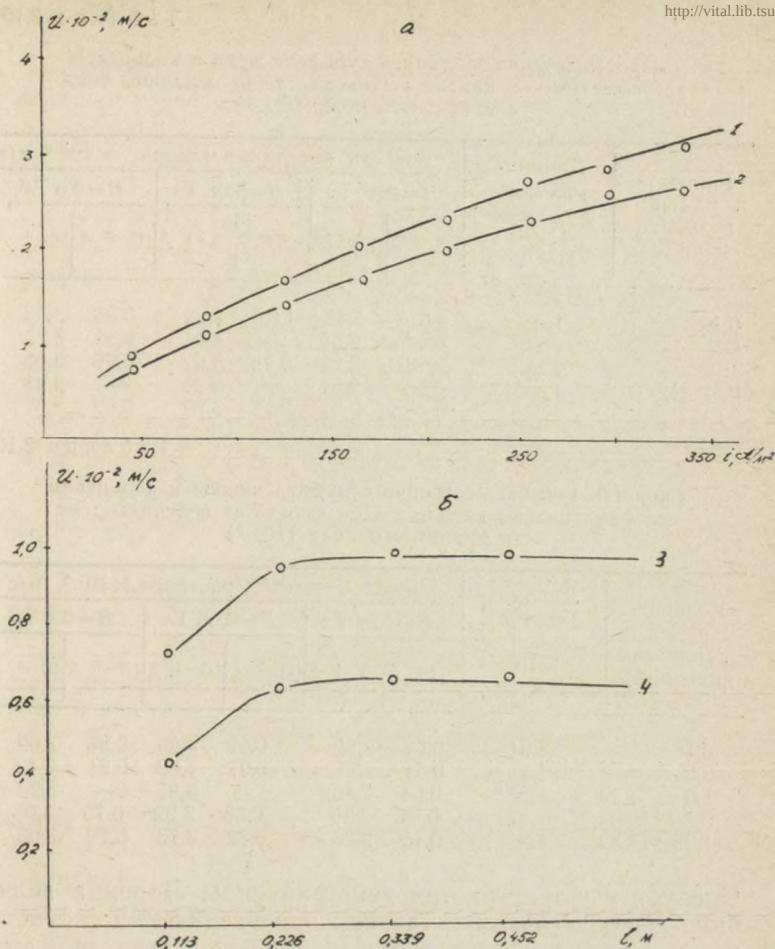


Рис. 2.22. Изменение скорости движения 0,5 М раствора сульфата никеля без (1) и при добавлении 0,02% полиэтиленоксида (2) в кольцевой осесимметричной ячейке от плотности тока (а) и по длине канала (б), J , А/м²: 3 — 83; 4 — 42; $B = 0,06$ Тл

их средняя скорость на прямолинейном участке пути, много меньшем $2\pi r$, будет равна

$$\bar{U} = U_0 + \frac{at}{2} = U_0 + \frac{F_{\text{л}} \cdot t}{2m} \sim \frac{ze \cdot E(1+m)}{2m^2/t - ze \cdot B \cdot m}. \quad 2.36)$$

Скорость течения растворов сульфата меди в кольцевом
 осесимметричном канале в зависимости от величины тока
 и магнитного поля ($B \perp J$)

Концент- рация сульфата меди, М	Динами- ческая вязкость, $\times 10^3$, $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$	Скорость течения раствора, $\times 10^{-2}$, м/с					
		$B=0,04$ Тл		$B=0,08$ Тл		$B=0,6$ Тл	
		10^{-2} А	10^{-1} А	10^{-2} А	10^{-1} А	10^{-2} А	10^{-1} А
0,1	1,08	0,67	2,88	1,02	4,29	0,86	3,73
0,5	1,24	0,64	2,60	—	4,04	0,82	3,23
1,0	1,38	0,58	2,26	0,98	3,62	0,79	3,05
0,5+ПЭО	1,33	0,55	2,51	—	3,94	—	3,23
1,0+ПЭО	1,57	0,48	2,04	0,78	3,29	0,69	2,67

Таблица 2.16

Скорость течения растворов сульфата никеля в кольцевом
 осесимметричном канале в зависимости от величины тока
 и магнитного поля ($B \perp J$)

Концент- рация сульфата никеля, М	Динами- ческая вязкость, $\times 10^3$, $\text{Н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$	Скорость течения раствора, $\times 10^{-3}$, м/с					
		$B=0,04$ Тл		$B=0,08$ Тл		$B=0,6$ Тл	
		10^{-2} А	10^{-1} А	10^{-2} А	10^{-1} А	10^{-2} А	10^{-1} А
0,1	1,01	0,68	2,82	0,99	4,29	0,88	3,69
0,5	1,11	0,64	2,71	0,97	4,08	0,81	3,42
1,0	1,27	0,56	2,49	—	3,95	—	3,20
0,5+ПЭО	1,27	0,54	2,39	0,88	3,92	0,70	3,05
1,33+ПЭО	1,33	0,45	2,26	0,82	3,73	0,70	3,05

Следует учесть, что при действии силы Лоренца величина $U_0 = f(E) \neq \text{const}$, так как при увеличении скорости уменьшается толщина диффузионной обкладки двойного электрического слоя и соответственно этому растет E . Согласно (1.53), (2.11), (2.12) $E \sim \bar{U} \cdot B \sim \varphi/l$, $l \sim \delta$, $\delta \cdot \varphi \geq v_0$. Стационарную среднюю скорость потока можно найти из условия равенства сил (1.10) и (1.24), (2.32), выражая плотность электролита через его массу и объем раствора в интересующей нас граничной области $\rho = m/V = m/2\pi r \cdot h \cdot \delta_0$, а взаимосвязь скорости с ускоряющим потенциалом — через равенство $m \cdot U^2/2 = ze v_0$. Точное решение этой задачи связано с необходимостью нахождения соответствия между скоростью и направле-

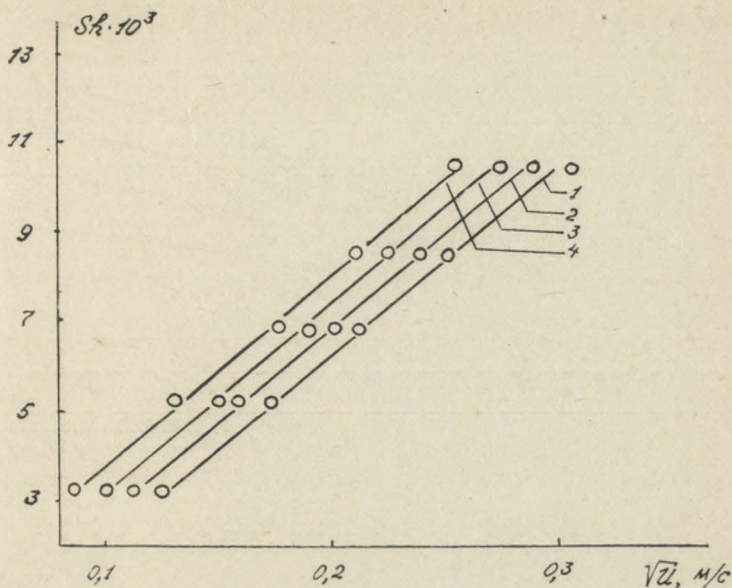


Рис. 2.23. Зависимость интенсивности массообмена от скорости движения 0,1 М раствора сульфата меди при различной величине магнитной индукции, Тл: 1—0,01; 2—0,02; 3—0,03; 4—0,04

нием движения ионов и жидкости (1.13), учета приближения (1.44), а также выявления предела величин δ_0 , v_0 . Приближенную оценку можно провести с учетом уравнений (1.53), (2.11), тогда равенство $F_T = F_L$ запишется в виде $0,664 m \cdot \bar{U}^2 \cdot \delta_0^{-1} \sqrt{\text{Re}} \sim 2 z F \cdot \bar{U} \cdot B$, откуда

$$\bar{U} \sim z F \cdot B \cdot \delta_0 \cdot \sqrt{\text{Re}} / 0,332 m. \quad (2.37)$$

2.2.3. Автоэлектролиз. Коррозия

Автоэлектролиз и коррозия рассмотрены в работах [76, 149, 178, 233—225, 227, 239]; отмечается, что при действии магнитного поля скорость саморастворения может как увеличиваться, так и уменьшаться. Фахиди [227] указывает на то, что новая наука — магнитоэлектрическое предотвращение коррозии — может стать предметом исследований. В [239] основное внимание уделя-

