

ISSN 0367-1631

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
ОДЕССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. И. И. МЕЧНИКОВА

**Физика
аэродисперсных
систем**

ВЫПУСК 37

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ СБОРНИК

Основан в 1969 г.

**Одесса
“АстроПринт”
1998**

УДК 541.182.2/3:541.126:536.24+66.015.23:533.6

Рассмотрены вопросы испарения, конденсации и коагуляции в водном аэрозоле, а также кинетика горения твердых и порошкообразных горючих. Приведены результаты исследований по тепло- и массообмену в дисперсных системах. Освещены проблемы активного воздействия на метеорологические явления.

Для физиков, химиков, метеорологов и инженеров.

Розглянуто питання випаровування, конденсації та коагуляції у водяному аерозолі, а також кинетика горіння твердих і порошкоподібних пальних. Наведено результати досліджень з тепло- і масообміну в дисперсних системах. Висвітлено проблеми активної дії на метеорологічні явища.

Для фізиків, хіміків, метеорологів і інженерів.

Редакционная коллегия:

д-р физ.-мат. наук, проф.	В. В. Калинчак	(гл. ред.);
д-р физ.-мат. наук, проф.	М. Н. Чесноков	(зам. гл. ред.);
д-р физ.-мат. наук, проф.	С. К. Асланов	(зам. гл. ред.);
д-р физ.-мат. наук, проф.	А. Н. Золотко	(зам. гл. ред.);
д-р физ.-мат. наук, проф.	Н. Х. Копыт	(зам. гл. ред.);
д-р физ.-мат. наук. проф.	С. М. Контуш	
д-р физ.-мат. наук, проф.	Ю. П. Корчевой;	
д-р физ.-мат. наук, проф.	А. В. Затовский;	
д-р физ.-мат. наук, проф.	В. Г. Шевчук;	
канд. физ.-мат. наук, доц.	Г. Н. Липатов;	
канд. физ.-мат. наук, доц.	С. В. Маргащук;	
канд. физ.-мат. наук	Я. И. Вовчук	(секретарь);
канд. физ.-мат. наук	С. Г. Орловская	(отв. секретарь)

Адрес редакционной коллегии:

270001, Одесса, ул. Пастера, 27, университет, кафедра теплофизики,
тел. 23-12-03.

Редакция при Одесском государственном университете.

Редакционная коллегия сборника выражает благодарность институту математики,
экономики и механики Одесского госуниверситета им. И. И. Мечникова,
директору института, профессору
Е. В. Круглову за оплату издания сборника

ОГЛАВЛЕНИЕ

ФИЗИКА АЭРОЗОЛЕЙ

*Курмашев Ш., Гавдзик А., Градобоев А.,
Маргашук С., Софронков А.*

Адсорбция водорода в Pd-Si:Au дисперсных структурах	6
<i>Лебедева Т. Н., Чесская Т. Ю.</i> Внутренняя подвижность частиц дисперсных систем	12
<i>Лебовка Н. И., Штангеева Н. И., Шиманский Ю. И.</i> Моделирование процессов периодической рекристаллизации в дисперсных системах	18
<i>Локотюш Т. В., Маломуж Н. П., Морозов А. Н.</i> Флуктуационно-мультипольный механизм дальнодействующих межчастичных взаимодействий в дисперсных системах	25
<i>Подвысоцкий А. М., Дубровский В. В.</i> Критические условия разрушения капель газовым потоком . .	32
<i>Макордей Р. И.</i> Зависимость дисперсности и каталитической активности скелетного никеля от фазового состава сплавов Ni-Al	38
<i>Сидоров В. И.</i> Спектры ЛДА на частицах в ламинарном потоке с гармоническими колебаниями скорости	41
<i>Стручаев А. И.</i> Компьютерное моделирование переноса “пассивного” аэрозоля вихревыми кольцами по ЛДА-измерениям структуре	46
<i>Таволжанский В. М., Чернова Е. А., Липатов Г. Н.</i> Неустойчивость ламинарных неизотермических течений . . .	53
<i>Щекатолина С. А., Григоренко С. В.</i> Диффузионная зарядка ультрамелких частиц атмосферного аэрозоля	56

Яценко В. П., Шрайбер А. А.	
О влиянии подъемной силы магнуса на движение	
частиц в потоке газовзвеси	63
Буйко А. С., Федчук А. П., Барняк Е. М.	
Дифракция лазерного излучения на кластеризованной	
компоненте слезной жидкости человека	69

ФИЗИКА ГОРЕНИЯ

Садковский В. И., Орловская С. Г., Курочкина Т. А.	
Влияние внутреннего реагирования на характеристики	
горения углеродной частицы	75
Трофименко М. Ю.	
Уточнение зонной структуры факела пламени	
борсадержащей смесевой системы	79
Яровой Т. А., Золотко А. Н., Полетаев Н. И., Вовчук Я. И.	
Воспламенение, горение и потухание частиц	
высокозольных углей	82
Копейка А. К., Головко В. В., Золотко А. Н.	
Горение жидких взрывчатых веществ при наличии	
нехимического источника тепла в конденсированной фазе ...	86

ТЕПЛОМАССООБМЕН

Цыкало А. Л., Семенцов А. М., Блюхер Б.	
Моделирование процессов испарения и рассеивания	
паров экологически опасных жидкостей в атмосфере	
в результате аварийных разливов, утечек и выбросов	95
Царгородская А. Б., Алтоиз Б. А., Поповский А. Ю.	
Исследование ориентационной упорядоченности	
пристенных слоев нитробензола, образованных	
на металлической поверхности	104
Карповский Е. Я., Барняк Е. М., Заславский В. М.,	
Гетманец В. Ф., Федчук А. П.	
Расчет эффективной теплопроводности твердой	
двуокиси углерода	108

<i>Прудникова Ю. В., Калинчак В. В.</i>	
Критические режимы тепломассообмена и кинетики гетерогенно-катализитического окисления углерода на платине	114

ГАЗОДИНАМИКА

<i>Асланов С. К., Любченко И. В.</i>	
Теория структуры детонации и пределы ее распространения	118
<i>Асланов С. К., Шкулина С. А., Царенко А. П.</i>	
К теории взрывных волн от горючих облаков	124

ЭЛЕКТРОФИЗИКА

<i>Маренков В. И.</i>	
Электрофизические характеристики плазмы с макрочастицами конденсированной дисперской фазы и атомами щелочных металлов в газовой фазе	128
<i>Полищук В. Е., Полищук И. В., Демянчук Б. А., Макордей Ф. В., Шевченко Г. Н.</i>	
Развитие энергосберегающих технологий на высокодисперсных ферритах	144
<i>Софронков А., Курмашев Ш., Гавдзик А., Юрчук Н., Колутаева Т., Колутаева О.</i>	
Низкотемпературный водородный электрод на основе никеля без предварительного выщелачивания алюминия ...	149
<i>Титов Д. В.</i>	
Нелинейное экранирование в высокотемпературном аэрозоле, граничащем с проводящей стенкой	152
<i>Ляхова Е. С., Алтоиз Б. А</i>	
Моделирование полимолекулярного слоя ЭЖК фазы нитробензола на гидроксильном покрове кварца	159

ФИЗИКА АЭРОЗОЛЕЙ

Адсорбция водорода в Pd-Si:Au дисперсных структурах

*Курмашев Ш., Гавдзик А., Градобоев А.,
Маргащук С., Софронков А.*

*Одесский государственный университет, Одесса, Украина
Университет Ополе, Польша*

Изучение взаимодействия газов, особенно водорода, с металлами показало, что при адсорбции водорода поверхностные и объемные свойства некоторых металлов значительно изменяются [1]. В работе [2] показано, что планарные МДП-транзисторы с палладиевым затвором обладают значительной чувствительностью к водороду при $T=300\ldots400$ К. Как известно, высота барьера Шотки зависит от разности работ выхода электронов металла и полупроводника [3]. Следовательно, изменение работы выхода χ_m при адсорбции водорода приводит к изменению высоты потенциального барьера металл-полупроводник, а ток, протекающий в барьере Шотки, экспоненциально зависит от высоты барьера. Таким образом, поглощение газов в барьере Шотки может привести к изменению его токовых и емкостных характеристик. Диоды Шотки на кремнии р-типа с палладиевым электродом обладают высокой чувствительностью к водороду в интервале температур 120…450 К [4].

Нами изучалось влияние адсорбции водорода на токи двойной инжекции в Pd-Si:Au-диоде с протяженной базой. Удельное сопротивление n-Si:Au составляло $10^3\ldots10^5$ Ом·см, концентрация примеси золота $N_{Au}=10^{14}\ldots10^{15}$ см⁻³. Длина базы диодов $d=0.2\ldots0.5$ мм. Палладиевый электрод наносили на предварительно обработанную поверхность кремния электрохимическим осаждением. Толщина слоя палладия составляла 10…20 нм. Площадь контакта $s=(2\ldots6)\cdot10^{12}$ см². Омический n⁺-контакт получали вплавлением сплава Au + 0.1%Sb в вакууме при $T=700^\circ\text{C}$. Для определения параметров потенциального барьера изучались структуры с $d=20\ldots40$ мкм, а также диоды на некомпенсированном кремнии с $\rho=10\ldots100$ Ом·см. Водород очищали от примесей пропусканием через палладиевый фильтр. При температурных измерениях, для улучшения теплообмена, в ячейку с образцами на время измерений напускали гелий, который на характеристики приборов не влиял.

Из вольт-амперных характеристик, снятых при различных температурах (ВАХ экспоненциальны лишь в области малых токов), определена высота потенциального барьера (рис.1). Учтено понижение барьера Шотки в поле сил изображения ($\Delta\varphi=(8\ldots9)\cdot10^{-3}$ эВ).

Структуры, предварительно выдержаные в водороде ($P=120$ Па, $T=300$ К), имеют высоту барьера, на ~ 0.03 эВ меньшую, чем до воздействия водорода. Если прямое смещение превышает некоторое значение V_{kp} , ток с напряжением растет несколько медленнее, чем следует из теории диода Шотки [3]. Это может быть связано с наличием туннельно-тонкого оксидного слоя между кремнием и палладием [5]. Средняя толщина окисной прослойки составляет $\delta=1.2\ldots4$ нм. Напряжение V_{kp} при $T=77$ К составляет ~ 0.16 В. Используя формулу $V_{kp}=V_{bi}-BT$, можно оценить максимальную температуру, при которой Pd-n-Si-структура еще функциональна ($V_{kp}=0$): $T=150$ К. Этот вывод подтверждается видом экспериментальных ВАХ: при $T \approx 150$ К на ВАХ нет экспоненциального участка, т.е. это уже не диод Шотки.

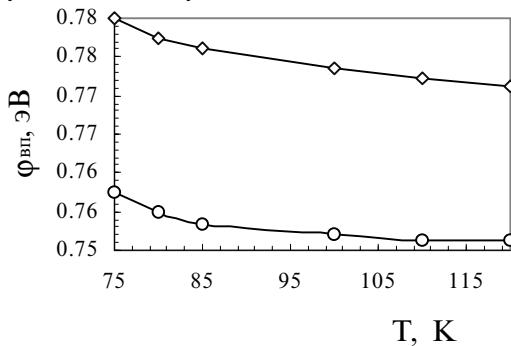


Рис.1. Зависимость высоты барьера для электронов ϕ_{bp} от температуры до (1) и после (2) адсорбции водорода

Высота потенциального барьера диода Шотки определяется известным выражением [3]

$$\Phi_b = V_D + V_n + kT/q - \Delta\varphi,$$

где $\Delta\varphi$ -занижение барьера за счет сил зеркального изображения, $V_n = -(kT/q)\ln N_c/N_d$. V_D -диффузионный потенциал. Если учитывать, что при адсорбции и десорбции газа все члены, входящие в уравнение, кроме V_D , не изменяются, то можно считать, что изменение высоты потенциального барьера полностью связано с изменением высоты диффузионного потенциала, следовательно, $\Delta\varphi_b = \Delta V_D$.

В [4] изменение напряжения плоских зон Pd-МДП-структуры при водородной адсорбции объясняется изменением работы выхода электрона контактного металла (Pd). Если известна толщина оксидного слоя на кремнии и, полагая, что изменение работы выхода палладия при взаимодействии с водородом $\Delta\varphi_m \approx 0.5$ эВ, можно оценить плотность поверхностных электронных состояний (ПЭС) на поверхности кремния. Так как изменение высоты барьера Шотки при взаимодействии структуры с водородом мало ($\Delta\varphi_b \approx 2.5 \cdot 10^{-2}$ эВ),

практически все изменение разности работ выхода между кремнием и палладием приходится на оксидную пленку. Отсюда $N_{ss} \approx (1/q) \cdot (\epsilon \epsilon_0 / \delta) \cdot (\Delta \Phi_m / \Delta \Phi_B) \cdot 10^{14}$ см⁻²эВ⁻¹. Эта плотность по порядку величины согласуется с известными данными, относящимися к контактам металл-кремний [3].

Для определения нижней температурной границы чувствительности структур проводились измерения влияния на их ВАХ напусков водорода в диапазоне температур $T=77\ldots400$ К при давлении ~ 120 Па. ВАХ снимались при температуре $T=77$ К. Максимальное изменение тока зафиксировано, если напуск водорода производили при $T=250$ К (рис.2). Нижняя температурная граница чувствительности к водороду составляет $100\ldots120$ К. Чувствительность к водороду мало изменяется вплоть до давления 1.2 Па. Процесс десорбции происходит при прогреве при $T=400$ К за 10-15 мин. и значительно убыстряется, если диод продували после подачи водорода потоком кислорода.

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что немонотонная зависимость относительного изменения тока от температуры (рис.2)

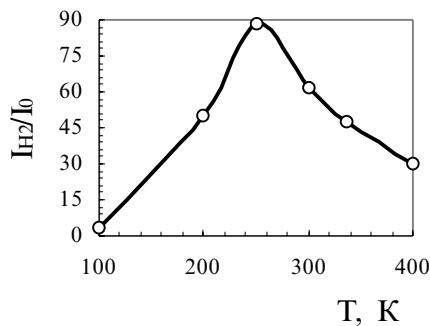


Рис.2. Зависимость относительного изменения тока от температуры образца во время напуска водорода. $P = 120$ Па, $T = 77$ К

свидетельствует о том, что за проникновение водорода в палладий ответственно несколько процессов, характеризующихся противоположными температурными зависимостями. В частности, диссоциация молекул водорода на атомы и диффузия их ускоряются с ростом температуры. В то же время, растворимость водорода в палладии с ростом температуры снижается [6, 7]. Часть водорода находится в палладии в виде протонов, на что указывают эксперименты по влиянию электрического поля на «водородный эффект» [4].

Изменением только работы выхода палладия при адсорбции водорода нельзя ограничиться при объяснении водородочувствительности поверхностно-барьерных структур (ПБС). Так, авторы [8] объясняют этот эффект образованием протонами поляризованного слоя между металлом и диэлектриком. В пользу протонной модели свидетельствует аномально высокий коэффициент диффузии водорода в палладии, что можно объяснить малыми

размерами протона. Следует также учитывать возможность участия в механизме адсорбции водорода изменения плотности ПЭС. Высота потенциального барьера для электронов со стороны металла составляет $\phi_{\text{бр}} \approx 0.78$ эВ (рис.1), т.е. уровень Ферми на поверхности Si отстоит от потолка v-зоны на ~ 0.35 эВ (примерно на $1/3 E_g$). Это подтверждает влияние при формировании контакта приповерхностных дефектов, образующихся при нанесении металла [3]. Плотность прямого тока определяется уравнением $J \approx J_0 \exp(qV/\beta kT)$. Если толщина промежуточного диэлектрического слоя $d \geq 3$ нм, то состояние равновесия ПЭС с металлом нарушается и вклад в величину β поверхностных состояний, находящихся в равновесии с полупроводником, становится превалирующим. Для вычисления изменения плотности ПЭС ΔN_{ss} при адсорбции водорода в Pd-SiO₂-Si-структуре, использовалось выражение [9] $\beta \approx 1 + \delta / (\epsilon_i \cdot (\epsilon_s / w + qN_{ss}))$, где ϵ_i и ϵ_s - диэлектрические проницаемости промежуточного диэлектрического слоя и полупроводника, w - ширина обедненного слоя (определяется по С-V-характеристике). Вычисление значения ΔN_{ss} дает величину $10^{12} \text{ см}^{-2}\text{эВ}^{-1}$. Таким образом, адсорбция водорода может изменять плотность ПЭС на единицы процентов от общей величины ПЭС. Это тем более вероятно, поскольку изменение высоты потенциального барьера $\Delta \phi_b \approx 0.024$ эВ составляет примерно 3% от высоты барьера до адсорбции ($\phi_b \approx 0.78$ эВ). Такой вывод соответствует данным работы [8], где процессы поглощения газов в Pd-InP диодах объясняются изменением плотности ПЭС. Тем не менее, не принимать во внимание водородочувствительность вследствие изменения работы выхода палладия, по-видимому, нельзя, т.к. в противном случае природа контактного металла была бы несущественна. Высокая чувствительность к водороду имеет место лишь если для создания поверхностно-барьерной структуры используются Pd, Pt и некоторые другие металлы.

Изучение водородочувствительности проводилось нами также на Pd-n-Si-диодах с базой на основе кремния, компенсированного золотом ($N_{Au} \approx 10^{14} \text{ см}^{-3}$) таким образом, что глубина залегания уровня Ферми в квазинейтральной области $E_F \approx 0.4$ эВ, т.е. $V_D \approx 0.38$ эВ. На рис.3 показана ВАХ диода, снятая при $T=77$ К до адсорбции водорода (гр.1). При подаче прямого смещения внешнее напряжение V распределяется между собственно поверхностно-барьерной областью (V_{nb}) и базой диода (V_b). При малом уровне инжекции $V_{nb} < V_b$, модуляция проводимости базы σ_b отсутствует и ВАХ линейна. С ростом уровня инжекции происходит модуляция σ_b инжектированными носителями, которая усиливается ростом биполярной дрейфовой подвижности, имеющей место в результате перезарядки глубоких акцепторных уровней золота в квазинейтральной области [10]. Происходит перераспределение внешнего смещения таким образом, что доля напряжения V_{nb} увеличивается, а доля V_b уменьшается. К потенциальному барьеру прикладывается большее смещение, ток инжекции дырок J_p растет, модуляция σ_b увеличивается и т.д. В конечном счете, такая положительная обратная связь может привести к инжеционному пробою. Если в результате какого-либо воздействия меняются

условия инжекции, то это изменение будет «отрабатываться» механизмом инжекционного усиления.

На графике 2 рис.3 приведена ВАХ диода после адсорбции водорода. Температура напуска водорода ~ 200 К, температура измерений $T=77$ К. При малом внешнем смещении зависимость $J=f(V)$ по-прежнему омическая. Затем следует переход на сверхлинейный участок. При достаточно больших V через диод протекает ток, в 100 и более раз больший, чем до адсорбции водорода. Причина такого роста J заключается в снижении диффузационного потенциала V_D вследствие изменения работы выхода Pd , изменения плотности ПЭС на контакте $Pd-Si$ и т.д., и проявлении инжекционного усиления. Как следует из рис.3, в предсрывной области отношение токов $J_{H_2}/J_o \approx 200$, в то время как для «коротких» диодов (без инжекционного усиления) отношение токов J_{H_2}/J_o для той же температуры напуска водорода составляет 60, так что чувствительность $Pd-Si:Au$ -структур более, чем в 3 раза выше.

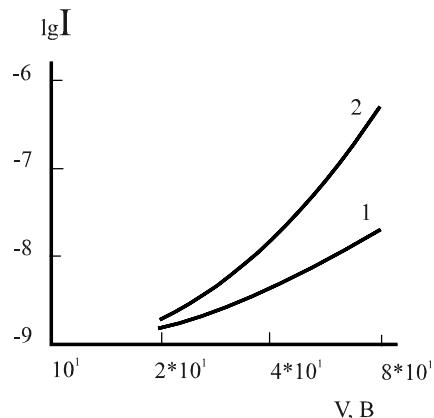


Рис.3. ВАХ “длинного” диода до (1) и после (2) адсорбции водорода

Важным условием реализации инжекционного усиления в ПБС является обеспечение достаточно высокого коэффициента инжекции неосновных носителей заряда в базу при прямом смещении ($\gamma = J_p/(J_n + J_p)$). Величина γ растет с увеличением тока. По мере увеличения напряжения V , в квазинейтральной области растет напряженность электрического поля E . В токе неосновных носителей преобладает дрейфовая компонента и $\gamma \sim J$. Росту γ в данном случае способствует высокое сопротивление базовой области. Определенную роль играет также диэлектрическая прослойка.

Механизм инжекционного усиления при адсорбции водорода можно представить в следующем виде. В результате поглощения водорода диффузионное напряжение V_D снижается. Высота барьера ϕ_b для тока инжекции дырок остается практически неизменной. Однако уменьшение барьера для электро-

нов, экстрагируемых из объема полупроводника, способствует увеличению полного тока за счет компоненты J_n . Напряженность поля в базе возрастает, увеличивается коэффициент инжекции дырок γ . Модуляция сопротивления базы еще больше увеличивает ток.

Таким образом, инжекционные диоды на основе ПБС с палладиевым элек-тродом могут служить чувствительными элементами для обнаружения водо-рода в газовой среде вплоть до температур $T=100\ldots 120$ К. Температуру чув-ствительного элемента желательно поддерживать на уровне $T=77$ К для обес-печения большей чувствительности (большой коэффициент инжекционного усиления). Испытание Pd-n-Si:Au-диода в условиях реакции N_2+H_2 , когда парциальное давление водорода было меньше 10^{-6} , показало, что этот диод может детектировать малое количество водорода в объеме или в потоке газа. В зависимости от парциального давления водорода время адсорбции изменя-ется.

Литература

1. Hydrogen in metals (ed. by G.Alefeld, J.Volute), Springer-Verlag, Berlin, 1978.
2. Zemel I.N. Analytical Chemistry // 1975. V.47, N.1, P. 255A-261.
3. С.Зи. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984.
4. Гребенкин А.П., Делидович Г.Б. и др. // Электронная техника, Сер.3, Мик-роэлектроника. 1980. В.3(87). С. 28-32.
5. Стриха В.И., Бузанева Е.В., Радзиевский И.А. Полупроводниковые при-боры с барьером Шотки.-М.: Сов. радио, 1974.
6. Галактионова Н.А. Водород в металлах.-М.: Металлургия, 1967.
7. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Тылкина М.А. Сплавы палладия. М.: На-ука, 1967.
8. Кулиев Б.Б., Лавелик Б. и др.// ФТП, 1983. Т.17, В.8, С. 1377-1379.
9. Стриха В.И. Контактные явления в полупроводниках. -Киев: Вища шко-ла, 1982.
10. ЗалетаевН.Б., Никифорова В.П., Стafeев В.И. // ФТП, 1978. Т.12, В.9, С. 1719-1724.

Внутренняя подвижность частиц дисперсных систем

Лебедева Т. Н., Чесская Т.Ю.

Одесский госуниверситет им. И. И. Мечникова

Целью работы является изучение внутренней динамики диспергированных в водных растворах биологических макромолекул. Внутренняя флуктуационная подвижность таких объектов проявляется в различных экспериментах, в том числе и в мессбауэровской спектроскопии.

В настоящее время для описания динамической структуры макромолекулярных систем разработаны различные модели. Некоторые из них позволяют хорошо воспроизводить температурные зависимости спектров рэлеевского рассеяния мессбауэровского излучения (РРМИ). Однако, на динамическое поведение макромолекул существенно влияет также степень гидратации, определяющая их внутреннюю влажность. Это касается различных мицеллярных структур и макромолекулярных глобул в растворах.

Для описания внутренней подвижности таких объектов ниже предложена гидродинамическая модель, которая позволяет провести аналитический расчет параметров, характеризующих внутреннюю динамику макромолекул с учетом влияния влажности. На основе этой модели находятся тепловые гидродинамические течения, их энергия и диссипативная функция, строится корреляционная функция локальной скорости жидкости внутри глобулы, аппроксимирующая молекулярную корреляционную функцию. Результаты моделирования динамических свойств использованы для описания экспериментов по мессбауэровскому рассеянию на глобулярных белках: построены зависимости спектров РРМИ и упругой доли РРМИ от температуры и степени гидратации.

1. Известно, что спектр РРМИ определяется фурье-образом корреляционной функции, описывающей положения рассеивающего атома:

$$, \quad (1)$$

$$F(q,t) = \langle \exp(iqr(t)) \exp(iqr(0)) \rangle . \quad (2)$$

Здесь ω - сдвиг частоты γ -кванта от резонансной, q - переданный импульс γ -кванта, Γ - обратное время жизни возбужденного состояния, $r(t)$ - координата рассеивающего атома в момент времени t , угловыми скобками обозначено статистическое усреднение.

При классическом описании производная по времени от (2) имеет вид:

$$\dot{H}(q,t) = \left\langle iqv(t)\exp\left(iq\int_0^t v(t')dt'\right)\right\rangle . \quad (3)$$

Воспользовавшись справедливой для гауссовых процессов формулой Фуруцу-Новикова, получим:

$$\dot{H}(q,t) \approx q^2 \int_0^t \langle v(t)v(t') \rangle H(q,t') dt', \quad (4)$$

при этом учтено, что нечетные моменты от скорости нулевые.

Выполнив одностороннее фурье-преобразование этого уравнения, получим:

$$\sigma(p) = \text{Re} \frac{1}{p + q^2 \langle vv \rangle_p}, \quad p = \frac{\Gamma}{2} - i\omega. \quad (5)$$

Здесь $\langle vv \rangle_p$ - лаплас-образ корреляционной функции скорости рассеивающего атома. Но так как метод РРМИ дает информацию по рассеянию на всех атомах, спектральную функцию следует усреднить по объему макромолекулы:

$$\sigma(p) = \text{Re} \frac{1}{V} \int \frac{dV}{p + q^2 \langle vv \rangle_p} . \quad (6)$$

2. Для нахождения корреляционной функции локальной скорости движения воспользуемся следующей моделью. Временное поведение поля скорости $v(r,t)$ частей макромолекулы будем аппроксимировать корреляционной функцией локальной скорости жидкости внутри пористого шара, который совершает тепловое движение со скоростью u . Вязкости внутренней и внешней жидкостей соответственно η_1 и η_2 . Внешнее и внутреннее течения возбуждаются за счет движения шара как целого. Кинетическая энергия и диссипативная функция шара получаются интегрированием по всему объему локальных значений скорости и ее градиента:

(7)

Числа Рейнольдса будем считать малыми, будем также пренебрегать эффектами вязкого последействия. Для внешней области запишем уравнения Навье-Стокса для вихревого течения несжимаемой жидкости:

$$\eta_1 \Delta v_1 = \text{grad} p, \quad \text{div} v_1 = 0. \quad (8)$$

Внутреннюю область моделируем жидкостью в пористой среде, а уравнения движения пусть имеют вид уравнений Дебая-Бринкмана:

$$\eta_2 \Delta v_2 - k^2 \eta_2 v_2 = \text{grad} p, \text{ div} v_2 = 0 , \quad (9)$$

где k - проницаемость среды.

