Людмила Петровна СЕМИХИНА[1]
Даниил Дмитриевич КОРОВИН[2]

УДК 541.67; 546.212

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ

[1] доктор физико-математических наук,
директор центра «БИО и ПАВ»,
Тюменский государственный университет
semihina@mail.ru

[2] инженер-исследователь
кафедры прикладной и технической физики,
Тюменский государственный университет
danil7b@mail.ru

Аннотация

На примере воды в обычном, объемном состоянии, а также в связанном состоянии внутри сорбента из мелкого речного песка и капель водонефтяной эмульсии обосновывается, что диэлектрические параметры водных объектов в области частот менее 20 МГц существенно зависят не только от частоты, но и от напряженности электрического поля E, в котором эти параметры находятся. Изменение E на несколько порядков в данной работе обеспечивается использованием двух типов измерительных ячеек — конденсаторных (C-ячеек) и индуктивных (L-ячеек), а также измерительных приборов с разным принципом действия. Резкое изменение низкочастотных релаксационных процессов в обычном, объемном состоянии жидкой воды происходит при уменьшении E до уровня, при котором в воде перестают возникать токи проводимости и мало влияет дальнейшее снижение E. В случае связанного состояния воды на поверхности частиц песка в слишком слабых полях можно получить информацию о релаксационных процессах лишь для наиболее подвижной

Цитирование: Семихина Л. П. Низкочастотные диэлектрические параметры водных объектов в электрических полях различной напряженности / Л. П. Семихина, Д. Д. Коровин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2021. Том 7. № 4 (28). С. 79-92.
DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-4-79-92

© ФГАОУ ВО Тюменский государственный университет

части ее молекул, а в очень больших полях, реализуемых в *C*-ячейках, наоборот, только о наиболее связанных молекулах в ее первых адсорбционных слоях. В то же время диэлектрические параметры водонефтяных эмульсий оказались чувствительными к наличию в них капель воды лишь в сильных электрических полях *C*-ячеек. Таким образом, в данной работе впервые выявляется, что чем сильнее взаимодействие воды с окружающими ее молекулами в объекте, тем при более высоких значениях *E* следует исследовать в нем низкочастотные релаксационные процессы диэлектрическим методом.

Ключевые слова

Вода, связанная вода, диэлектрические свойства воды, водонефтяные эмульсии, низкочастотные релаксационные процессы в воде.

DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-4-79-92

Введение

Из обзоров свойств воды, их экспериментального исследования и попыток теоретического моделирования, приведенных, например, в [1-5, 9, 10], по-прежнему следует вывод об отсутствии единой точки зрения на структуру воды. Основной проблемой остается вопрос о наличии или отсутствии в воде микрогетерогенной структуры, т. е. молекул или микрообластей, неравнозначных по некоторым физическим свойствам, описываемых в рамках двухструктурных (смешанных) моделей воды. Имеются работы, в которых наличие в воде микрогетерогенных структур полагается неоспоримым фактом [1, 4, 5]. В других утверждается справедливость континуальных моделей воды для описания ее свойств [3]. Тем не менее авторы [3] очень корректны, поскольку, обосновывая справедливость континуальных моделей, при этом не исключают, что ситуация может измениться и что интерес к смешанным моделям никогда не пропадал, «но менялась степень внимания к ним в науке».

Основные аргументы в пользу континуальных моделей воды основываются на ее диэлектрических свойствах, которыми вплоть до работ [1, 6, 7] опровергалось наличие в воде каких-либо кластеров или ассоциатов. Суть данной проблемы в том, что молекулы воды с различным окружением, например внутри и вне кластеров, должны обладать различным временем релаксации τ. В таком случае, в соответствии с теорией диэлектрической релаксации Дебая, у воды должны выявляться соответствующие этим τ максимумы тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ). Однако до работ [6, 7] у воды было известно наличие лишь одного, Дебаевского максимума tgδ воды на частоте ~10^{10} Гц, соответствующего релаксации ее отдельных молекул. Второй, низкочастотный максимум tgδ воды, соответствующий релаксации кластерной структуры воды, удалось обнаружить лишь благодаря разработке низкочастотного индуктивного диэлектрического метода (*L*-метода), в котором исследуемая жидкость помещается внутрь соленоидальных измерительных ячеек (*L*-ячейки) [6, 7]. Но широкое внедрение *L*-метода в практику исследований жидкостей тормозилось тем, что этот метод

был разработан на основе *Q*-метра TESLA BM-560 — аналогового прибора, снятого с производства и сохранившегося лишь в немногих лабораториях. На этом основании и была предпринята данная работа, основной целью которой являлось сопоставление полученных *L*-методом экспериментальных данных о воде в различных ее состояниях при измерении параметров измерительных *L*-ячеек приборами разного принципа действия. Проведение такого исследования очень актуально, т. к. должно обосновано подтвердить или опровергнуть наличие у водных объектов низкочастотных максимумов тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ), свойственных релаксационным процессам кластерной структуры в ней, — тем самым завершить давно ведущуюся дискуссию о структуре воды и ее теоретических моделях.