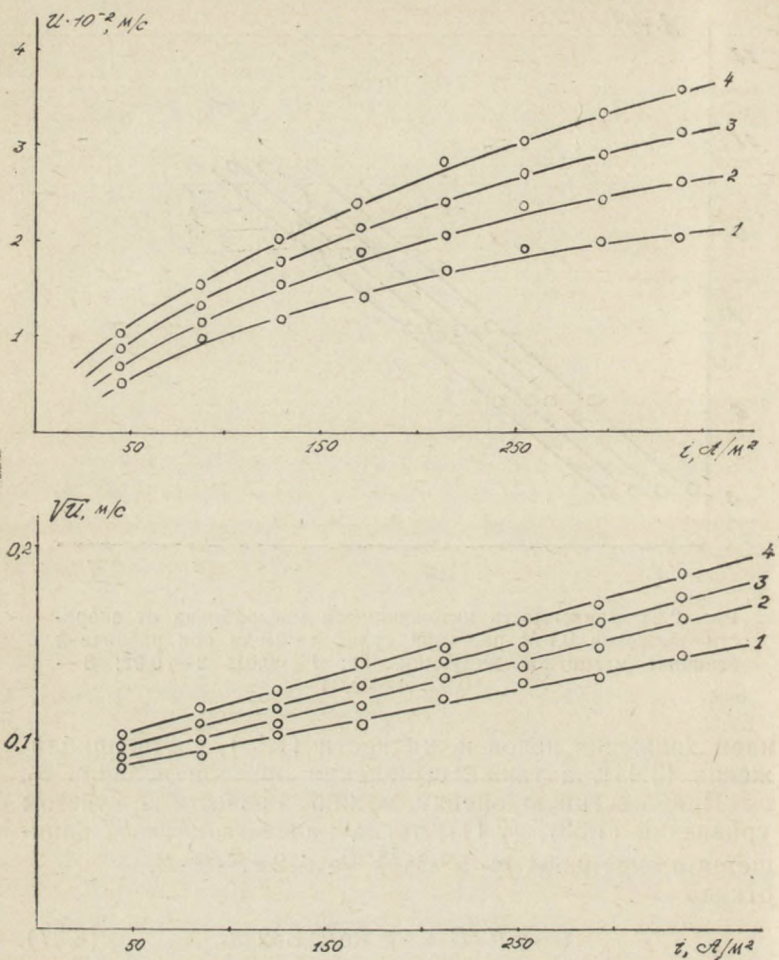


Рис. 2.24. Зависимость скорости движения 1 М раствора сульфата никеля от плотности тока и магнитной индукции: 1 — 0,04 Тл; 2 — 0,06 Тл; 3 — 0,075 Тл; 4 — 0,08 Тл ($\vec{J} \perp \vec{B}$)

ется анализу действия магнитного поля на коррозионные процессы с активационным контролем, скорость которых определяется величиной потенциала на границе раздела металл (титан) — электролит (раствор серной кислоты, протекающий со скоростью 0—6,5 м/с). Магнитоиндуцированная межфазовая разность потенциалов

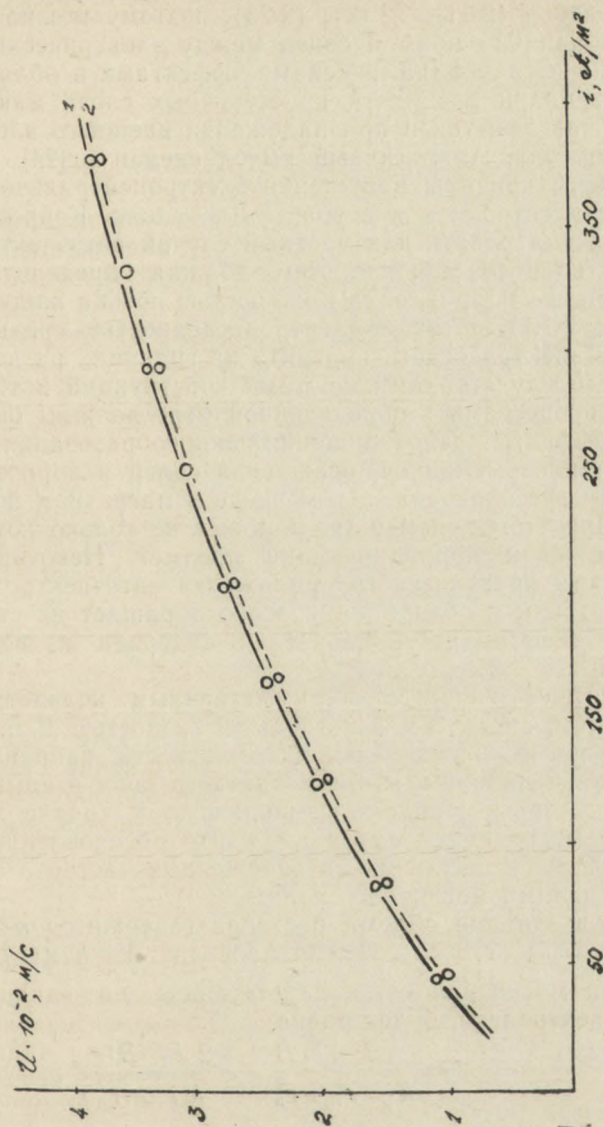


Рис. 2.25. Зависимость скорости движения жидкости от плотности тока, полученная экспериментально (1) и теоретически рассчитанная (2)

равна $\varphi = 2 B \cdot r_b \cdot \bar{U}$, где $\bar{U} = 1/(\pi r_b^2) \cdot \int_0^B 2 \pi r \cdot U \cdot dr$. Зависи-

мость подобна (2.11), (2.12), (2.23), поэтому можно говорить о наличии прямой связи между электрическими явлениями и гидродинамическими эффектами в области микрообъемов и в области пристеночных слоев макрообъемов как без, так и при наложении внешнего электрического поля. Аналогичный вывод сделан в [24], где рассмотрены причины нарушения электронейтральности в объеме электролита и в граничных слоях. Коррозию можно рассматривать как частный случай автоэлектролиза; их кинетика прежде всего должна определяться устойчивостью направления и скоростью потока жидкости (глава 2.1.1), а также электропроводностью среды и наличием электрического контакта на границах раздела фаз или между стенками, частями конструкций и т. д. С этими процессами в определенной мере должны быть связаны эффекты предотвращения накипеобразования на стенках теплообменников, осаждения солей и коррозии водо-газо-нефтепроводов, в том числе в магнитном поле Земли. При этом перемещаться может не только поток жидкости, но и корродирующий предмет. Некоторые возможности практического приложения автоэлектролиза рассмотрены в обзоре [149]; особо обращает на себя внимание экономичность получения водорода из воды [223—225].

Рассмотрим ячейку с осесимметричным кольцевым каналом (см. рис. 2.15), в которой со скоростью U циркулирует поток электропроводящей жидкости; направления потока и напряженности магнитного поля взаимно-перпендикулярны. Найдем возникающую в канале поперечную магнитную силу F_m (1.19), обусловленную взаимодействием движущихся заряженных частиц с силовыми линиями магнитного поля.

Пусть в единице объема раствора содержится n -зарядов: $n = N_a/V$, где N_a — число Авогадро; $V = h \cdot \pi (r_H^2 - r_B^2)$. Тогда магнитная сила, действующая на единицу объема электролита, будет равна

$$\begin{aligned} F_m &= \frac{ze \cdot N}{V} \cdot UB = \frac{zF \cdot U \cdot B}{h \cdot \pi (r_H^2 - r_B^2)} = \frac{2 J_{\parallel} \cdot B \cdot r_{\text{ук}}}{h (r_H^2 - r_B^2)} = \\ &= \frac{J_{\parallel} \cdot B}{h (r_H - r_B)}, \end{aligned} \quad (2.38)$$

так как заряд, переносимый в направлении потока через сечение площадью $S_n = h(r_n - r_b)$, равен

$$\begin{aligned} J_{\parallel} &= nze \cdot U \cdot S_n = \frac{zF \cdot U}{\pi(r_n + r_b)} = \\ &= \frac{zF \cdot U}{2\pi r_{\text{цк}}} = \frac{F_M \cdot h(r_n - r_b)}{B} = \frac{F_M \cdot S_n}{B}. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Заряд, переносимый в поперечном направлении, то есть в направлении и за счет действия магнитной силы, через сечение $S_M = 2\pi r_{\text{цк}} \cdot h$ равен

$$\begin{aligned} J_{\perp} &= nzeU_{\perp} \cdot S_M = \frac{zF \cdot U_{\perp}}{r_n - r_b} = J_{\parallel} \cdot \frac{U_{\perp}}{U} \cdot \frac{\pi(r_n + r_b)}{r_n - r_b} = \\ &= \frac{2\pi \cdot r_{\text{цк}} \cdot h \cdot F_M}{B} \cdot \frac{U_{\perp}}{U} = \frac{F_M \cdot S_M \cdot U_{\perp}}{U}. \end{aligned} \quad (2.40)$$

Согласно (2.31) ток, переносимый в нормальном по отношению к стенкам направлении, не зависит от радиуса. Условие электронейтральности единицы объема электролита можно записать в виде

$$\frac{J_{\perp}}{S_M \cdot U_{\perp}} = \frac{J_{\parallel}}{S_n \cdot U} = \frac{J}{V} = \frac{zF}{h \cdot \pi(r_n^2 - r_b^2)}. \quad (2.41)$$

Из (2.37) или (2.36) следует, что отношение распределения тока (зарядов) в перпендикулярном и параллельном направлениях относительно потока жидкости, удовлетворяющее условию нейтральности единицы ее объема, запишется

$$\frac{J_{\perp}}{S_M \cdot U_{\perp}} = \frac{J_{\parallel}}{S_n \cdot U} = \frac{J}{V} = \frac{zF}{h \pi(r_n^2 - r_b^2)} = \frac{U_{\perp}}{U} \cdot \frac{S_M}{S_n}. \quad (2.42)$$

Перераспределение заряда в поперечном направлении согласно (2.40) пропорционально величине магнитной силы и скорости в нормальном к потоку и стенкам канала направлении, которая выражается (2.10)—(2.12). Тогда, так как среднюю поперечную скорость с учетом (2.2) можно выразить

$$U_{\perp} = \frac{E_k \cdot l_k}{U \cdot B \cdot \tau} = \frac{l_k}{\tau} \sim \frac{l_k \cdot kT}{D \cdot m}, \quad (2.43)$$

то

$$\frac{J_{\perp}}{J_{\parallel}} = \frac{\bar{l}_k}{\tau \cdot U} \cdot \frac{2\pi \cdot r_{\text{шк}}}{r_{\text{н}} - r_{\text{в}}} = \frac{\bar{l}_k \cdot t}{(r_{\text{н}} - r_{\text{в}}) \cdot \tau} \sim \frac{t}{\tau} \sim \frac{tkT}{D \cdot m}. \quad (2.44)$$