В нашей модели параметр k характеризует изменение динамической картины течения жидкости, связанное с наличием внутренних препятствий. Связем этот параметр с влажностью макромолекулы. Для этого определим влажность как отношение кинетической энергии при наличии внутренних препятствий к кинетической энергии капли при $k = 0$ в зависимости от kR (рис.1), где R - характерный радиус глобулы. Асимптотически $k = 0$ соответствует влажности $h = 1$, в этом случае глобула представляет собой каплю жидкости; $k = \infty$ соответствует влажности $h = 0$, что означает полное отсутствие внутренних движений, «сухой белок». Используемый в работах Гольданского В.И. с соавторами [7-10] параметр - степень гидратации h_g можно сконструировать по правилу:

$$h = h_g / (h_g + 1).$$

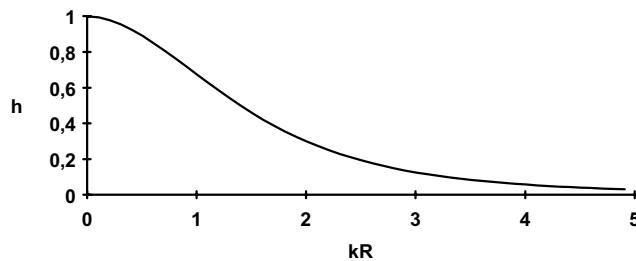


Рис.1. Внутренняя влажность макромолекулы в зависимости от kR

Во внешней области поле скоростей определяется так же, как в задаче Стокса [5]:

$$v_r = u \cos \theta \left\{ 1 - \frac{2a}{r} + \frac{2b}{r^3} \right\}, \quad (10)$$

$$v_\tau = -u \sin \theta \left\{ 1 - \frac{a}{r} - \frac{b}{r^3} \right\}. \quad (11)$$

Для течения жидкости во внутренней области уравнения (9) приводят к следующим выражениям для компонент скорости в сферических координатах (полярная ось - в направлении движения шара):

$$v_r = u \cos \theta \left\{ -\frac{2}{3} C + 2N \frac{I'}{y} \right\}, \quad (12)$$

$$v_\tau = -u \sin \theta \left\{ -\frac{2}{3} C + N \left(-1 + \frac{I'}{y} \right) \right\}, \quad (13)$$

где

$$y = kr, I = \frac{sh y}{y}, I' = \frac{dI}{dy}.$$

Для нахождения постоянных интегрирования a, b, C, N необходимые граничные условия запишем, требуя совпадения нормальных компонент скорости на границе внутренней и внешней областей, а также равенства нормальных и тангенциальных составляющих сил на поверхности шара:

$$v_{rl} = v_{r2}, \sigma_{r\sigma 1} = \sigma_{r\sigma 2}, \sigma_{rr1} = \sigma_{rr2}, (r=R). \quad (14)$$

Для тангенциальной составляющей скорости зададим «глубину проникновения» α , на котором изменяется тангенциальная составляющая скорости:

$$\alpha k(v_{\tau 1} - v_{\tau 2}) = \frac{1}{r} \frac{\partial v_{rl}}{\partial \theta} + \frac{\partial v_{\tau 1}}{\partial r} - \frac{v_{\tau 1}}{r}. \quad (15)$$

Уравнения (10-15) полностью определяют квазистационарные гидродинамические поля скоростей течения внутренней и внешней жидкости, возбуждаемые поступательным движением шара.

В результате тепловых флуктуаций окружающей среды шар подвергается действию случайных стохастических сил, которые будем считать гауссовыми дельта-коррелированными с нулевым средним значением. При этом скорость шара испытывает случайные изменения. Стохастическое уравнение Ланжевена, определяющее временное поведение локальной скорости, имеет вид:

$$, \quad (16)$$

где

$$\gamma = 6\pi\eta \left[4a/3 + (4b/R^3)^2 / (\alpha k) \right]$$

- коэффициент трения в диссипативной функции, полученной через тензор вязких напряжений; $f(t)$ - случайная стохастическая сила с нулевым средним значением; m - масса шара.

В результате решения уравнения (16) получим временную зависимость скорости движения шара, а вместе с этим и локальной скорости жидкости. Затем построим корреляционную функцию, произведя усреднения с учетом принятых для случайной силы допущений:

$$\langle v(r,0)v(r,t) \rangle = \left\langle (v(r))^2 \right\rangle_0 \exp(-t/\tau_0), \quad (17)$$

где $\tau_0 = m/\gamma$ - время релаксации скорости пористого шара,

$\langle \rangle_0$ - усреднение по максвелловскому распределению скоростей.

Этим результатом воспользуемся при построении спектров мессбауэровского рассеяния (5). Упругую долю f_r РРМИ рассчитываем как максимум резонансного рассеяния. Температурные зависимости упругой доли

РРМИ получаются за счет температурной зависимости вязкости, которая аппроксимируется выражением:

$$\eta = \eta_0 \exp(\varepsilon/k(T - T_0)),$$

где ε - энергия активации вязкости, T_0 - температурное смещение, часто используемое для сильновязких жидкостей.

Результаты расчета доли упругого РРМИ на основе развитой модели (рис.2,3) соответствуют известным выводам [6-10] об усиении конформационной подвижности макромолекул как с увеличением степени гидратации, так и с ростом температуры. Таким образом, предложенная модель позволяет получить удовлетворительное качественное и количественное описание температурных и гидратационных зависимостей спектров РРМИ.

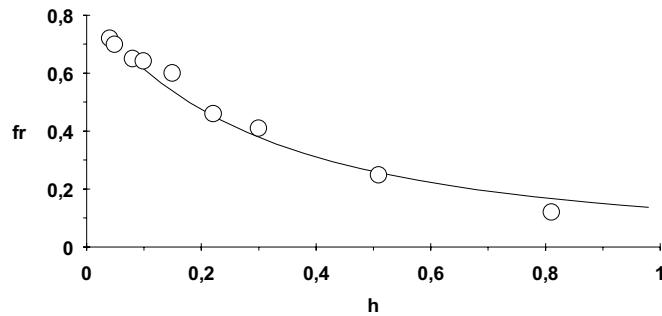


Рис. 2 . Зависимость упругой доли РРМИ от степени гидратации для трипсина при $T=295\text{K}$. О - экспериментальные данные [8]

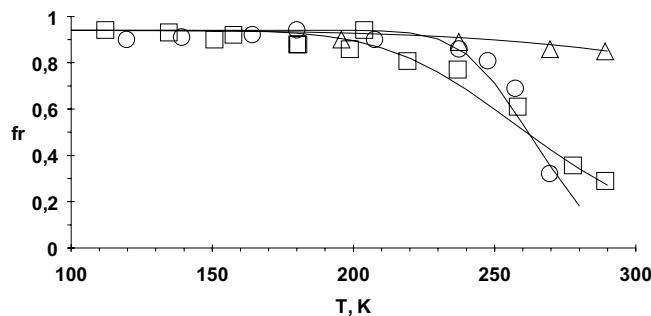


Рис.3. Температурная зависимость доли упругого рассеяния для метмиоглобина при различных степенях гидратации. Δ , O , \square - экспериментальные данные [9] для степеней гидратации соответственно 0.05, 0.5, 2.3

Литература

1. Волькенштейн М.В. Биофизика. - М.: Наука, 1981.
2. Затовский А.В., Лисы В.Н. Тепловые движения макромолекул и спектр мессбауэровского поглощения // Биофизика. 1984. Т.29, N 5. С.35-39.
3. Затовский А.В., Клишко В.Ю. Тепловые коллективные возбуждения макромолекул и эффект Мессбауэра // Мол. биология. 1989. Т.23. С. 1091-1100.
4. Кляцкин В.И. Стохастические уравнения и волны в случайно-неоднородных средах. М.: Наука 1980.
5. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука 1987.
6. Шайтан К.В., Упоров И.В. К теории эффекта Мессбауэра в биомакромолекулах // Хим. физика. 1986. Т.5, N1. С.8-21.
7. Куринов И.В., Крупянский Ю.Ф., Суздалев И.П., Гольданский В.И. Изучение влияния гидратации на динамику некоторых глобулярных белков методом РРМИ // Биофизика. 1987. Т.32, N 2. С.210.
8. Крупянский Ю.Ф., Шаркевич И.В., Медведева Н.В., Хургин Ю.И., Суздалев И.П., Гольданский В.И. Изучение гидратации трипсина с помощью РРМИ // Мол. биология. 1986. Т.20, N 5. С.1356-1364.
9. Крупянский Ю.Ф., Шайтан К.В., Гольданский В.И., Куринов И.В., Рубин А.Б., Суздалев И.П. Исследование динамики белков методами мессбауэровской спектроскопии // Биофизика. 1987. Т.32, N 5. С.761-775.
10. Гольданский В.И. Мессбауэровские исследования туннельных явлений в химической и биологической физике // Успехи химии. 1987. Т.56, N 10. С.1639-1658.

Моделирование процессов периодической рекристаллизации в дисперсных системах

Лебовка Н.И.^{1,2}, Штангеева Н.И.³, Шиманский Ю.И.²

¹*Институт биоколлоидной химии НАНУ, 252142, Киев-142, пр. Вернадского, 42*

²*Национальный университет “Киево-Могилянская Академия”, 252145,*

Киев-145, ул. Г. Сковороды, 2, E-mail: lebovka@roller.ukma.kiev.ua

³*Украинский государственный университет пищевых технологий, 252017,*

Киев-17, ул. Владимирская, 68

1. ВВЕДЕНИЕ

Процессы переконденсации или оствальдового “созревания” могут играть важную роль в определении динамики изменения функции распределения частиц по размерам в концентрированных дисперсных системах[1,2]. При данных процессах наблюдается “перекачка” вещества от малых частиц к большим, что объясняется стремлением системы к минимализации ее общей поверхностной энергии. Наиболее важное промышленное значение имеют процессы неизотермической переконденсации (например, в условиях периодического изменения температуры), которые широко используются, например, при массовой периодической рекристаллизации из растворов[3].

В настоящей работе развита модель клеточных автоматов для изучения процессов рекристаллизации при периодическом изменении температуры. Данная модель позволяет эффективно учитывать процессы перераспределения вещества между частицами на локальном уровне и различные режимы перемешивания, а также исследовать влияние частоты изменения периодов роста- растворения на кинетику рекристаллизации.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В работе рассматривалась ячеистая модель дисперсии кристаллов. Кристаллы располагались в ячейках, фиксированных в узлах квадратной решетки, размер системы составлял NxN (N=50). На внешних границах системы применялись периодические граничные условия. Для каждой ячейки (i,j) определены величины m(i,j), c(i,j), w(i,j), которые соответствуют весу кристалла, растворенного вещества в растворе и воды. Коэффициент растворимости K определялся как $K = C / W = \sum c(i, j) / \sum w(i, j)$, где величины C и W - соответствовали общей массе растворенного вещества и воды в системе, суммирование проводится по всем ячейкам. Концентрацию суспензии кристаллов в насыщенном растворе определяли как

$L=M/(M+C+W)$, где $M = \sum m(i,j)$ -общая масса кристаллов в суспензии.

Обычно в процессах рекристаллизации используются суспензии с концентрацией в интервале $L=0.1\div0.55$. В компьютерных расчетах концентрацию более удобно выражать в виде относительной величины

$$C^* = C/M = (1/L - 1)/(1/K(T) + 1).$$

В начальный момент времени вес раствора распределялся по всем ячейкам пропорционально площади поверхности кристаллов в ячейках ($S(i,j) \sim m(i,j)^{2/3}$ [1]). Вычисления проводились в приближении постоянного количества воды в системе (условия изогидричности). Кинетику изменения параметров $c(t)$ и $m(t)$ в ячейках можно описать с помощью следующих соотношений

$$\begin{aligned} c(t+1) &= K(t+1) * w(t+1) = c(t)K(t+1) / K(t) , \\ m(t+1) &= m(t) + dm_C , \\ dm_C &= c(t) - c(t+1) = (1 - K(t+1) / K(t))c(t) . \end{aligned}$$

Перераспределение межкристального раствора проводилось на каждом временном шаге t при использовании двух моделей. В модели локального перемешивания (модель I), межкристальный раствор обменивался только между соседними ячейками (модель клеточных автоматов), в модели глобального перемешивания (модель II), межкристальный раствор обменивался между всеми ячейками. В модели I, каждая ячейка делилась на четыре части и перераспределение величин $c(i,j)/4$ проводилось по граням ячеек пропорционально площадям примыкающих к данным граням кристаллов-соседей в окрестности Мура [4].

Начальная функция распределения кристаллов по массам $f(m)$ принималась ступенчатой, при этом масса любого кристалла выбиралась равновероятно из интервала $m_o(1 \pm dm)$, где m_o -средняя масса, dm -ширина распределения. Коэффициент растворимости изменялся со временем t по следующему периодическому закону

$$K(t)=K_o + dK\sin(2\pi t^*) ,$$

где K_o -среднее значение, dK -размах, $t^*=t/t_p$ -приведенное время, t_p -период изменения K , характеризующий частоту смены циклов роста-растворения. Для растворов сахарозы в воде при $T=70^\circ\text{C}$ и температурного размаха $dT=\pm10^\circ\text{C}$ в данном уравнении значения параметров примерно равны $K_o \approx 3.3$ и $dK \approx 0.45$.

На каждом временном шаге проводились вычисления средней массы кристаллов $(N_t=N^*N$ - общее количество ячеек).

3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимости средней массы кристаллов \bar{m} от времени $t^*=t/t_p$ для моделей перемешивания I и II при различных значениях концентрации кристаллов в растворе L представлены на рис1а,б ($t_p=128$). Для обеих моделей характерно наличие трех стадий рекристаллизации, различающихся по скорости развития процесса: индукционного периода, активной фазы и заключительной фазы. В течение индукционного периода длительностью $t_i^*=t_i/t_p$ процессы рекристаллизации развиваются чрезвычайно медленно. С началом полного растворения наиболее мелких кристаллов наступает активная фаза рекристаллизации, в которой происходит интенсивная перекачка вещества с малых кристаллов на большие. В заключительной фазе происходят процессы завершения роста наиболее крупных кристаллов. В активной фазе для модели I наблюдается примерно степенной, а для модели II - явно выраженный экспоненциальный рост \bar{m} со временем

$$\bar{m} \sim (t^*)^\alpha \text{ (модель I, рис. 1а),}$$

$$\bar{m} \sim e^{Vt^*} \text{ (модель II, рис. 1б),}$$

где $\alpha \approx 2$ (величина данной экспоненты практически не зависит от L), а

$V = (d\bar{m}/dt) / \bar{m}$ - относительная скорость рекристаллизации (скорость нарастания средней массы).

Для модели локального перемешивания уже в начальный период времени наблюдаются эффекты ассоциации больших кристаллов с большими, при этом в некоторых областях кристаллы полностью исчезают. В течение индукционного периода в данной системе формируются первичные агрегаты, количество которых уменьшается при увеличении t_p , и при достаточно больших t_p (≥ 64) в системе остается несколько больших обособленных конфигурационных агрегатов кристаллов, разделенных между собой некоторым пространством(рис.2). Взаимодействие между такими агрегатами в приближении ячеекой модели рекристаллизации полностью исключается и система оказывается разбитой на конечное число практически невзаимодействующих частиц. В активной фазе рекристаллизации наблюдается только локальное взаимодействие больших и малых частиц в агрегатах, при этом малые частицы более эффективно растворяются в окрестности больших, т.е. здесь проявляется эффект прямого корреляционного взаимодействия между большими и малыми частицами [5]. На заключительной стадии образуется несколько достаточно крупных кристаллов и средняя масса кристаллов для данной модели m_∞ ниже максимально возможного значения $m_o^*N_t=2500$ (для случая когда рекристаллизация завершается образованием одного кристалла).

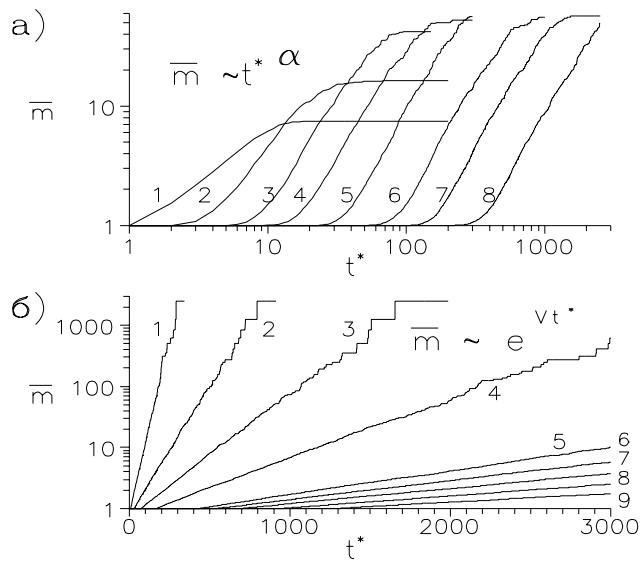


Рис.1. Кинетика изменения средней массы кристаллов \bar{m} со временем t^* для моделей I(а) и II(б) при различных значениях L : а) $L=0.106(1), 0.113(2), 0.133(3), 0.161(4), 0.204(5), 0.277(6), 0.339(7), 0.434(8)$; б) $L=0.113(1), 0.133(2), 0.161(3), 0.204(4), 0.277(5), 0.299(6), 0.324(7), 0.354(8), 0.390(9)$. Данные получены при $K_o=3.3$, $dK=0.5$, $dm=0.5$, $t_p=128$

Полученные данные свидетельствуют о том, что интенсивность рекристаллизации по оценкам простой модели[1] с последовательной сменой циклов роста-растворения (т.е. при $t_p=4$) может быть существенно заниженной и интенсивность рекристаллизации довольно сильно зависит от частоты смены режимов роста-растворения ($V_p \propto 1/t_p$). При увеличении частоты V_p интенсифицируются процессы перекачки вещества и быстрее наступает момент полного растворения мелких частиц. Наоборот при медленном изменении режимов роста-растворения процессы рекристаллизации замедляются. Такое поведение может объясняться коллективными эффектами, которые определяют характер перераспределения вещества между большими и малыми частицами. Образование конфигурационных агрегатов в данной модели может приводить слипанию частиц и, таким образом, здесь имеется потенциальная опасность образованию дружей (слипшихся агрегатов). Это один из возможных механизмов образования дружей, который связан с особенностями рекристаллизации в условиях ограниченного перемешивания.

Для модели *глобального перемешивания* рекристаллизация происходит за счет перераспределения кристаллизующего вещества по всей массе системы, т.е. глобального взаимодействия больших и малых частиц. Рекристаллизация здесь всегда заканчивается образованием одного крупного кристалла, масса которого равна сумме масс кристаллов, имеющихся в системе в начальный период времени ($m_{\infty} = m_o * N_t = 2500$). Отметим, что в реальных условиях промышленной рекристаллизации возможно проявление некоторого комбинированного механизма рекристаллизации, при котором наблюдаются эффекты глобального и локального перемешивания. Частичное включение эффектов глобального перемешивания в модель I будет инициировать дальнейшее развитие процессов рекристаллизации, вплоть до образования одного крупного кристалла.

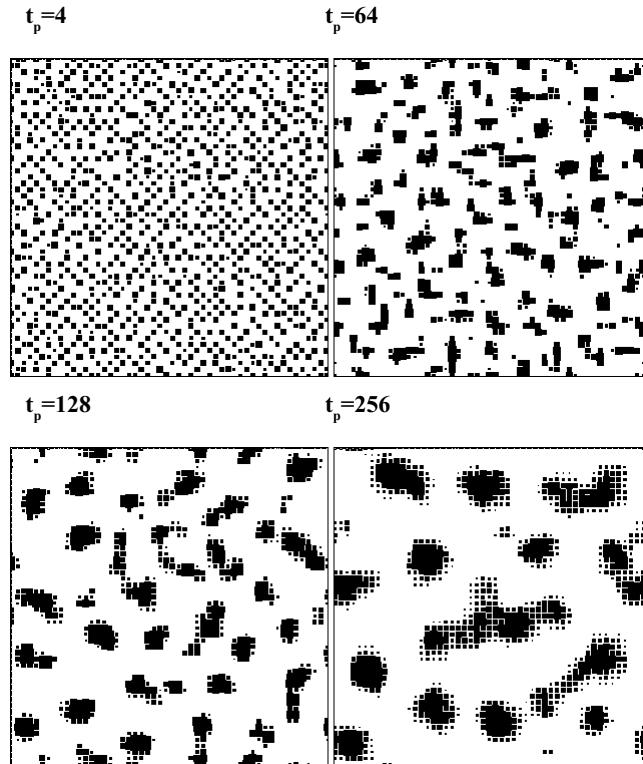


Рис.2. Картинки распределения кристаллов по ячейкам в момент времени $t^*=30$ при различных значениях t_p (показаны на рисунках) для модели локального перемешивания (модели I). Данные получены при $L=0.161$, $K_o=3.3$, $dK=0.5$, $dm=0.5$

Большой интерес представляет исследование особенностей протекания процессов рекристаллизации при различных dm и dK . Во всех случаях при увеличении dm или dK наблюдается экспоненциально сильное убывание t_i (рис.3а). Важно отметить, что при данных параметрах проведения процесса рекристаллизации при амплитуде $dK > dK_c \approx 0.82$ исчезает индукционный период (пунктирная линия). Это связано с тем, что при данной, достаточно высокой амплитуде, процесс растворения мелких кристаллов начинается уже при первом цикле нагревания. Очевидно что в общем случае величина dK_c зависит от dm . Индукционный период практически не проявляется также при $dm \rightarrow 1.0$, что довольно просто объясняется, т.к. в данном случае функция распределения является широкой и в системе всегда имеются достаточно малые кристаллы, которые сразу же начинают растворяться. Особенных качественных отличий в поведение $t_i(dK)$ и $t_i(dm)$ для моделей I и II не наблюдается. Величина \bar{m}_∞ (рис.3б), полученная при вычислениях для модели локального перемешивания падает с увеличением dm (при $dK=0.5$). Это указывает на то, что при увеличении ширины функции начального распределения усиливается тенденция к образованию большого количества мелких агрегатов в системе. При малых dm в системе образуется несколько достаточно больших агрегатов, т.е. в данном случае рекристаллизация проявляется наиболее эффективно. Примерно такие же зависимости наблюдаются и при изменении dK , однако, в данном случае проявляется довольно широкий интервал, где \bar{m}_∞ практически не зависит от dK ($dK < 0.5$).

Скорость рекристаллизации V для модели II практически не зависит от dm (рис.3б). Это означает, что для модели глобального перемешивания ширина функции распределения не влияет на скорость развития процесса в активной фазе рекристаллизации, а определяет только длительность индукционного периода. При увеличении амплитуды коэффициента растворимости dK наблюдается экспоненциально быстрый рост V . Наиболее эффективно рекристаллизация происходит при условиях, когда растворение мелкой фракции начинается уже при первом цикле нагревания, т.е. при $dK \rightarrow dK_c (L=0.161) \approx 0.82$.

4. ВЫВОДЫ

Предложена компьютерная модель клеточных автоматов для описания процесса периодической рекристаллизации в концентрированных дисперсиях, которая позволяет учитывать механизмы локального и глобального перемешивания раствора. Проанализированы законы изменения средней массы со временем. Продемонстрировано определяющее влияние на рекристаллизацию частоты смены циклов роста-растворения. Предложен механизм образования друзов (слипшихся агрегатов) в суспензии, который связан с особенностями рекристаллизации в условиях ограниченного перемешивания.

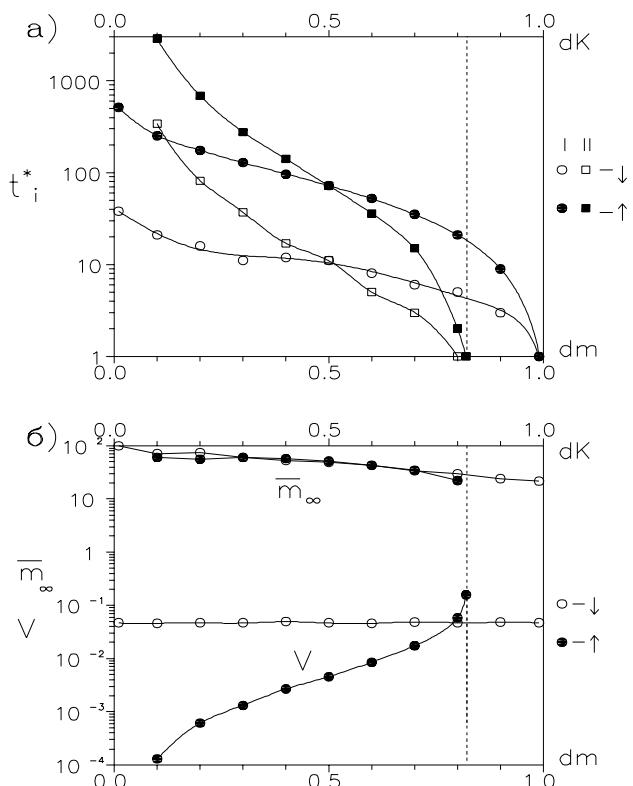


Рис.3. Зависимости индукционного времени t_i^* для моделей I и II(а), средней максимальной массы кристаллов(модель I) \bar{m}_∞ и относительной скорости нарастания массы (модель II) V (б) от начальной ширины функции распределения кристаллов по массам dm (при $dK=0.5$) и от амплитуды изменения коэффициента растворимости dK (при $dm=0.5$). Данные получены при $L=0.161$, $K=3.3$, $t_p=128$.

Литература

1. Бажал И.Г., Куриленко О.Д. Переконденсация в дисперсных системах. Киев: Наукова думка, 1976.
2. Лишиц И.М., Слэзов В.В. О кинетике диффузионного распада в пересыщенных твердых растворов/ ЖЭТФ, 1958. Т.35, вып.2(8). С. 479-492.
3. Тодес О.Т., Себалло В.А., Гольцкер А.Д. Массовая кристаллизация из растворов. Л.: Химия, 1984.
4. Тоффоли Т., Марголус Н. Машины клеточных автоматов. М.: Мир, 1991.
5. Krichevsky O., Stavans J. Ostwald ripening in a two-dimensional system: Correlation effects/ Phys.Rev., 1995. V.52, N 2. P.1818-1827.

Флуктуационно–мультипольный механизм дальнодействующих межчастичных взаимодействий в дисперсных системах

Локотюш Т.В., Маломуж Н.П., Морозов А.Н.

Одесский Университет им. И. И. Мечникова

Для описания межчастичного взаимодействия в мицеллярных, эмульсионных, коллоидных и т.п. растворах обычно обращаются к потенциалу Дерягина–Ландау–Овербека–Фервея (ДЛОФ) [1]. Его дальнодействующая часть обусловлена силами Ван–дер–Ваальсовского происхождения [1] и описывается степенным разложением

$$U_{l-r}(r) = \frac{A_6}{r^6} + \frac{A_7}{r^7} + \frac{A_8}{r^8} + \frac{A_9}{r^9} + \dots$$

Составляющая $U_{l-r}(r)$ имеет универсальный характер, всегда соответствующий притяжению между частицами. Это обстоятельство является весьма серьезным препятствием для удовлетворительной интерпретации особенностей фазовых диаграмм, наблюдавшихся во многих дисперсионных системах указанного выше типа.

Так, большинство мицеллярных растворов уже при относительно небольших концентрациях примесных частиц становится неустойчивым и расслаивается. Как правило, ветви кривой сосуществования сливаются в верхней критической точке. Вместе с тем, существуют растворы, в которых кривая расслаивания является «перевернутой» и даже замкнутой. В этих случаях в растворах наблюдается нижняя критическая точка, а также верхняя и нижняя точки одновременно. Подобные аномалии свойственны и эмульсионным растворам. Примером здесь может служить раствор вода–масло–диссоциирующее поверхности–активное вещество (ПАВ). Кривой расслаивания этого раствора соответствует нижняя критическая точка. В ее непосредственной окрестности начинается линия переключения перехода диэлектрик–проводник. При этом одна из ветвей кривой расслаивания оказывается диэлектрической, а другая – проводящей. Этот пример с несомненностью указывает на важность специфических вкладов в дальнодействующую часть потенциала межчастичного взаимодействия, обусловленных строением частиц.

В настоящей работе, на примере эмульсионного раствора, обсуждаются мультипольные вклады в потенциал взаимодействия, обусловленные флуктуациями формы рассматриваемых частиц. Быстрые флуктуационные колебания капли нарушают сферически симметричное распределение ее

поверхностного заряда, в результате чего эмульсионная капля в целом приобретает электрические мультипольные моменты различного порядка. Будет показано, что структурно-флуктуационная составляющая U_f потенциала взаимодействия имеет тот же порядок, что и U_e , и может быть как притягивающей, так и отталкивающей.

1. Флуктуационное электрическое поле квазинейтральной капли

Равновесная форма капли воды, находящейся в масле или другом растворителе, с высокой точностью является сферической. Если на поверхности капли имеются поверхностно-активные вещества, которые при определенных температурах диссоциируют, капля оказывается окруженной квазинейтральным двойным электрическим слоем. При этом ионы одного знака сосредотачиваются на поверхности капли, а противоположного знака – в диффузном электрическом слое. Распределение потенциала Φ в окрестности изолированной капли зависит от степени диссоциации поверхностно-активного вещества. В зависимости от величины

, где $-eZ$ – заряд ионов в ионной атмосфере капли, ϕ_s – потенциал на ее поверхности, $k_B T$ – энергия теплового движения, поведение $\phi_0(r)$ описывается выражением:

$$\phi_0(r) = \begin{cases} \phi_{10}(r), & r < r_0 \\ \phi_{20}(r), & r > r_0 \end{cases}, \quad (1.1)$$

в котором

$$\begin{aligned} \phi_{10} &= \phi_s \\ \phi_{20} &= \begin{cases} \phi_s - \frac{2k_B T}{Ze} \ln \left(1 + \frac{r - r_0}{r_s} \right), & \lambda(r) \gg 1 \\ \frac{Q_0}{\epsilon_2 r} \exp \left(-\frac{r}{r_d} \right), & \lambda(r) \ll 1 \end{cases}. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Здесь

$$r_s = \left(\frac{\epsilon_2 k_B T}{8\pi n_s Z^2 e^2} \right)^{1/2}, \quad r_d = \left(\frac{\epsilon_2 k_B T}{4\pi n_0 Z^2 e^2} \right)^{1/2}, \quad n_0 = n_s e^{-\frac{Ze\phi_s}{k_B T}}.$$

Постоянная Q_0 может быть оценена из условия сшивки потенциалов ϕ_{20} при разных предельных значениях λ .