Но в ходе проведения данного исследования было установлено, что его значимость определяется также возможностью параллельно решить еще одну фундаментальную проблему, а именно: выяснить влияние на значения диэлектрических параметров объектов величины напряженности электрического поля *E*, в котором эти параметры находятся. Ранее этим влиянием пренебрегалось, т. к. полагалось, что величина напряженности *E* этого поля может влиять на данные свойства лишь при $E > 10^3$ В/м. Но в [8] отмечается, что предсказанное теорией Дебая слабое снижение диэлектрической проницаемости (ДП) в полях с $E \sim 10^6$ В/см подтверждается лишь для жидкостей с дипольными моментами средней величины (хлороформ, хлорбензол), а для более полярного нитробензола или нитротолуола вместо снижения наблюдается большое увеличение ДП. А в работах [6, 7] фактически впервые показано, что значительное изменение диэлектрических свойств ассоциированных полярных жидкостей может происходить не в сильных, а, наоборот, в сверхслабых электрических полях. Причем выявление низкочастотного максимума tgδ воды, соответствующего релаксации ее кластерной структуры, является следствием снижения напряженности электрического поля, воздействующего на жидкость в момент измерения ее диэлектрических свойств внутри *L*-ячеек, на несколько порядков по сравнению с конденсаторной *C*-ячейкой. Предпринятое в данной работе исследование благодаря использованию разного приборного обеспечения и измерительных ячеек разного принципа действия позволяет исследовать влияние на диэлектрические свойства воды величины *E* в еще более широком диапазоне.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования в данной работе являлись:

1. Дистиллированная вода с удельной электропроводностью æ = 0,5 мСм/м и раствор NaCl на ней с æ = 10 мСм/м в обычном, объемном состоянии в макрососуде с объемом 10-100 мл.
2. Лед из дистиллированной воды, который получали при $T = -16$ °C в стеклянном цилиндре объемом 100 мл (в них лед вводился затем в измерительные *L*-ячейки), а также непосредственно в измерительном цилиндрическом конденсаторе, что позволило исследовать диэлектрические свойства льда *L*- и *C*-методом.

3. Вода в связанном состоянии внутри сорбента из мелкого речного песка с размерами частиц 70-250 мкм. Значимость исследования состояния воды в этом объекте определяется тем, что песок является одним из компонентов сельскохозяйственных почв, а также нефтеносных пород. Поэтому состояние воды в нем определяет развитие растений на содержащих его почвах и корректный расчет нефтеносности пород.

   Для проведения исследований состояния воды внутри пор песчаного сорбента использованный для его получения песок предварительно многократно промывался дистиллированной водой от примеси глины и солей, просушивался при температуре 100-120 °С, а затем смачивался определенным количеством воды, перемешивался и выдерживался сутки для установления равновесного распределения воды на поверхности его частиц в герметичных сосудах. В качестве «воды» в данном эксперименте использовалась модель природных вод — раствор NaCl с æ = 10 мСм/м (промежуточное значение по проводимости между дождевой и технической водопроводной водой).
4. Вода внутри капель водонефтяной эмульсии, для получения которой использовалась нефть Майского месторождения (ХМАО, ООО «РН-Юганскнефтегаз») с вязкостью 46,3 мПа·сек при температуре T = 25 °С. В качестве водной фазы эмульсии использовалась модель пластовой воды — 1,5% раствор NaCl с æ = 80 См/м. Эмульсии с 50-70% обводненностью получали с помощью механической мешалки в течение 5 мин при скорости перемешивания 1 000 об/мин с цифровой индикацией скорости и времени перемешивания, что обеспечивало высокую воспроизводимость ее свойств.

Диэлектрические свойства воды в данных объектах анализировались по значениям tgδ в низкочастотной области (до 10 МГц), которые находились общеизвестным *C*-методом, а также *L*-методом по разработанной в [6, 7] методике. Параметры измерительных *C*- и *L*-ячеек определялись с помощью двух приборов разного принципа действия: *Q*-метра TESLA BM-560 и *LCR*-метра 78110G (Тайвань). Достоинством *LCR*-метра 78110G (Тайвань) является возможность в автоматическом режиме в цифровом виде записывать одновременно два параметра измерительных ячеек (значения *R* и *L* для *L*-ячеек или емкость *C* и значения tgδ для *C*-ячеек) в зависимости от частоты поля ν в диапазоне от 20 Гц до 10 МГц при постоянном напряжении *U* (10 мВ…2 В), подаваемом на измерительную ячейку, либо от величины *U* при заданной частоте поля ν, причем на получаемой зависимости можно было задавать необходимое количество измерений (до 1 000).

В качестве *C*-ячейки использовался цилиндрический конденсатор, в котором исследуемый объект располагался между электродами из нержавеющей стали в слое высотой ~10 см и толщиной ~0,4 или 0,75 см. Значения tgδ данной *C*-ячейки с веществом находились с помощью *LCR*-метра 78110G, программное обеспечение которого способно определять значение ее tgδ в автоматическом режиме. При этом значениями tgδ пустой *C*-ячейки, много меньшими, чем с веществом, пренебрегали.