Для разбавленного раствора, движущегося в канале, в котором ионы за время свободного пробега τ_0 проходят расстояние $(r_{\text{н}} - r_{\text{в}}) \sim \bar{l}_k$, согласно (2.44) отношение распределения зарядов в поперечном и продольном направлениях пропорционально отношению времени t оборота заряда, содержащегося в единице объема раствора, к времени свободного пробега по ширине канала. Ток в поперечном направлении пропорционален t , T . Следовательно, при возникновении за счет их увеличения или усилении имевшейся вблизи стенок канала ОПЗ возможно согласно (2.15—2.16) ускорение частиц в продольном направлении за счет сил электрического поля в двойном электрическом слое, что, в свою очередь, может привести к увеличению t и к дальнейшему перераспределению заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аболин О. Э., Ефанов Л. Н., Левинсон В. М., Ми-
лошенко Т. П. Влияние омагничивания на кристаллизацию
 CaSO_4 .—Иваново, 1980.—11 с.—Рукопись представлена редколе-
гией журнала Известия вузов. Деп. в ОНИИТЭХИМ, 10 дек. 1980,
№ 58 хп-Д 81.
2. Аглемерьян Т. Х., Ефанов Л. Н., Крот Л. И. Влия-
ние омагничивания раствора ОП-10 на устойчивость эмульсий.—
Коллоидный журнал, 1977, т. 39, вып. 3, с. 525—527.
3. Александров П. А., Грамберг И. С., Мarmor-
штейн Л. М., Казаринов В. Е., Крылов В. С. Гальвано-
магнитные явления в двойном электрическом слое.—Электрохимия,
1983, т. 19, вып. 6, с. 856.
4. Александров П. А., Грамберг И. С., Мarmor-
штейн Л. М., Казаринов В. Е., Крылов В. С. Влияние маг-
нитного поля на электропроводность растворов электролитов в ге-
терогенных системах.—ДАН СССР, 1983, т. 268, № 4, с. 848—850.
5. Антонченко В. Я. Микроскопическая теория воды в по-
рах мембран.—Киев: Наукова думка, 1983.—160 с.
6. Антонченко В. Я., Крячко Е. С., Парасюк О. С.
О влиянии магнитного поля на перенос протона в системах с водо-
родными связями.—Киев. 1981.—12 с. (Препринт/ Ин-т теорети-
ческой физики, ИТФ-81-89р).
7. Ануфриев А. П., Брагинский С. И. О влиянии маг-
нитного поля на поток вращающейся жидкости около неровной по-
верхности.—Магнитная гидродинамика, 1975, № 4, с. 62—68.
8. Арцимович Л. А., Лукьянов С. Ю. Движение заря-
женных частиц в электрических и магнитных полях.—М.: Мир,
1977.—224 с.
9. Атрощенко Л. С., Воронина С. М. Процесс диффузии
в магнитном поле.—Теоретические основы хим. технологии, 1975,
т. 9, № 3, с. 439—442.
10. Бантыш Л. А. Особенности фазовых переходов вода —
лед и вода — пар при действии постоянного магнитного поля.—
Электронная обработка материалов, 1977, № 5, с. 63—64.
11. Бантыш А. Л., Поповский В. Г. Изменение вязкости
воды и некоторых водных растворов под действием магнитных и
электрических полей. — Электронная обработка материалов, 1970,
№ 5, с. 49—51.

12. Беляков В. А., Мальцев В. И., Галимов Э. М., Бучаченко А. Л. Обогащение кислорода изотопом ^{17}O в реакциях жидкофазного окисления органических соединений.— ДАН СССР, 1978, т. 243, № 4, с. 924—925.

13. Берлога Р. Я., Горский Ф. К. О линейной скорости кристаллизации в магнитном поле.— Журнал электротехнической физики, 1934, т. 4, № 5, с. 527.

14. Бирик Е. Е., Лавров И. С., Меркушев О. М. Оптические эффекты при агрегировании частиц в электрическом и магнитном полях.— Коллоидный журнал, 1966, т. 28, № 5, с. 631—633.

15. Библиографический указатель 1959—1979 гг. Влияние электромагнитных и магнитных полей на электрохимические и химические процессы.— Новосибирск, 1980.— 124 с.

16. Библиографический указатель 1976—1981 гг. Поляризация электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях.— Новосибирск, 1981.— 88 с.

17. Библиографический указатель 1747—1981 гг. Свободно-конвективный тепло- и массообмен.— Минск, 1983, ч. 2.— 418 с.

18. Блум Э. Я., Лисовская С. И., Кулис Б. П. Влияние магнитного поля на интенсивность массообмена в системах с электрохимическими реакциями.— Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук, 1967, № 6, с. 54—62.

19. Блум Э. Я., Михайлов Ю. А., Озолс Р. Я. Тепло- и массообмен в магнитном поле.— Рига: Зинатне, 1980.— 355 с.

20. Блум Э. Я., Озолс Р. Я., Федин А. Г. Влияние неоднородного магнитного поля на тепло- и массообмен в парамагнитных растворах.— Магнитная гидродинамика, 1972, № 4, с. 7—18.

21. Блюменфельд Л. А., Гольдфельд М. Г. О двух предельных значениях электропроводности воды и водных растворов электролитов и о переходах между ними.— Журнал структурной химии, 1968, № 9, с. 379—384.

22. Бойченко В. А., Золотов Е. В., Сапогин Л. Г. К вопросу о взаимодействии воды с внешним магнитным полем.— Люберцы, 1975.— 11 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 8 окт. 1975, № 710/76 Деп.

23. Бондаренко Н. Ф., Гак Е. З., Комаров Г. П. Кинетические явления в электролитах в капиллярно-пористых системах под действием магнитогидродинамического давления.— Журнал технической физики, 1972, т. 42, № 2, с. 442—446.

24. Бондаренко Н. Ф., Гак Е. З. Электромагнитные явления в природных водах.— Л.: Гидрометеиздат, 1984.— 152 с.

25. Бочечинский В. П., Тананаев А. В., Черняев Ю. П. Экспериментальное изучение перехода ламинарного движения в турбулентное в присутствии магнитного поля.— Магнитная гидродинамика, 1970, № 2, с. 147—148.

26. Брановер Г. Г., Гельфгат Ю. М. Стабилизация плоскопараллельного течения в поперечном магнитном поле.— Магнитная гидродинамика, 1968, № 3, с. 9—13.

27. Брук О. Б. Исследование возможности интенсификации гетерогенных внешнедиффузионных процессов с помощью магнитного поля.— Труды НИИ горно-хим. сырья, 1982, № 57, с. 63—67.

28. Брунс С. А., Классен В. И., Коньшина А. К. Изменение экстинкции света воды после воздействия на нее магнитных полей.— Коллоидный журнал, 1966, т. 28, № 1, с. 153—155.

29. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность и применение.— М.: Химия, 1973.— 408 с.

30. Быхов В. Г., Качалов Ю. А. Влияние индукции магнитного поля и скорости течения раствора на кристаллизацию CaSO_4 .— Труды Новочеркасского политехн. ин-та, 1973, т. 285, с. 64—69.

31. Вайдеров Г. Ф., Крыгин В. В., Мокроусов Г. М. Устранение примесных полос в кристаллах Ge и GaAs магнитным полем.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1974, № 2, с. 231—233.

32. Варламов Ю. Д., Каплун А. Б. Исследование процессов структурообразования в магнитных жидкостях.— Магнитная гидродинамика, 1983, № 1, с. 33—39.

33. Васильев Е. В. Магнитное воздействие на кристаллизацию и фазовые переходы в водной системе.— Владивосток, 1985.— 28 с. Деп. в ВИНТИ, 24 окт. 1984, № 6858-84.

34. Верижская Е. В., Ключников Н. Г. Влияние магнитной обработки на электропроводность, pH и температуру замерзания растворов соляной кислоты.— Уч. зап. Моск. пед. ин-та им. В. И. Ленина, 1971, № 340, с. 349—352.

35. Високов Г. П., Иванов Д. Г. О прогнозировании влияния магнитного поля на скорость химических реакций.— Журнал прикладной химии, 1973, т. 46, вып. 3, с. 510—513.

36. Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем.— Новочеркасск: Изд-во Новочеркасского политехн. ин-та, 1975.— 265 с.

37. Вулис Л. А., Генис А. Л., Фоменко Б. А. Теория и расчет магнитогидродинамических течений.— М.: Атомиздат, 1977.— 384 с.

38. Гак Е. З. Гидродинамические эффекты в водных средах в электрических и магнитных полях.— Инженерно-физический журнал, 1982, т. 43, № 1, с. 140—153.

39. Гак Е. З. К вопросу о магнитогидродинамическом эффекте в сильных электролитах.— Электрохимия, 1967, т. 3, № 1, с. 89—91.

40. Гак Е. З. Магнитокинетические явления в водных растворах электролитов (обзор).— Л., 1976.— 12 с. Деп. в ВИНТИ 10 дек. 1975, № 3511-75.

41. Гак Е. З. О магнитокинетических эффектах в жидкости в неоднородных магнитных полях.— Журнал технической физики, 1971, т. 41, № 8, с. 1758—1761.

42. Гак Е. З., Комаров Г. П. Стационарные течения в электролитах в низкочастотных магнитных полях.— Журнал технической физики, 1971, т. 41, № 9, с. 1996—1998.