В результате теплового движения молекул флуктуируют значения всех

параметров, определяющих равновесное распределение потенциала: плотность ионов, сосредоточенных на поверхности капли, плотность противоионов в диффузном слое и радиус капли. Первые два параметра изменяются вследствие диффузионных процессов и соответствующие им характерные времена оказываются значительно большими по сравнению с характерным временем

τ_r флюктуаций радиуса капли. Действительно, характерная величина τ_r имеет тот же порядок величины, что и обратная частота осцилляций формы капли:

$\tau_r \sim \frac{\alpha}{\rho_0^2}$, где α и ρ – коэффициент поверхностного натяжения капли и ее плотность. Для капель с размером величина $\tau_r \sim (10^{-10} \div 10^{-8})$ сек.

В этой ситуации, очевидно, что только флюктуации размеров капли должны быть приняты во внимание при описании флюктуационных электрических полей. Рассмотрим этот механизм более подробно.

В состоянии равновесия на элементарной площадке $dS_0 = r_0^2 \sin\theta d\theta d\phi$ на поверхности капли сосредоточен заряд $\sigma_0 dS_0$, где $\sigma_0 = \frac{Q_0}{4\pi r^2}$. В результате флюктуаций поверхности капли площадка dS_0 трансформируется в площадку dS , в то время как соответствующий ей заряд $\sigma_0 dS_0$ останется неизменным. Новое значение σ плотности поверхностных зарядов будет определяться уравнением:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{dS_0}{dS} \equiv \sigma_0 + \sigma'(\theta, \phi). \quad (1.3)$$

Здесь мы пренебрегаем небольшим дополнительным вкладом, возникающим вследствие приповерхностного уплотнения диффузного слоя. Соответствующие (1.3) значения потенциала внутри φ_1 и вне капли φ_2 будут отличными от (1.1) и должны быть определены путем решения следующих уравнений:

$$\Delta\varphi_1 = 0, \quad \Delta\varphi_2 = -\frac{4\pi}{\epsilon_2} \rho_0(r) \quad (1.4)$$

с граничными условиями:

$$\begin{aligned} (\varphi_1 - \varphi_2)_{|S} &= 0 \\ \left(\epsilon_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial n} - \epsilon_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial n} \right)_{|S} &= 4\pi(\sigma_0 + \sigma'(\theta, \phi)) \end{aligned} \quad (1.5)$$

Здесь $\rho_0(r)$ плотность ионов в диффузном слое, ϵ_1 и ϵ_2 – значения диэлектрической проницаемости капли и растворителя, $\frac{\partial}{\partial n}$ – производная по нормали к поверхности частицы, символ « S » указывает, что значения

соответствующих величин берутся в точках поверхности капли. В дальнейшем мы будем существенно использовать то обстоятельство, что отклонения $\delta r(\theta, \varphi)$ радиуса капли от его равновесного значения r_0 малы. Представим φ_1 и φ_2 в виде:

$$\varphi_1(\vec{r}) = \varphi_0(r) + \Psi_1(\vec{r}) \quad \text{и} \quad \varphi_2(\vec{r}) = \varphi_0(r) + \Psi_2(\vec{r}), \quad (1.6)$$

где, к примеру,

$$\Psi_2 = \sum_{n=l}^{\infty} \sum_{m=-n}^n B_{nm} \left(\frac{r_0}{r} \right)^{n+1} Y_{nm}(\theta, \varphi). \quad (1.7)$$

Здесь $Y_{nm}(\theta, \varphi)$ – сферические функции. В первом приближении по $\frac{\delta r}{r_0}$ для коэффициентов B_{nm} находим:

$$B_{nm}^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_2(n+1)+\varepsilon_1 n} \frac{Y_{nm}}{r_0} \left\{ 4\pi r_0 \sigma^{(0)} n \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} + \frac{2k_B T}{Ze} \varepsilon_2 \frac{r_0}{r_s} \left(\frac{r_0}{r_s} - 2 \right) \right\}. \quad (1.8)$$

Коэффициенты B_{nm} пропорциональны спонтанным мультипольным моментам $m_{nm}^{(s)}$ изолированной частицы

$$m_{nm}^{(s)} = B_{nm} r_0^{n+1}. \quad (1.9)$$

2. Индуцированные составляющие мультипольных моментов микрочастиц

Вследствие тепловых флуктуаций формы эмульсионные частицы приобретают спонтанные электрические мультипольные моменты $m_{nm}^{(s)}$. Как результат между парами, тройками и более крупными группами частиц формируется дальнодействующее мультипольное взаимодействие U_{ll} . Последнее, однако, имеет быстро пульсирующий характер, с характерной частотой $\omega_p \sim 10^8$ сек⁻¹ для частиц размером r_0 . При дополнительном предположении о независимости тепловых флуктуаций формы различных частиц, среднее значение U_{ll} , рассматриваемого как функции только спонтанных мультипольных моментов частиц, будет обращаться в ноль.

Существенное изменение ситуации будет происходить при учете индуцированных составляющих мультипольных моментов. Последние изменяются синфазно с порождающими их компонентами спонтанных мультипольных моментов соседних микрочастиц, в результате чего средние значения соответствующих вкладов в мультипольное взаимодействие оказывается отличным от нуля.

В настоящей работе мы ограничимся рассмотрением флуктуационных вкладов только в потенциал двухчастичных взаимодействий. В соответствии с этим необходимо вычислить значения индуцированных мультипольных моментов $m_{nm}^{(i)}$, возникающих на одной из частиц под влиянием флуктуационного электрического поля, создаваемого второй частицей. Быстрые пульсации этого поля не оказывают практически никакого влияния на распределение зарядов в ионной атмосфере первой частицы. Индуцированный момент будет возникать только вследствие поляризации капли (капли воды в растворе масло – вода – ПАВ). Присутствие ионной оболочки и растворителя на структуру ответа не влияет и проявляется, как в п.1, в ренормировке некоторых электрических параметров частиц.

Непосредственный расчет показывает, что

$$m_{nm}^{(i)} = \frac{\epsilon_0^{n+1} n(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_1 n + \epsilon_2(n+1)} C_{nm}^{(i)}, \quad (2.1)$$

где явное выражение для $C_{nm}^{(i)}$ приведено в [2].

Мы будем учитывать только эффекты однократной переполяризации. В этом приближении мультипольные моменты частиц 1 и 2 равны:

$$\begin{aligned} m_{nm}(1) &= m_{nm}^{(s)}(1) + m_{nm}^{(i)}(1|2), \\ m_{nm}(2) &= m_{nm}^{(s)}(2) + m_{nm}^{(i)}(2|1). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Выбор такого приближения устанавливает также допустимую точность, с какой должна быть вычислена энергия мультипольного взаимодействия двух частиц. Нетрудно убедиться, что в мультипольном разложении потенциала взаимодействия необходимо ограничиться взаимодействиями, убывающими не быстрее диполь–октупольных или квадруполь–квадрупольных.

3. Функция распределения координат γ_{nm} .

Функция распределения f переменных γ_{nm} , описывающих отклонения формы капли от сферической, как известно, имеет структуру:

$$f(\gamma_{nm}) = C \exp\left[-\frac{R_{\min}(\gamma_{nm})}{k_B T}\right], \quad (3.1)$$

где R_{\min} – минимальная работа, необходимая для деформации поверхности капли, C – нормированная постоянная. Величина R_{\min} задается выражением:

$$R_{\min}(\gamma_{nm}) = R_t(\gamma_{nm}) + R_s(\gamma_{nm}) + R_v(\gamma_{nm}), \quad (3.2)$$

где $R_t(\gamma_{nm})$ – работа, выполняемая против сил поверхностного натяжения,

$R_s(\gamma_{nm})$ – составляющая электростатической энергии взаимодействия, обусловленная флуктуациями плотности поверхностных зарядов, и $R_v(\gamma_{nm})$ – вклад, соответствующий энергии взаимодействия оболочечных зарядов с полем капли. Записывая в явном виде слагаемые в (3.2) во втором приближении по $\frac{\delta r}{r_0}$, получаем:

$$R_{min} = \sum_{n,m} |\gamma_{nm}|^2 \chi(n, \epsilon_1, \epsilon_2, T). \quad (3.3)$$

Здесь

$$\chi = \alpha(n-1)(n+2) + \frac{2k_B T}{Ze} \frac{r_0}{\xi} \lambda_1 + \frac{4\pi r_0 \sigma^{(0)}}{\epsilon_2} \lambda_2$$

и значения $\lambda_i = \lambda_i(n, \epsilon_1, \epsilon_2)$ – опущены из-за громоздкости.

4. Электрическое мультипольное взаимодействие пары эмульсионных частиц

Мультипольные разложения энергии взаимодействия двух удаленных систем в вакууме хорошо известны. К сожалению, они становятся непригодными, если заряды распределены внутри объемов, имеющих диэлектрическую проницаемость ϵ_1 , отличную от диэлектрической проницаемости ϵ_2 окружающей среды (растворителя в нашем случае). Это обстоятельство является следствием возникновения поляризационных зарядов на поверхности раздела двух сред с разными значениями диэлектрических проницаемостей. Дополнительное усложнение, связанное с существованием ионных диффузных атмосфер, может рассматриваться как несущественное, так как поле второй частицы быстро пульсирует. Фактически ионные атмосферы влияют только на значения их мультипольных моментов.

Для нахождения флуктуационной составляющей U_{fl} потенциала межчастичного взаимодействия энергию этого взаимодействия необходимо усреднить по распределению нормальных координат γ_{nm} :

$$U_{fl} = \langle W_{fl} \rangle \quad (4.1)$$

Записывая W_{fl} в явном виде через значения спонтанных и индуцированных мультипольных моментов, производя усреднение, указанное в (4.1) и используя теорему Вика, убеждаемся, что в разложении U_{fl} по степеням $\frac{1}{R}$ будут присутствовать только четные вклады:

$$U_{fl} = \frac{A_6}{R^6} + \frac{A_8}{R^8} + \frac{A_{10}}{R^{10}} + \dots \quad (4.2)$$

где коэффициенты A_6, A_8, \dots имеют такую структуру

$$A_6 = 18 \frac{r_0^3}{4\pi} \frac{\epsilon_2(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \left\langle m_l^{(s)} m_l^{(s)} \right\rangle. \quad (4.3)$$

Выражение для $\left\langle m_l^{(s)} m_l^{(s)} \right\rangle$ определяется с помощью (1.9) и (3.3).

Характер U_{fl} (т.е. притяжение или отталкивание) зависит от соотношения ϵ_1 и ϵ_2 [2].

Заключение

Развитый в работе подход с определенными видоизменениями может быть распространен также на мицеллярные и коллоидные растворы, растворы полимерных клубков и т.п. Важно отметить, что флюктуационно-мультипольный механизм возникновения дальнодействующих вкладов в потенциал межчастичного взаимодействия является одной из составляющих, формирующих Ван-дер-Ваальсовские взаимодействия. Эта составляющая обусловлена флюктуациями, изменяющимися существенно более медленно по сравнению с атомарными флюктуациями электромагнитного поля, но значительно быстрее сравнительно с «лабораторными» процессами. Благодаря первому обстоятельству для описания флюктуационно-мультипольных взаимодействий можно использовать макроскопические методы.

Полученные результаты применимы только при относительно малых значениях удельного объема φ , занимаемого эмульсионными частицами. Более точно, при значениях φ , соответствующим неперекрывающимся в среднем ионным оболочкам частиц эмульсий. Но даже в этом случае, эффекты флюктуационного перекрывания оболочек будут приводить к нетривиальной плотностной зависимости потенциала взаимодействия. К этому же результату приводят и уже упоминавшиеся эффекты переполяризации через третью, третью и четвертую, и т.п. частицы. Детальное рассмотрение этих вопросов имеет очень большое значение для последовательного анализа свойств системы с позиций статистической механики. Им будут посвящены последующие работы.

Авторы выражают благодарность ISSEP за финансовую поддержку работы (Н.М. – грант №SPU 062032, А.М. – грант №GSU 052332).

Литература

1. Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
2. Т.В. Локотош, Н.П. Маломуж, А.И. Фисенко. Коллоидный журнал, 1997, Т.59, №1.

Критические условия разрушения капель газовым потоком

Подвысоцкий А.М., Дубровский В.В.

*Институт проблем энергосбережения НАН Украины
254070, Киев, Покровская, 11*

Явление аэродинамического разрушения капель в газовых потоках уже многие годы вызывает повышенный интерес исследователей [1-4]. Несмотря на значительное количество публикаций, связанных с этим вопросом, закономерности деформации и дробления капель под действием аэродинамических сил, по-видимому, изучены недостаточно. Приводимые различными авторами результаты экспериментальных исследований зачастую заметно отличаются друг от друга. Вероятно, эти отличия вызваны отсутствием учета некоторых факторов, влияющих на процесс дробления. Обычно критические условия дробления капель определяют значением числа Вебера, которое вычисляют в момент начала разрушения капли. Как правило, при этом не учитываются как физические свойства капель, так и условия, в которых происходит их аэродинамическое разрушение. Не вызывает сомнения, что определение критических условий разрушения капель в ускоряющихся и тормозящихся потоках в точке разрушения и, кроме того, без учета задержки дробления (времени индукции) может привести к существенным ошибкам. Теоретическое исследование разрушения капель аэродинамическими силами является сложной гидродинамической проблемой, потому что она требует одновременного решения как внешней так и внутренней задач для нетривиальных граничных и начальных условий [1]. В то же время, экспериментальное изучение разрушения капель связано с серьезными методическими и техническими трудностями. Вот почему, несмотря на большое число работ (см. обзоры [1-4]), удовлетворительные количественные методы описания дробления капель газовым потоком отсутствуют, а его механизм изучен недостаточно.

Наиболее важным параметром, определяющим устойчивость и разрушение капель, является число Вебера $We = u^2 d r_g / s$, u - относительная скорость, d - диаметр капли в недеформированном состоянии, r_g - плотность газа, s - коэффициент поверхностного натяжения. Во многих случаях условия разрушения могут зависеть также от вязкости жидкости, то есть от числа Лапласа $L_p = drs/h^2$, r - плотность жидкости, h - коэффициент динамической

вязкости. Влияние других чисел подобия (r/r_Γ , h/h_Γ и т.д.) не ясно. В соответствии с [2] при анализе особенностей разрушения капель необходимо учитывать три типа нагрузки:

- (А) быстрое увеличение относительной скорости, а затем ее плавное уменьшение к моменту дробления (капля, попадающая за фронт ударной волны или помещенная в поперечный поток);
- (В) плавное (квазистатическое) нарастание нагрузки в процессе деформации и дробления (капля в конфузоре);
- (С) вначале плавное увеличение, а затем уменьшение относительной скорости (конфузор-диффузор).

В литературе приводятся результаты значительного количества экспериментальных исследований дробления капель при различных типах нагрузки [1-5 и др.]. При анализе этих результатов привлекает внимание большой разброс критических величин чисел Вебера We^* (около двух порядков, от 1-1,5 до 80-100). В соответствии с [4] отмечается две причины такой ситуации:

- (1) отсутствие учета вязкости жидкости;
 - (2) различие в степени турбулентности потока в разных экспериментах.
- По нашему мнению существуют, кроме того, две другие важные причины:
- (3) во многих работах под We^* понимается локальное значение числа Вебера, соответствующее моменту разрушения (без учета времени индукции), естественно, этот метод приводит к завышению We^* при увеличивающихся или к его занижению в случае уменьшающихся относительных скоростей;
 - (4) различные эксперименты выполнены при разных опытных условиях и, кроме того, различном характере и скорости изменения аэродинамического воздействия на каплю.

Качественная характеристика типа нагрузки (А, В, или С) явно недостаточна для однозначного суждения о влиянии этих факторов, однако нам не известны какие-либо обобщающие зависимости для We^* , количественно учитывающие влияние скорости изменения аэродинамического воздействия на каплю. Следует подчеркнуть, что выводы о влиянии типа нагрузки обычно делаются на основе сравнения результатов различных экспериментов. Например, в [2] утверждается, что в случае достаточно плавного увеличения относительной скорости, критические числа Вебера в два раза превышают We^* для условий нагрузки А. Кстати, такая точка зрения стала практически общепринятой [1,4 и др.]. Однако для корректного суждения о влиянии типа нагрузки необходимо сравнивать данные при различных нагрузках из одного эксперимента. Насколько нам известно, в

такой постановке выполнена единственная работа [6]. В ней на основе изучения разрушения капель в скрубберах Вентури со сменными конфузорами было установлено, что чем меньше скорость изменения аэродинамического воздействия на каплю, тем меньше величина We^* . К сожалению, результаты работы [6] не обобщены в безразмерном виде.

В связи с изложенным нами было проведено систематическое исследование дробления капель, отличающееся от известных работ как детальным количественным учетом влияния скорости изменения воздействия, так и более корректным определением критического числа Вебера.

Опыты проводились на стенде, позволяющем исследовать поведение капель при различном характере изменения действующих на них аэродинамических сил. Экспериментальная установка состояла из генератора свободно падающих монодисперсных капель, устройства обдува, устройств визуализации и видеосистемы (камера - монитор). Принцип действия генератора капель основан на наложении пульсаций давления (с помощью поршневого насоса) на жидкость, истекающую из капилляра [7]. Насос приводился в движение от электромагнита, управляемого специальным электронным генератором. Устройство обдува со сменными насадками позволяло организовать поперечные воздушные потоки с существенно различными профилями скорости. В результате были получены различные скорости нарастания и уменьшения аэродинамических сил, а также различное времена воздействия газа на каплю. Для детального изучения различных фаз эволюции формы капли мы использовали методы визуализации в стробоскопическом освещении совместно с фото- и видеoreгистрацией. Устройства визуализации давали нам возможность наблюдать и регистрировать на фотопленку или видеоленту различные фазы деформации и разрушения капель с заданным интервалом времени между фазами. Эти устройства управлялись от электронного генератора. Для определения координат траектории движения капли использовалась видеосистема. На экран монитора была нанесена координатная сетка, наложенная на плоскость движения капли. При измерении поля скоростей потока входное отверстие трубы Пито перемещали вдоль траектории движения капли.

Процедура определения критических условий разрушения капель следующая. Интенсивность воздействия аэродинамических сил на каплю постепенно увеличивали до тех пор, пока не обнаруживался факт распада. Для каждого опыта, то есть, для каждой комбинации значений определяющих параметров, в качестве We^* принималось наибольшее значение числа Вебера вдоль траектории капли при минимальной интенсивности воздействия потока,

приводящего к дроблению. Следует подчеркнуть, что такая методика определения We^* , по-видимому, наиболее корректна и обоснована - здесь удается найти действительно критические условия разрушения, то есть, минимально необходимый уровень воздействия.

Для количественного учета полного суммарного воздействия потока на каплю при обработке и обобщении данных было введено новое число подобия

$$H = t_k^{-1} \int_0^{t^*} We(t) dt ,$$

где интеграл берется от начала действия аэродинамических сил на каплю до момента t^* достижения критического значения числа Вебера. Здесь t_k - период собственных колебаний капли [8], t - текущее время.

Параметр H является количественной интегральной характеристикой воздействия аэродинамических сил на каплю. Опыты проводились в широком диапазоне вязкости исследуемой жидкости.

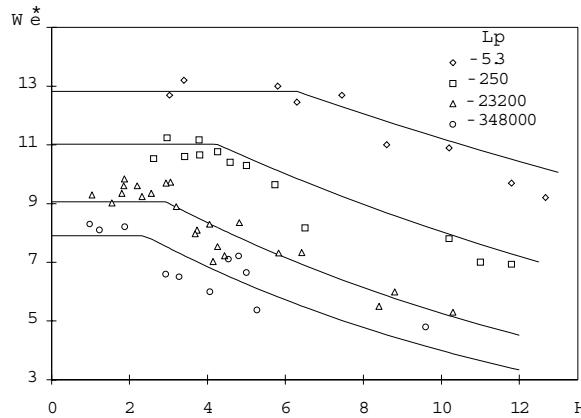


Рис. 1

Результаты экспериментов (рис.1) показали, что в случае, когда We растет медленно и капля находится в потоке длительное время (H большие), аэродинамические силы вызывают существенную деформацию, и разрушение капель происходит при относительно небольших значениях We^* . Наоборот, при малых H капля более устойчива к действию газового потока и We^* оказывается больше. Таким образом, наши результаты согласуются с данными [6] и противоположны общему мнению [1,2,4] о том, что We^* при плавном нагружении больше, чем при быстром изменении внешнего воздействия. В

результате обработки опытных данных для критического числа Вебера в области $5,3 < L_p < 348000$ нами была получена обобщающая зависимость

$$We^* = \begin{cases} 13,54 - 0,442L, & \text{при } H \leq H' \\ (17,04 - 0,556L)\exp(-(0,028 + 0,00486L)H), & \text{при } H' < H < 12,7 \end{cases}$$

$$L = \ln L_p \quad H' = 6,41 - 0,331L$$

Другая важная проблема связана с определением характерных временных интервалов процесса фрагментации капель. В литературе [1, 2, 5] можно найти некоторые результаты измерений времени индукции t_u (задержки дробления) для нагружения типа А. В то же время, временные характеристики практически не изучены при плавном нагружении. При помощи устройств визуализации нами была изучена зависимость времени индукции от величин H и L_p при условиях, близких к критическим. Время индукции измерялось от момента достижения критических чисел Вебера до момента образования первых осколков. Полученные результаты представлены на рис.2.

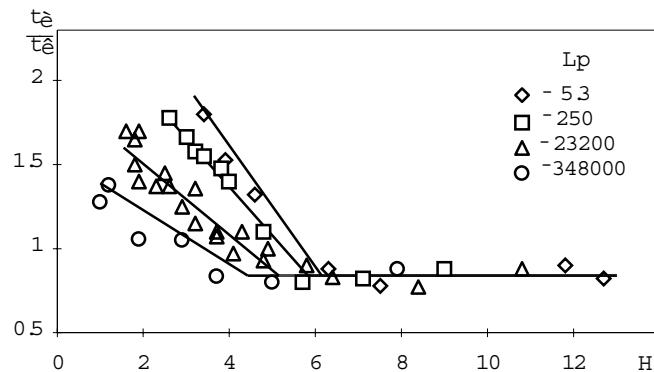


Рис. 2

Экспериментальные данные описываются формулой

$$\frac{t_u}{t_k} = \begin{cases} 3.29 - 0.136L - (0.391 - 0.0181L)H, & H'' < H < H^* \\ 0.84, & H > H^* \end{cases}$$

$$H'' = 3.53 - 0.198L; \quad H^* = 6.41 - 0.155L.$$

Спектр размеров осколков, образующихся при разрушении капель, изучен совершенно недостаточно [1,9,10]. Наши измерения показали, что распределение осколков по размерам хорошо описывается нормально-логарифмическим законом

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\varepsilon \ln \Sigma}} \exp\left[-\frac{(\ln \varepsilon - \ln \bar{\varepsilon})^2}{2\ln^2 \Sigma}\right], \quad \varepsilon = \frac{d_0}{\delta},$$

где d_0 - диаметр осколка, $\ln \bar{\varepsilon} = -2,2$, $\ln \Sigma = 0,66$ для всех гидродинамических типов разрушения.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 94-4348)

Литература

1. Гонор А.Л., Ривкинд В.Я. Динамика капли // В сб. Итоги науки и техн. ВИНИТИ. Мех. жидкости и газа, Т. 17, 1982.
2. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. - М. Наука, 1987.
3. Clift R., Grace J.R., Weber M.E. Bubbles, Drops and Particles, - NY: Acad. Press, 1978.
4. Wierzba A. Deformation and Breakup of Liquid Drops in a Gas Stream at Nearly Critical Weber Numbers. Exper. Fluids, 1990. Vol.9, P. 59-64.
5. Pilch M. and Erdman S.A. Use of Breakup Time Data and Velocity History Data to Predict the Maximum Size of Stable Fragments for Acceleration - Induced Breakup of a Liquid Drop. Int. J. Multiphase Flow, 1987. Vol.13, P. 741-757.
6. Лопарев В.П. Экспериментальное исследование дробления капель жидкости в условиях постепенного нарастания внешних сил. - Изв. АН СССР. Мех. жидкости и газа, 1975. N 3, С. 174-178.
7. Podvysotsky A.M., Shraiber A.A. Coalescence and Breakup of Drops in Two-phase Flows. - Int. J. Multiphase Flow, 1984. Vol.10, P. 195-209.
8. Дубровский В.В., Подвьосцкий А.М., Шрайбер А.А. Измерение периода собственных колебаний капель и двухкомпонентных частиц. - ИФЖ, 1990. Т. 58, N5, С. 804-808.
9. Hsiang L.-P., Faeth G.M. Drop Deformation and Breakup Due to a Shock Wave and Steady Disturbances. Int. J. Multiphase Flow, 1995. Vol.21, P. 545-560.
10. Wert K.L. A Rationally-based Correlation of Mean Fragment Size for Drop Secondary Breakup. Int. J. Multiphase Flow, 1995. Vol.21, P. 1063-1071.

Зависимость дисперсности и катализитической активности скелетного никеля от фазового состава сплавов Ni-Al

Макордей Р.И.

Одесский госуниверситет им. И.И. Мечникова

Скелетный никель представляет собой высокодисперсный порошок никеля с развитой удельной поверхностью и способностью катализировать ряд химических процессов, например, процессы гидрирования жиров, аккумуляции водорода и др.

В настоящей работе решалась задача установления зависимости степени дисперсности скелетного никеля от фазового состава исходного материала. В работе приводятся данные о свойствах скелетного никеля, полученного из сплава Ренея, который состоит из 50 ат.% Ni и 50 ат.% Al. Было установлено, что в такой системе образуется ряд кристаллических фаз. Рентгеночувствительными оказались фазы NiAl_3 , Ni_2Al_3 и NiAl и их твердые растворы. Представляло теоретический и практический интерес установить зависимость свойств скелетного никеля, полученного на базе чистых фаз NiAl_3 , Ni_2Al_3 и NiAl .

Отправной точкой наших представлений является d-характеристике переходного металла. Под ней понимается степень перекрывания d-орбиталей переходного металла и образованием на поверхности рельефа электронной плотности. Причиной его возникновения является разрыв связей Ni-Al с последующим образованием субчастиц со связью Ni-Ni. Образование на поверхности зерен скелетного никеля "пучностей" и "впадин" электронной плотности определяет каталитическую способность скелетного никеля. Степень дисперсности и величина d-характеристики взаимно конкурирующие: чем выше дисперсность, тем меньше d-характеристика. Поэтому необходимо создавать скелетный металл, в котором было бы оптимальное отношение величин дисперсности и d-характеристики и максимальная каталитическая способность.

В связи с приведенным представлением о каталитической активности (связанной с d-характеристикой) уточним понятие об активных центрах и их количестве. В предельном случае, когда d-характеристика очень мала, центрами хемосорбции (например, водорода) могут быть все поверхностные атомы катализатора. Однако каталитически активные центры обусловлены поверхностной неоднородностью d-характеристики. Степень участия d-орбит в ковалентной связи поверхностных атомов с объемными атомами различна в зависимости от расположения этих атомов на поверхности с недостроенной решеткой; одни поверхностные атомы обладают большей d-характеристикой, другие - меньшей. Иначе говоря, одни абсорбционные центры каталитически

более активны (с большей d-характеристикой), а другие - менее активны. Возможность данного поверхностного атома иметь ту или другую d-характеристику можно рассматривать как случайное событие. С учетом большого количества таких случайных событий распределение активных центров по d-характеристикам, по-видимому, должно подчиняться распределению Гаусса. На это распределение может накладываться также эффект химической неоднородности, приводящий к сильной поверхностной неоднородности d-характеристики.