В качестве *L*-ячеек использовался их комплект, подробно описанный в [6-9]. Значения tgδ объектов в них рассчитывались по соотношению:

$$\mathrm{tg}\delta = \Delta R / (\omega \Delta L), \quad (1)$$

где ΔR и $\omega \Delta L$ — изменения активного и индуктивного сопротивления *L*-ячейки после ввода в нее сосуда с исследуемым объектом, $\omega = 2\pi\nu$, где ν — частота, Гц. При использовании *Q*-метра выражение (1) приводится к виду:

$$\mathrm{tg}\delta = \Delta R / (\omega \Delta L) = (Q_1 C_1 - Q_2 C_2) / [Q_1 Q_2 (C_1 - C_2)], \quad (2)$$

где C_1, C_2, Q_1, Q_2 — значения емкости калиброванного конденсатора и добротности колебательного контура *Q*-метра с *L*-ячейкой при резонансе до (C_1, Q_1) и после (C_2, Q_2) введения сосуда с веществом в ячейку [6, 7].

Различие в принципе действия двух используемых в данной работе измерительных приборов приводит к тому, что с их помощью измерение диэлектрических параметров исследуемых объектов *L*-методом проводится в электрических полях с различной напряженностью *E*. Суть этого в том, что в случае *Q*-метра параметры измерительных *L*-ячеек находятся в момент резонанса напряжений, поэтому величина напряженности поля *E* внутри данной ячейки при заданном напряжении U_L на ней определяется лишь ее активным сопротивлением *R*, а в случае *LCR*-метра — ее полным импедансом $\sqrt{R^2 + (\omega L)^2} \approx \omega L >> R$. Поэтому с помощью *LCR*-метров измерение диэлектрических свойств объектов *L*-методом проводится в электрических полях, с напряженностью в десятки раз меньших, чем в случае *Q*-метра, даже при идентичном уровне напряжения $U_L \sim$ 1-2 В на *L*-ячейке в момент измерения ее параметров. В результате использование двух типов измерительных ячеек (*L* и *C*) и двух измерительных приборов с разным принципом действия позволило изучить релаксационные процессы в исследуемых объектах в широком диапазоне напряженностей *E* электрических полей. Согласно проведенным расчетам, в случае *C*-метода при напряжении U_C = 10 мВ…2 В, подаваемом на *C*-ячейку с *LCR*-метра, и двумя сменными внутренними электродами напряженность поля *E* внутри *C*-ячейки можно было менять в диапазоне от 600 мВ/м до 247 В/м. В случае *L*-метода величина поля *E* внутри *L*-ячеек при их подключении к *Q*-метру составляла ~10 мВ/м, а при подключении к *LCR*-метру — $E < 1$ мВ/м.

Полученные экспериментальные данные и их анализ

Проанализируем сначала представленные на рис. 1 частотные зависимости tgδ воды в ее обычном, объемном состоянии, а также ее льда. Кривые 1, 1^*, 1^{**}, полученные на примере одного и того же водного раствора NaCl с æ = 10 мСм/м, демонстрируют, что резкое изменение частотной зависимости водных растворов в обычном, объемном состоянии происходит при уменьшении *E* в 10^4 раз: от 100 В/м до 10 мВ/м. Дальнейшее уменьшение *E* в десятки раз незначительно сказывается лишь на величине максимума tgδ растворов, не изменяя частоты ν_{max}, на которой этот максимум наблюдается.

Таким образом, наличие у водных растворов низкочастотного максимума tgδ подтверждено с использованием современного цифрового оборудования. Причем для исследования *L*-методом водных растворов и льда в обычном, объемном состоянии, учитывая более высокие возможности *RLC*-метра 78110G, этот прибор имеет очевидное преимущество по сравнению с *Q*-метром TESLA BM-560. Поэтому, кроме кривой 1*, все остальные зависимости на рис. 1 получены с помощью цифрового *RLC*-метра 78110G.

Из сопоставления кривых 1, 2 и 3 на рис. 1, полученных идентичным способом (*L*-метод с использованием *RLC*-метра), в полном соответствии с данными работ [6, 7] следует, во-первых, что уменьшение удельной электропроводности æ воды приводит к смещению максимума ее tgδ в область более низких частот (кривые 1 и 2). А во-вторых, что максимум tgδ для воды с æ = 0,5 мСм/м при 25 °С и льда из нее наблюдается на одной и той же частоте ν_{max} (кривые 2 и 3).

В результате подтверждается присутствие в воде вплоть до 25 °С достаточно большого количества групп молекул с временем релаксации, идентичным льду, т. е. кластеров с льдоподобной структурой. Тем самым снимается противоречие между результатами экспериментов спектральных и ряда других экспериментальных методов, которыми выявляются кластеры из молекул воды [1], и диэлектрических методов, опровергающих их наличие фактически до работ [6, 7].