43. Гак Е. З., Крылов В. С. Особенности массо- и электропереноса в тонких слоях электролита в магнитных полях.— Журнал технической физики, 1985, т. 21, вып. 4, с. 563—567.

44. Гак Е. З., Рик Г. Р. О влиянии постоянных магнитных полей на кинетическое движение ионов в водных растворах сильных электролитов.— ДАН СССР, 1967, т. 175, № 4, с. 856—858.

45. Гак Е. З., Рик Г. Р. О применении магнитогидродинамических эффектов в электролитах для моделирования некоторых процессов переноса.— Журнал технической физики, 1968, т. 38, № 5, с. 931—934.

46. Гак Е. З., Рохинсон Э. Х. Применение магнитного по-

ля для управления скоростью электродных процессов.— Электронная обработка материалов, 1973, № 4, с. 75—77.

47. Гак Е. З., Рохинсон Э. Х., Бондаренко Н. Ф. О роли гидратных слоев в механизме действия магнитных полей на растворы и дисперсные системы.— Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975, с. 57—62.

48. Гак Е. З., Рохинсон Э. Х., Бондаренко Н. Ф. Особенности изменения кинетики электродных процессов в электролитах в постоянных магнитных полях.— Электрохимия, 1975, т. 11, вып. 4, с. 528—534.

49. Гак Е. З., Рохинсон Э. Х., Бондаренко Н. Ф. Влияние магнитогидродинамических явлений в электролитах на кинетику гетерогенных процессов.— Электронная обработка материалов, 1977, № 4, с. 62—66.

50. Гамаюнов Н. И. Коагуляция суспензий после магнитной обработки.— Журнал прикладной химии, 1983, т. 56, № 5, с. 1038—1047.

51. Гельферих Ф. Иониты.— М.: ИЛ, 1962.— 490 с.

52. Голубев В. С., Панченков Г. М. К вопросу об определении диффузионного механизма, контролирующего скорость сорбции ионного обмена.— Журнал физической химии, 1964, т. 38, с. 1010—1011.

53. Горленко Н. П. Оптимизация процессов магнитной обработки.— В кн.: Создание и исследование новых строительных материалов. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1982, с. 74—77.

54. Горленко Н. П. Экстракция роданида железа изоамиловым спиртом в постоянном магнитном поле.— В кн.: Синтез и реакционная способность веществ. Томск: Изд-во Том. ун-та, 1984, с. 112—114.

55. Горленко Н. П., Катаев Г. А. Поведение гидроокисей меди и никеля в постоянном магнитном поле.— Тез. докл. Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму реакций в твердом теле. Кемерово, 1981, с. 233.

56. Горленко Н. П., Круглицкий Н. Н., Мокроусов Г. М., Саркисов Ю. А. Проявление сил магнитного поля в кинетике гидратационного твердения оксидов магния и кадмия.— Томск, 1985.— 9 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 16 мая 1985, № 477 хп-Д85.

57. Горленко Н. П., Наумова Л. Б., Чашина О. В., Мокроусов Г. М., Круглицкий Н. Н. Сорбция катионов меди, кобальта, никеля, кадмия, цинка в условиях наложения переменного магнитного поля.— Томск, 1985.— 9 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 2 янв. 1985, № 8 хп-Д85.

58. Горленко Н. П., Мокроусов Г. М. Метастабильность процессов как необходимое условие проявления эффектов магнитной обработки.— Томск, 1982.— 14 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 7 мая 1982, № 646 хп-Д82.

59. Горленко Н. П., Мокроусов Г. М. Теоретические аспекты воздействия магнитного поля на водно-солевые системы.— Томск, 1984.— 20 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 12 июля 1984, № 647 хп-Д84.

60. Горленко Н. П., Мокроусов Г. М., Круглицкий Н. Н., Стреженков Ю. А., Наумова Л. Б. Прохождение катионов цезия, кобальта, алюминия через ацетилцеллюлозную

мембрану.— Томск, 1985.— 10 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 2 янв. 1985, № 9 хп-Д85.

61. Горленко Н. П., Стреженков Ю. А. Электроосаждение катионов меди в условиях воздействия постоянного магнитного поля.— Тез. докл. VI Всесоюзн. конф. по электрохимии. М., 1982, т. 1, с. 212.

62. Гнусин Н. П., Алексеева С. Л., Никоненко В. В., Заболоцкий В. И. Явление перераспределения противоионов в системе гранулированный ионит — двухкомпонентный раствор под воздействием внешнего постоянного электрического поля.— Электрохимия, 1983, т. 19, вып. 8, с. 1101—1104.

63. Давидзон М. И. О магнитной обработке воды.— Томск, 1979.— 10 с.— Рукопись представлена редколлегией журн. «Известия вузов, сер. Физика». Деп. в ВИНТИ 13 июля 1978, № 15-79 Деп.

64. Джалурия И. Естественная конвекция. Тепло- и массообмен.— М.: Мир, 1983.— 400 с.

65. Духанин В. С., Ключников Н. Г. Влияние магнитной обработки водных растворов хлорида магния на гидратацию ионов.— Ингибиторы коррозии металлов. М., 1979, с. 172—175.

66. Духанин В. С., Ключников Н. Г. Исследование влияния магнитной обработки водных растворов некоторых хлоридов на степень ионной гидратации.— Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975, с. 70—73.

67. Евдокимов В. Б., Кравченко А. П., Тихомиров Б. Г. Исследование поперечных и продольных эффектов в растворах электролитов. Методика измерения эффекта Холла.— Журнал физической химии, 1978, т. 52, № 1, с. 225—227.

68. Евдокимов В. Б., Манукян С. Д. Физико-химические основы магнитогидродинамической деминерализации жидкостей.— Журнал физической химии, 1975, т. 49, вып. 3, с. 569—578.

69. Евсеев Л. М. Магнитоэлектрический эффект в растворах электролитов.— Журнал физической химии, 1974, № 7, с. 1610—1611.

70. Ершов Г. Ф., Чураев Н. В. Исследование неравновесных состояний водных растворов по инфракрасным спектрам.— Журнал физической химии, 1979, т. 53, № 9, с. 2392—2394.

71. Ефанов Л. Н. К вопросу об уровне взаимодействия воды с внешним магнитным полем.— Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. М., 1969, с. 8—9.

72. Железцов А. В. Магнитные явления в растворах.— Электронная обработка материалов, 1976, № 4, с. 25—31.

73. Железцов А. В. Магнитополярография. Исследование влияния магнитного поля на токи в осциллополярографии.— Журнал аналитической химии, 1976, т. 31, с. 629—635.

74. Живов М. З., Сокоविшин Ю. А., Степанов В. Ф. Свободная конвекция в поперечном магнитном поле.— Магнитная гидродинамика, 1971, № 3, с. 80—84.

75. Заднепровский Р. П. Влияние магнитного поля на липкость почвогрунтов.— Коллоидный журнал, 1973, т. 35, вып. 4, с. 758—759.

76. Зайченко В. Н. Магнитные поля в электрохимии.— В кн.: Теоретич. вопросы электрохимич. кинетики.— Киев, 1984, с. 85—94.

77. Заявка на пат. № 54-102289 (Япония). Электролитическое

разложение водных растворов посредством токов Фуко/Ямаура
Септи.— Оpubл. 11.08.79.

78. Зеленков В. Е., Кульсартов В. К., Классен В. И., Мусина А. А., Чернов Ю. К. Изменение физико-химических свойств природной воды и раствора бикарбоната кальция при электромагнитном воздействии.— Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975, с. 62—67.

79. Зятыков А. И. К вопросу о природе свойств магнитообработанной воды.— Журнал прикладной химии, 1977, т. 50, № 1, с. 16—19.

80. Иванова Г. М., Махнев Ю. М. Изменение структуры воды и водных растворов под воздействием магнитного поля.— Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. М., 1969, с. 11.

81. Иванова Н. С., Сигалова Н. А., Водовозов С. Л. О влиянии магнитной обработки растворов на ионообменную сорбцию катионитами сульфуголь и КУ-2 и анионитами АИ-31 и АБ-17.— Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975, с. 117—119.

82. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов.— М.: Химия, 1976.— 488 с.

83. Казанцев Е. И., Пахолков В. С., Кокошко З. Ю. Ионообменные материалы, их синтез и свойства.— Свердловск, 1969.— 146 с.

84. Калинин В. Т., Ракитин Ю. В. Введение в магнетохимию.— М.: Наука, 1980.— 302 с.

85. Карпович И. Н., Панченко М. С., Панасюк А. Л., Чураева Н. В. Влияние неоднородных электрических и магнитных полей на впитывание жидкости капиллярно-пористыми телами.— Электронная обработка материалов, 1982, вып. 4, с. 62—66.

86. Капранов В. В. Механизм твердения и теоретические основы его ускорения.— Второй международный симпозиум по зимнему бетонированию.— М.: Стройиздат, 1975, с. 88—96.

87. Караваева А. П., Маршаков И. К., Жидконожкина А. А. Некоторые свойства омагниченной глубокообессоленной воды.— Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1976, вып. 11, с. 78—83.

88. Карякин А. В. *n*-электроны гетероатомов в водородной связи и люминесценции.— М.: Наука, 1985.— 136 с.

89. Карякин А. В., Кривенцова А. В. Состояние воды в органических и неорганических соединениях. По ИК-спектрам поглощения.— М.: Наука, 1973.— 176 с.

90. Катаев Г. А., Горленко Н. П., Рубежанский К. А. Влияние магнитного поля на вязкость некоторых водных растворов неорганических солей.— Томск, 1981.— 11 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ 24 апр. 1981, № 402 хп-Д81.