Скелетные никелевые катализаторы, полученные из интерметаллических фаз сплава Ni-Al являются удобными и подходящими объектами для получения одного и того же переходного металла - скелетного никеля - с различной d-характеристикой. Так как процессы выщелочивания указанных фаз протекают с различной скоростью, то условия образования кристаллических зародышей скелетного никеля и условия их роста должны быть разными. В результате d-характеристика скелетного никеля, полученного вицелачиванием из интерметаллических фаз, должна быть различной. Сильно влияние на d-характеристику будут оказывать также примеси не выщелоченных фаз.

Методика эксперимента и полученные результаты

Были приготовлены фазы NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl при использовании стехиометрических соотношений компонентов и последующей гомогенизацией. Рентгенографические исследования полученных сплавов совпадают с данными работ Бредли и Тейлора. Дифрактометрические исследования выщелоченных образцов позволили определить дисперсность скелетного никеля по методу Шеррера и постоянную кристаллической решетки. Данные вычисления приведены в таблицею

Таблица

Исходные фазы	Постоянная решетки	Эффективные сечения частиц, A^0
NiAl_3	3.512	50
Ni_2Al_3	3.484	100
NiAl	3.513	170
Никель карбон	3.512	280

Обсуждение результатов

Благодаря различным скоростям выщелочивания алюминия из фаз NiAl_3 , Ni_2Al_3 , NiAl , получаемые скелетные катализаторы сильно отличаются своей дисперсностью.

Скелетный никель, полученный из фаз, образует кубическую гранецентрированную решетку, т.е. процесс выщелочивания всегда

сопровождается процессом перестройки кристаллической решетки выщелочиваемой фазы с образованием кристаллической решетки металлического никеля, имеющего большую дисперсность. Однако наряду с процессом перестройки кристаллической решетки никеля одновременно может происходить также внедрение алюминия в решетку никеля, что ведет к уменьшению постоянной решетки ($a_{Ni} = 3.484 \text{ \AA}^0$). Для образования связи могут быть использованы 3d-орбиты никеля и 3p-орбиты алюминия. Это должно привести к увеличению d-характеристики и, следовательно, к сжатию кристалла и увеличению каталитической активности.

Согласно приведенным данным скелетный никель, полученный из $NiAl_3$, обладает большой дисперсностью, следовательно, малой поверхностной интегральной d-характеристикой; поэтому, он должен иметь наибольшую поверхностную плотность хемосорбционных центров. Однако вследствие малой в-характеристики только небольшая часть этих центров является каталитически активной. При хемосорбции водорода часть хемосорбционных центров должна блокироваться и не участвовать в процессе катализа.

Скелетный никель, полученный из Ni_2Al_3 , характеризуется не только меньшей дисперсностью, но и меньшей величиной постоянной кристаллической решетки, обусловленной химической неоднородностью. Благодаря этим двум факторам d-характеристика этого скелетного никеля должна быть значительно больше таковой для скелетного никеля, полученного из $NiAl_3$. В этом случае, хотя удельная поверхность и поверхностная плотность хемосорбционных центров должна быть меньше (таковых для никеля из $NiAl_3$) однако, благодаря большей d-характеристике, доля участия хемосорбционных центров в каталитическом процессе должна быть значительно большей, а количество блокированных центров при хемосорбции - меньше.

Что касается выщелоченной фазы $NiAl$, то ее удельная поверхность и поверхностная плотность центров хемосорбции настолько мала, что здесь должна проявляться другая крайность, т.е. эта система не должна обладать значительной адсорбционной и каталитической активностью.

Спектры ЛДА на частицах в ламинарном потоке с гармоническими колебаниями скорости

Сидоров В.И.

*Одесский госуниверситет им. И.И.Мечникова
270100, г. Одесса, ул. Дворянская,2.*

В работе предлагается метод расчета спектра сигнала лазерного доплеровского анемометра (ЛДА) частиц в ламинарном потоке с гармоническими колебаниями скорости.

В соответствии с основными положениями ЛДА, между частотой доплеровского сигнала (ДС) Ω и скоростью потока u имеется связь, определяемая уравнением [1-3]

$$\omega_D = ku. \quad (1)$$

Для передающего узла ЛДА, собранного по дифференциальной схеме [1],

$$k = 2\pi/\Lambda.$$

$$\Lambda = \lambda/2\sin\alpha$$

где: λ - длина волны лазерного излучения;

α - половина угла между зондирующими лучами.

Наличие гармонических колебаний скорости потока приводит к изменениям скорости во времени, оставляя неизменным среднее значение скорости u_0

$$u = u_0 + u_m \cos \Omega t,$$

где: Ω - частота колебаний скорости ;

u_m - амплитуда изменения скорости частиц в потоке.

$$u_m = A\Omega,$$

где A - амплитуда гармонических колебаний, вернее амплитуда колебаний взвешенных в потоке частиц.

Подстановка значения u в (1), при условии, что k и u параллельны, дает

$$\omega_D = k u_0 + k u_m \cos \Omega t.$$

Из этого уравнения следует, что частота ДС модулирована частотой гармонических колебаний Ω . Введя обозначения

$$k u_0 = \omega_0 \quad \text{и} \quad k u_m = kA\Omega = \Delta\omega, \quad (2)$$

можно записать, что мгновенное значение частоты ДС

$$\omega_D = \omega_0 + \Delta\omega \cos \Omega t. \quad (3)$$

Величина $\Delta\omega$ определяет амплитуду девиации среднего значения частоты $\Delta C - \omega_0$.

В результате воздействия низкочастотного колебания на частоту ω_0 , ω_0 будет получать положительные или отрицательные приращения, пропорциональные мгновенным значениям модулирующего колебания. Отклонение частоты от его среднего значения ω_0 будет максимальным, когда $\cos \Omega t = 1$.

Выражение, изображающее мгновенное значение высокочастотных колебаний, модулированных по частоте, записывается в следующем виде [4,5]

$$V = V_0 \cos \phi t = V_0 \cos(\int \omega dt + \phi_0) \quad (4)$$

где: V_0 - амплитуда высокочастотного колебания .

ϕ_0 - начальная фаза высокочастотного и низкочастотного колебания. Предполагается, что $\Omega \ll \omega_0$.

Подставляя в (4) выражение (3) в виде

$$\omega = \omega_0 \left(1 + \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \cos \Omega t \right)$$

получаем:

$$V = V_0 \cos \phi t = V_0 \cos \left[\int \omega_0 \left(1 + \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \cos \Omega t \right) dt \right] = V_0 \cos \left(\omega_0 t + \frac{\Delta\omega}{\Omega} \sin \Omega t \right) \quad (5)$$

Если отношение $\Delta\omega / \Omega = kA$ обозначить через m , то выражение для мгновенного значения колебания приобретает следующий вид

$$V = V_0 \cos(\omega_0 t + m \sin \Omega t) \quad (6)$$

которое, в свою очередь, можно записать в следующем виде:

$$V = V_0 \cos(m \sin \Omega t) \cos \omega_0 t - V_0 \sin(m \sin \Omega t) \sin \omega_0 t \quad (7)$$

Функцию $\cos(m \sin \Omega t)$ в (7) можно представить в виде ряда Фурье, содержащую постоянную составляющую и четные гармоники, а функцию $\sin(m \sin \Omega t)$ можно представить в виде ряда Фурье, содержащую нечетные гармоники $\sin \Omega t$ [5]:

$$\cos(m \sin \Omega t) = J_0(m_y) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(m) \cos 2n \Omega t \quad (8)$$

$$\sin(m \sin \Omega t) = 2 \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(m) \sin((2n+1)\Omega t) \quad (9)$$

В этих выражениях $J_0(m)$ - функция Бесселя первого рода нулевого порядка от аргумента m , $J_{2n}(m)$ - функция Бесселя первого рода порядка $2n$ от аргумента m , $J_{2n+1}(m)$ - функция Бесселя первого рода порядка $2n+1$ от m . Эти функции представляют собой ни что иное, как коэффициенты разложения. Эти коэффициенты определяются известным образом [5].

Пользуясь выражением (8) и (9) можно подсчитать амплитуду любой гармоники. После подстановки (8) и (9) в (7) получается, что

$$V = V_0 \left\{ \left[J_0(m) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} J_{2n}(m) \cos 2n\Omega t \right] \cos \omega_0 t - \left[2 \sum_{n=0}^{\infty} J_{2n+1}(m) \sin(2n+1)\Omega t \right] \sin \omega_0 t \right\}$$

или, в развернутом виде,

$$\begin{aligned} V = V_0 & \left\{ J_0(m) \cos \omega_0 t + 2J_2(m) \cos 2\Omega t \cos \omega_0 t + \right. \\ & + 2J_4(m) \cos 4\Omega t \cos \omega_0 t + \dots + 2J_{2n}(m) \cos 2n\Omega t \cos \omega_0 t - \\ & - 2J_1(m) \sin \Omega t \sin \omega_0 t - 2J_3(m) \sin 3\Omega t \sin \omega_0 t - \dots \\ & \left. \dots - 2J_{2n+1}(m) \sin(2n+1)\Omega t \sin \omega_0 t \right\} \end{aligned} \quad (10)$$

Выражение (10) можно разложить на колебание с несущей частотой и на колебания с боковыми частотами :

$$\begin{aligned} V = V_0 & \left[J_0(m) \cos \omega_0 t + J_1(m) \cos(\omega_0 + \Omega)t - J_1(m) \cos(\omega_0 - \Omega)t + \right. \\ & + J_2(m) \cos(\omega_0 + 2\Omega)t + J_2(m) \cos(\omega_0 - 2\Omega)t + J_3(m) \cos(\omega_0 + 3\Omega) - \\ & - J_3(m) \cos(\omega_0 - 3\Omega) + \dots + J_{2n+1}(m) \cos[\omega_0 + (2n+1)\Omega]t - \dots \\ & \left. - J_{2n+1}(m) \cos[\omega_0 - (2n+1)\Omega]t \right] \end{aligned} \quad (11)$$

Таким образом, даже в простейшем случае, когда изменение скорости будет производиться только одной частотой, в спектре ДС, кроме частоты соответствующей среднему значению скорости, будет присутствовать еще целый спектр боковых частот.

Амплитуда каждой из боковых частот определяется выражением $V_0 J_n(m)$, то есть определяется функциями Бесселя соответствующего порядка. Аргументом функции Бесселя является m . Со значением функции Бесселя считаются до тех пор, пока порядок функции n будет на единицу больше аргумента, то есть, пока $n=m+1$.

Амплитуда средней частоты ДС ω_0 уменьшается, по сравнению с ее значением при отсутствии модуляции, от величин V_0 до $V_0 J_0(m)$.

В доплеровском сигнале частота ω изменяется в результате изменения скорости потока. Эти изменения состоят в том, что происходит девиация частоты ω в обе стороны от центральной частоты ω_0 . Величина максимальной девиации частоты прямо пропорциональна амплитуде изменения скорости (амплитуде A колебания частиц в потоке).

Спектр мощности ДС может быть рассчитан по формуле [5]

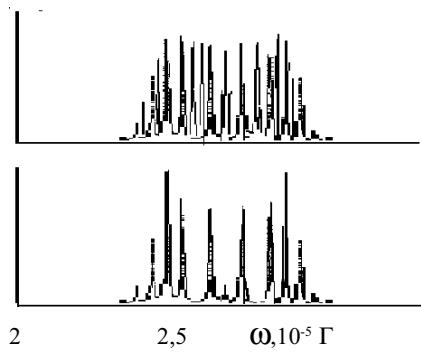
$$P = \left((\delta B^2 \cdot \left(\frac{J_0^2(m)}{(\omega_0 - \omega)^2 + \delta B^2} + \frac{J_1^2(m)}{(\omega_0 + 1 \cdot \Omega - \omega)^2 + \delta B^2} - \frac{J_1^2(m)}{(\omega_0 - 1 \cdot \Omega - \omega)^2 + \delta B^2} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{J_2^2(m)}{(\omega_0 + 2 \cdot \Omega - \omega)^2 + \delta B^2} + \frac{J_2^2(m)}{(\omega_0 - 2 \cdot \Omega - \omega)^2 + \delta B^2} - \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. - \frac{J_3^2(m)}{(\omega_0 - 3 \cdot \Omega - \omega)^2 + \delta B^2} + \frac{J_3^2(m)}{(\omega_0 + 3 \cdot \Omega - \omega)^2 + \delta B^2} + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + \frac{J_n^2(m)}{(\omega_0 + n \cdot \Omega - \omega)^2 + \delta B^2} + (-1)^n \cdot \frac{J_n^2(m)}{(\omega_0 - n \cdot \Omega - \omega)^2 + \delta B^2} \right) \right)^2 \right) \quad (12)$$

где: P — мощность;

$J_n(m)$ — значения функций Бесселя для спектральных составляющих; δB — ширина аппаратной функции;

n — число боковых составляющих спектра ($n = m+1$).

P



Результаты измерений спектрального состава ДС на ламинарном потоке с гармоническими колебаниями скорости потока, приведены на рисунке (верхняя часть). На этом же рисунке приведен спектр (нижняя часть), рассчитанный по формуле (12) с параметрами ω_0 , $\Delta\omega$, Ω верхнего спектра.

Сравнение экспериментального спектра ДС с рассчитанным, дает основание считать, что предлагаемая методика расчета спектров ДС дает неплохое согласие с экспериментом и может быть использована, в частности, для определения амплитуды колебаний частиц в потоке по формуле

$$A = \frac{\Delta\omega\lambda}{4\pi\Omega \sin\alpha} \quad (13)$$

где: $\Delta\omega$ -ширина спектра доплеровского сигнала;

Ω -частота колебаний частиц в исследуемой области.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная методика расчета спектров доплеровского сигнала, полученного на ламинарном потоке с гармоническими колебаниями скорости, дает удовлетворительное согласие с экспериментом и может быть использована для решения обратной задачи. Одним из примеров такого использования методики является определение амплитуды колебания частиц, взвешенных в потоке.

Литература

1. Ринкевичус Б.С., Дубнищев Ю.Н. Методы ЛДА. М: Наука, 1982.
2. Ринкевичюс Б.С. Доплеровский метод измерения локальных скоростей с помощью лазеров. Успехи физических наук : Наука, 1979. Т.11. Вып.2.
3. Василенко Ю.Г., Дубнищев Ю.Н., Соболев В.С. и др. Лазерные доплеровские измерители скорости. Новосибирск: Наука, 1975.
4. Харкевич А.А. Спектры и анализ. М.: Физматгиз, 1962.
5. Андре Анго Математика для электро- и радиоинженеров. Пер. с франц. под ред. К.С. Шифрина. Изд-во «Наука». М., 1965.

Компьютерное моделирование переноса “пассивного” аэрозоля вихревыми кольцами по ЛДА-измерениям структуры

Стручаев А.И.

*Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова
Научно-исследовательская лаборатория Физики аэродисперсных систем*

Загрязнение нижнего слоя атмосферы аэрозольными продуктами производственной деятельности в крупных индустриальных районах начинает принимать угрожающие масштабы. В последнее время к ним добавились еще и ионизированные тонкодисперсные аэрозоли с узким спектром распределения частиц по размерам. Чаще всего такие аэрозоли возникают в процессе технологического сжигания углеводородных топлив, фотохимических реакций и адсорбции аэроинов тонкими “первичными” аэрозолями из атмосферы.

Для устранения нежелательных последствий результатов аэрозолеобразования в некоторых технологических процессах и циклах предложено использовать вихревые кольца. Они способны выступать в роли транспортного средства [1], захватывая при формировании в свой объем взвешенные аэрозольные частицы и унося их на большие высоты. Дальнейшее рассеивание происходит благодаря воздушным течениям и интенсивной турбулентной диффузии в атмосфере.

С другой стороны, существует ряд прикладных задач, в которых требуется создание локальных неоднородностей аэрозольного и ионного происхождения в различных слоях атмосферы. Эффективным способом их образования является организация восходящих течений с концентрированной завихренностью в виде устойчивых вихревых колец [2].

Систематические и всесторонние исследования переноса аэрозоля вихревыми кольцами, благодаря открывающимся перспективами широкого практического применения, позволили получить к настоящему времени ряд важных результатов, относящихся как к режимным гидродинамическим характеристикам движения, так и связи их с эффективностью переноса аэрозольных примесей объемом вихревого кольца. Так, в предшествующих экспериментальных исследованиях [3] найдены режимы следования колец, при которых потери переносимого аэрозоля существенно отличны на разных участках пути. Это позволяет использовать вихревые кольца для направленного создания локальных зон аэрозольных неоднородностей на любом участке их следования.

Однако для построения адекватной модели переноса “пассивного” полидисперсного аэрозоля вихревыми кольцами в настоящее время имеется недостаточно экспериментальных данных, относящихся к внутренней

структуре самого вихря. Информация о структуре вихревого кольца и его кинематических характеристиках (таких, как распределение скоростей и завихренности в ядре, интенсивность пульсаций скорости и концентрации переносимой примеси в так называемой “атмосфере”) может прояснить физические причины качественного и количественного различия потерь аэрозольной примеси на пути следования при различных режимах движения кольца. Кроме того, это дает возможность последить связь гидродинамических режимов течения с процессами массопереноса аэрозоля для вихревых колец с разнящейся внутренней структурой.

Целью работы являлось компьютерное моделирование переноса пассивного полидисперсного аэрозоля вихревыми кольцами с использованием результатов ЛДА-измерений кинематических характеристик, полученных разными авторами [4, 5] на вихревых кольцах динамической природы. Под “пассивностью” аэрозоля здесь подразумевается не только “гидродинамическая пассивность”, но также и “электрическая пассивность”, при которой возможный заряд переносимых кольцом аэрозольных частиц и их концентрация не приводят к существенному кулоновскому взаимодействию (роль “химической пассивности” аэрозольных частиц, если она и может проявляться, полагается пренебрежимой).

Моделирование проведено с использованием пакета программ Mathcad 5.0 в среде Windows 3.11 с такими значениями характерных величин: диапазон чисел Рейнольдса $1.5 \times 10^3 \leq Re = U_0 D_0 / v \leq 6.4 \times 10^5$; степень турбулентного рассеивания энергии $0.5 \times 10^{-4} \leq \langle \epsilon(t) \rangle, \text{ м}^4/\text{с}^3 \leq 40 \times 10^{-4}$; относительная толщина вихревых колец $0.15 < \epsilon_0 = a_0/D_0 < 0.40$; коэффициент расширения их в процессе перемещения в турбулизованной атмосфере $6.0 \times 10^{-3} < \alpha = \{D(t) - D_0\}/L(t) < 1.5 \times 10^{-2}$ (где U_0 - начальная скорость вихревого кольца, D_0 и a_0 - диаметр кольца и его ядра соответственно, v - кинематическая вязкость среды, $L(t)$ - пройденное расстояние).

Расстояние, проходимое вихревым кольцом, определяли по Максворси [6] как

$$L(t) = \frac{D_0}{2\alpha} \left[\left(1 + 2\alpha(c_D + 4) \frac{U_0}{D_0} t \right)^{\frac{1}{c_D + 4}} - 1 \right] \quad (1)$$

или в безразмерной форме

$$2\alpha \lambda(t) + 1 = \left[1 + 2\alpha(c_D + 4) H_0 \right]^{\frac{1}{c_D + 4}}. \quad (1.a)$$

где $\lambda(t) = L(t)/D_0$ - безразмерное расстояние, $H_0 = U_0 t / D_0$ - число гидродинамической гомохронности, характеризующее сходственные временные моменты в определенных точках траектории c_D - коэффициент сопротивления движению вихревого кольца, принимаемый у Максворси на

основе обработки экспериментов других исследователей в пределах $0,146 < 1/(c_D + 4) < 0,172$. (В работе определение c_D проведено по экспериментальным измерениям α и λ при известных начальных значениях U_0 и D_0 как

$$\xi = \frac{\ln(1 + 2\alpha\xi Ho)}{\ln[2\alpha\lambda(t) + 1]}, \quad \xi = (c_D + 4)$$

и получено, что $1,88 < c_D < 2,19$.

Для характеристики максимальной дальности перемещения вихревого кольца в турбулизованной среде использовали полученную в [7] аппроксимацию аналитического решения

$$L_{max} \approx \frac{1}{2} \frac{(R_0 u_0)^{3/4}}{k^{3/8} \alpha^{1/2} \langle \epsilon(t) \rangle^{1/4}}, \quad R_0 = \frac{D_0}{2}, \quad k \approx 6 \quad (2)$$

преобразовав ее к виду

$$\frac{L_{max}}{\left(v^3 / \langle \epsilon(t) \rangle\right)^{1/4}} \approx C_1 Re^{3/4}, \quad (2.a)$$

где $C_1 = (2^{7/4} k^{3/8} \alpha^{1/2})^{-1}$, или в виде безразмерного расстояния, проходимого кольцом с известными начальными параметрами:

$$\lambda_* \equiv \frac{L_{max}}{D_0} \approx C_2 Re_D^{3/4}, \quad (2.b)$$

где $C_2 = \left(v^3 / D_0^4 \langle \epsilon(t) \rangle\right)^{1/4}$.

При сопоставлении $\lambda(t)$ и λ_* из (1.a) и (2.b) максимальное время существования t_* вихревого кольца

$$t_{max} \approx \frac{0.4 R_0^{1/2} u_0^{1/2}}{k^{3/4} \alpha^{1/4} \langle \epsilon(t) \rangle^{1/2}}, \quad (3)$$

после преобразования использовали в виде

$$t_* = C_3(\alpha) \left(v / \langle \epsilon(t) \rangle\right)^{1/2} Re^{1/2}, \quad C_3(\alpha) = 0.4 \left(2^{1/2} \alpha^{1/4} k^{1/4}\right) \quad (3.a)$$

Анализ выражений (2), (2.a), (2.b), (3) и (3.a), полученных для максимальной дальности распространения L_{max} и времени существования t_{max} , показывает,

что первое из них более сильно зависит от начальных характеристик вихревого кольца, в то время как второе - от степени турбулентности среды.

Если потери аэрозольной примеси в процессе движения вихревого кольца представить, используя число Шервуда которое выступает безразмерным коэффициентом массопереноса,

$$Sh = \frac{I_1}{I_2} = \frac{dm/dt}{D_m \int_{\Sigma} \text{grad}\langle c \rangle ds} = \frac{\beta L}{D_m},$$

то учитывая геометрические соотношения между объемом W и поверхностью кольца S ($W/S = a_0/4$) и экспериментальную [8] зависимость $m(t) = m_0 \exp\{-bL(t)/D_0\}$, можно получить, что

$$Sh = \frac{\beta D}{D_m} \equiv \frac{\epsilon_0}{4} \frac{Pe}{Ho} \left\{ \exp[b\lambda(t)] - 1 \right\}, \quad (4)$$

где L - характерный размер, $\langle c \rangle = (c_f - c_\infty)$ - средняя концентрация примеси; D_m - коэффициент молекулярной диффузии, $5,4 \times 10^{-2} < b < 7,1 \times 10^{-2}$, $Sc = v/D_m$, $Pe = ReSc$ - числа Шмидта и Пекле соответственно.

Если использовать широко применяемые аналогии между переносом импульса, тепла и массы в виде тройной аналогии Рейнольдса

$$\frac{Sh}{Re Sc} = \frac{c_f}{2}, \quad (5)$$

то коэффициент транспортной эффективности вихревого кольца $\eta(L) = m(t)/m_0$, принимая во внимание (4) и (5), можно связать с коэффициентом поверхностного трения c_f и характеристиками вихревого кольца соотношением

$$\frac{c_f}{2} = \frac{\epsilon_0}{4 Ho} \left(\frac{1}{\eta(L)} - 1 \right) \quad (6)$$

или

$$\frac{1}{\eta(L)} = \frac{c_f}{2} \frac{4}{\epsilon_0} Ho + 1, \quad (6.a)$$

причем, число гидродинамической гомохронности Ho определено из (1a) как

$$Ho = \frac{[2\alpha\lambda(t)+1]^{c_D+4} - 1}{2\alpha(c_D+4)}$$

При рассмотрении условий применимости аналогии Рейнольдса к турбулентным течениям из-за ослабления некоторых требований приходим к

модифицированной [9] аналогии Рейнольдса, которую принято называть сильной формой аналогии Рейнольдса

$$\frac{Sh}{Re Sc} = \frac{c_f / 2}{Sc_{eff}}, \quad Sc_{eff} = \frac{\varepsilon_m + v}{\varepsilon_D + D} \approx Sc_t, \quad \frac{\varepsilon_m}{v}, \frac{\varepsilon_D}{D} \gg 1 \quad (7)$$

где Sc_{eff} и Sc_t - эффективное и турбулентное числа Шмидта, ε_m и ε_D - турбулентные аналоги коэффициентов вязкости и диффузии.

Использование сильной формы аналогии Рейнольдса дает скорректированные с учетом (7) виды представления $\eta(L)$ из (6) и (6а). Различие между (5) и (7) в численном коэффициенте, требует лишь знания Sc_{eff} , при этом турбулентный аналог числа Шмидта Sc_t , определяется через молекулярное число Шмидта $Sc_m = Sc$ из [9]:

$$Sc_t^{-1} = 0.91 + 0.13 Sc_m^{0.546}$$

Заметим, что если турбулизацию "атмосферы" вихревого кольца учитывать с помощью введения коэффициентов сопротивления c_D , то текущее значение $\eta(L)$ можно найти на любом участке траектории. Если же турбулизацию характеризовать степенью турбулентной диссипации энергии $\langle \varepsilon(t) \rangle$ как в [7], то коэффициент транспортной эффективности η_* будет характеризовать перенос аэрозольной примеси лишь по достижении максимального перемещения, т.е. в момент остановки вихревого кольца.

Результаты моделирования позволили рассчитать дальность переноса аэрозоля, изменение кинематических и геометрических характеристик вихревых колец по установленным ранее законам их развития. Определение величины потерь примеси из кольца в различных гидродинамических режимах проведено с использованием результатов ЛДА-измерений структуры "атмосферы" и ядра из работ [4] и [5], что позволяло более обоснованно выбирать коэффициенты сопротивления c_D и степень турбулизации среды $\langle \varepsilon(t) \rangle$, адекватно отражающих состояние турбулизируемой "атмосферы" вихревого кольца и ее взаимодействие с внешним течением, определяющим условия массообмена на границе кольца. Кроме того, учет срыва завихренности в процессе движения вихревого кольца при $Re > 1,5 \times 10^3$ также проводили корректировкой величины c_D и $\langle \varepsilon(t) \rangle$, ориентируясь на результаты ЛДА-измерений.

На рис.1 представлены результаты компьютерного моделирования с учетом изменения параметров среды и самого вихревого кольца (верхняя кривая на рис. 1а - для кольца с параметрами $Re=2.25 \times 10^4$, $\varepsilon_0=0.18$ в среде с $\langle \varepsilon(t) \rangle=1.15 \times 10^{-4} \text{ м}^4/\text{с}^3$, а нижняя - $Re=1.80 \times 10^3$, $\varepsilon_0=0.18$ и $\langle \varepsilon(t) \rangle=1.5 \times 10^{-4} \text{ м}^4/\text{с}^3$). Видно, что характеристики кольца и среды могут существенно изменять его транспортный коэффициент при переносе аэрозоля (рис.1б) в различных гидродинамических режимах как без учета, так и с учетом турбулизации среды.

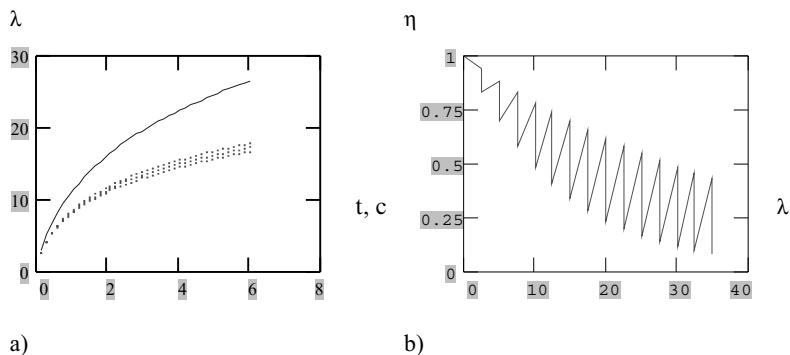


Рис.1. Зависимость безразмерного расстояния λ , пройденного вихревым кольцом, от времени t (а) и коэффициента транспортной эффективности $\eta(L)$ от λ (б), если $5.2 \times 10^{-2} \leq b \leq 7.1 \times 10^{-2}$)

Полученных результаты сравнивали с экспериментами, проведенными как в лабораторных условиях [1, 3], когда вихревые кольца при формировании заполняли полидисперсным аэрозолем ($1,16 \times 10^{-6} \text{ м} < d_i < 2,35 \times 10^{-6} \text{ м}$, $1,94 < \sigma(d) < 4,06$), так и в натурных, когда для создания крупномасштабных вихревых колец в свободной атмосфере использовали сжигание высококалорийного углеводородного топлива [10].