Корректность получаемых *L*-методом экспериментальных данных, примеры которых представлены на рис. 1, подтверждается независимостью от используемого приборного обеспечения частоты ν_{max} водных растворов, на которой

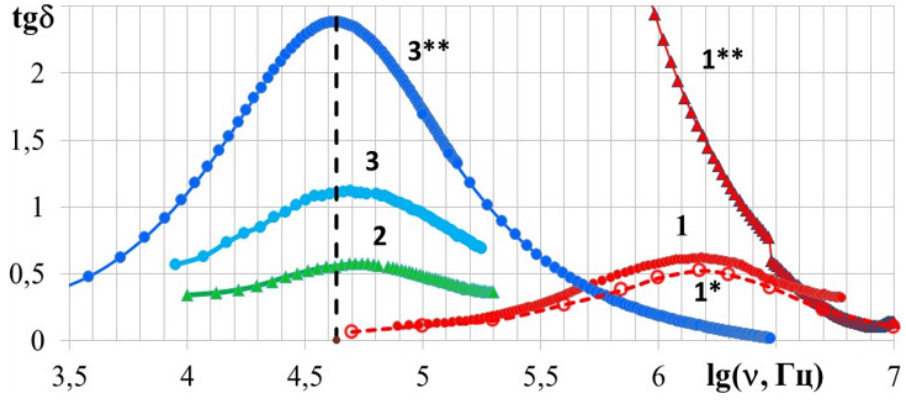

Рис. 1. Частотные зависимости tgδ при T = 25 °С водного раствора NaCl с æ = 10 мСм/м (1, 1*, 1**); воды с æ = 0,5 мСм/м (2) и льда из нее при T = −16 °С (3, 3**), полученные *C*-методом при $E \approx 100$ В/м (1**, 3**) и *L*-методом с помощью *Q*-метра при $E \sim 10$ мВ/м (1*) и *RLC*-метра при $E < 1$ мВ/м (1, 2, 3)

Fig. 1. Frequency dependences of tgδ at T = 25 °C for an aqueous solution of NaCl with æ = 10 mS/m (1, 1*, 1**); water with æ = 0,5 mS/m (2) and ice from it at T = −16 °C (3, 3**), obtained by the *C*-method at $E \approx 100$ V/m (1**, 3**) and *L*-method using a *Q*-meter at $E \sim 10$ mV/m (1*) and an *RLC*-meter at $E < 1$ mV/m (1, 2, 3)

наблюдаются максимумы их tgδ (кривые 1 и 1* на рис. 1), а также совпадением этих частот для максимумов tgδ льда, найденных *L*- и *C*-методом (кривые 3 и 3** на рис. 1). Однако значения tgδ льда на частоте ν_{max}, найденных *C*-методом при $E \approx 100$ В/м, значительно больше, чем *L*-методом при *E* в 10 000 раз меньше. Полагается, что причиной этого является то, что слишком малое электрическое поле способно переориентировать не все молекулы воды во льду. А поле с $E \approx 100$ В/м в *C*-ячейке возбуждает в жидкой воде токи проводимости, разрушая тем самым ее кластерную структуру. В результате на полученных *C*-методом значениях tgδ жидких растворов исчезают максимумы, соответствующие релаксационным процессам этих кластеров (кривая 1**).

Еще более чувствительными к величине *E* оказываются частотные зависимости связанной воды. Для анализа зависимости tgδ(*E*) для такого состояния воды, рассмотрим сначала такие зависимости для водного раствора NaCl с æ = 10 мСм/м внутри сорбента из речного песка при различной степени заполнении его пор этим раствором (*Z*%) (будем далее называть этот раствор просто водой), полученные *L*-методом при *E* ~ 10 мВ/м с использованием *Q*-метра (рис. 2).

Как видим, данным методом в диапазоне частот от 50 кГц до 10 МГц на частотной зависимости tgδ воды как в объемном (пунктирная линия на рис. 2), так и связанном внутри сорбента из речного песка состоянии (сплошные линии на рис. 2) выявляются максимумы (при отсутствии воды в сорбенте значения tgδ близки к нулю). Причем максимумы tgδ воды (значения $tg\delta_{max}$) внутри песка почти в 2 раза больше, чем в ее объемном состоянии даже при степени заполнения