91. Ким К. И. Эффект Холла в электропроводной жидкости при переменном магнитном поле и больших магнитных числах Рейнольдса.— Журнал прикладной механики и технической физики, 1965, № 3, с. 35—38.

92. Киргинцев А. Н., Ефанов Л. Н. Некоторые особенности полтермы поверхностного натяжения воды и водных систем.— Изв. АН СССР. Сер. химическая, 1967, т. 7, с. 571.

93. Киргинцев А. Н., Соколов В. М. Влияние предварительного действия магнитного поля на кристаллизацию сульфата

кальция из водных растворов, содержащих сульфат железа.—Коллоидный журнал, 1965, т. 27, № 5, с. 697.

94. Киргинцев А. Н., Соколов В. М. О механизме процессов магнитной обработки жидкости.—Журнал физической химии, 1967, т. 41, № 5, с. 857.

95. Киргинцев А. Н., Соколов В. М. К вопросу образования магнетита в магнитных аппаратах.—Журнал прикладной химии, 1965, т. 38, № 8, с. 871.

96. Киргинцев А. Н., Соколов В. М., Ханаев В. И. К вопросу о влиянии магнитного поля на физико-химические свойства растворов.—Журнал физической химии, 1968, т. 42, с. 301—303.

97. Классен В. И. Изучение смачиваемости твердых тел водой после воздействия на нее магнитного поля.—ДАН СССР, 1966, т. 166, № 6, с. 1383—1385.

98. Классен В. И. Омагничивание водных систем.—М.: Химия, 1982.—196 с.

99. Классен В. И., Крылов О. Т. О поведении растворенных газов при магнитной обработке водных систем.—Коллоидный журнал, 1980, № 3, с. 142—144.

100. Классен В. И., Крылов О. Т., Лазарева Г. Г. К влиянию примесей газов на магнитную обработку водных систем.—М., 1980.—11 с. Деп. № 270 хп-Д81.

101. Классен В. И., Хажинская Г. Н., Стецкая С. А. К влиянию магнитного поля на смачиваемость воды.—Изв. вузов. Горный журнал, 1968, № 12, с. 128—131.

102. Классен В. И., Шафеев Р. Ш., Хажинская Г. Н., Корюкин Б. М., Стецкая С. А. О влиянии магнитной обработки воды на концентрацию растворенного кислорода.—ДАН СССР, 1970, т. 190, № 6, с. 1391—1392.

103. Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов.—М.: МГУ, 1980.—357 с.

104. Комаров В. С., Величко Н. И., Гусев Б. Т. Влияние электролитов и омагничивания растворов FeCl_3 на структуру адсорбентов.—ДАН БССР, 1979, т. 23, № 10, с. 918—920.

105. Корята М., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия.—М.: Мир, 1977.—472 с.

106. Круглицкий Н. Н. Физико-химическая механика дисперсных структур в магнитных полях.—Киев: Наукова думка, 1976.—193 с.

107. Кукоз Ф. И., Скалозубов М. Ф., Чернов Г. К. Влияние омагничивания исходных растворов на свойства осаждаемого гидрата закиси никеля.—В кн.: Акустическая и магнитная обработка веществ, 1966, с. 19—21.

108. Ламбрев Д. М. К вопросу о влиянии магнитного поля на хемосорбционную активность полупроводников.—Научные труды. Пловдив, 1983, т. 21, № 2, с. 309—315.

109. Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.—М.: Наука, 1982.—620 с.

110. Левин Б. В. О стабилизирующем влиянии продольного магнитного поля на неоднородные турбулентные течения электропроводной жидкости.—Магнитн. гидродинамика, 1965, № 2, с. 3—10.

111. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959.—699 с.

112. Леонтьев А. В., Смирнов А. Г. Перемешивание элект-

тролита поперечным магнитным полем при электролитических процессах. — Вопросы магнитной гидродинамики. Рига, 1963, т. 3, с. 357—361.

113. Лихачев О. А., Штерн В. Н. Автоколебательное МГД-течение в канале при продольном магнитном поле. — Магнитная гидродинамика, 1975, № 3, с. 16—20.

114. Лычагин Н. И. Влияние магнитного поля на воду и водные растворы. — Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975, с. 41—45.

115. Лычев А. Г., Козловский М. И., Юркевич В. Э. Кинетика массовой кристаллизации металлов в магнитном поле. — В кн.: Физика кристаллизации. — Калинин, 1983. — 110 с.

116. Лычев А. П., Черемисин А. И. Влияние магнитного поля на линейную скорость кристаллизации. — Электронная обработка материалов, 1981, № 2, с. 55—57.

117. Лю Б. Н., Ефимов М. Л., Кульсартов В. К., Якулова Р. Н. Движение кислорода, растворенного в жидкости, в постоянном магнитном поле. — Биофизика, 1978, с. 23, № 1, с. 159—161.

118. Малкин В. П., Иванов П. В., Сандаков С. А. К вопросу очистки нефтезагрязненных сточных вод ТЭС. — В кн.: Исследования в области водоснабжения. Л., 1983, с. 96—100.

119. Малько М. В., Нестеренко В. Б. Кинетика и механизм химических реакций в диссоциирующем теплоносителе — четырехокиси азота. — Минск: Наука и техника, 1974. — 205 с.

120. Маляренко В. В., Манк В. В. Исследование влияния магнитного поля на электропроводность растворов электролитов и суспензий. — Электронная обработка материалов, 1982, № 3, с. 52—54.

121. Мартынова О. И., Тебенихин Е. Ф., Гусев Б. Т. К вопросу о физико-химических основах влияния магнитного поля на водные растворы электролитов. — Журнал прикладной химии, 1968, т. 41, № 12, с. 2782—2784.

122. Мартынова О. И., Копылов А. С., Тебенихин Е. Ф., Очков В. Ф. К механизму влияния магнитной обработки воды на процессы накипеобразования и коррозии. — Теплоэнергетика, 1979, № 6, с. 67—69.

123. Матвеева М. В., Бочарова Н. А., Образцова А. А., Черешнева А. Ф. Влияние предварительной магнитной обработки растворов электролитов на процессы сорбции ионов никеля и кальция катионитом КУ-2-8. — Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1982, вып. 15, с. 43—46.

124. Меркулов В. И., Ткаченко В. Ф., Яценко В. И. Периодические течения проводящей жидкости в бегущем магнитном поле. — Магнитная гидродинамика, 1973, № 1, с. 43—48.

125. Миненко В. И. Магнитный способ обработки воды. — В кн.: Прогрессивная технология. Харьков, 1959, с. 93.

126. Миненко В. И. Магнитная обработка водно-дисперсных систем. — Киев: Техника, 1970. — 166 с.

127. Миненко В. И. Об уменьшении выброса загрязненных вод при использовании магнитной обработки воды и водных систем. — Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975, с. 109.

128. Миненко В. И. Природа процессов и некоторые вопросы применения магнитной обработки воды и водных систем. — Воп-

росы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. М., 1969, с. 4.

129. Миненко В. И. Электромагнитная обработка воды в теплоэнергетике.— Харьков, 1981.— 96 с.

130. Миненко В. И., Петров В. И. О физико-химических основах магнитной обработки воды.— Теплоэнергетика, 1962, т. 9, с. 63.

131. Михайлов Ю. А. Тепло- и массоперенос в магнитном поле.— Магнитная гидродинамика, 1969, № 1, с. 3—10.

132. Михельсон М. Л. Кинетика гомогенной и гетерогенной кристаллизации при обработке воды магнитным полем. — Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. М., 1969, с. 59.

133. Михельсон М. Л. Проявление сил Лоренца при совместном и раздельном воздействии электрических и магнитных полей на растворы.— Коллоидный журнал, 1977, № 3, с. 577—578.

134. Михельсон М. Л. Смещение равновесий концентрации раствора бикарбоната кальция при наличии в нем частиц карбоната кальция или железа, активированных магнитным полем.— Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975, с. 159—161.

135. Михельсон М. Л., Абрамов Л. Е. Расчет критической скорости нагрева в теплообменнике с магнитной обработкой воды.— Инженерно-физический журнал АН БССР, 1974, т. 10, с. 36.

136. Михневич Г. Л., Заремба В. Г. Действие импульсного магнитного поля на структуру слоя переохлажденного бетона.— Коллоидный журнал, 1962, т. 24, № 4, с. 491—493.

137. Мицюк Б. М. Влияние магнитного поля на кинетику растворения гидрогелей поликремневой кислоты в воде.— Журнал коллоидной химии, 1974, т. 36, вып. 5, с. 984—986.

138. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов.— Л.: Химия, 1976.— 328 с.

139. Мокроусов Г. М., Горленко Н. П., Лезина Г. Д., Черкашина Н. И. Кинетика процессов электрохимического нанесения вещества на поверхность электрода.— Тез. докл. краевой научно-практической конференции. Барнаул, 1984, с. 49.

140. Мокроусов Г. М., Горленко Н. П. Влияние магнитного поля на фотохимическую генерацию атом-радикалов в азотно-кислой среде.— Тез. III Всесоюз. конф. Поляризация электронов и ядер и магнитные эффекты в химических реакциях.— Новосибирск, 1981, с. 140.

141. Мямлин В. А. Движение жидкости в электрическом и магнитном полях.— Электрохимия, 1973, т. 9, вып. 12, с. 1812—1814.

142. Наумова Л. Б., Чашина О. В., Иголинская Н. М., Катаев Г. А. Исследование влияния внутримолекулярных взаимодействий на основе обменника КБС.— Журнал физической химии, 1981, т. 55, с. 1363—1364.

143. Ньюмен Дж. Электрохимические системы.— М.: Мир, 1977.— 463 с.