При корректном выборе начальных условий образования вихревых колец, а также характеристик состояния окружающей среды при их движении, расчеты по предложенной модели подтверждаются экспериментами их не только на качественном уровне, но и дают хорошее количественное согласование.

Литература:

- Стручаев А.И., Копыт Н.Х., Бойко Ю.И. Эффективность переноса дисперсной примеси вихревыми кольцами // Гидродинамич. проблемы технологич. процессов. - М.: Наука, 1989. С. 126 - 134.
- Стручаев А.И., Копыт Н.Х., Суслов А.В. О создании в атмосфере вертикальных зон повышенной проводимости восходящими вихревыми кольцами // Атмосферное электричество:- Л.: Гидрометеоиздат, 1988.- С. 73-76.
- Стручаев А.И., Копыт Н.Х., Бойко Ю.И. Влияние режима на перенос аэрозоля вихревыми кольцами // Физ. и техн. монодисперс. систем. - М.: 1991. С. 50 - 52.
- Sullivan J.P., Widnall S.E., Ezekiel S. Study of vortex rings using a laser Doppler velocimeter // A.I.A.A. Journal, 1973.- V.11, N 10. P.1384 - 1389.
- Struchayev, A.I., V.I. Jakimchuk, (1995) LDA-technique application to investigation of vortex ring internal structure with moderate thickness core // J. Aerosol Sci., 1995, V. 26, Suppl.1, P. 305 - 306.

6. Maxworthy T. Some experimental studies of vortex rings // *J. Fluid Mech.*, 1977. V. 81, N. 3. P. 465 - 495.
7. Русаков Ю.С. Подъем вихревого кольца турбулентной атмосфере // Вопросы физики. нижней. атмосферы / Тр. Ин-та эксперим. метеор. - М.: 1985. - Вып. 34 (109). С. 33 - 41.
8. Тарасов В.Ф., Якушев В.И. Экспериментальное исследование переноса примеси турбулентным вихревым кольцом // *Ж. прикл. мех. и техн. физ.*, 1974. - №1. С. 130 - 136.
9. Рейнольдс А. Дж. Турбулентные течения в инженерных приложениях: Пер. с англ. - М.: Энергия, 1979.
10. Копыт Н.Х., Стручаев А.И., Краснощеков Ю.И., Рогов Н.К., Шамшев К.Н. Горение больших объемов диспергированных топлив и эволюция их продуктов в свободной атмосфере // Физика горения и взрыва, 1989. - №3. С. 21 - 28.

Неустойчивость ламинарных неизотермических течений

Таволжанский В.М., Чернова Е.А., Липатов Г.Н.

Одесский госуниверситет им. И.И. Мечникова

Как отмечается в [1], при исследовании теплообмена в каналах различной геометрии, в большинстве случаев, не принимается во внимание действие объемных сил, в частности, сил тяжести. При этом полагают, что при малых числах Рейнольдса течения являются устойчивыми.

Этот результат широко используется при расчетах движения аэрозольных частиц [2], которые, как показано в [3,4] расходятся качественно и количественно с экспериментальными данными, что позволило высказать предположение о потере устойчивости ламинарных неизотермических потоков в результате конкуренции вынужденной и свободной конвекции [1,5].

Отсутствие данных об условиях потери устойчивости и структуре возникающих вторичных течений, побудили авторов экспериментально исследовать указанные явления для неизотермических течений в вертикальном цилиндрическом канале.

Цилиндрический охлаждаемый канал через теплоизолирующую шайбу из фторопласта соединялся с кварцевой трубой такого же внутреннего диаметра. Кварцевая труба нагревалась спиралью. Длина нагревателя выбиралась в соответствии с необходимостью равномерного прогрева потока до заданной температуры.

Цилиндрический канал холодильника, внутренним диаметром 0.022 м, длиной 0.15 м, изготовленный из латуни, охлаждался водой с помощью термостата. В холодильнике была вырезана вертикальная щель, длиной 0.12 м и шириной 0.002 м, используемая для наблюдения. На выходе из холодильника был установлен двухкоординатник, на котором жестко укреплялся лазер (ЛГН-207Б) и термопара для измерения температуры потока внутри холодильника. Аэрозоль хлористого натрия, (средний размер частиц порядка 1 мкм) полученный конденсационным способом, служил в качестве индикатора для наблюдения за движением элементарных объемов газовой среды.

На рис.1 (а,б,в) приведены результаты визуальных наблюдений за структурой потока при постоянном числе Рейнольдса ($Re=1.4$), температуре стенки холодильника ($T_{ст}=24^{\circ}\text{C}$) и различных температурах нисходящего потока воздуха на входе в холодильник ($T_{вх}$).

Если $T_{вх} = T_{ст}$, то течение ламинарное (рис. 1а). С увеличением температуры потока течение остается ламинарным вплоть до достижения некоторого значения температуры, названного критическим T_{kp} . При $T_{вх} = T_{kp} = 50^{\circ}\text{C}$

наблюдается резкий переход от ламинарного течения к вихревому с тороидальной структурой (рис. 1б). При этом, на некотором расстоянии в обе стороны от центра трубы, и вниз от входа (система координат на рис. 1 представлена в относительных единицах) расположены центры вихревых колец. С нижней поверхности тора, вблизи оси трубы, наблюдается срыв потока и движение аэрозольных частиц осуществляется по затухающим спиралевидным траекториям, переходящим в ламинарный односторонний поток. При дальнейшем увеличении T_{bx} качественный характер течения остается прежним, изменяются лишь параметры вихревого тороида (рис. 1в соответствует $T_{bx}=60^{\circ}\text{C}$), тор перемещается вверх и вытягивается, что приводит к уменьшению его поперечных размеров.

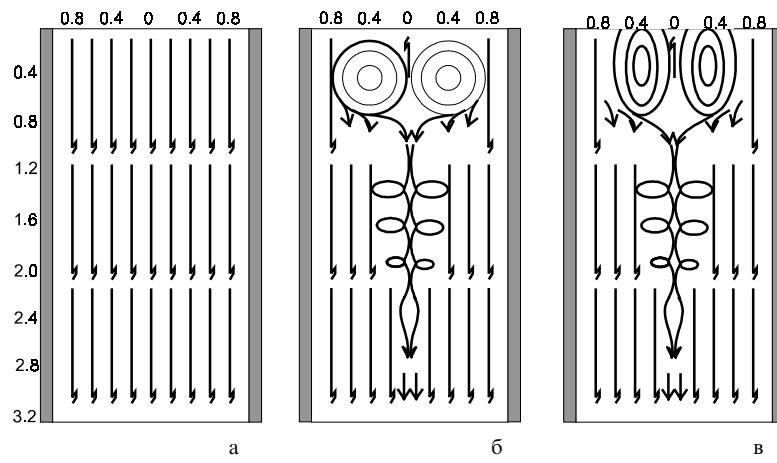


Рис.1.

Аналогичная картина наблюдается при других объемных расходах газа.

На рис. 2 показана зависимость средней скорости потока от температуры на входе для критических условий. Данная кривая характеризует неустойчивые состояния потока и разделяет два устойчивых течения с различными структурами, описанными выше.

Область (1) - область ламинарных односторонних потоков, а область (2) - область течений с вихревой тороидальной структурой. Переход из одной области в другую можно реализовать либо путем изменения T_{bx} при постоянной скорости $\langle V \rangle$, либо путем изменения скорости потока при постоянном перепаде температур.

Физическая модель изменения структуры потока выглядит следующим образом: наличие больших перепадов температур вблизи стенки холодильника на входном участке приводит к появлению в его центральной части

выталкивающих сил Архимеда, направленных навстречу потоку. Выталкивающие силы подтормаживают центральную часть набегающего потока и, при определенных условиях, в области потока с максимальной температурой, возможна его остановка.

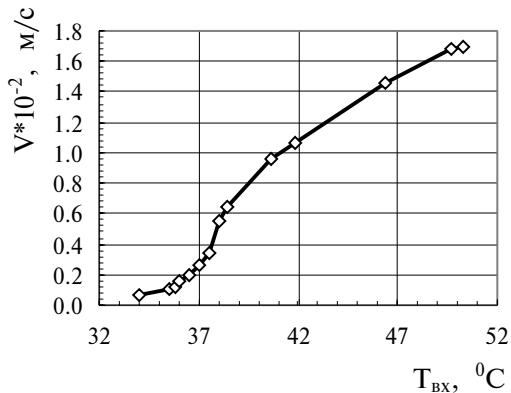


Рис.2.

Состояние, при котором в потоке появляется область с нулевой скоростью, можно назвать неустойчивым или критическим. Переход через это состояние приводит к появлению устойчивого потока с торообразной вихревой структурой на входе.

Литература

1. Петухов Б.С. Теплообмен и сопротивление при ламинарном течении жидкости в трубах.- М.: Энергия, 1967.
2. Яламов Ю.И., Щукин Е.Р., Гайдуков М.Н. Теория термодиффузиофоретического осаждения умеренно крупных и мелких аэрозольных частиц в плоских и цилиндрических каналах. -В сб.:Физика аэродисперсных систем и физическая кинетика, Калинин, 1975, С. 104-127.
3. Липатов Г.Н., Чернова Е.А. Осаждение высокодисперсного аэрозоля в плоском и цилиндрическом каналах. / Деп. в УкрНИИНТИ, N2298 от 23.09.86, с.12.
4. Lipatov G.N., Chernova E.A., Semenyuk T.I./ Strange behaviour of aerosol particles at nonisothermal flow in a cylindrical channel //J.Aerosol Sci. 1991. V.22, N8. P.724-728.
5. Yao L.S. Is a fully developed and non-isothermal flow possible in a vertical pipe?/ Int. J. Heat Mass Transfer. 1987. V. 30, No4, P. 707-716.

Диффузионная зарядка ультрамелких частиц атмосферного аэрозоля

Щекатолина С. А., Григоренко С. В.

*Одесская государственная академия холода,
г. Одесса, 270100 ул. Дворянская 1/3*

Введение

Теория зарядки капель, радиус которых значительно превышает среднюю длину свободного пробега иона в газе, хорошо отработана. Распространение теории на случай частиц, радиус которых значительно меньше или сравним со средней длиной свободного пробега иона, является более сложным. В этом случае только ограниченное число экспериментальных работ может быть использовано для сравнения с теорией. Теория Н.А.Фукса [1], полученная из рассмотрения стационарного уравнения диффузии с учетом кулоновских и зеркальных сил, была исследована и улучшена многими авторами. Хотя метод [1] во многом интуитивен, его результаты хорошо согласуются с более точными исследованиями [2-4]. В то же время теоретические модели, базирующиеся на методе “ограничивающей сферы” [1], сталкиваются с проблемой нахождения радиуса такой искусственно вводимой сферы, что приводит к необходимости дополнительных допущений. Кроме того, существующие теории не рассматривают возможности отрыва уже захваченных частицей ионов в процессах испарения и возгонки, при нормальных условиях наблюдающихся у капель низкокипящих жидкостей. Разработанная авторами адсорбционно-диффузионная модель зарядки представляет собой попытку решения перечисленных вопросов. Целью настоящей работы является распространение разработанной авторами адсорбционно-диффузионной модели на рассмотрение процесса захвата ионов ультрамелкими аэрозольными частицами.

Теория.

Процесс накопления заряда частицей, находящейся в ионной среде, может быть описан как стохастический процесс приобретения-потери заряда при помощи системы дифференциальных уравнений [5]:

$$\begin{aligned} \frac{dN_0}{dt} &= -\beta_{01} N_0 n_0, \\ \frac{dN_1}{dt} &= \beta_{01} N_0 n_0 - \beta_{12} N_1 n_0, \\ &\dots \\ \frac{dN_p}{dt} &= \beta_{(p-1)p} N_{(p-1)} n_0 - \beta_{p(p+1)} N_p n_0, \end{aligned} \tag{1}$$

где β является комбинационным коэффициентом захвата, причем первый индекс равен заряду частицы до столкновения с ионом, а второй - после столкновения, N - число частиц, несущих заряд p , n - концентрация ионов.

Для расчета комбинационных коэффициентов в данной работе была использована ранее разработанная модель адсорбционно-диффузионной зарядки частиц атмосферного аэрозоля [6-8]. Согласно модели, величина заряда, приобретаемого аэрозольной частицей, находящейся в среде ионизированного газа, обуславливается двумя процессами - диффузией ионов в кулоновском поле частицы и процессами адсорбции-десорбции, происходящими на ее поверхности. Предложенная теория адсорбционно-диффузионной зарядки была распространена на рассмотрение процесса зарядки в униполярной и биполярной среде во всем диапазоне размеров частиц. На базе решения системы уравнений, описывающих диффузионную зарядку как процесс, происходящий вследствие осаждения ионов, достигших поверхности частицы, и отрыва уже захваченных ионов, были получены следующие выражения для комбинационных коэффициентов захвата:

$$\beta = \frac{\frac{4}{3} \pi a^2 \varphi_e v_0 \psi F_2}{1 + \frac{av_0 \psi F_1}{3\varphi D}} \quad (2)$$

где v_0 - средняя скорость теплового движения ионов, ψ - поправочный коэффициент к величине средней скорости, отражающий влияние взаимодействий частица-ион, φ - приведенная потенциальная энергия взаимодействия, F_1 , F_2 - безразмерные комплексы, зависящие от ψ и ε - числа Кнудсена, a - радиус частицы, D - коэффициент диффузии.

При расчете коэффициентов, представленных выражением (2), была использована методика, разработанная для свободно-молекулярного режима зарядки. В этом случае были проведены численные расчеты, включающие в себя решение уравнений зарядки с одновременным вычислением интегралов, входящих в выражение для $\psi(\varphi)$, которое в случае разноименных зарядов частицы и осаждающихся ионов имеет вид:

$$\psi = 2 - \frac{\varphi \varepsilon (2 + \varepsilon) / 2 + \varepsilon (1 + \varepsilon) + \varepsilon^3 / 3}{\int_0^\varepsilon e^{1+t} (1+t)^2 dt} \quad (3)$$

Для одноименных зарядов

$$\psi = \frac{\int_0^{\varepsilon} e^{\frac{-2\varphi}{1+t}} (1+t)(1+t+\varphi) dt}{\int_0^{\varepsilon} e^{\frac{-\varphi}{1+t}} (1+t)^2 dt} \quad (4)$$

При нулевой энергии взаимодействия средняя скорость потока ионов равна средней скорости теплового движения, по мере увеличения заряда в случае одноименных зарядов средняя скорость приближается к нулю, в случае разноименных - к максимальному значению, равному $2v_0$. Учет изменения скорости согласно (3), (4) привел к существенному отличию величины рассчитанных таким образом потоков от результатов Г.Л.Натансона [9] в области мелких частиц. В соответствии с данными [9] при зарядке частицы одноименно заряженными ионами величина потока ионов на частицу не меняется в диапазоне ультрамелких размеров ($a=10^{-8}\text{-}10^{-9}\text{м}$). В то время как учет рассчитанной согласно (4) поправки к величине средней скорости приводит к существенному уменьшению величины потока для частиц меньших размеров. При зарядке аэрозольной частицы разноименно заряженными ионами согласно [9] в ультрамелком диапазоне зарядка практически не происходит. Расчеты согласно (3), наоборот, позволяют и в этом случае предсказать появление существенных потоков.

При зарядке в униполярной ионной среде было получено следующее выражение для скорости зарядки:

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{4\pi a^2}{\varepsilon} \psi F_2 \left[1 - \frac{\psi F_1}{\varepsilon \varphi + \psi F_1} \right] - \varphi, \quad (5)$$

где $\tau = K_v t$ - приведенное время, представляющее собой произведение фактического времени на коэффициент десорбции. На основе модели адсорбционной зарядки частиц были получены зависимости роста заряда от времени при зарядке частиц в униполярной и биполярной ионной среде, а также значения предельного и максимального зарядов и времени их достижения [6,8]. Расчет процесса униполярной зарядки аэрозольных частиц в свободно-молекулярном и переходном режиме сводится к последовательности:

- 1) нахождение средней скорости потока ионов согласно (3),(4),
- 2) решение уравнения $\frac{d\varphi}{d\tau} = 0$ и нахождение величины предельного заряда,
- 3) получение зависимости заряда от размера. Соответствующие результаты представлены на рис.1, где s - коэффициент, характеризующий соотношение интенсивности процессов адсорбции и десорбции, знаки "+" и "-" относятся

к случаю захвата аэрозольной частицей соответственно разноименно и одноименно заряженных ионов.

На основе предложенной модели зарядки была разработана методика расчета коэффициентов зарядовой аккомодации. По мнению ряда авторов, коэффициенты аккомодации могут быть рассчитаны исходя из таких свойств ионов, как масса, подвижность, средняя длина свободного пробега, средняя скорость, коэффициент диффузии. Соответствующие данные приведены в работах [10-12], откуда следует, что между последними исследованиями существует соответствие, исключая данные [1]. Некоторые авторы определяют коэффициенты аккомодации экспериментально, например, [13]. Представленные в работе формулы для коэффициентов аккомодации были получены путем приравнивания выражений, отражающих законы роста частицы, с одной стороны, за счет реакций на поверхности и молекулярной бомбардировки и, с другой стороны, в соответствии с адсорбционной моделью. В случае роста капли за счет реакций на поверхности ($\varepsilon \rightarrow 0$)

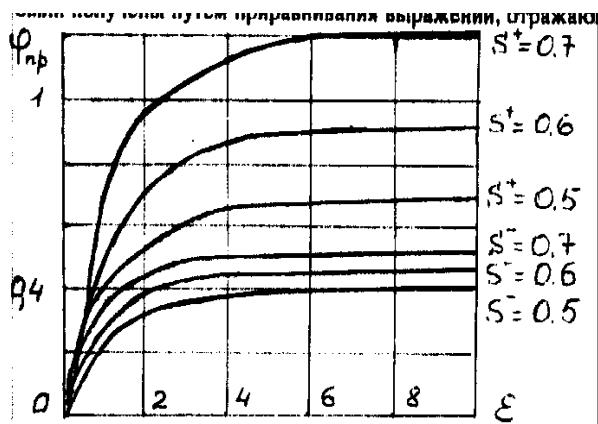


Рис.1. Зависимость величины предельного заряда от числа Кнудсена при униполярной зарядке.

$$\alpha_i = \frac{K_v m v_0}{8 p_1 a^2} \frac{\frac{\varphi}{\varphi_e} \left(\frac{s \psi F_2}{\varepsilon \varphi + \psi F_1} - 1 \right)}{1 - \frac{1}{3} \frac{\varphi}{\varphi_e} \left(\frac{a_0}{a} \right)^3} \quad (6)$$

Здесь p_1 -давление на бесконечно большом расстоянии от частицы, p_d - давление у поверхности. Когда рост осуществляется за счет молекулярной бомбардировки ($\varepsilon \rightarrow \infty$)

$$\alpha_{ia} = \alpha_i \frac{p_1}{p_1 - p_d} \quad (7)$$

и значения $\psi(\phi)$ определяются численным интегрированием.

Результаты

Рассчитанные согласно (2) значения комбинационных коэффициентов захвата сравнивались с результатами эксперимента [14] по униполярной зарядке аэрозольных частиц размером более 4 нм в воздухе. Значения комбинационных коэффициентов определялись в [14] по величине измеренной заряженной фракции и известным параметрам зарядки. Необходимо отметить, что, хотя число заряженных частиц зависит от производительности генератора nt , комбинационные коэффициенты не зависят от производительности, и все экспериментальные точки, полученные при разных значениях nt , могут быть представлены на одной кривой как функция размера частиц. Поскольку при зарядке ультрамелких частиц они редко могут захватить более одного заряда, единственным необходимым коэффициентом для определения скорости формирования однозарядных частиц является β_{01} , значения которого приведены в табл.1.

Табл.1. Экспериментальные и теоретические значения комбинационных коэффициентов захвата как функции размера частицы

диаметр, нм nt c/cm^3	$\beta_{\text{зах}}$			$\beta_{\text{ад}}$		
	$3.02 \cdot 10^6$ NaCl/Ag	$7.20 \cdot 10^6$ NaCl/Ag	$1.03 \cdot 10^7$ NaCl/Ag	[1] NaCl/Ag	[14] NaCl/Ag	авторы NaCl/Ag
4	1.65/-	1.48/-	2.08/-	1.71/-	1.48/-	
5	1.96/-	1.98/2.19	2.06/1.83	3.00/3.00	2.13/2.25	2.04/1.50
6	2.46/-	2.72/2.55	2.59/2.59	3.80/3.80	2.90/3.00	2.68/1.98
7	2.85/3.54	2.75/2.57	3.52/2.74	5.02/5.02	2.88/3.27	3.41/2.52
10	5.12/5.12	5.09/5.31	5.20/4.98	8.80/8.80	4.95/5.64	6.09/4.52
14	8.39/9.34	8.14/8.95	7.77/8.87			10.8/8.09
17	11.4/-	10.8/-	10.4/-			15.1/-
20	16.0/14.8	13.8/14.8	15.3/15.4	25.0/25.0	10.2/12.2	20.0/15.2
25	23.2/-	22.5/-	22.2/-			29.0/-
30	29.1/36.1	27.3/32.9	27.5/32.8	42.0/42.0	17.8/20.1	38.8/30.4
40	46.8/56.6	41.8/54.1	45.0/53.9	60.5/60.5	24.1/29.8	58.9/47.6
50	69.4/80.9	62.7/76.45	58.5/-	81.0/81.0	32.4/40.5	78.0/64.7

В таблице представлены значения комбинационных коэффициентов, рассчитанных в [14] по результатам эксперимента, и значений, предсказанных теорией Н.А.Фукса [1] и В.Марлоу, Д.Брока [15]. Из сравнения следует, что предложенная адсорбционно-диффузионная модель зарядки описывает

результаты эксперимента со средней погрешностью 1,5-25%, теория [1] - 4-71%, теория [14] - 3,5-49%. Наилучшего согласования теория [1] достигает при рассмотрении более крупных частиц диаметром свыше 50 нм. Теория [15] является более предпочтительной для ультрамелкого диапазона, поскольку наилучшее согласование наблюдается в области частиц размером менее 20 нм. Этот факт может объясняться тем, что теория [15] принимает во внимание распределение ионов по скоростям, учет которого является важным для более мелких частиц. Во всем рассмотренном диапазоне размеров адекватно описывать результаты эксперимента позволяет применение адсорбционно-диффузионной модели зарядки. Сравнение теоретических и экспериментальных значений комбинационных коэффициентов представлено на рис.2.

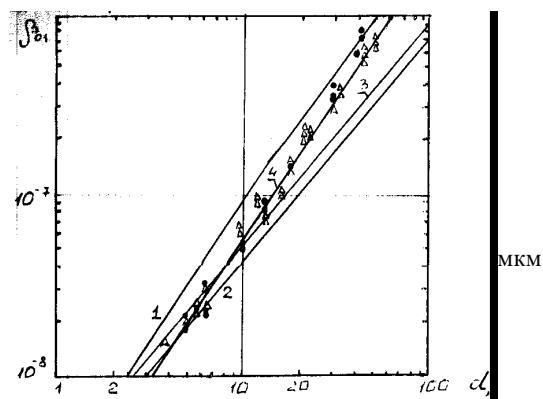


Рис. 2. Сравнение теоретических и экспериментальных значений комбинационных коэффициентов захвата при зарядке частиц Δ - NaCl, • - Ag :
1- согласно [1], 2 - согласно [15] для NaCl, 3 - согласно [15] для Ag, 4 - согласно (2).

Выводы.

Применение адсорбционно-диффузионной модели к описанию процесса зарядки в свободно-молекулярном и переходном режиме позволило рассчитать диаметром 4-20 нм. Подобное несоответствие может объясняться, во-первых, неучетом в [1] влияния энергии взаимодействия частица-ион на величину средней скорости потока ионов. Кроме того, приведенная в [1] таблица значений коэффициентов зарядовой аккомодации использует нереалистичный набор ионных свойств.

Теории, основанные на применении метода “ограничивающей сферы”, используют разные значения величины радиуса воображаемой сферы, на поверхности которой происходит приравнивание диффузионного и

молекулярно-кинетического потоков. В отличие от них, адсорбционно-диффузионная модель хотя и использует метод приравнивания потоков, позволяет уйти от определения радиуса “ограничивающей сферы”, включая в рассмотрение дополнительное уравнение баланса ионов. Адсорбционно-диффузионная теория принимает во внимание возможность отрыва уже захваченных частицей ионов помимо того, что не все подлетевшие вплотную к поверхности частицы ионы считаются обязательно захваченными. Теории, приведенные для сравнения предполагают, что контакт иона с частицей всегда приводит к захвату, а возможность отрыва не рассматривается вообще.

Таким образом, учет перечисленных факторов в рамках разработанной адсорбционно-диффузионной модели зарядки позволил с большей степенью достоверности описывать экспериментальные данные по зарядке ультрамелких аэрозольных частиц. Приведенные в работе значения комбинационных коэффициентов, полученные в рамках рассмотрения процесса униполярной зарядки, являются пригодными для описания процесса зарядки частиц ионами разной полярности. Приведенные в работе значения комбинационных коэффициентов могут быть использованы при решении систем уравнений типа (1).

Литература

1. Fuchs N.A. Geophys. Pura Appl., 1963, Vol.56. P.185-193.
2. Hoppel W.A., and Frick G.M. Aerosol Sci. Technol., 1986. Vol.5, P.1-21.
3. Suzuki K. Aerosol Sci. Technol., 1988, P. 97-102.
4. Wiedensohler A., and Fissan H.J. J. Aerosol Sci., 1988. Vol.19, P.867-870.
5. Boisdran Y., and Brock J.R. Atmos. Environ., 1970. Vol.4, P.35-50.
6. Григоренко С.В., Яценко В.В., Щекатолина С.А. Матер. 60-й науч.-теор. конф. ОГАХ, 1995, Одесса, “Экотех”, С. 52.
7. Moskovchenko S.V., and Yatsenko V.V. Proc. 9th Int.Conf. on Atmos.Electricity, 1992, St.Petersburg, A.I.Voeikov Main Geophys. Observ., Vol.2, P.565-570.
8. Московченко С.В. Тез. 1-ой межд.конф. “Эколог. пробл. городов и пром. регионов”, Одесса, 16-21 сент. 1991.
9. Натансон Г.Л. // ЖТФ, 1960. Т.30, N5, С.538-551.
10. Kirsch A.A., and Zagnit'ko A.V. J. Colloid Interface Sci., 1981. Vol.80, P.111.
11. Friedlander S.K. Smoke, Dust and Haze, 1977, Pergamon Press, Oxford, 592 p.
12. Adachi M., Kousaka Y., and Okuyama K. J. Aerosol Sci., 1985. Vol.16, P.109-123.
13. Kudritsky S.B., and Malyarova L.V. J.Aerosol Sci., 1990. Vol.21, P.5123-5126.
14. Pui D.Y.H., Fruin S., and McMurry P.H. Aerosol Sci.Technol., 1988. Vol.8, P.173-187.
15. Marlow W.H., and Brock J.R. J.Colloid Interface Sci., 1975. Vol.50, P.32-38.

О влиянии подъемной силы Магнуса на движение частиц в потоке газовзвеси

Яценко В. П., Шрайбер А. А.