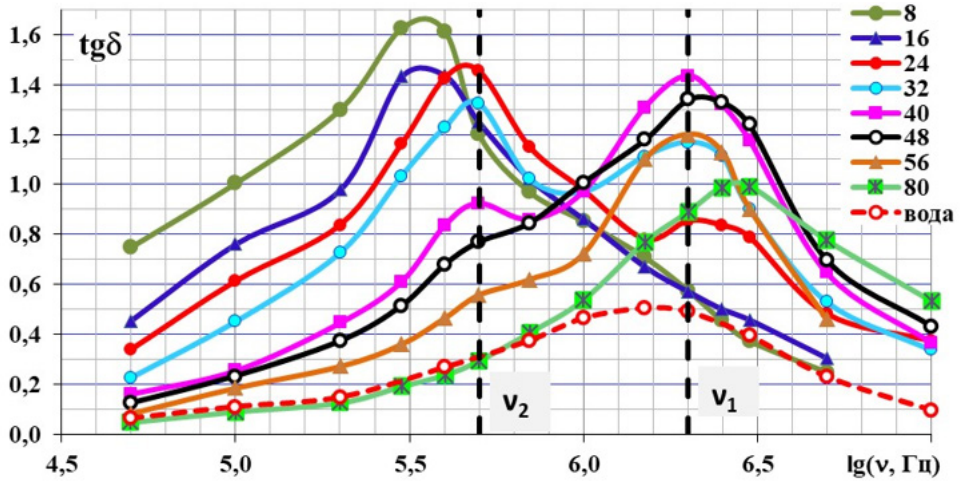

Рис. 2. Частотные зависимости tgδ при *T* = 25 °C водного раствора NaCl с æ = 10 мСм/м в связанном состоянии внутри сорбента из песка при *Z* = 8-80%, полученные *L*-методом при *E* ~ 10 мВ/м

Fig. 2. Frequency dependences of tgδ at *T* = 25 °C of an aqueous solution of NaCl with æ = 10 mS/m in a bound state inside a sand sorbent at *Z* = 8-80%, obtained by the *L*-method at *E* ~ 10 mV/m

его пор водой Z = 80%. Поскольку при такой влажности сорбента вода в нем должна преимущественно находиться в более подвижной, капиллярной форме, приходим к выводу, что состояние даже такой наименее связанной и наиболее подвижной формы воды внутри пор песчаного сорбента существенно отличается от ее обычного, объемного состояния.

Особый интерес представляет то, что максимумы tgδ у данного сорбента при Z = 48-64% и воды в объемном состоянии наблюдаются практически на одной и той же частоте $\nu_1 \approx 2{,}5$ МГц. Незначительное смещение максимумов tgδ по частоте для воды внутри песка по отношению к ее обычному, объемному состоянию обусловлено переходом некоторого количества примесей с поверхности частиц песка в контактирующую с ними воду. А поскольку частота ν характеризует подвижность воды в исследуемом объекте, то малое отличие этой частоты для воды внутри песка при Z = 48-64% и при ее объемном состоянии указывает на то, что при таком Z в песке имеется вода с подвижностью ее молекул, близкой к обычной, объемной воде. Следовательно, максимум tgδ на частоте $\nu_1 \approx 2{,}5$ МГц указывает на наличие внутри исследуемого сорбента наиболее подвижной формы связанной воды в нем, т. е. капиллярной. При этом значение частоты ν_1 определяет времена релаксации ионных атмосфер в этой форме воды, а величина $tg\delta_{max}$ на частоте ν_1 — ее долю в общем содержании воды в сорбенте, а также взаимодействия ее молекул между собой и с частицами сорбента.

По мере уменьшения Z с 64 до 48% наблюдается увеличение максимумов tgδ и слабое их смещение в область более низких частот, что согласуется с тем, что по мере снижения влажности сорбента капиллярная форма воды в ней сохраняется внутри пор всё меньшего размера со всё большим влиянием на нее силового поля их твердых стенок.

При Z = 40% на частотной зависимости tgδ сорбента появляется дополнительный максимум на частоте ν_2 = 0,5 МГц, в 5 раз меньшей по сравнению с частотой ν_1 = 2,5 МГц для капиллярной формы воды, что указывает на возникновение в сорбенте менее подвижной, пленочной формы воды. По мере дальнейшего снижения влажности почвы с Z = 40% до Z = 24% наблюдается уменьшение значений $tg\delta_{max}$ на частоте ν_1 и их увеличение на частоте ν_2. Такое изменение tgδ соответствует снижению доли капиллярной и повышению доли пленочной формы в общем содержании воды в сорбенте, а также указывает на переход воды в более связанное состояние за счет усиления ее взаимодействия с поверхностью частиц во всё более узких порах сорбента при таких влажностях. Таким образом, по значениям $tg\delta_{max}$ на частотах ν_1 и ν_2 сорбента можно судить о форме воды в ней и ее трансформации при изменении влажности.

Сопоставление частотных зависимостей tgδ воды внутри данного песчаного сорбента, полученных при различных E, проведено на рис. 3.