144. Озолс Р. Я. Феноменологические законы тепло- и массопереноса в растворе электролита во внешнем магнитном поле.— Магнитная гидродинамика, 1972, № 4, с. 3—13.

145. Остроумов Г. А. Взаимодействие электрических и

гидродинамических полей. Физические основы электрогидродинамики.— М.: Наука, 1979.— 319 с.

146. Панасюк А. Л., Панченко М. С., Старов В. М., Чураев Н. В. Влияние неоднородного электрического и магнитного полей на внутренний массоперенос в капиллярно-пористых телах.— Инженерно-физический журнал, 1978, т. 35, № 1, с. 93—100.

147. Панченко М. С., Дущенко В. П., Панасюк А. Л. и др. К вопросу интенсификации внутреннего массопереноса в изотермических условиях.— Инженерно-физический журнал, 1973, т. 25, № 2, с. 309—315.

148. Парселл Э. Электричество и магнетизм: Учебное руководство (пер. с англ.) — М.: Наука, 1983.— 416 с.

149. Пат. 54—7628 (Япония). Электролиз в магнитном поле/Мацусита Кадзуеси.— Открытия, изобрет., 1979.

150. Пенчев П., Кавлаков Л., Прангов Л. Изследване влиянието на физически полета върху вискозитета на водата.— Изв. ВМЕИ «Ленин», 1976, № 6, с. 139—147.

151. Пехтелева Н. И., Смирнов А. Г. Гидродинамика электролита при электрохимических процессах в прямоугольной ванне с плоскими электродами в постоянном магнитном поле.— Магнитная гидродинамика, 1965, № 2, с. 89—91.

152. Писаржевский Л. В. Взаимодействие между металлами и кислотами в постоянном магнитном поле.— В кн.: Электрические и электрохимические свойства металлов. Вторая конференция по физико-химическим вопросам. Л., 1982, вып. 24, с. 251—256.

153. Подчерняев И. Я., Кисленко И. В., Сидорченко П. М. Определение эффективности магнитной обработки воды и водных суспензий.— Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975, с. 102—103.

154. Прокопченко Е. А., Хипер Н. И., Гребешок Г. М., Косенко А. Н., Мацета В. В. О влиянии магнитного поля на электроперенос металла в гальванических ваннах.— Электронная обработка металлов, 1984, № 2, с. 62—64.

155. Решетько П. К. Уравнение магнитоэлектрического эффекта в растворах электролитов на основе молекулярной теории.— В кн.: Физика твердого тела. Владивосток, 1972, с. 256—259.

156. Розенталь О. М. Особенности H_2O в неравновесных гетерогенных средах. Процесс растворения и структура пограничных слоев.— Журнал физической химии, 1977, вып. 3, с. 549.

157. Рохинсон Э. Х., Гак Е. З., Бондаренко Н. Ф. Изменение кинетики гетерогенных процессов в магнитных полях (на примере электродных процессов).— Сб. трудов по агрономической физике, 1973, № 2, с. 59—62.

158. Рубежанский К. А., Коломиец А. А., Катаев Г. А. и др. Применение и эксплуатация магнитных аппаратов для обработки водных растворов.— М.: НИИТЭХИМ, 1980.— 77 с.

159. Рохинсон Э. Е., Скавронская Н. А. Индикация магнитогидродинамической активности водных систем по скорости кристаллизации карбоната кальция.— Научно-техн. бюллетень по агрономической физике, 1982, № 50, с. 37—42.

160. Рязанов М. А. О возможном механизме магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975, с. 29—31.

161. Савельева Э. М., Рохинсон Э. Е. Влияние магнитной обработки разбавленных растворов на кинетику кристаллиза-

ции льда.— Электронная обработка материалов, 1976, № 2, с. 59—62.

162. Сагалаков А. М. Устойчивость одного ламинарного течения проводящей жидкости в поперечном магнитном поле.— Магнитная гидродинамика, 1974, № 3, с. 8—16.

163. Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Молин Ю. Н. Влияние магнитного поля на процессы с участием радикалов и триплетных молекул в растворах.— Успехи химии, 1977, вып. 4, с. 569—601.

164. Сагдеев Р. З., Лешина Т. В., Салихов К. М., Молин Ю. Н. Магнитные эффекты нового типа в химических реакциях.— В кн.: Фундаментальные исследования. Химические науки. Новосибирск: Наука, 1977, с. 72—77.

165. Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Молин Ю. Н. Магнитные эффекты в химических реакциях.— Успехи химии, 1977, т. 46, № 4, с. 569.

166. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов.— М.: АН СССР, 1957.— 182 с.

167. Сандуляк Л. В., Кривцов В. В. Роль ферромагнитной компоненты железосодержащих примесей воды при ее магнитной активации.— Электронная обработка материалов, 1983, № 2, с. 42—43.

168. Сапунков Я. Г. Естественная конвекция в сильном магнитном поле.— Магнитная гидродинамика, 1974, № 4, с. 24—31.

169. Саркисов Ю. С., Чемоданов Д. И., Горленко Н. П., Усманова З. А. Исследование влияния магнитного поля на гидратационное твердение систем MgO и CdO .— Томск, 1980.— 9 с. Деп. в ВИНТИ 11 нояб. 1980, № 982, хп-Д80.

170. Семихина Л. П. Изменение показателя преломления воды после магнитной обработки.— Коллоидный журнал, 1981, т. 43, № 2, с. 401—404.

171. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике.— М.: Наука, 1977.— 438 с.

172. Симонов И. Н. О магнитных свойствах растворов электролитов в дисперсных системах.— Магнитная гидродинамика, 1984, № 1, с. 76—82.

173. Сирота Н. Н. Состояние и проблемы теории кристаллизации.— В кн.: Кристаллизация и фазовые переходы.— Минск: Наука и техника, 1961.— 242 с.

174. Скрипачев В. В., Михалев Ю. Г., Исаева Л. А., Поляков П. В. О массопереносе в магнитном поле у вертикального электрода.— Электрохимия, 1983, т. 19, № 1, с. 30—35.

175. Соколик И. А., Франкевич Е. Л. Магнитные эффекты в процессах с участием триплетных экситонов в твердых телах.— Успехи физических наук, 1973, т. 3, вып. 2, с. 261—286.

176. Сокольский Ю. М. О механизме действия магнитного поля на суспензию.— Журнал прикладной химии, 1974, т. 57, № 5, с. 1005—1009.

177. Сорокин Л. Е., Тарунин Е. Л., Штомис М. Н. Мотонные и колебательные режимы конвекции проводящей среды в магнитном поле.— Магнитная гидродинамика, 1975, № 4, с. 22—30.

178. Тебенихин Е. Ф. Безреагентные методы обработки воды в энергоустановках.— М.: Энергоатомиздат, 1985.— 144 с.

179. Тебенихин Е. Ф., Кишневский В. А. Влияние окислов железа на процессы кристаллизации дигидрата сульфата

кальция под воздействием магнитного поля.— Труды Московского энергетического ин-та, 1975, т. 238, с. 89.

180. Тебенихин Е. Ф., Кишневский В. А. Исследование влияния магнитного поля на интенсивность накипеобразования.— Труды Московского энергетического ин-та, 1975, т. 238, с. 94.

181. Терновцев В. Е. Теоретические основы обработки водных растворов магнитным полем.— Сан. техника. Республ. межвузовский научно-техн. сб., 1977, т. 17, с. 92—97.

182. Ткаченко С. И., Сандуляк Л. В. Условия применения противонакипной магнитной обработки воды.— Энергетика и электрофлотация, 1974, № 6, с. 18—20.

183. Тринчер К. С. Термодинамика аномальных свойств воды, температурная зона жизни и термодинамика омагничивания воды.— Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. Новочеркасск, 1975, с. 45—50.

184. Усатенко С. Т., Морозов В. И., Классен В. И. Влияние магнитных полей на вращательные ИК-спектры воды.— Коллоидный журнал, 1977, т. 39, № 5, с. 1018—1020.

185. Файзулаев Д. Ф., Джурабеков С. В., Шакиров А. А., Абидов С. Влияние магнитной обработки воды на ее вязкость.— ДАН Уз. ССР, 1968, № 8, с. 13—14.

186. Федоненко А. И., Смирнов В. И. Взаимодействие частиц и агрегирование в электропроводных магнитных жидкостях.— Магнитная гидродинамика, 1983, № 4, с. 49—52.

187. Федоткин И. М., Ткаченко С. И. Исследование влияния ферромагнетиков на накипеобразование при магнитной обработке воды в промышленных условиях.— В кн.: Химическая технология, 1972, т. 65, № 4, с. 112.

188. Федоткин И. М., Ткаченко С. И., Сандуляк Л. В., Чернолуцкий Я. И. Исследование влияния ферромагнетиков на накипеобразование при магнитной обработке воды в промышленных условиях.— Химическая технология, 1972, № 5, с. 60—62.

189. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей.— Л.: Наука, 1975.— 592 с.

190. Цеберс А. О. Образование и свойства крупных агломератов магнитных частиц.— Магнитная гидродинамика, 1983, № 3, с. 3—14.

191. Цитович И. К. О влиянии магнитной обработки на ионообменную сорбцию.— Изв. вузов СССР. Сер. хим. и хим. технолог., 1970, т. 13, вып. 9, с. 1290—1293.

192. Чалый В. П. Гидроокиси металлов.— Киев.: Наукова думка, 1972.— 154 с.

193. Чеканов В. В., Дроздова В. И., Нуцубидзе П. В., Скроботова Т. В., Черемушкина А. В. Изменение намагниченности магнитной жидкости при образовании агрегатов.— Магнитная гидродинамика, 1984, № 1, с. 3—9.