Институт проблем энергосбережения НАН Украины, г. Киев

При движении в потоке газовзвеси частицы, в особенности достаточно крупные, приобретают интенсивное вращательное движение. Основными причинами этого являются неправильная форма частиц, градиент скорости несущей среды, столкновения частиц между собой, со стенками канала и др. В результате вращения частиц возникает сила Магнуса, величина которой определяется по формуле

$$\vec{F} = C \rho_g (\delta / 2)^3 \vec{\Omega}_r \times \vec{U}_r, \quad \vec{\varphi}_r = \vec{\varphi}_g - \vec{\varphi}_p \quad (\varphi = \Omega U), \quad (1)$$

где \vec{U} , $\vec{\Omega}$ - поступательная и угловая скорости, r - плотность, d - диаметр частицы, величины с индексами g , p относятся к газу и частицам. На основании анализа размерностей легко показать, что для гладких шарообразных частиц в несжимаемой среде значение коэффициента C однозначно определяется двумя комплексами, например, числами Рейнольдса $Re_U = U_r d/n$, $Re_\Omega = \Omega_r d^2/n$ (n - коэффициент кинематической вязкости). При $Re_U \gg 0$, $Re_\Omega \gg 0$ известное теоретическое решение [1] дает $C = p$, в другом крайнем случае $Re_U \ll 1$, $Re_\Omega \ll 1$ согласно [2] $C = 8p/3$. Для промежуточных значений Re теоретические решения до настоящего времени не получены, однако известен ряд экспериментальных работ [3-9]. В этих работах значение F обычно вычисляется по формуле

$$F = 0.5\pi C_L \rho_g (\delta / 2)^2 U_r^2 \quad (2)$$

и опытные данные представляются в координатах $\Gamma - C_L$, где $\tilde{\Lambda} = 2 Re_\Omega / Re_U$. По нашему мнению, такая обработка данных неудобна, т. к. коэффициент C более консервативен, и его определение проще.

На рис. 1 приведены результаты [3-8] в координатах $Re_\Omega - C$; поскольку в этих работах измерения проведены в некоторых диапазонах Re_Ω , а значения C получены с определенной погрешностью, зависимости $C(Re_\Omega)$ представлены в виде прямоугольников 1-9 (здесь $Re_U \sim 20, 4000, 20, 50, 100, 1000, 13000, 2300$ и 2300 соответственно). Анализ этих данных позволяет

сделать некоторые выводы. (1) Измерения не подтверждают решение [2] для больших Re_Ω , Re_U - коэффициент C быстро уменьшается с ростом вращательного числа Рейнольдса. (2) Ряд областей значений Re_Ω , Re_U практически не изучен. (3) При низких Re_U коэффициент C убывает с ростом Re_U , в то время как при больших Re_U эта зависимость противоположна. (4) Некоторые данные (например, [6]), нельзя признать надежными, т. к. метод измерения обладает низкой разрешающей способностью. Наши расчеты, проведенные при условиях опытов [6], показали, что расхождение между траекториями частиц при $C=0$, р существенно меньше погрешности измерений.

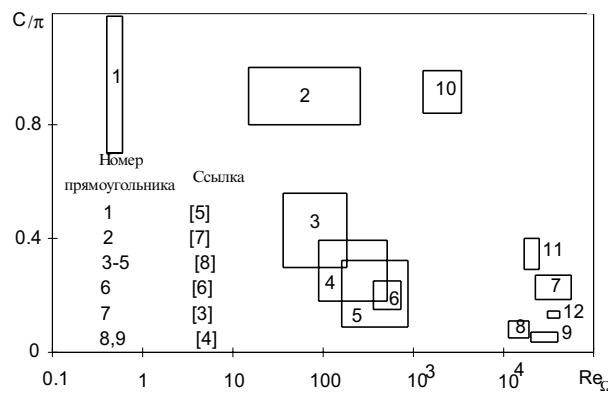


Рис.1.

Единственная попытка обобщить экспериментальный материал предпринята в [9]. На основании данных [4,6,7] и результатов собственных измерений получена формула

$$C = 6.05\pi Re_\Omega^{-0.39} \quad (100 < Re_\Omega < 36000), \quad (3)$$

недостатком которой является отсутствие учета влияния Re_U . Для получения этой зависимости были проведены опытные исследования свободного падения вращающегося сферического тела. Пластмассовые полые или сплошные шарики различных размеров с помощью специального устройства приводились во вращение с некоторой угловой скоростью Ω_{p0} и падали в покоящемся воздухе. Значение Ω_{p0} измерялось в стробоскопическом освещении по метке, нанесенной на поверхность шарика. Измерялась абсцисса x .

точки падения частиц, отсчитываемая от вертикали, проходящей через их центр в начальный момент. В условиях опытов единственной причиной уклонения частиц от вертикали является эффект Магнуса, т.е. данный метод (в сравнении, например, с [6]) имеет высокую разрешающую способность.

Значение x^* определялось также путем численного интегрирования системы лагранжевых уравнений поступательного и вращательного движения частиц. В уравнениях движения не учитывались эффект присоединенной массы, градиент давления и сила Бассе, которые, как показали оценки, в данных условиях заведомо малы. Уравнения имеют вид [10]

$$m \frac{du_p}{dt} = -au_p + bv_p \Omega_p; \quad a = \pi \delta \tilde{\rho}_g |U_p| C_R / 8 \quad (4)$$

$$m \frac{dv_p}{dt} = -av_p - bu_p \Omega_p + mg; \quad b = C \rho_g \delta^3 / 8 \quad (5)$$

$$I \Omega_p / dt = -C_I \rho_g \delta^5 \Omega_p^2 / 64, \quad (6)$$

где u_p, v_p - горизонтальная и вертикальная составляющие скорости, t - время, $\tilde{\rho}_R$ - коэффициент аэродинамического сопротивления, m, I , масса и момент инерции частицы, g - ускорение силы тяжести, C_W - коэффициент сопротивления вращению (вычисляется согласно [11]). Система (4)-(6) интегрировалась численно с начальными условиями $t = 0, u_p = 0, v_p = 0, \Omega_p = \Omega_{p0}$, и для каждого опыта подбиралось такое значение C в (1), которое обеспечивало наилучшее совпадение опытных и расчетных абсцисс x^* . В качестве примера на рис. 2 показаны траектории движения частицы, построенные при «экспериментальных» значениях C (сплошные линии) и $C = p$ (штриховые линии); кривые 1, 2, 3 соответствуют $W_{p0} = 36, 220$ и 386 c^{-1} .

х, м

у, м

Рис. 2.

Из этих данных видно, что при достаточно больших угловых скоростях использование классического решения [1] приводит не только к количественным, но и к существенным качественным искажениям реальной картины движения частиц: начиная с определенного момента, они движутся практически горизонтально.

Следует заметить, что за время падения шарика поступательное число Рейнольдса менялось от 0 до конечных значений $\sim 10^4$. Поэтому для обработки опытных данных необходимо выбрать некоторое среднее значение Re_U . Для

этого используем следующий прием. Численные результаты показали, что за время падения шарика угловая скорость меняется не более чем на 3%, влияние силы Магнуса на его вертикальное движение мало и $u_p \ll v_p$. Поэтому, опуская второй член правой части (5) и полагая $W_p \gg \text{const}$, $U_p \gg v_p$, $C_R \gg \text{const}$, легко получить приближенное аналитическое решение (4) - (5).

$$u_p = A [1 - 1/\tanh(gt/w)]; \quad v_p = w \tanh(gt/w); \quad A = C\Omega_p \delta / (\pi C_R) \quad (7)$$

$$y = (w^2/g) \ln \tanh(gt/w); \quad x = A \{t - (w/g) [2 \operatorname{arctg} \operatorname{exp}(gt/w) - \pi/2]\},$$

где w - скорость витания частицы. Сравнение скоростей и координат частицы, найденных численным интегрированием (4) - (6), с одной стороны, и вычисленных по формулам (7), с другой стороны, показывает, что для условий опытов расхождения между ними не более 2-3%. Теперь в уравнении (4) дополнительно полагаем $v_p \gg \text{const} = \langle v_p \rangle$, тогда его решение примет вид

$$u_p = A [1 - \exp(-g\langle v_p \rangle t/w^2)]; \quad (8)$$

$$x = A \{t - w^2 (g\langle v_p \rangle)^{-1} [1 - \exp(-g\langle v_p \rangle t/w^2)]\}$$

Приравнивая значения \dot{x} , вычисленные из (7) и (8), находим некую эквивалентную $\langle v_p \rangle$, которая дает то же уклонение \dot{x} , что и реальная переменная $v_p(t)$.

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис. 1 в виде прямоугольников 10 -12 (здесь $Re_U \sim 3000, 3600$ и 5200). Эти данные совместно с наиболее надежными результатами из литературы обрабатывались раздельно для областей $Re_U < 120$ и $Re_U > 1000$, где характер зависимости $C(Re_U)$ различен (см. выше). В итоге получены формулы

$$\frac{C}{\pi} = \begin{cases} 2,81 Re_{\Omega}^{-0,208} Re_U^{-0,344}, & 0,24 < Re_{\Omega} < 10^3, \\ & Re_U' < 120 \\ 0,94, & Re_{\Omega} < 260, \\ & 2000 < Re_U < 6000 \\ 19,5 Re_{\Omega}^{-0,846} Re_U^{0,438}, & 2 < Re_{\Omega} \cdot 10^{-3} < 38, 1000 < Re_U < Re_U'' \\ Re_U' = \max(20,2 Re_{\Omega}^{-0,605}, 1); & Re_U'' = \min(1690 + 0,53 Re_{\Omega}, 1,4 \cdot 10^4) \end{cases} \quad (9)$$

С учетом зависимости (9) выполнены исследования закономерностей движения и осаждения частиц в плоском горизонтальном канале. Задача решалась в двумерной лагранжевой постановке. Исходные уравнения записывались аналогично (4) - (6). Поле скоростей газа моделировалось известным соотношением $u_g = u_g^* (2y/H)^{1/7}$, где u_g^* - продольная скорость газа на оси канала, y - расстояние от стенки, H - высота канала. Поперечная составляющая скорости газа принималась равной нулю. Уравнения движения замыкались с помощью соотношений для $u_p^{'}, v_p^{'}, \Omega_p^{'}$, характеризующих взаимодействие частиц со стенкой канала

$$u_p' = (5 + 2k_\tau)u_p/7 \pm (k_\tau - 1)\delta\Omega_p/7; \quad v_p' = k_n v_p. \quad (10)$$

$$\Omega_p' = (5k_\tau + 2)\Omega_p/7 \mp 10u_p(1 - k_\tau)/7\delta \quad (11)$$

Здесь k_n, k_t - коэффициенты восстановления нормальной и тангенциальной составляющих скорости при ударе, величины со штрихом соответствуют движению после удара о стенку, нижний знак относится к соударению с нижней стенкой (дном) канала, верхний - с верхней. Влияние $d u_g/dy$ на изменение Ω_p не учитывалось. Расчеты выполнены для $d = 1,9 \cdot 10^{-3}$ м, $\rho_p/\rho_g = 1000$, $u_g^* = 20$ м/с, $k_n = -0,62$, $k_t = 0,33$, $H = 0,1$ м.. Предполагалось, что частицы вводятся в точку на оси канала при $W_p = 0$, $u_p = 0, v_p = 0$.

На рис. 3 в качестве примера показаны траектории движения частиц с учетом их вращения (сплошные линии) и без учета вращения (штриховые линии). Здесь $Y = 2y/H$, $X = 2x/H$. Из рисунка видно, что при выбранной скорости газа вращающиеся частицы перемещаются вдоль канала, совершая скачкообразное движение от дна к потолку и обратно. Если же в уравнениях движения вращение не учитывать, то частицы при $X > 50$ оседают на дно канала, совершив до этого несколько затухающих «скакков». Эти результаты согласуются с известными оценками, приведенными в [12].

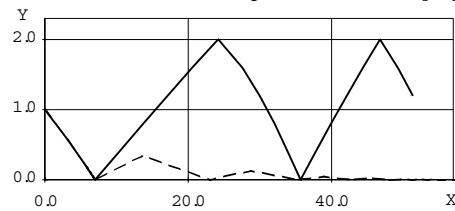


Рис.3.

Выводы. На основании обработки наиболее надежных опытных данных получены обобщающие формулы (9), позволяющие вычислить величину силы Магнуса при умеренных и высоких числах Рейнольдса. Показано, что эффект Магнуса оказывает большое влияние на движение и взвешивание частиц в потоках газовзвеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке INTAS (грант № 94 - 4348)

Литература

1. Rubinow S.I., Keller J.B. The transverse force on a spinning sphere moving in a viscous fluid// J. Fluid Mech., 1961. V.11, P. 447-459.
2. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч. 1.- М.: Наука, 1987.-464 с.
3. Дементьев М. А. Транспортирование одиночного твердого тела неоднородным потоком жидкости // Изв. ВНИИГ, 1955, вып. 54, С. 3-26.
4. Barkla H.M., Auchterlonie L.J. The Magnus or Robins effect on rotating spheres // J. Fluid Mech., 1971. V. 47, P. 437-447.
5. Oesterle B. Repartitions de concentration dans un écoulement gaz-solide. Origine et influence des forces de portance // C. R. Acad. Sci. Paris, 1979. V. B288, № 10, P. 167-170.
6. Цудзи, Морикава, Мидзуно. Экспериментальное измерение силы Магнуса для вращающегося шара при малых числах Рейнольдса // Теорет. основы инж. расчетов, 1985, № 4. С. 254-261.
7. Yamamoto F. A study of motion of a sphere in air flow through a horizontal pipe // Bull. JSME, 1986. V. 29, № 253, P. 2055 - 2061.
8. Oesterle B., Dinh Tri B., Vial J.L. Measurements of lift and torque on a rotating sphere at intermediate Reynolds numbers // Mech. Res. Commun., 1991. V. 18, P. 145-150.
9. Яценко В.П., Наумов В.А., Соломенко А.Д. О коэффициенте в формуле для силы Магнуса при больших числах Рейнольдса // Моделирование в механике, 1992. Т. 6, № 4, С. 150 - 156.
10. Шрайбер А.А., Гавин Л.Б., Наумов В.А., Яценко В.П. Тurbulentные течения газовзвеси. -Киев: Наук. думка, 1987.
11. Dennis S. C. R., Singh S. N., Ingham D. B. The steady flow due to a rotating sphere at low and moderate Reynolds numbers // J. Fluid Mech., 1980. V. 101, № 2, P. 257-279.
12. Шрайбер А.А., Милютин В. Н., Яценко В.П. Гидромеханика двухкомпонентных потоков с твердым полидисперсным веществом. -Киев: Наук. думка, 1980.

Дифракция лазерного излучения на кластеризованной компоненте слезной жидкости человека

Буйко А.С.¹, Федчук А.П., Барняк Е.М.²

¹ Институт глазных болезней и тканевой терапии им. акад. В.П.Филатова

² Одесский государственный университет им. И.И.Мечникова

Одесса-110, ул. Балковская 30-а, кв.79

Введение

Слезная жидкость человека является весьма сложным и малоизученным объектом живой природы [1]. Функции, которые выполняет слезная жидкость, включают в себя защиту поверхности глаза путем снижения трения между поверхностями глаза и век; она играет также роль противоинфекционного барьера на пути болезнетворных бактерий и вирусов, способных поразить орган зрения [2]. Эти функции могут быть выполнены с наибольшей эффективностью при условии определенной структурной упорядоченности молекул, входящих в состав слезной жидкости. По данным биохимических исследований [3], в состав слезной жидкости входит липидная фракция, которая может играть роль мезофазы, ответственной за возникновение лигнотропного состояния препарата.

Целью данной работы является исследование структурных свойств слезной жидкости человека, связанных со степенью их упорядоченности с помощью фрактального анализа картины дифракционного рассеяния лазерного излучения.

Методика эксперимента

Образцы СЖ здоровых доноров в возрасте от 18 до 20 и от 50 до 60 лет помещались между стеклянными пластинами на которые были нанесены прозрачные проводящие покрытия $\text{SnO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$. Величина зазора между пластинами фиксировалась с помощью изолирующих прокладок и составляла 50 мкм. Излучение гелий-неонового лазера ($\lambda=0.6328$ мкм), проходя через ячейку, дифрагировало на частично упорядоченной фазе СЖ и в результате интерференции на мишени возникала спекл-картина. Изображение фиксировалось фотографически, а для удобства обработки кластера дифракционных максимумов на мишень была нанесена сетка полярных координат. Расстояние от объекта до мишени было фиксированным и равнялось $l=1$ м.

Результаты эксперимента

В результате эксперимента нами были получены спекл-картины дифракционного рассеяния лазерного излучения препаратами СЖ доноров разных возрастных групп при естественном испарении и при приложении

внешнего электрического поля на образец. Было отмечено, что по мере изменения структуры препарата, угол рассеяния монотонно увеличивался со временем, а при приложении внешнего поля увеличивался и незначительно уменьшался при его снятии. По мере увеличения возраста доноров угол рассеяния существенно уменьшался.

Модель

Рассеяние когерентного излучения на элементах препарата СЖ может быть описано на основе теории дифракции Фраунгофера [4], поскольку волновой фронт лазерного излучения, ввиду малой расходимости луча, можно считать плоским:

$$\frac{I(\Theta)}{I_0} = \left(\frac{\sin U}{U} \right)^2, \quad (1)$$

где I_0 - интенсивность света при $\Theta=0$, $I(\Theta)$ - интенсивность дифрагированного света на угол Θ . Безразмерный дифракционный параметр U выражается в виде:

$$U = \frac{\pi a}{\lambda} \sin \Theta, \quad (2)$$

где λ - длина волны, a - размер рассеивающихся частиц. Считаем, что кластеры распределены в пространстве хаотично. Это дает возможность пользоваться правилом суперпозиции для интенсивностей рассеянного света.

В то же время

$$\frac{I(\Theta)}{I_0} = \frac{N(\Theta)}{N_0}, \quad (3)$$

где N_0 - общее число зарегистрированных точек, $N(\Theta)$ - число точек максимальной интенсивности, попадающих в кольцо данного радиуса и ширины , при этом

$$\Theta = \arctan \left(\frac{r}{1} \right). \quad (4)$$

После ряда преобразований можно получить уравнение вида

$$\sin \left(\frac{\pi a}{\lambda \sqrt{1 + \left(\frac{1}{r} \right)^2}} \right) - \left(\frac{N(r)}{N_0} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\pi a}{\lambda \sqrt{1 + \left(\frac{1}{r} \right)^2}} = 0 \quad (5)$$

Это трансцендентное уравнение относительно a . Решая это уравнение численно, можно найти распределение количества рассеивающих частиц по их размерам. Данные зависимости представлены на рис.1 для случая испарения и на рис. 2 для случая наложения электрического поля.

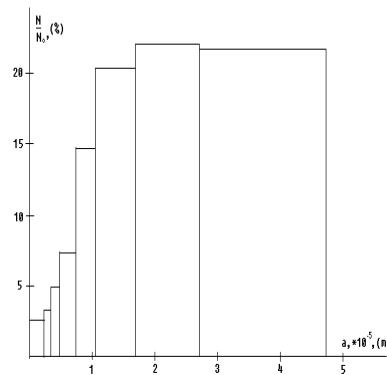
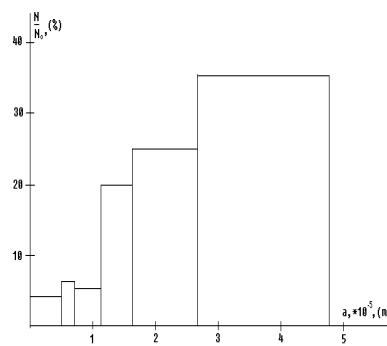


Рис. 1.

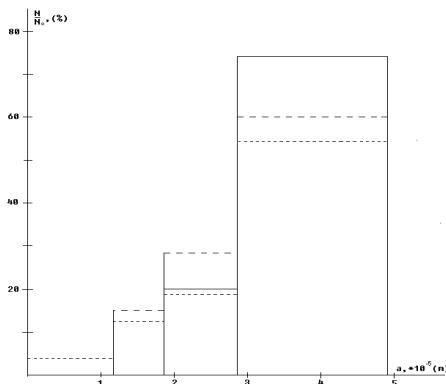


Рис. 2.

Видно, что в обоих случаях «центр масс» гистограмм смещается в область меньших размеров рассеивающих частиц. Известно также, что при испарении концентрация мезофазы возрастает. При этом угол рассеяния, как было отмечено выше, тоже возрастает, следовательно можно заключить, что рассеяние света происходит на промежутках между упорядоченными до мезофазы областями липидных молекул.

При наложении на образец внешнего электрического поля происходит заметное смещение «центра масс» гистограммы в область меньших размеров рассеивающих частиц (рис.2). Слабая релаксация после снятия поля говорит о том, что в мезогенной фазе существует сильное взаимодействие между молекулами, причем действующая напряженность сравнима со средней напряженностью внешнего поля.

С другой стороны, известно [5], что

$$\frac{N(r)}{N_0} = \left(\frac{r}{r_0} \right)^D \quad (6)$$

где D - фрактальная размерность изучаемого объекта. Следовательно, построив график зависимости радиуса рассеяния от числа частиц, попадающих в круг данного радиуса, в двойном логарифмическом масштабе, можно определить фрактальную размерность рассеивающей структуры по тангенсу угла наклона спрямляющихся участков:

$$D = \frac{d(\lg N)}{d(\lg r)} \quad (7)$$

На рис.3 представлена зависимость $\lg N(\lg r)$ для разных возрастных групп.

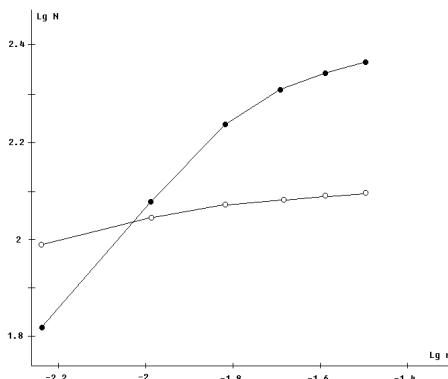


Рис. 3.

Видно, что с увеличением возраста кривая спрямляется и ее наклон существенно уменьшается, т.е. фрактальная размерность с возрастом стремится к меньшим значениям (от 1 к 0,2). Уменьшение фрактальной размерности, а также угла рассеяния с увеличением возраста говорит о том, что с возрастом концентрация липидной фракции в СЖ уменьшается.

Выводы

На основании полученных данных о закономерных изменениях спектрограммы в динамике испарения, изменениях среднестатистических размеров рассеивающих центров и характера релаксации после снятия электрического поля, а также фрактальной размерности объекта, можно утверждать, что СЖ является самоорганизующейся структурой, которая обладает свойством липотропного мезоморфизма.

Из обсуждения полученных экспериментальных данных следует, что:

1.Упорядочение липидной компоненты в препаратах СЖ человека имеет фрактальный характер.

2.Спектрограммы лазерного дифракционного рассеяния позволяют определить характер распределения межчастичных пустот во фрактальном кластере липидной компоненты СЖ по размерам.

3.Показано, что наложение электрического поля приводит к уплотнению фрактального кластера липидной компоненты СЖ.

4.Экспериментально обнаружено, что в разных возрастных группах доноров фрактальная размерность кластера липидной компоненты существенно отличается, уменьшаясь с возрастом донора.

Результаты данной работы могут послужить основой для разработки

новых методов экспресс-диагностики и контроля лечения ряда серьезных заболеваний органа зрения, связанных с неправильным функционированием слезной железы.

Литература

1. Костиленко Ю.П., Мыслук И.В., Девяткин Е.А. Структурно-функциональные единицы слюнной и слезной желез // Арх. Анатомии, гистологии и эмбриологии.-1986.-Т.91,вып.9.-с.80-86.
2. Чеснокова Н.Б., Сосулина Н.Е., Кузнецова Т.П. Ферменты слезы при лечении экспериментального щелочного ожога роговицы гордоксом // Офтальмолог.журн.-1990.-№6.-с.351-354.
3. Терехина Н.А., Петрович Ю.А., Батуева Р.А. Влияние метода сбора слезной жидкости на ее состав.//Лаб.дело.-1989.-№6.-с.27-30.
4. Ландсберг Г.С. Оптика. - М.: Наука, 1976.
5. Федор Е. Фракталы. М.: Мир, 1991, 260 с.

ФИЗИКА ГОРЕНИЯ

Влияние внутреннего реагирования на характеристики горения пористой углеродной частицы

Орловская С.Г., Садковский В.И., Курочкина Т.А.

Одесский госуниверситет

Учёт стефановского течения, возникающего в результате протекания двух параллельных химических реакций, приводит к новым качественным и количественным закономерностям характеристик гетерогенного воспламенения, горения и потухания углеродной частицы в воздухе [1-3]. Однако в этих работах пренебрегается влиянием химических реакций, протекающих внутри частицы на поверхностях пор, на характеристики горения углеродной частицы.

В настоящей работе с учетом стефановского течения анализируется роль внутреннего реагирования в процессах воспламенения, горения и потухания углеродной частицы, находящейся под воздействием лазерного излучения.

Задача о кинетике гетерогенных химических реакций $C + O_2 = CO_2$ (I), $2C + O_2 = 2CO$ (II) и массообмене пористой углеродной частицы с учетом стефановского течения имеет следующий вид:

$$W_{c,s} = -\frac{1}{2} \rho \frac{\partial (d)}{\partial t} = U_{sf} \rho_g, d(t=0) = d_b; \quad (1)$$

$$W_{c,v} = -\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{NS_v}{\pi d^2} \frac{M_c}{M_{o_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_g \langle n_{o_2} \rangle_v, \rho(t=0) = \rho_b; \quad (2)$$

$$k_1 = k_{o1} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), k_2 = k_{o2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), U_{sf} = \frac{M_c}{M_{o_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_g; \quad (3)$$

$$\langle n_{o_2} \rangle_v = n_{o_{2s}} \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \frac{\pi d^2}{NS_v}, k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v \operatorname{cth} Se_v - 1); \quad (3)$$

$$Se_v^2 = \frac{(k_1 + k_2)d^2 F_v}{4D_v}, F_v = \frac{6NS_v}{\pi d^3}; \quad (4)$$

$$n_{o_{2s}} = n_{o_{2\infty}} \frac{\beta}{\beta + (k_1 + k_2 + P_{sf}) \Pi_v}, \beta = \frac{2D}{d}; \quad (5)$$

(6)

Изменение температуры частицы со временем с учетом нагрева ее лазерным излучением описывается уравнением [3]:

(7)

(8)

(9)

(10)

Здесь T , T_g , T_w - температура частицы, газа и стенок реакционной установки, К; t - время, с; d - диаметр частицы, м; c , c_g - удельная теплоемкость частицы и газа, Дж/(кг·К); ρ_g , ρ - плотность газа и частицы, кг/м³; k_1 , k_2 - соответственно, константа скорости химической реакции (I) и (II), м/с; k_{o1} , k_{o2} - предэкспоненциальный множитель, м/с; E_1 , E_2 - энергия активации, Дж/моль; k_v - эффективная константа внутреннего реагирования, м/с; D_v , D - соответственно, коэффициенты внутренней и внешней диффузии, м²/с; Se_v - критерий Семенова; F_v - удельная поверхность пор, м⁻¹; N - число пор; Se_v - усредненная по объему частиц площадь поверхности одной поры, м²; n_{O2s} - относительная массовая концентрация кислорода на поверхности частицы; M_C , M_{O2} - молярные массы углерода, кислорода, кг/кмоль; q_{ch} - эффективная плотность тепловыделения за счет химических реакций, Вт/м²; $q_{\lambda, st}$ - плотность теплового потока теплопроводностью и стефановским течением, Вт/м²; q_{rad} - плотность теплового потока излучением, Вт/м²; q_{las} - мощность лазерного излучения, поглощенного единицей поверхности частицы, Вт/м²; $W_{c,s}$ - соответственно скорость химического реагирования углерода на внешней поверхности частицы и на поверхностях пор, кг/м²с; β - коэффициент массообмена, м/с; q_1 , q_2 - тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), Дж/кгO₂; ϵ - коэффициент излучательной способности частицы, U_{sf} - скорость стефановского течения, м/с, α - коэффициент теплообмена, Вт/м²К; k_n - фактор поглощения частицей лазерного излучения; I - интенсивность лазерного излучения, Вт/м².

Уравнения (1)-(10) позволяют установить закономерности влияния внутреннего реагирования на характеристики горения пористой углеродной частицы с учетом стефановского течения на ее поверхности.

На рис. представлены зависимости периода индукции t_{ind} и времени горения t_{bur} от начального диаметра частицы с учетом и без учета внутреннего реагирования.

Зависимости $t_{ind}(d_b)$ позволяют определить критический диаметр частицы d_c , ниже которого воспламенение не происходит при заданных T_g , T_w , q_{las} и $n_{O_2} \infty$. Видно, что критический диаметр d_c для пористой частицы меньше, чем для сплошной ($d_{I_1} < d_{I_2}$), что является следствием интенсификации процессов химического тепловыделения в результате протекания химических реакций в порах. С учетом пористости суммарное тепловыделение q_{ch} и температура горения частицы возрастают.