Как видим, у исследованного в этом эксперименте образца песчаного сорбента с Z = 30% при $E \sim 10$ мВ/м, подобно данным на рис. 2, выявляются два максимума tgδ, соответствующие наличию в нем двух форм воды — пленочной

и капиллярной (рис. 3, кривая 2). Однако при $E < 1$ мВ/м у этого же образца сорбента выявляется лишь один максимум tgδ (кривая 2^*), причем на частоте, на которой при $E \sim 10$ мВ/м у него выявляется максимум tgδ для капиллярной формы воды, а также ее объемной формы. Полагаем, что причина выявленного эффекта обусловлена неспособностью чрезмерно слабого электрического поля с $E < 1$ мВ/м переориентировать молекулы воды в пленочном состоянии воды внутри сорбента. Поэтому при $E < 1$ мВ/м можно исследовать релаксационные процессы лишь у наименее связанной и наиболее подвижной части молекул воды внутри пор сорбента из песка. А резкое смещение максимума tgδ для воды при $E = 100$ В/м в область низких частот указывает на то, что в таких сильных полях можно исследовать релаксационные процессы, наоборот, у наиболее связанных и наименее подвижных молекул воды в сорбенте, находящихся внутри первых адсорбционных слоев этих молекул.

Таким образом, на примере песчаного сорбента установлено, что наибольшую информацию о формах связанной воды и их трансформации внутри подобных объектов можно получить при E не менее 10 мВ/м. Такое поле пока удалось реализовать лишь в L-ячейках при их подключении к прибору с резонансным способом измерения ее параметров (его примером является Q-метр TESLA BM-560).

То, что очень слабые электрические поля действительно могут оказаться недостаточными для получения информации о связанном состоянии воды, было

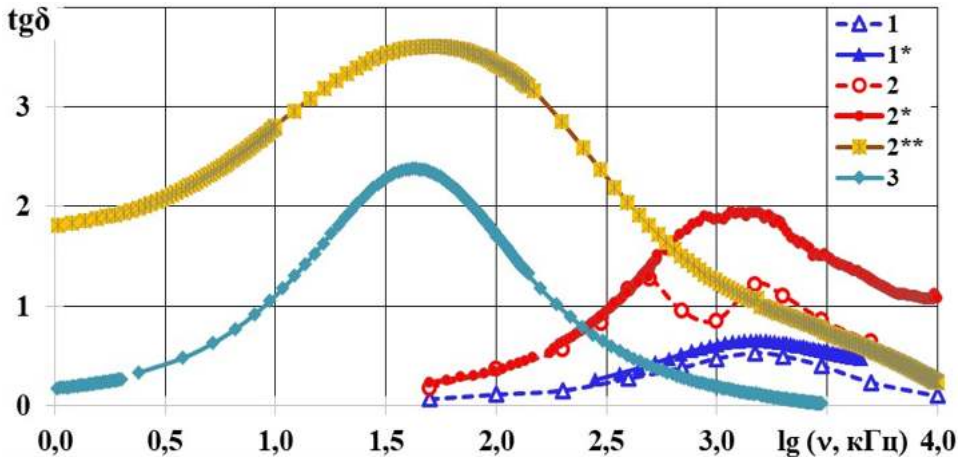

Рис. 3. Частотные зависимости tgδ льда (3) и воды при $T = 25$ °С в объемном (1, 1^*) и связанном состоянии внутри песчаного сорбента при $Z = 30\%$ (2, 2^*, 2^{**}), полученных при E:
1^*, 2^* — $E < 1$ мВ/м;
1, 2 — $E \sim 10$ мВ/м;
2^{**}, 3 — $E \approx 100$ В/м

Fig. 3. Frequency dependences of tgδ for ice (3) and water at $T = 25$ °C in the bulk (1, 1^*) and bound state inside the sandy sorbent at $Z = 30\%$ (2, 2^*, 2^{**}), obtained at E:
1^*, 2^* — $E < 1$ mV/m;
1, 2 — $E \sim 10$ mV/m;
2^{**}, 3 — $E \approx 100$ V/m

подтверждено исследованиями водонефтяных эмульсий. Было обнаружено, что слабые электрические поля внутри *L*-ячеек способны реагировать лишь на выделившуюся из эмульсии свободную воду; изменения параметров *L*-ячеек при вводе в нее нефти или стабильной эмульсии с обводненностью до 50% независимо от приборного обеспечения оказывались на уровне погрешности их определения.

Возможности *C*-метода для исследования релаксационных процессов в нефтях и водонефтяных эмульсиях демонстрирует рис. 4.

Как видим, на полученных *C*-методом с помощью *RLC*-метра 78110G при $E \approx 90$ В/м на частотных зависимостях tgδ водонефтяных эмульсий на частоте $\nu_{max} \sim 400$ кГц выявляется максимум tgδ, отсутствующий у обезвоженной нефти и повышающийся по мере увеличения ее обводненности. Следовательно, данный максимум обусловлен наличием в эмульсии воды и характеризует ее состояние в ней. А поскольку частота $\nu_{max} \sim 400$ кГц воды в эмульсии примерно в 50 раз меньше частоты ν_{max} для водного раствора, использованного в качестве водной фазы эмульсии, то вода в каплях водонефтяной эмульсии находится в гораздо более связанном состоянии, по сравнению с рассмотренным выше ее состоянием внутри песчаного сорбента, в котором это отношение на порядок меньше. Обнаруженный эффект может использоваться в многофазных расходомерах, причем в многофазном потоке из нефти, воды и газа с помощью *L*-ячеек можно оценить содержание в этом потоке воды в объемном состоянии, а с помощью *C*-ячеек — в связанном состоянии в каплях водонефтяной эмульсии.