194. Чернобай В. Л. Особенности фазовых переходов во внешних магнитных полях.— В кн.: Кристаллизация и свойства кристаллических веществ.— Л., 1971, с. 57—80.

195. Черняк Л. П., Нестеренко И. П., Ничипоренко С. П., Зайонц Р. М. Изменение структуры глинистых тел, приготовленных на воде, подвергнутой электромагнитной обработке.— Коллоидный журнал, 1973, т. 35, вып. 4, с. 802—804.

196. Чирков В. П. Использование магнитохимического эф-

фекта для измерения напряженности сильных постоянных магнитных полей.— Журнал прикладной химии, 1973, т. 46, вып. 4, с. 932—933.

197. Шахов А. И., Душкин Е. Е. О влиянии магнитной обработки воды на кинетику коагуляции гидроокисей алюминия и железа.— В кн.: Вопросы технологии обработки воды промышленного и питьевого водоснабжения.— Киев: Будівельник, 1969, с. 48—52.

198. Шапоронов М. И. Механизмы быстрых процессов в жидкостях.— М.: Высшая школа, 1980.— 352 с.

199. Шерклиф Дж. Курс магнитной гидродинамики.— М.: Мир, 1967.— 320 с.

200. Шлиомис М. И. О колебательной конвективной неустойчивости проводящей жидкости в магнитном поле.— Прикладная математика и механика, 1964, т. 28, № 4, с. 678—683.

201. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Физматгиз, 1974.— 712 с.

202. Штерн А. Г. Возможности воздействия на пограничный слой скрещенными электрическим и магнитным полями.— Магнитная гидродинамика, 1970, № 3, с. 124—128.

203. Эмануэль Н. М. Проблемы селективности химических реакций.— Успехи химии, 1978, т. 47, вып. 8, с. 1329—1396.

204. Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976.— 592 с.

205. Юфряков Н. К., Чувелева Э. А., Чмутов К. В. Инфракрасные спектры карбоксильных смол в H^+ и Na^+ -формах.— Журнал физической химии, 1970, т. 44, с. 1767—1771.

206. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике.— М.: Наука, 1975.— 592 с.

207. Ямочкина Н. М., Бейм М. Я., Белявская Е. Ф., Батурин Ю. П. Влияние магнитной обработки воды на работу натрий-катионитового фильтра.— Физика твердого тела, 1974, № 5, с. 74—76.

208. Ярославский З. Я., Долгополов Б. М., Николадзе Г. И. Воздействие магнитных полей на воду. Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем. М., 1969, с. 28.

209. Яшкичев В. И. К вопросу о влиянии магнитного поля на реакционную способность воды.— Журнал неорганической химии, 1980, т. 25, вып. 2, с. 327—331.

210. А. с. 828070 (СССР). Способ микрокристаллоскопического определения редкоземельных элементов/Г. А. Катаев, Н. П. Горленко, Б. В. Саламатин, Р. А. Майер. — Оpubл. в Б. И., 1981, № 7.

211. А. с. 998374 (СССР). Способ контроля эффективности магнитной обработки воды/В. В. Татаренко, В. И. Чернышова.— Оpubл. в Б. И., 1983, № 7.

212. Agarwal R. S. Natural convection flow through a channel with porous walls under a transverse magnetic field.— Univ. Roorkee, Res. J., 1936, v. 9, № 1—2, pt. 8, p. 69—79.

213. Atkins P. W. Magnetic field effects.— Chem. Brit., 1976, v. 12, № 17, p. 214—218.

214. Atkins P. W., Lambert T. P. The effect of a magnetic field on chemical reaction.— Annu. Repts. Progr. Chem. A., 1975, v. 72, p. 67—88.

215. Bhatnagar P. L. Kumar Ram. Proagation of small disturbanses in viscous and electrically conducting liquids in the

presence of magnetic field.—Indian J. Math., 1964, v. 6, № 1, p. 1—19.

216. Bittrich H. J. Aktivitäten in der chemischen Kinetik.—Hitzug ber. Academ. Wiss., DDR, Match-Natur., Tech., 1982, p. 3—35.

217. O'Brien K. N., Santhanam K. S. V. Magnetic field on the growth of the diffusion layer at vertical electrodes during electrodeposition.—J. Electrochem. Soc., 1982, v. 129, № 6, p. 1266—1268.

218. Caddell R. M. An experimental study of magnetohydrodynamic flows unduced by applied electric and magnetic fields. Diss. Michigan, 1963, 122 p. (Univ. Michigan) Ref. Dissert. Abstrs. 1964, v. 25, № 2, p. 1114—1115.

219. Chee-Seng Lim. Waves generated in the configuration of a magnetically confined and field permeated axisymmetric jet.—J. Fluid Mech., 1972, v. 55, № 1, p. 129—148.

220. Crausse E., Poirier Y., Vives C. Etude theorique des oscillations forcees sinusoidales plans paralleles indefinis d'un liquide electroconducteur, en presence d'un champ magnetique transversal.—C. r. Acad. Sci. 1964, v. 258, № 3, p. 809—812.

221. Dahlberg E. On the action of a rotating magnetic field on a conducting liquid. S. I., 1972.—59 p. (AE-Repts. № 447).

222. Dumarque P., Humeau P., Penot F. Les equation de la diffusion en presence d'une induction magnetique application à la mesure de vitesse locale dans un electrolyte.—Electrochim. acta, 1973, v. 18, p. 447—458.

223. Заявка на пат. № 2398149 (Франция) Procédé et dispositif pour l'electrolyse d'une solution conductrice sous pression, en particulier pour la production d'hydrogene / CEM-Cie electromecanique.—Опубл. 16.02.79.

224. Заявка на пат. № 2730444 (ФРГ). Magnetodynamische Autoelectrolyse / BOESE F. K.—Опубл. 08.11.79.

225. Заявка на пат. № 2819740 (ФРГ). Magnetodynamische Autoelectrolyse / BOESE F. K.—Опубл. 08.11.79.

226. Fahidy T. Z. Hydrodynamic models in magnetoelectrolyses.—Electrochem. acta, 1973, v. 18, № 8, p. 607—611.

227. Fahidy T. Z. Magneto-electrolysis.—J. Appl. Electrochemistry, 1983, v. 13, № 5, p. 552—563.

228. Fujiwara S., Umezawa Y., Kugo T. Effect of static magnetic field on direct current polarography.—Anal. Chem., 1968, v. 40, № 14, p. 2186—2191.

229. Fujiwara S., Umezawa Y., Kugo T. Effect of static magnetic field in oscillopolarography.—Anal. Chem., 1970, v. 42, № 9, p. 1005—1009.

230. Fridman H. L. Calculation of the Hall effect in Ionic Solution.—J. Phys. chem., 1965, v. 69, p. 2617.

231. Germeles Apostolos E. Channel—flow of conducting fluids under an applied transverse magnetic field.—Trans. ASME, 1964, v. E. 31, №2, p. 165—169.

232. Hata N., Yamada Y. The effect of external magnetic field on the photoinduced substitution reaction of J-isoquinolincarboxitrile.—Chem. Lett., 1980, № 8, p. 982—992.

233. Hayashi H., Saraguchi Y., Nagakura S. Laser-photon study of the external magnetic field effect upon the photo-

decomposition reaction of 1,3-diphenyle-2-propanone in a micelle.—*Chem. Lett.*, 1980, № 9, p. 1140—1152.

234. Hess R., Brokman P., Grossman W., Burlock J. Experiments and theory for hall current in crossed electric and magnetic fields.—*Compt. rend. 6-e Conf. internat. Phenomenes ionisat. gaz. Paris*, 1963, v. 4, p. 501—504.

235. Hishra Shanhar Prasad, Muduli Jugal Charan. Combined free and forced convection effect on the magnetohydrodynamic flow through a porous chann.—*Proc. Ind. Acad. Sci., A*, 84, p. 257—272.

236. Jaffe N. A. Effects of a transverse on the boundary layer of a conducting fluid.—*AIAA Journal*, 1966, v. 4, № 10, p. 1843—1846.

237. Jaworski J. S. Magnetopolarografia—stanobecný i perspektywy.—*Miad. chem.*, 1981, v. 35, № 4, 275—290.

238. Ismail M. I., Fahidy T. Z. Electrolysis in a pilotplant size cell using inclined electrodes and nonuniform magnetic fields.—*Can. J. Chem. Eng.*, 1980, v. 58, N 4, p. 505—512.

239. Kelly J. E. Magnetic field effects on electrochemical Reactions Occuring at metal / flowing-electrolyte interfaces.—*J. Electrochem. Soc.*, 1977, v. 124, № 7, p. 987—995.

240. Keraudy J. Effect Holi electronique et MHD des solutions electrolytiques.—*Bull. Soc., Sci., Pretagne, Sci., math., phys. et netur.*, 1971, v. 46, № 1—2, p. 13—16.

241. Kulkarni B. B., Santhanam K. S. V. Magnetic fiels effect on the electrochemical reduction of metal ions.—*J. trans. Saest.*, 1976, v. 11, № 1, p. 89—98.

242. Laforgue-Kantzer O. Effect magnetoelctrique des solution d'Acides Mineraux.—*Electrochim. acta*, 1965, v. 10, p. 585.

243. Leshina T. V., Maryasova V. I., Sagdeev R. Z. e.a. Magnetic effect in the reaction of benzyl with triethylgermil derivatives of alkali metals.—*Reac. Kinet. and Catal. Left.*, 1977, v. 12, № 4, p. 491—496.