Критический диаметр d_E , определяющий самопроизвольное потухание частицы, по той же причине для пористой частицы меньше (таблица).

Таблица
Критические диаметры, определяющие воспламенение и потухание углеродной частицы с учетом ($k_v \neq 0$)
и без учета ($k_v = 0$) внутреннего реагирования, $T_g = T_w = 293K$.

q_{las} , Bt/m^2	$k_v = 0$		$k_v \neq 0$	
	d_I , мкм	d_E , мкм	d_I , мкм	d_E , мкм
$8 \cdot 10^5$	147	113.6	97	84.3
$1.9 \cdot 10^6$	68	55	55	46

Период индукции частиц с учетом внутреннего реагирования меньше, чем без учета (рис.а) за счет дополнительного химического тепловыделения в порах частицы. Время горения пористой частицы больше, чем сплошной (рис.б), т.к. в этом случае значительно меньше критический диаметр частицы, при котором она самопроизвольно потухает.

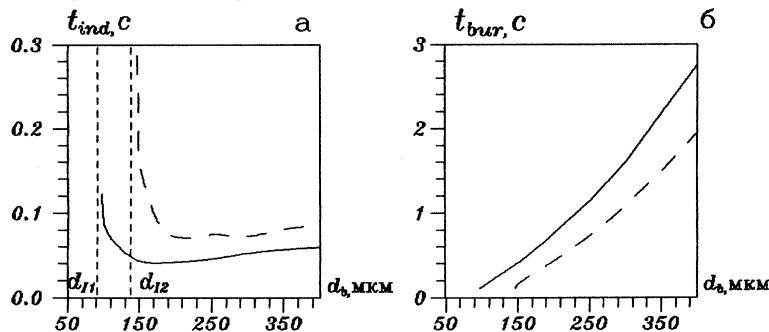


Рис. Влияние внутреннего реагирования на $t_{ind}(d_b)$ и $t_{bur}(d_b)$ для $q_{las} = 8 \cdot 10^5 Bt/m^2$, $T_g = T_w = 293K$.
— с учетом, - - - без учета внутреннего реагирования.

Таким образом, установлено, что неучет внутреннего реагирования может привести к существенным ошибкам при определении характеристик горения углеродных частиц.

Авторы благодарят проф. Калинчака В.В. за постановку задачи и участие в обсуждении результатов.

Литература

1. Калинчак В. В., Орловская С. Г., Калинчак А. И., Дубинский А. В. Высоко- и низкотемпературный тепломассообмен углеродной частицы с воздухом при учете стефановского течения и теплопотерь излучением // ТВТ, 1996. Т.34, N 1. С.83-91.
2. Калинчак В. В., Орловская С. Г., Калинчак А. И., Дубинский А. В. Влияние стефановского потока на характеристики гетерогенного горения углеродной частицы в воздухе // ИФЖ, 1997. Т.70, N 1. С.146-152.
3. Калинчак В.В., Орловская С.Г., Мандель А.В. Устойчивые и критические режимы тепломассообмена углеродной частицы в поле лазерного излучения с учетом стефановского течения// ТВТ, 1998. Т.36, N 5. - С.746-753.

Уточнение зонной структуры факела пламени борсодержащей смесевой системы

Трофименко М.Ю.

Одесский госуниверситет им. И.И. Мечникова

В последнее время все большее внимание исследователей привлекает как горение чистого бора, так и композиций, в которые они входят как составляющая часть [1,2]. Целью настоящей работы было уточнение некоторых особенностей горения борсодержащих твердых смесевых систем (ТСС) на основе перхлората аммония (ПХА) оптическими методами.

Эксперимент проводился по методике, описанной в [3]. В установке постоянного давления (УПД) оптическим пиromетром одновременно на 4-х длинах волн регистрировалось излучение с площадки $2 \times 0,3 \text{ мм}^2$ факела пламени при торцевом горении образца ТСС диаметром 20 мм и высотой 20 мм. В начальный момент времени в поле зрения пиromетра попадает фронт горения - плоская поверхность образца. По мере горения прибор фиксирует излучение из всех более удаленных от фронта горения участков факела. Таким образом фиксируется распределение излучения вдоль факела пламени.

Измерения велись по методу замещения исследуемого пламени эталонным источником - температурной лампой СИ 10-300.

Авторы [2] отмечают, что значительная часть спорадически выбрасываемого в факел материала представляет собой относительно большие куски и сегменты исследуемого образца. Одновременная регистрация излучения всего факела и его локальных областей [4] позволяет подтвердить присутствие в исследуемых пламенах частиц исходного образца с добавками бора практически вдоль всего факела.

Спектр излучения ТСС, как правило, носит континуальный характер. Присутствие линий или полос, связано с протеканием характерных химических реакций и по величине и распределению соответствующих яркостных температур можно выявить особенности горения. У исходной ТСС сплошной спектр излучения на фоне которого присутствуют довольно широкие полосы, соответствующие окислам бора [5].

Представленная на рис.1 цветовая температура измерялась для точек из континуального участка спектра, а яркостная из края полосы излучения окислов бора. Совместное рассмотрение этих температур вдоль факела, дает возможность выяснить роль бора в процессе горения.

При горении ТСС на основе ПХА авторы [6,7,8] обосновывают существование одновременно двух конкурирующих пламен. Экспериментально двухзонное распределение температур и изменение формы распределения с изменением давления наблюдалось в работе [5]. При этом в первой, ближней к фронту горения зоне, продукты первичного разложения

ПХА реагируют с продуктами пиролиза горючего-связки. Определяющим процессом в этой зоне является диффузия реагентов.

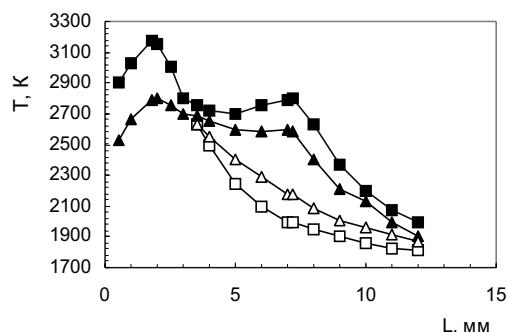


Рис.1. Распределение температур вдоль факела пламени ТСС. Р=4 МПа, 1 - цветовая температура ($\lambda_1=1,05$ мкм, $\lambda_2=1,7$ мкм), 2 - яркостная температура ($\lambda=0,578$ мкм)

Вторая зона обусловлена горением предварительно приготовленной смеси продуктов разложения ПХА и продуктов пиролиза горючего-связки. Определяющий процесс - кинетика реакций.

Невозможность получения однородного распределения исходных реагентов по объему образца, в случае сложного строения ТСС с добавками бора, может приводить к нарушению стехиометрии в его локальных объемах.

Полученные распределения температур при Р=4МПа, указывают на существование в факеле пламени двух независимых ансамблей излучающих частиц, что связано с двухстадийностью горения бора. Причем изменения цветовой температуры повторяют изменения яркостной температуры вдоль факела.

При этом для первой стадии лимитирующим процессом является диффузия окислителя через окисную пленку частиц бора (б), а для второй скорость окисления на поверхности (а).

В факеле существуют одновременно два ансамбля частиц, один из которых включает частицы стехиометрического состава с добавкой бора, их тепловой баланс обеспечивает условия для осуществления перехода от режима горения бора б к режиму а. Во втором ансамбле, очевидно, нарушена стехиометрия (между окислителем и горючим) либо концентрация бора в частице слишком велика, что обуславливает невозможность перехода к режиму горения а бора.

При увеличении давления зоны оказываются расположены ближе к плоскости горения образца, тепловой поток к частицам бора больше, и, следовательно, переход ко второй стадии легче (рис.2).

Таким образом, эффективное использование бора в ТСС возможно в случае его активации и перехода ко второй стадии горения. Процесс этот определяется как внешними (обдув, давление, бронировка...) так и внутренними (рецептура и технология изготовления ТСС) причинами и зависит как от времени

пребывания частицы в факеле, так и от состава (степени отклонения от стехиометрии) в локальном объеме образца. Рассчитать такие процессы бывает сложно и все большее внимание уделяется экспериментальным методам исследования процессов горения.

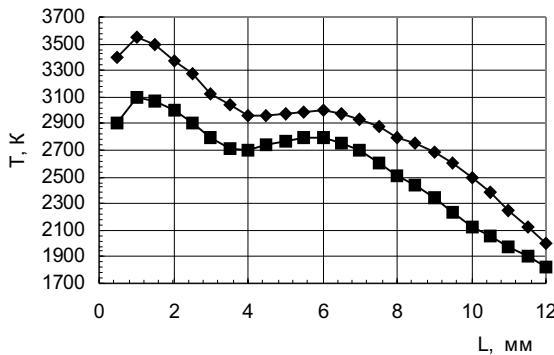


Рис.2. Распределение температур вдоль факела пламени ТСС. Р=6 МПа, 1 - цветовая температура ($\lambda_1=1,05$ мкм, $\lambda_2=1,7$ мкм), 2 - яркостная температура ($\lambda=0,578$ мкм)

Литература

- Клячко Л.А., Полищук Д.И., Золотко А.Н. Воспламенение и горение бора в кислородсодержащих средах. Горение и взрыв: Материалы IV Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М.: Наука, 1977. С. 314-329.
- Гань А., Нетцер Д.У. Изучение горения металлизированных горючих для твердотопливных прямоточно-воздушных реактивных двигателей. Аэрокосмическая техника. 1987. N4. С. 123-128.
- Трофименко М.Ю. Исследование горения твердых смесевых систем оптическими методами. Труды 21-го международного пиротехнического семинара 11-15 сентября 1995 г. Москва, Россия, 1995. С. 884-899.
- Трофименко М.Ю. Оценка температуры пламени смесевой системы по локальным флуктуациям яркости в факеле. Физика аэродисперсных систем. Выпуск 35. Одесса 1996 г. с. 38-45.
- Трофименко М.Ю. Исследование механизма горения борсодержащих смесевых систем. Физика аэродисперсных систем. Выпуск 35. Одесса 1996 г. С. 67-72.
- Summerfield M., et al., «The Burning Mechanism of Ammonium Perchlorate Propellants», ARS Progress in Astronautics and Rocketry Vol.1: Solid Propellant Rocket Research, Academic Press, New York 1960. P.141-182.
- Hernance C.E. «A Detailed Model of the Combustion of Composite Solid Propellants, Proceedings of the ICRPG/AIAA 2nd Solid Propulsion Conference, Anaheim, Calif., June 6-8, 1967. P.89-103.
- Бекстед М.В., Дэрр Р.Л., Прайс Е.В. Модель горения смесевого ТРТ, базирующаяся на нескольких типах пламени. РТК. Т.8, N12, декабрь 1970. С.107-117.

Воспламенение, горение и потухание частиц высокозольных углей. Часть I. Постановка задачи

Яровой Т.А., Золотко А.Н., Полетаев Н.И., Вовчук Я.И.

Одесский государственный университет им. И.И.Мечникова

В данной работе представлена постановка задачи о воспламенении частицы зольного угля, которая должна описывать предпламененный процесс для углей при вариации зольности в диапазоне $0 < A^3 < 0.8$, с учетом различий в морфологии углей различных месторождений и, прежде всего, дисперсности и состава их минеральной компоненты.

В процессе окисления и горения твёрдого натурального топлива (уголь) минеральные примеси, содержащиеся в топливе, образуют золу. В состав золы входят окислы кремния, железа, алюминия, соли щелочных металлов, минеральная сера и т.д. Компонентный состав минеральной части угля колеблется в широких пределах, однако, обычно преобладают окислы кремния (40-60% массы) и окислы алюминия (5-20%).

Зольность угля имеет большое значение как показатель его качества. Во-первых, она является балластом и приводит к значительным транспортным расходам при его перевозке. Во-вторых, высокая зольность углей при использовании их в качестве топлива ухудшает работу энергетических установок. Кроме того, для непрерывной работы энергетических установок предпочтительна такая организация процесса, которая позволяет постоянно выводить расплавленную золу угля из энергетической установки. При этом возможен унос значительной части пылевидного топлива (до 20-30%) жидкой золой. Указанные факторы значительно уменьшают рентабельность использования угля со значительной долей золы - зольного угля, как топлива в энергетических установках.

Известно, что при размоле зольного угля значительная масса внешней золы и частично внутренней, расположенной в топливе в виде зёрен различной величины, отделяется от угля. Однако, если исходная зольность угля была велика, то даже после размола весомая доля минеральных включений может присутствовать в угле. Наблюдения за горящей поверхностью при помощи микросъёмки показали, что даже при горении таких малозольных топлив, как древесный и электродный уголь, на реагирующей поверхности образуется рыхлая плёнка золы, толщина которой зависит от скорости обдувающего потока. При высокой зольности угля на реагирующей поверхности, в зависимости от состава золы и температуры процесса, может образоваться или спекшаяся твёрдая корка, или жидкий расплав, затрудняющий диффузию окислителя к реакционной поверхности [1,2,4].

Заметим, что возрастание доли соединений SiO_2 и Al_2O_3 в составе золы

увеличивает ее тугоплавкость; возрастание же доли соединений CaO, MgO и Fe₂O₃ делает ее менее тугоплавкой.

Анализ имеющихся в литературе теоретических моделей горения зольных углей показывает, что возможности их практического применения носят ограниченный характер. В основном результаты были получены авторами с использованием изотермического приближения, что, естественно, не дает возможности учесть начальный момент образования зольного слоя и смену агрегатного состояния оболочки в процессе ее формирования. Хотя предположение о возможном диффузионном сопротивлении окислителю зольной оболочкой, особенно при температурах выше точки размягчения золы, было сделано уже в [3,5].

Следует отметить отсутствие в литературе работ, за исключением [1,2], учитывающих влияние золы на процесс воспламенения зольных углей. Но даже в [1,2] не были учтены многие аспекты влияния золы на рассматриваемый процесс, а потухание не рассматривалось вовсе.

Таким образом, учитывая изложенное выше, представляется целесообразным дальнейшее изучение всего круга вопросов, связанных с влиянием золы на процессы воспламенения, горения и потухания зольных углей.

Модель

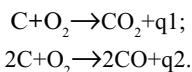
Следуя [1, 2], высокозольным углем или углем с большой зольностью считаем уголь, у которого зольность - относительная массовая доля золы в общей массе угля больше 20 %.

Процесс преобразования зольного угля при его реагировании с окислителем моделируется следующим образом.

Рассматривается частица зольного угля, находящаяся во внешнем стационарном температурном поле при заданной концентрации окислителя - кислорода в окружающей среде.

Ввиду того, что размеры рассматриваемых угольных частиц довольно невелики ($d < 500$ мкм.), а скорость их разогрева значительна, то влияние выхода летучих сводится лишь к уменьшению концентрации окислителя в окружающей среде, вследствие их сгорания [3,4]. Поэтому выход летучих в данной задаче не учитывается.

Реагирование углерода с кислородом происходит по схеме параллельных первичных реакций:



Вторичные реакции восстановления углекислоты углеродом и доокисление окиси углерода не рассматривается ввиду незначительной роли при достигаемых в процессе температурах ($T < 2000K$) [3].

Зола считается легкоплавкой, если температура воспламенения частицы угля больше верхней границы температурного интервала плавления золы. В противном случае зола считается тугоплавкой. Расплавленная зола не смачивает углерод [7].

В зависимости от состава золы и её количества могут реализовываться следующие ситуации:

1. Зольность угля невелика ($A^3 < 20\%$). Тогда даже для легкоплавкой золы появляющиеся на поверхности угля в процессе его выгорания в предвоспламенительный период и при горении частички золы не могут образовывать сплошную зольную плёнку и в условиях топки сдуваются обдувающим потоком газов. Тогда можно рассматривать золу лишь как балласт, закрывающий доступ окислителя к фиксированной доле реакционной поверхности частицы угля.

В этом случае следует ожидать, по-видимому, высокую полноту сгорания топлива ($>90\%$). Величина же времени преобразования угля будет обусловлена конкуренцией двух факторов: в сторону увеличения тормозящим влиянием золы, как балласта, закрывающего долю реакционной поверхности; в сторону уменьшения фактом меньшего содержания органической составляющей в объёме топлива по сравнению с частицей беззольного угля того же размера, что и сказывается уменьшением времени преобразования топлива.

2. Зольность угля велика ($A^3 > 20\%$). Если зола тугоплавка, в процессе реагирования на поверхности частицы угля постоянно нарастает пористая зольная пленка. В этом случае зола закрывает часть реакционной поверхности и нарастающая пористая пленка оказывает сопротивление диффузии окислителя к поверхности углерода.

Тогда следует ожидать, что пористая неспекающаяся зольная пленка не вызывает фатального торможения процесса горения топлива, и в результате, как и в случае 1, может быть достигнута высокая полнота преобразования угля ($>90\%$).

3. Зольность угля велика. Если зола легкоплавка возможно слияние большого количества капель золы в сплошную пленку, которая уже не будет сдута с поверхности частицы в процессе преобразования [1,4]. В данном случае образовавшаяся сплошная жидккая зольная пленка, закрывая поверхность частицы, меняет режим диффузии окислителя к поверхности углерода, переводя его в жидкокристаллический. В результате наступает прогрессирующее торможение процесса реагирования углерода.

В этом варианте, по-видимому, не следует ожидать значительного разогрева частицы и существенного превышения её температуры над температурой среды. Кроме того, при некоторых значениях параметров вероятна ситуация, когда температура реагирующей частицы не превысит температуру окружающей среды - воспламенение такого горючего проблематично.

4. Зольность угля $A^3 < 1$ - чистый углерод. Данный вариант должен

использоваться для теоретического анализа и сопоставления с процессами преобразования зольного угля.

Для каждого из перечисленных случаев записываются нестационарные уравнения теплового и массового баланса, в пренебрежении перепада температур, как по диаметру частицы, так и в окружающей среде; выражения для концентрации окислителя у реакционной поверхности частицы угля, а также соответствующие начальные условия. Каждая из записанных систем дифференциальных уравнений должна численно решаться с использованием ЭВМ. В процессе анализа предполагается заострить внимание на следующих основных аспектах проблемы :

Выявить механизмы влияния золы на реагирование частицы зольного угля в зависимости от зольности угля и её агрегатного состояния (диффузионный контроль по пористой плёнке, по жидкой плёнке, сток тепла в балластную массу золы и т.д.).

Выявить критические значения параметров, при которых «заметно» оказывается влияние золы, а также критическую для процессов преобразования величину зольности.

Особое внимание будет уделено не рассматривавшемуся в литературе вопросу о влиянии дисперсности зольных включений на процессы воспламенения, горения и потухания высокозольных углей. Указанный параметр обещает играть значительную роль в процессе преобразования топлива, особенно в случае легкоплавкой золы.

Разработать рекомендации по организации процесса сжигания высокозольных углей в условиях промышленных энергетических установок, с целью повышения полноты сгорания топлива, а соответственно и КПД установок.

Литература

1. Золотко А.Н., Вовчук Я.И., Киро С.А. Воспламенение частиц зольного угля // ФГВ 5, 1983.
2. Zolotko A.N., Kiro S.A., Vovchuk Ya.I. 23th Symposium (Int) on Combustion, France, 1990.
3. Канторович Б.В. Основы теории горения и газификации твёрдого топлива. М.: АН СССР, 1958.
4. Лавров Н.В., Шурыгин А.П. Введение в теорию горения и газификации твёрдого топлива. М.: АН СССР, 1962.
5. Померанцев В.В. Основы практической теории горения. М.: Энергия, 1973.
6. Хоффман Е. Энергетическое использование угля. М.: Энергоатомиздат, 1983.
7. Виленский Т.В., Хзмалиян Д.М. Динамика горения пылевидного топлива. М.: Энергия, 1978.

Горение жидких взрывчатых веществ при наличии нехимического источника тепла в конденсированной фазе

Копейка А.К., Головко В.В., Золотко А.Н.

*Институт горения и нетрадиционных технологий
Одесский государственный университет им.И.И.Мечникова*

Вопрос об устойчивости горения жидких взрывчатых веществ (ЖВВ) традиционно является предметом для многих исследований на протяжении всего времени существования науки о горении. Такой живой научный интерес обусловлен, прежде всего, теми требованиями, которые предъявляются к ЖВВ в связи с их практическим использованием в качестве компонентов к различным топливам. Кроме того, способность к устойчивому горению является одним из важных параметров, на основании которых построена классификация ВВ [1].

Многочисленные экспериментальные исследования горения ЖВВ дают следующую картину горения: цилиндрические образцы ЖВВ могут гореть устойчиво при относительно низких значениях давления (ниже атмосферного). Однако, ниже некоторого нижнего предела по давлению горение затухает едва начавшись, для большинства ЖВВ – это давление составляет $\sim 0,01$ атм. При давлении выше нижнего предела горение протекает в нормальном режиме стационарно и скорость его при этом монотонно увеличивается с ростом давления. По достижении определенного значения давления, которое для разных ЖВВ варьируется в пределах от 0,4атм для нитроглицерина (НГЦ) до 80атм для этилнитрата, нормальный режим горения ЖВВ нарушается и горение становится пульсирующим. Характер колебаний поверхности фронта пламени отличается для разных веществ и имеет вид дрожания, или резких вспышек, после которых может наступить потухание горения ЖВВ, как это имеет место в случае горения НГЦ и некоторых органических азидов [2,3]. Дальнейший рост давления приводит к тому, что горение снова приобретает равномерный характер, однако скорость горения при этом резко увеличивается, на порядок превышая скорость горения ЖВВ в нормальном режиме.

Объяснение причин и теоретический анализ наблюдавшегося явления нарушения устойчивости нормального режима горения ЖВВ были сделаны Я.Б.Зельдовичем [4] и независимо от него Л.Д.Ландау и В.Г.Левичем в работах [5,6], в которых в отличие от [4] рассматривался не тепловой, а гидродинамический аспект устойчивости горения.

Как следует из работы [4] нарушение устойчивости нормального горения ЖВВ может быть обусловлено наличием фазового перехода в структуре волны

горения ЖВВ. Считалось, что экзотермическая реакция разложения ЖВВ происходит не только в парах при температуре горения T_G , но и при других более низких температурах, в том числе и в к-фазе при температуре T_K .

В такой ситуации возможность стационарного течения процесса горения будет определяться соотношением между скоростью волны прогрева к-фазы u' за счет тепла реакции разложения в жидкой фазе и скоростью волны горения ЖВВ u . Если скорость волны прогрева u' меньше скорости горения u , то наличие в к-фазе источника тепла имеющего химическую природу и связанные с этим незначительные изменения распределения температуры в к-фазе не приведут к нарушению нормального режима горения ЖВВ. В том случае, если скорость волны прогрева u' будет больше скорости горения u , стационарное течение процесса будет нарушено.

Подробный анализ предполагаемого механизма нарушения устойчивости горения ЖВВ содержится в [4], отметим только, что полученное в этой работе выражение для скорости волны прогрева u' имеет вид:

$$u' = u'_1 p^{\frac{E'}{2L}} \quad (1)$$

где - u'_1 скорость волны прогрева при $T = T_K$ и $p = 1\text{ атм}$, E' - энергия активации молекул ЖВВ, L – удельная теплота испарения. Для большинства изученных ЖВВ, показатель степени $E'/2L > 1$, т.е. скорость волны прогрева u' растет с давлением быстрее, чем скорость горения u :

$$u = u_1 p$$

Поэтому, можно ожидать, что необходимое превышение скорости волны прогрева u' над скоростью горения u и связанное с этим нарушение стационарности горения будет наблюдаться с повышением величины внешнего давления, как это и имеет место в действительности. Однако, как следует из [2], недостатком этой теории является тот факт, что значения предельного давления p_{kp} полученные из равенства $u' = u$ для различных ВВ, на несколько порядков больше чем измеренные в экспериментах. Кроме того, сам Я.Б.Зельдович подчеркивал ограниченный характер теории, отмечая, что если полученная в рамках такого подхода величина предельного давления превышает критическое давление p_{kp} , и переход жидкости в газ происходит непрерывно, то развитая им теория неприменима.

В лучшем соответствии с экспериментальными данными находятся результаты, полученные с использованием гидродинамического подхода Л.Д.Ландау и В.Г.Левицем [5,6], согласно которому увеличение внешнего давления также способствует нарушению устойчивости горения, а факторами, стабилизирующими горение, являются поверхностное натяжение и вязкость жидкости.

Резюмируя все сказанное выше, можно сделать вывод, что заложенная в механизм нарушения устойчивости горения ЖВВ, в качестве источника тепла,

химическая реакция в жидкой фазе, не обладает достаточной эффективностью, и в реальных условиях не может обеспечить необходимой величины скорости волны прогрева u' . Вполне возможно, что нарушение стационарного горения ЖВВ происходило бы именно так, как это предсказано в [4], если бы при меньших давлениях, скорость горения не успевала достичь критических значений, начиная с которых, возмущения возникающие во фронте горения будут возрастать по другой причине. Такой причиной может быть гидродинамическая неустойчивость фронта пламени к случайным возмущениям.

Для проверки этого предположения, в рамках идеи об определяющей роли соотношения между скоростью волны прогрева к-фазы и скоростью горения, необходимо рассмотреть более эффективный источник тепла, чем тот каким является химическая реакция в жидкой фазе ЖВВ. В качестве дополнительного источника в к-фазе будем рассматривать источник тепла, имеющий не химическую природу. В частности, таким источником тепла могут быть горячие стенки оболочки, в которой находится ЖВВ.

В следствии большей теплопроводности материала стенок оболочки λ_W по сравнению с λ - теплопроводностью ЖВВ, часть тепла выделяющегося в зоне разложения паров передается в к-фазу по стенкам оболочки.

Поток тепла от нагретых стенок трубы к менее нагретой конденсированной фазе ЖВВ пропорционален разности температур на границе раздела этих сред и может быть найден из закона Ньютона:

$$J_n = \alpha (T_w - T_L)$$

α - коэффициент теплообмена, T_w и T_L – температуры стенки и конденсированной фазы ЖВВ соответственно, каждая из которых является функцией от координаты вдоль оболочки.

Рассчитывая величину скорости волны прогрева к-фазы подобно тому, как это было сделано в [4] получим:

$$u' = \frac{1}{c\rho(T_k - T_0)} \sqrt{2\lambda \int_{\theta_1}^{\theta_2} \alpha \frac{S}{V} \theta d\theta}$$

где $Q = c(T_k - T_0)$ – удельная величина разогрева конденсированной фазы ВВ от начальной температуры T_0 до температуры кипения T_k за счет энергии от источника тепла, ρ - плотность конденсированной фазы ВВ, V - объем жидкой фазы ВВ, S – площадь боковой поверхности оболочки, $\theta = (T_w - T_L)$, $\theta_1 = (T_w - T_L)$ – разность температур стенки и конденсированной фазы на бесконечности – она равна нулю, $\theta_2 = (T_w - T_k)$ – разность температур стенки и конденсированной фазы на поверхности где происходит испарение ЖВВ.

Вычисление интеграла в правой части не представляет затруднений. Таким образом, окончательное выражение для скорости волны прогрева к-фазы ЖВВ от стенок оболочки запишется в следующем виде:

$$u' = \frac{1}{c\rho(T_k - T_0)} \sqrt{\frac{4\alpha}{d} \lambda (T_w^s - T_k)^2} \quad (2)$$

Для сравнительного анализа полученного выражения с аналогичным выражением (1) для скорости волны прогрева к-фазы ЖВВ за счет тепла от химической реакции найдем зависимость скорости волны прогрева от внешнего давления $u'(p)$. Поскольку в явном виде в (2) давление не содержится, воспользуемся известной зависимостью температуры кипения от давления из уравнения Клапейрона – Клаузиуса и температуры стенки оболочки на границе раздела фаз $T_w^s(p)$ рассчитанной в предположении михельсоновского профиля [7].

$$p = B \exp\left(-\frac{L}{RT_k}\right)$$

$$T_w^s = T_0 + (T_r - T_0) \exp\left(-\frac{u}{a_w} l\right) \quad (3)$$

Здесь a_w – температуропроводность оболочки, u – скорость горения ЖВВ зависящая от давления по линейному закону $u=bp$, l – расстояние от зоны разложения в газовой фазе ЖВВ, где происходит разложение паров при температуре T_r до поверхности испарения жидкой фазы, которое также зависит от давления [8]

$$l = \frac{a_1}{\sqrt{p}} \quad (4)$$

Если в (2) пренебречь какой-либо другой зависимостью от величины внешнего давления, кроме экспоненциальной (3), получим, что скорость волны прогрева конденсированной фазы ЖВВ за счет тепла от стенок оболочки зависит от давления следующим образом:

$$u' = \frac{u'_1 \cdot \exp(\sqrt{p_0})}{\exp(\sqrt{p})} \quad (5)$$

u'_1 – скорость волны прогрева вычисленной по (2) при давлении $p_0=1$ атм. Анализ этого выражения показывает, что скорость волны прогрева к-фазы не уменьшается с падением величины внешнего давления, как это было в случае наличия химической реакции в конденсированной фазе (1), а напротив возрастает. Поэтому ожидаемое превышение скорости волны прогрева к-фазы u' над скоростью волны горения u , и связанное с этим нарушение нормального режима горения ЖВВ должно наблюдаться не с повышением внешнего давления, а наоборот с понижением.