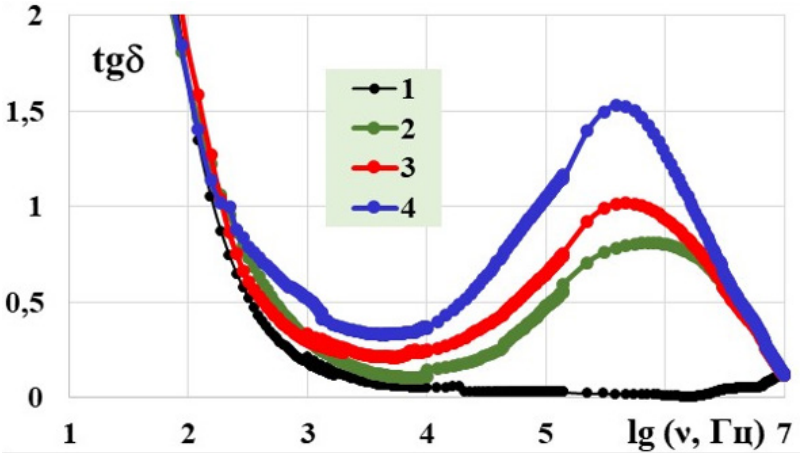

Рис. 4. Частотные зависимости tgδ при $T = 25$ °C обезвоженной нефти (1) и водонефтяных эмульсий с обводненностью 30% (2), 40% (3) и 50% (4) на ее основе, полученные *C*-методом с помощью *RLC*-метра 78110G при $E \approx 90$ В/м

Fig. 4. Frequency dependences of tgδ at $T = 25$ °C for dehydrated oil (1) and water-oil emulsions with water cut of 30% (2), 40% (3) and 50% (4) on its basis, obtained by the *C*-method using the *RLC*-meter 78110G at $E \approx 90$ V/m

Заключение

В заключение прежде всего отметим, что проведенное исследование tgδ с использованием современного цифрового оборудования подтвердило наличие у водных растворов низкочастотного максимума. А совпадение частоты ν_{max} этого максимума у воды при 25 °С льда указывает на присутствие в воде вплоть до 25 °С достаточно большого количества групп молекул с временем релаксации, идентичным льду, т. е. кластеров с льдоподобной структурой. Полученные результаты резко сужают круг возможных моделей воды, фактически исключая значимость ее непрерывных моделей.

Кроме того, проведенное исследование впервые выявляет наличие явной корреляции между степенью связанности воды в объекте (т. е. ее взаимодействием с соседними молекулами в объекте) и величиной напряженности электрического поля E, в котором следует исследовать низкочастотные релаксационные процессы в ней диэлектрическим методом. Чем сильнее это взаимодействие в объекте, тем при более высоких значениях E его следует исследовать.

По этой причине лабильную структуру воды в объемном состоянии необходимо изучать лишь в очень слабых полях с $E \leq E^* = 10\text{-}20$ мВ/м, в которых влиянием величины E на ее диэлектрические параметры можно пренебречь вплоть до значений в десятки раз меньших E^*. Причем лишь в таких полях в области частот от 20 Гц до 20 МГц в водных растворах выявляются низкочастотные максимумы, соответствующие релаксации имеющихся в них ассоциатов и кластеров.

В то же время на примере воды в связанном состоянии внутри песчаного сорбента показано, что исследовать низкочастотные релаксационные процессы в этом состоянии воды следует при $E \approx E^* = 10\text{-}20$ мВ/м. При $E < E^*$ можно получать информацию лишь о наиболее подвижной части молекул воды, а при $E >> E^*$, наоборот, только о наиболее связанных ее молекулах. Установлено также, что внутри капель водонефтяной эмульсии вода находится в гораздо более связанном состоянии по сравнению с песчаным сорбентом. Поэтому, в соответствии с выявленной корреляцией, ее диэлектрические свойства следует исследовать при $E > 100$ В/м $>> E^*$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галль Л. Н. Особенности структурирования воды в биосистемах исходя из деэлькометрических измерений / Л. Н. Галль, С. В. Масюкевич, Н. Р. Галль // Биофизика. 2014. Том 59. Вып. 4. С. 649-655.
2. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды / Г. Н. Зацепина. М.: Изд-во Моск. гос. ун-та. 1998. 184 с.
3. Кесслер Ю. М. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Ю. М. Кесслер, В. Е. Петренко, А. К. Лященко и др. М.: Наука, 2003. 404 с.
4. Рассадкин Ю. П. Вода обыкновенная и необыкновенная / Ю. П. Рассадкин. М.: Галерея СТО. 2008. 840 с.