244. Liemetz J., Aleman H. Weak transverse magnetic field effect on the viscosity of KCL—H₂O solution.—*Thermochim. acta*, 1977, v. 18, № 2, p. 315—318.

245. Lielmetz J., Aleman H. Weak transverse magnetic field effect on the viscosity of Mn(NO₃)₂—H₂O solution at several temperatures.—*Thermochim. acta*, 1977, v. 20, № 2, p. 219—228.

246. Liemetz J., Aleman H. Weak transverse magnetic field effect on the viscosity of Ni(NO₃)₂—H₂O solution.—*Thermochim. acta*, 1977, v. 21, № 2, p. 232—233.

247. Limetz H., Musbally G. H. Effect of external magnetic field on diffusion of electrolytes in solution.—*Electrochim acta*, 1972, v. 17, p. 1609—1613.

248. Locffler A. L., Ir. Macinlaitis A., Hoff M. Circular channel magnetohydrodynamic experiments in a transverse magnetic field.—*Phys. Fluids*, 1969, v. 12, № 11, p. 2445—2447.

249. Mohandis M. G. S., Fahmy Baghdad, abd. el Fattah Azza. The propagation of Alfiven waves in a viscous fluid of finite electrical conductivity. 11.—*Nuovo cimento*, 1969, B. 59, № 1, p. 1—11.

250. Mohanta S., Fahidy T. Z. Hydrodynamic and mass transport phenomena in a multiple-electrode magnetoelectrolytic cell.—*J. Appl. Electrochem.*, 1978, v. 8, № 1, p. 5—10.

251. Mohanta S., Fahidy T. Z. Magneto-electrolysis in non-uniform solenoidal fluids.—J. Appl. Electrochem., 1978, v. 8, № 3, p. 265—267.
252. Naze J. Stabilisation des écoulements par un champ magnétique.—Appl. Mech., 1962, p. 160—161.
253. Noninski C. J., Noninski V. C., Terziyski V. J. Copper deposition and overvoltage in magnetic field in the tafel potential region.—33 Renn. Soc. int. electrochim., Lyon, 6—10 sept. 1982, v. 2, p. 939—941.
254. Olivier Alain, Tronel-Peyros Emmanuel, Laforge-Kantzer Denise. Etude magnetothermoelectrique des solutions aqueuses d'électrolytes.—C. r. Acad. Sci., 1972, C 274, № 19, p. 1609—1612.
255. Olivier Alain, Tronel-Peyros Emmanuel. Mesure d'effets thermo-magnetohydrodynamic dans diverses solutions aqueuses.—C. r. Acad. Sci., 1974, C. 278, № 16, p. 1027—1029.
256. Peckover R. S., Wess N. O. Convection in the presence of magnetic fields.—Comput. Phys. Commun., 1972, v. 4, № 3, p. 339—344.
257. Prashant Rastogi. Thermodynamics of chemical System in External Fields.—AJAA Journal, 1976, v. 14, № 7, p. 971—973.
258. Rohatgi P. K., Jain S. M., Adams C. M. Effect of magnetic and electrical fields on dendritic freezing of aqueous solutions of sodium chloride.—Water. Sci. and Eng., 1974, v. 15, № 2, 3, p. 282—290.
259. Ramana Rao V. V., Padma D. Homogeneous and heterogeneous reactions of the dispersion of a solute in MHD Couette flow.—Curr. Sci. (India), 1977, v. 46, № 2, p. 42.
260. Quickenden T. I., Betts D. M., Cole B., Noble M. The effect of magnetic fields on the pH of water.—J. Phys. chim., 1971, v. 75, № 18, p. 2830—2831.
261. Quaraichi M. S., Fahidy T. Z. A technique for the study of flow patterns in electrolysis.—J. Electrochim. Soc., 1980, v. 127, p. 656.
262. Quaraichi M. S., Fahidy T. Z. The effect of magnetic fields on natural convective mass transport at inclined circular disc electrodes.—Electrochim. acta, 1980, v. 25, № 5, p. 591—599.
263. Reihard S. von Die. Anwendung von Magnetfeldern chemischen Untersuchungen.—Z. Chem., 1977, Bd 17, № 6, p. 201—212.
264. Sears W. R. High-field effects in magnetohydrodynamics.—High Magnetic Fields, New York-London, John Wiley and Sons inc., Cambridge.—Mass. Technol. Press., 1962, p. 652—658.
265. Schüler M. Magnetohydrodynamische Störungen eines ruhenden Mediums in ebenen Kanal bei Wirkung eines transversalen Magnetfelds.—Monatsber. Dtsch. Acad. Wiss. Berlin, 1968, Bd 10, № 4—5, p. 258—275.

266. Smith P. The rotation of a conducting liquid in a uniform transverse magnetic field.—Z. angew. Math. and Mech., 1964, v. 44, № 10—11, p. 495—502.

267. Sparrow E. M., Gess R. D. The effect of a magnetic field on free convection heat transfer.—Internat. J. Heat and Mass. Transfer, 1961, v. 3, № 4, p. 267—274.

268. Walker John S. Periodic fluid transvents in rectangular ducts with transverse magnetic fields.—Z. angew. Math and Phys., 1974, v. 25, № 3, p. 353—366.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- a — ускорение, $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$
 B — магнитная индукция, Тл
 C — концентрация раствора, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$
 D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
 DTG — дифференциальная кривая потери веса
 d_m — дипольный момент молекулы воды, Кл·м
 E — энергия, Дж
 E_a — энергия активации, Дж·моль $^{-1}$
 $\vec{E}$ — вектор напряженности электрического поля, В·м $^{-1}$
 F — постоянная Фарадея (96484,56 Кл·моль $^{-1}$)
 $\vec{F}$ — вектор силы, Н
 J — общий поток частиц, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}$
 I — плотность тока, А·м $^{-1}$
 i_{LFC} — плотность тока в условиях естественной конвекции, А·м $^{-1}$
 i_{LNC} — плотность тока в условиях вынужденной конвекции, А·м $^{-1}$
 g — ускорение свободного падения, $\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$
 H — напряженность магнитного поля, А·м $^{-1}$
 h — высота, м
 h — постоянная Планка, Дж·с
 K — термодинамическая константа равновесия
 k — постоянная Больцмана ($1,380662 \times 10^{-23}$ Дж·К $^{-1}$)
 l — характерный размер тела, м
 $\bar{l}$ — длина свободного пробега, м
 m — масса частицы, кг
 N_a — число Авогадро ($6,022 \times 10^{23}$ моль $^{-1}$)
 n — число частиц
 P — давление, Н·м $^{-2}$
 R — универсальная газовая постоянная (8,31441 Дж·К $^{-1}$ ·моль $^{-1}$)
 r — радиус частицы, м
 $r_{\text{в}}$ — радиус внутреннего электрода кольцевой ячейки, м
 $r_{\text{н}}$ — радиус внешнего электрода кольцевой ячейки, м
 S — площадь, м 2
 T — абсолютная температура, К
 t — время, с

TG — кривая потери веса

U — скорость движения раствора, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$

V — объем раствора, л

z — число элементарных зарядов

ze — заряд частицы, Кл

β — коэффициент массообмена, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

δ — толщина диффузионного слоя, м

δ_0 — толщина гидродинамического слоя, м

ε — диэлектрическая проницаемость, $\text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$

ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума ($8,85 \times 10^{-12}$
 $\text{Ф} \cdot \text{м}^{-1}$)

μ — ионная подвижность, $\text{м}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

μ_i — химический потенциал, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$

ν — кинематическая вязкость, $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

ν_i — стехиометрический коэффициент

ρ — плотность частиц, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$

σ — проводимость раствора, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2$

τ — промежуток времени, с

φ — потенциал, В

χ — молярная магнитная восприимчивость

ω — угловая скорость, $\text{рад} \cdot \text{с}^{-1}$

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Физико-химические системы в магнитном поле	
1.1. Действие магнитного поля на физико-химические свойства водно-солевых систем	5
1.2. Гидродинамика и массоперенос в магнитном поле	12
Глава 2. Физико-химические процессы в условиях развития конвективно-диффузионного и конвективного массопереноса, обусловленного действием магнитного поля	
2.1. Массоперенос и гетерогенные процессы в магнитном поле	33
2.1.1. Перенос заряженных гидратированных частиц	33
2.1.2. Вязкость растворов	47
2.1.3. Перенос катионов через мембрану	50
2.1.4. Сорбция катионов на ионообменнике	53
2.1.5. Кристаллизация солей металлов	60
2.1.6. Гидратационное твердение	79
2.2. Массоперенос и гетерогенные процессы в электрическом и магнитном полях	82
2.2.1. Электропроводность растворов. Эффект Холла	82
2.2.2. Электроосаждение металлов	86
2.2.3. Автоэлектролиз. Коррозия	103
Литература	109
Условные обозначения	126

Геннадий Михайлович Мокроусов
Николай Петрович Горленко

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Редактор Е. С. Юзефович
Художественный редактор Р. М. Вазиев
Технический редактор Р. А. Прошенкина
Корректор Л. И. Дюканова

ИБ 1813

Сдано в набор 13.12.86 г. Подписано в печать 15.12.88 г. КЗ 06306.
Формат 84×108¹/₃₂. Бумага типографская № 3. Гарнитура литературная. Печать высокая. Печ. л. 8. Усл. печ. л. 7,44. Уч.-изд. л. 6,9.
Тираж 500 экз. Заказ 2898. Цена 1 р.

Издательство ТГУ, 634029, Томск, ул. Никитина, 4.
Типография изд-ва «Омская правда», 644056, Омск, пр. Маркса, 39.

1-682004

1 р.

Томский госуниверситет 1878



Научная библиотека 00408612