5. Рахманин Ю. А. Вода — космическое явление / Ю. А. Рахманин, В. К. Кондратов, Р. И. Михайлова и др. М.: Рос. акад. естеств. наук. 2002. 427 с.
6. Семихина Л. П. Диэлектрические и магнитные свойства воды в водных растворах и биообъектах в слабых электромагнитных полях / Л. П. Семихина. Тюмень: Тюмен. гос. ун-т. 2006. 164 с.
7. Семихина Л. П. Низкочастотная диэлькометрия жидкостей в слабых вихревых электрических полях / Л. П. Семихина: автореф. д-ра физ-мат. наук. Тюмень, 2006. 38 с.
8. Смит К. Дипольный момент, диэлектрические потери и молекулярные взаимодействия / К. Смит // Молекулярные взаимодействия / К. Смит; пер. с англ. под ред. Г. Райтчака, У. Орвилла-Томаса. М.: Мир, 1984. С. 306-343.
9. Эйзенберг Д. Структура и свойства воды / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 280 с.
10. Robinson W. G. Water in Biology, Chemistry and Physics / W. G. Robinson, S. B. Zhu, S. Singh, M. W. Evans. Singapore: World Scientific, 1996. 509 p.

Lyudmila P. SEMIKHINA[1]
Daniil D. KOROVIN[2]

UDC 541.67; 546.212

LOW-FREQUENCY DIELECTRIC PARAMETERS OF WATER BODIES IN ELECTRIC FIELDS OF VARIOUS INTENSITY

[1] Dr. Sci. (Phys.-Math.),
Director of the Center "BIO and PAV",
University of Tyumen
semihina@mail.ru

[2] Research Engineer,
Department of Applied and Technical Physics,
University of Tyumen
danil7b@mail.ru

Abstract

Using the example of water in the usual bulk state, as well as in the bound state inside the sorbent of fine river sand and drops of water-oil emulsion, it is substantiated that the dielectric parameters of water bodies in the frequency range less than 20 MHz significantly depend not only on the frequency, but also on the electric field intensity E in which these parameters are located. A change in E by several orders of magnitude in this work is provided by using two types of measuring cells — capacitor (C-cells) and inductive (L-cells), as well as measuring instruments with different operating principles. A sharp change in low-frequency relaxation processes in the usual bulk state of liquid water occurs when E decreases to a level at which conduction currents cease to arise in water and a further decrease in E has little effect. Relaxation processes only for the most mobile part of its molecules, and in very high fields realized in C-cells, on the contrary, only about the most bound molecules in its first adsorption layers. At the same time, the dielectric parameters of water-oil emulsions turned out to be sensitive to the presence of water droplets in them only in strong electric fields of

Citation: Semikhina L. P., Korovin D. D. 2021. "Low-frequency dielectric parameters of water bodies in electric fields of various intensity". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 7, no. 4 (28), pp. 79-92.
DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-4-79-92

© University of Tyumen

C-cells. Thus, in this work, it is revealed for the first time that the stronger the interaction of water with the surrounding molecules in an object, the the higher values of *E* should be used to study low-frequency relaxation processes in it by the dielectric method.

Keywords

Water, bound water, dielectric properties of water, water-oil emulsions, low-frequency relaxation processes in water.

DOI: 10.21684/2411-7978-2021-7-4-79-92

REFERENCES

1. Gall L. N., Masukevich S. V., Gall N. R. 2014. "Special features of water structure formation in biosystems according to dielkometric data". Biophysics, vol. 59, no. 4, pp. 649-655. [In Russian]
2. Zatsepina G. N. 1998. Physical properties and structure of water. Moscow: Moscow State University Publishing House. 184 p. [In Russian]
3. Kessler Yu. M., Petrenko V. E., Lyuaschenko A. K. et al. 2003. Water: structure, condition, solvation. Recent achievements. Moscow: Nauka. 404 p. [In Russian]
4. Rassadkin Yu. P. 2008. Ordinary and unusual water. Moscow: Galereya STO. 840 p. [In Russian]
5. Rakhmanin Yu. A, Kondratov V. K., Mikhaylova R. I. et al. 2002. Water — a cosmic phenomenon. Moscow: RAEN. 427 p. [In Russian]
6. Semikhina L. P. 2006. Dielectric and magnetic properties of water in aqueous solutions and biological objects in weak electromagnetic fields. Tumen: Tyumen State University. 164 p. [In Russian]
7. Semikhina L. P. 2006. "Low-frequency dielkometry of liquids in weak vortex electric fields". Dr. Sci. (Phys.-Math.) diss. abstract. Tyumen. 38 p. [In Russian]
8. Smit K. 1984. "Dipole moment, dielectric losses, and molecular interactions". Molecular interactions: translated from English by G. Raytchaka, U. Orvilla-Tomasa. Moscow: Mir. Pp. 306-343. [In Russian]
9. Eyzenberg D., Kautsman V. 1975. Structure and properties of water. L.: Gidrometeoizdat. 280 p. [In Russian]
10. Robinson W. G., Zhu S. B., Singh S., Evans M. W. 1996. Water in biology, chemistry and physics. Singapore: World Scientific. 509 p.