В этом случае можно предположить следующий вариант развития событий. По мере понижения внешнего давления, и горения ЖВВ при давлении ниже предельного значения p_{np} , волна прогрева ЖВВ за счет тепла полученного от стенок оболочки будет уходить вглубь к-фазы, образуя расширяющийся слой жидкости, нагретой до температуры кипения T_k , но еще не испаренной. То есть, в дальнейшем, все тепло от нагретых стенок будет идти только на испарение жидкой фазы, в следствии чего, скорость испарения резко увеличится. Кроме того, в результате кипения, поверхность, с которой происходит испарение станет развитой и площадь ее также увеличится. Все это должно привести к росту скорости горения ЖВВ, при этом зона, в которой происходит реакция разложения паров, для того чтобы поглотить резко увеличившееся количество паров, также должна увеличить свою реакционную поверхность. Внешне это может проявляться в искривлении фронта пламени (конус), отходе фронта на периферию, за пределы оболочки и т.п.. В любом из этих случаев должно увеличиваться расстояние l от зоны разложения паров ЖВВ до поверхности к-фазы, что в свою очередь уменьшает градиент температуры вдоль образца как в стенках оболочки, так и в газовой фазе ЖВВ. Поэтому, температура стенки T_w понизится, а значит, как следует из (2), скорость волны прогрева ЖВВ - u' также должна уменьшиться. Таким образом, наличие сильной экспоненциальной отрицательной обратной связи между скоростью волны прогрева u' и расстоянием l от зоны разложения паров ЖВВ до поверхности испарения, в данном случае, делает процесс ускорения горения самотормозящимся, а колебания скорости горения u и скорости волны прогрева ЖВВ u' по своему характеру релаксационными.

Величина предельного давления p_{np} для стационарного горения ЖВВ при наличии потока тепла от стенок оболочки ЖВВ может быть найдена из равенства между скоростью волны прогрева u' рассчитанной по (2) и скоростью горения u :

$$p_{kp} = \frac{2 \lambda \sqrt{Nu}}{b \rho c d} \frac{(T_w^s - T_k)}{(T_k - T_0)}, \quad (6)$$

здесь учитывалось, что Nu - критерий Нуссельта, d - диаметр оболочки ЖВВ.

Из анализа этого выражения можно сделать вывод, что на величину предельного давления в значительной мере влияет такой объективный фактор как диаметр оболочки. Физический смысл такого влияния очевиден. Величина $1/d$, которая входит в формулу (6) характеризует отношение площади боковой поверхности S , с которой происходит передача тепла к объему ЖВВ - V , на прогрев которого идет это тепло. С увеличением диаметра оболочки это отношение уменьшается, т.е. объем ЖВВ растет быстрее, чем увеличивается площадь боковой поверхности. Это должно приводить к уменьшению скорости волны прогрева ЖВВ, поэтому равенство $u' = u$ будет выполняться уже при

меньших скоростях горения, а значит при меньших значениях предельного давления p_{np} , чем это было при малом диаметре оболочки. Все это позволяет говорить о существовании критического диаметра оболочки ЖВВ - d_{kp} , меньше которого стационарное горение становится невозможным. Зависимость (6) критического диаметра оболочки от давления в физике горения известна под названием предельных условий горения взрывчатых веществ [2].

Для проверки полученных результатов обратимся к экспериментальным данным о горении ЖВВ в оболочках с теплопроводящими стенками. В работах [7,9] исследовалось горение одного из органических азидов - β -азидоэтанола (АЭ). Было показано, что при горении этого ЖВВ в тонких трубках из стекла наблюдался переход нормального горения в пульсационный режим совпадающий по внешним признакам с описанным выше, причем нарушение стационарности горения происходило именно с понижением величины внешнего давления, как это и следует из анализа выражения (5) для скорости волны прогрева ЖВВ теплом от горячих стенок оболочки. На рис.1 представлены результаты расчета величины скорости горения и скорости волны прогрева АЭ в зависимости от величины внешнего давления для случая его горения в стеклянной трубке диаметром 6мм. Необходимые для расчета данные содержатся в работе [7], а зависимость температуры кипения T_K от давления может быть найдена из температурной зависимости упругости насыщенных паров АЭ:

$$p = 8 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{L}{RT_k}\right) ,$$

где L – удельная теплота испарения АЭ равная 11410 кал/моль.

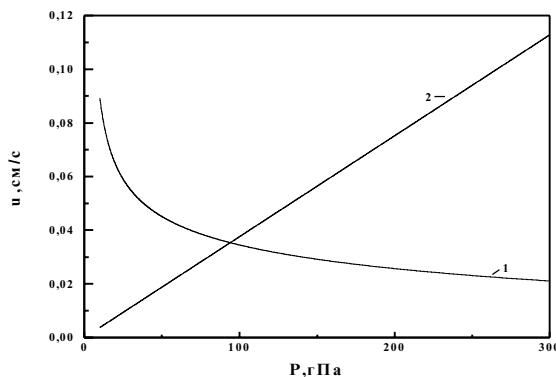


Рис.1 (1) - Зависимость скорости волны прогрева к-фазы АЭ от внешнего давления, расчет по формуле (2) для трубы диаметром 6 мм. (2) – Зависимость скорости горения АЭ от внешнего давления (экстраполяция экспериментальных данных при горении АЭ в нормальном режиме).

Как видно из этого рисунка, в интервале давления примерно от 100гПа и выше, значение скорости волны прогрева к-фазы u' для АЭ действительно не превышает величину скорости его горения u . Иными словами эта область давления должна отвечать стационарному режиму горения АЭ. Начиная с давления $p = p_{np}$, и ниже, вплоть до давлений соответствующих нижнему пределу горения, u' будет всюду больше величины скорости горения u , что говорит о нестационарном течении процесса. Расчет предельного давления по формуле (6) дает значение $p_{np} = 95$ гПа, а в эксперименте [7], проведенном при тех же условиях, зафиксировано значение $p_{np} = 120$ гПа. Аналогичные расчеты для оболочек другого диаметра также говорят о хорошем согласовании данных расчета и эксперимента (таблица 1).

Кроме того, как видно из рис.2, предельные условия горения АЭ (6) практически совпадают с критическими условиями полученными ранее в работе [7] из анализа температурного распределения в к-фазе ВВ. Незначительное отклонение расчетных кривых от экспериментальных точек, наблюдаемое при диаметрах оболочки больше 4мм можно отнести на счет неучтенного в нашей модели влияния диаметра оболочки на скорость горения ЖВВ. Как показали исследования этой зависимости [10], скорость горения ЖВВ в нетермостатируемых трубках, т.е. не помещавшихся в воду, уменьшалась с ростом диаметра оболочки, что в свою очередь должно было бы приводить к более пологому распределению температуры в стенке оболочки, а значит к увеличению температуры стенки T_w^S и связанному с этим (согласно (6)) росту величины предельного давления. p_{np} , приближая его тем самым к значениям полученным из опыта.

Таблица 1

$d, \text{мм}$	$p_{kp}, \text{гПа}$ эксперимент [7]	$p_{kp}, \text{гПа}$ расчет (6)
1,5	245	259
2,2	168	197
3	146	157
3,9	133	130
5,4	126	103
5,9	120	96
7,9	116	78
9,4	113	69

Отметим в заключение, еще один факт - нарушения нормального режима горения не наблюдалось в случае горения АЭ в термостатируемых трубках из стекла, т.е. в условиях отсутствия потока тепла от стенок оболочки в к-фазу [11].

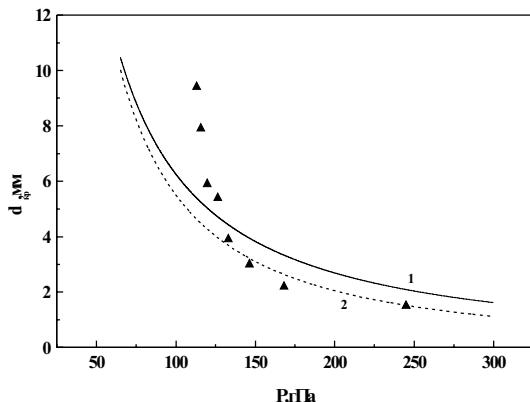


Рис.2 Предельные условия перехода стационарного горения АЭ в пульсационный режим: точки – эксперимент, (1) – расчет из работы [7], (2) – расчет по формуле (6).

Все это, подтверждает правильность сделанного предположения о принципиальной возможности существования перехода стационарного горения ЖВВ в пульсационный режим при понижении давления, и определяющей роли соотношения между волной прогрева и скорости горения ЖВВ в этом случае. А отсутствие данных о наличии подобного перехода в отношении других ЖВВ, видимо связано с тем, что необходимое равенство между скоростью волны прогрева конденсированной фазы ВВ и его скоростью горения, выполняется при таких значениях давления, при которых нормальное горение этих веществ невозможно по каким-либо другим причинам (гидродинамическая неустойчивость, потухание при зажигании ниже естественного предела горения и т.п.). Хотя, безусловно, подбор определенного коэффициента теплообмена между оболочкой и ЖВВ делают подобное развитие событий весьма вероятным и было бы интересно проверить это в последующих экспериментах.

В заключение, авторы хотят выразить искреннюю признательность профессору В.В.Калинчаку, за полезное обсуждение и проявленный интерес к работе.

Литература

1. Горст А.Г. Пороха и взрывчатые вещества. М.: Машиностроение, 1972.
2. Андреев К.К. Термическое разложение взрывчатых веществ. М.: Наука, 1966.
3. Кожух М.С., Сергеев В.В. Предельные условия горения некоторых органических азидов // Физика горения и взрыва. 1977. Т.13, №5. С.690-697.
4. Зельдович Я.Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ //ЖЭТФ. 1942. Т.12. С.498.

5. Ландау Л.Д. К теории медленного горения // ЖЭТФ. 1944. Т.14. С.240.
6. Левич В.Г. Доклады АН СССР, 1956. 109. С.975.
7. Копейка А.К., Головко В.В., Золотко А.Н., Канашин С.П. Предельные условия горения *b*-азидоэтанола в нетермостатируемых трубках//Физика горения и взрыва.1996.Т.32,№4. С.25-31.
8. Беляев А.Ф. О горении взрывчатых веществ. Сборник статей под редакцией О.И.Лейпунского и Ю.В.Фролова. М.: Наука, 1982.
9. Копейка А.К. Пульсационный режим горения азидоэтанола // Физика горения и взрыва. 1998. Т34, №4. С.23-25.
10. Анников В.Э., Кондриков Б.Н. О влиянии диаметра заряда на скорость горения взрывчатых веществ//Физика горения и взрыва. 1968. Т.4, №3. С.350-357.
11. Канашин С.П., Кожух М.С., КулагинА.Н., Токарев Н.Н. Предельные условия горения *b*-азидоэтанола // Физика горения и взрыва. 1981. Т.17, №3. С.22-26.

ТЕПЛОМАССООБМЕН

Моделирование процессов испарения и рассеивания паров экологически опасных жидкостей в атмосфере в результате аварийных разливов, утечек и выбросов

Цыкало А.Л.¹, Семенцов А.М.², Блюхер Б.³

¹*Академия экологической и промышленной безопасности, г. Одесса*

²*Одесская государственная академия холода,*

³*Department of Health and Safety, Indiana State University, USA*

Развитие химической технологии, нефтеперерабатывающей, фармацевтической, целлюлозно-бумажной промышленности и энергетики вызывает необходимость широкомасштабного транспортирования, хранения и перегрузки продуктов и сырья. Сосредоточение этих веществ в местах производства и хранения, повышение единичной мощности химических агрегатов и предприятий делает чрезвычайно актуальной проблему охраны окружающей среды, повышение надежности и безопасности химических предприятий и транспортно-перегрузочных комплексов. Многие из широко используемых химических веществ, такие как хлор, аммиак, сжиженный природный газ представляют серьезную опасность для окружающей среды и человека. Таким образом, оценка потенциальной опасности, связанной с хранением значительных объемов перечисленных веществ чрезвычайно важна для наиболее рационального размещения производственных объектов, разработки мер индивидуальной и коллективной безопасности для обслуживающего персонала и населения.

В литературе [1-4] описаны характерные сценарии крупных аварий на промышленных предприятиях, причем выделены четыре их вида: 1) утечка газа или пара из поврежденного трубопровода или емкости с последующим образованием взрыво- и пожароопасной газо-воздушной смеси; при этом возможно сравнительно медленное сгорание облака и возникновение пожара и взрыва, сопровождающегося значительными разрушениями окружающих зданий и сооружений; 2) перегрев при пожаре содержимого технологических аппаратов с последующим взрывом; 3) утечка токсичного газа и возможное поражение находящихся поблизости людей; 4) аварийный выброс токсичных продуктов на почву, в реки и озера с поражением фауны и флоры, а также возникновением опасности для населения.

Проведение соответствующих оценок является весьма сложной

комплексной задачей. В качестве ее отдельных элементов необходимо выделить оценку надежности оборудования и технологических процессов, вероятности возникновения аварийных ситуаций вследствие внешних факторов, взаимодействие различных производств и предприятий. Центральную роль в оценке риска и возможного влияния на окружающую среду экологически опасных химических веществ играет прогнозирование последствий аварийных выбросов, разливов и утечек токсичных веществ в атмосферу [5,11,12].

На этапе прогнозирования глубин поражения и концентрационных полей примеси решение задачи чрезвычайно осложняется необходимостью учета специфических особенностей, присущих различным веществам, сложным характером переноса воздушных масс в относительно небольших областях пространства вблизи земной поверхности, различиями физических механизмов процессов на различных этапах их развития и т.п.

В Академии экологической и промышленной безопасности и на кафедре химии и охраны окружающей среды ОГАХ в настоящее время разработана методика прогнозирования зон поражения в случае аварийных разливов низкотемпературных экологически опасных жидкостей (сжиженные аммиак, хлор, метан, природный газ и т.п.).

Данная методика учитывает:

- нестационарность процесса испарения жидкости с подстилающей поверхности;
- возможность образования и эволюцию аэрозольного облака;
- распространение газо-воздушного облака;
- возможность изменения погодных условий.

Следует отметить, что озеро НЖ (т.е. вещества с нормальной температурой кипения ниже температуры окружающей среды) является источником примеси сложного типа. В результате аварии возможно образование озер значительных размеров и глубин, существующих продолжительное время (измеряемое сутками, или даже неделями). При последующем расчете распространения примеси в атмосфере предполагается, что озеро жидкости является источником переменной производительности $G(t)$. Поэтому целью расчетов кипения и испарения жидкости с грунта (в общем случае произвольной подстилающей поверхности) являлось определение временной зависимости производительности источника данного типа.

Методика расчета скорости испарения с поверхности озера разлитой на подстилающую поверхность НЖ использовала следующие допущения:

1. Подстилающая поверхность является однородным, непористым полубесконечным телом с плоской границей;
2. Поверхность раздела “жидкость-воздух” полагается плоской, волнение отсутствует;
3. Теплофизические и физико-химические характеристики воздуха и НЖ постоянны и выбираются для воздуха при температуре окружающей среды, а для НЖ - при нормальной температуре кипения;

4. Метеорологические параметры полагаются неизменными в течение всего процесса испарения.

Следует отметить, что использование приведенных допущений оправдано на начальном этапе исследований с учетом точности расчета результирующих величин (концентраций НЖ в воздухе). Влияние этих допущений будет рассмотрено ниже. В частности, имеется возможность оценки влияния отклонения поверхности раздела от плоской (допущение 2). Современная теория тепло- и массообмена позволяет также рассматривать подложку как пористое тело. Специальный анализ, основанный на изучении температурных зависимостей теплофизических характеристик послужил основой для использования допущения 3. Однако применение этого допущения не является принципиальным, и оно может быть снято. То же относится и допущению 4, хотя отказ от его использования приводит к существенному усложнению методики.

Таким образом, уравнение энергетического баланса данной системы имеет следующий вид:

$$\int_0^{\tau} jF(i'' - i')dt + M_0(i' - i_0) = \int_0^{\tau} (q_1 + q_2 + q_3)Fdt, \quad (1)$$

где M_0 - начальная масса жидкости, находящейся на подстилающей поверхности; F - площадь поверхности испарения и контакта с подстилающей поверхностью; j - удельный поток массы, испаряющийся со свободной поверхности жидкости; i' , i'' - энталпии насыщенной жидкости и пара соответственно (i_0 отвечает начальной энталпии жидкости); q_1 , q_2 - плотности тепловых потоков от грунта и воздуха соответственно; q_3 - плотность радиационного теплового потока.

Результаты расчетов представлены на рисунке 1.

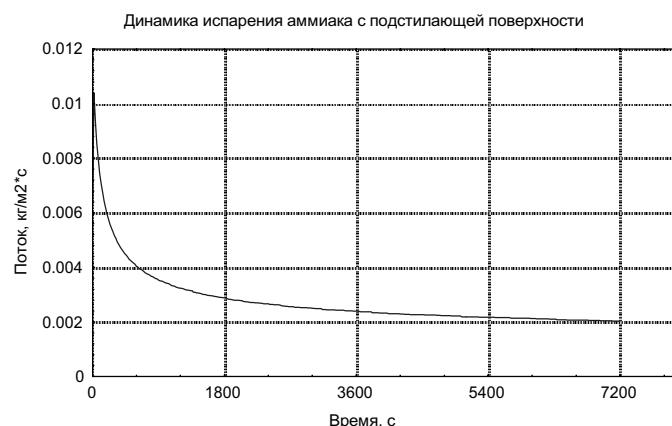


Рис. 1

Сравнение полученных данных с экспериментальными представлено в таблице 1 ($\text{kG}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$).

Таблица 1.

	Начальный период	Стационарный период
Рассчитанные нами значения	0.01	0.0018 - 0.002
Расчеты Хуза и Баркли	0.009	0.00167
Экспериментальные значения	0.009 - 0.011	0.002-0.0023

Нестационарность процесса испарения связана, в первую очередь, с нестационарностью теплового потока к жидкости от грунта (рис 2.).

Так, в начальный момент аварии величина теплового потока на границе “грунт-жидкость” может достигать величин порядка $7000-10000 \text{ Вт}/\text{м}^2$. Затем, вследствие промерзания грунта эта величина снижается до $100-200 \text{ Вт}/\text{м}^2$.

Кроме того, из графика видно, что на этапе стационарного испарения основную роль играет радиационный тепловой поток, имеющий величину порядка $1000 \text{ Вт}/\text{м}^2$.

Относительно удельного теплового потока на границе “воздух-жидкость” следует отметить, что его значение уменьшается с ростом линейных размеров пролива и увеличивается с ростом скорости ветра.

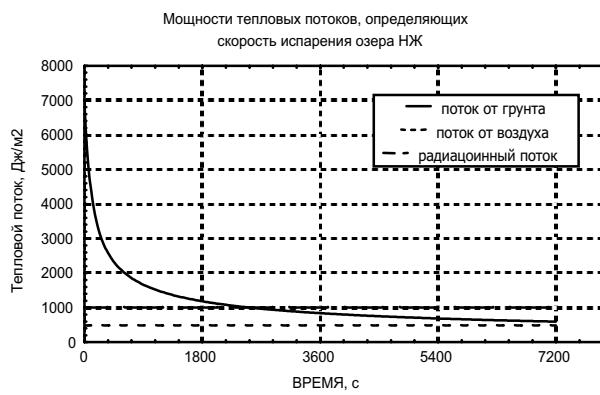


Рис. 2

В ряде случаев на начальном этапе разлива (утечки или выброса) возможно образование аэрозольного облака.

В случае, если жидкость хранилась под давлением, на начальном этапе аварии возможно образование аэрозольного облака.

Вследствие того, что процесс выравнивания давления, происходящий при

разрушении емкости, происходит практически мгновенно, то данный процесс можно считать адиабатическим.

Тогда степень расширения аммиака может быть рассчитана по формуле

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)^k = \frac{P_0}{P_{am}}, \quad (2)$$

где V - конечный объем смеси, V_0 - начальный объем смеси, P_0 - начальное давление смеси, P_{am} - атмосферное давление, k - показатель адиабаты аммиака ($k=1.3$).

Поскольку аммиак хранится в жидком состоянии, по известной начальной его температуре (240 К) можно определить его конечную температуру и давление:

$$T' = \frac{T_0}{(V/V_0)^{k-1}}; \quad (3)$$

$$P' = P_0 \left(\frac{T'}{T_0} \right)^{\frac{k}{k-1}}, \quad (4)$$

где T' , P' - температура и давление смеси при соответствующей степени расширения.

Давление насыщенного пара над поверхностью P_∞ является функцией температуры и может быть получено из соответствующих справочников или рассчитано по формуле:

$$P_\infty(T) = \exp\left(\epsilon - \frac{E}{T}\right),$$

где ϵ , E - некоторые постоянные.

Таким образом, может быть найдена степень пересыщения S :

$$S = \frac{P'}{P_\infty}, \quad (5)$$

Критическая степень пересыщения рассчитывается следующим образом:

$$\lg S_{kp} = C \left(\frac{\sigma_{ж-п}}{T} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (6)$$

где $C = \frac{1.2}{\sqrt{\lg K}}$, $K = 10^{26} \frac{\alpha}{\rho} \left(\frac{P}{T} \right)^2 (M\sigma)^{\frac{1}{2}}$, причём при практических расчетах

можно принимать $C=0.242$; M - молекулярная масса аммиака; ρ , S - плотность и поверхностное натяжение аммиака при температуре T' .

Условие образования тумана $S > S_{kp}$. Кроме того, вероятность образования аэрозольного облака возрастает при наличии в атмосфере различных примесей, которые могут являться центрами конденсации.

Характерной особенностью паров НЖ является то, что на начальном этапе аварии они ведут себя как тяжелый газ или аэрозоль. Исследование распространения тяжелого облака проводилось на основании уравнения Бернулли.

Предполагается, что начальные размеры облака пропорциональны мощности выброса:

$$R_0 = 0.284\sqrt{\chi Q}, \quad (7)$$

где Q - мощность выброса, χ - доля выброса, приходящаяся на аэрозольную систему.

Данные, получаемые по формуле (8), хорошо согласуются с данными наблюдений.

Изменение радиуса облака можно рассчитать по следующему выражению:

$$R = \sqrt{2c \sqrt{\frac{g(\rho_{смесь} - \rho_0)}{\pi \rho_{смесь}}} V_0 t + R_0^2}, \quad (8)$$

где c - постоянная уравнения Бернулли, ρ - плотность воздуха, V_0 - объем "начального цилиндра", g - ускорение свободного падения.

В уравнении Бернулли $c=2$, однако эксперименты показали, что поведение тяжелых облаков лучше учитывается, если принимается $c=1.15 \pm 0.05$.

Высота облака слабо зависит от мощности пролива [5] и характерная зависимость приведена на рисунке 3.

Зависимость толщины облака от времени

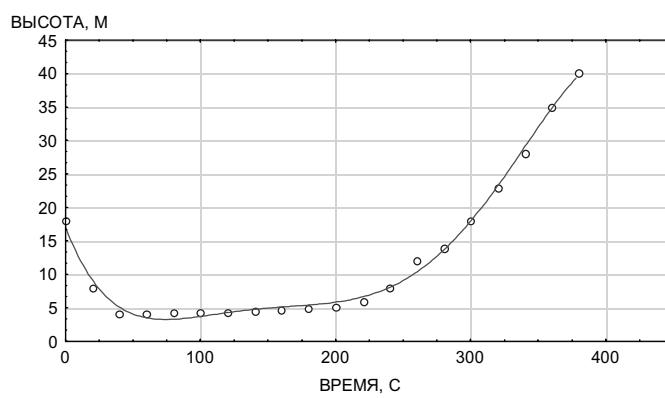


Рис. 3

Время жизни аэрозольного облака рассчитывалось на основе критерия Джиффорда:

$$\frac{dR}{dt} = Cu, \quad (9)$$

где $C=0.2$.

Расчет концентрационных полей внутри облака осуществлялся по следующей формуле:

$$c = \frac{\chi Q \exp \left[-2.29 \left(\frac{(x-x_t)}{R(t)} \right)^2 - 2.29 \left(\frac{y}{R(t)} \right)^2 - 2.29 \left(\frac{z}{h(t)} \right)^2 \right]}{0.1443 \pi^{3/2} R(t)^2 h(t)}. \quad (10)$$

Исследования процесса распространения газо-воздушного облака основаны на численном моделировании уравнения турбулентной диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial x} - v \frac{\partial c}{\partial y} - w \frac{\partial c}{\partial z} + k_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + k_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + k_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{c}{\tau}, \quad (11)$$

где c - концентрация примеси аммиака в воздухе; u,v,w - составляющие скорости ветра вдоль координат x,y,z ; k - коэффициенты турбулентной диффузии вдоль осей x,y,z , соответственно.

На рис 4-6 представлены результаты расчетов глубин поражения при различных погодных условиях.

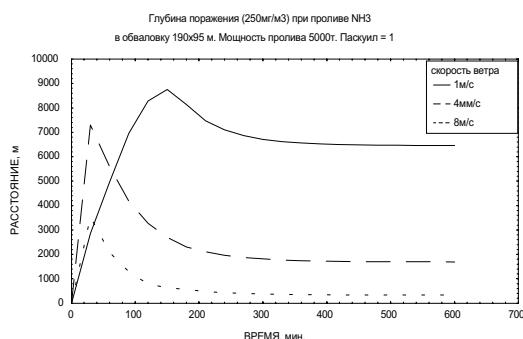


Рис. 4

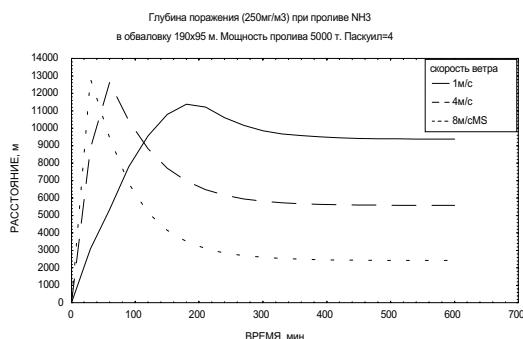


Рис. 5

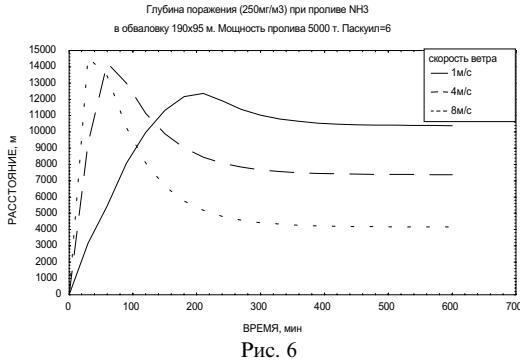


Рис. 6

Характерные максимумы глубин поражения вызваны образованием в начальный момент аварии мощного газового выброса, способного, в некоторых случаях, даже отрываться от основного газо-воздушного облака (рис. 7).

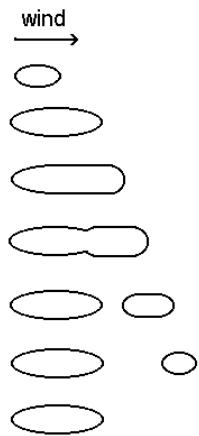


Рис. 7. Эволюция газообразного облака, образующегося при аварийном истечении низкотемпературной жидкости

В целом расчеты показали:

- наличие обваловки оказывает очень сильное влияние на глубину распространения зоны высоких концентраций;
- отсутствие прямого солнечного света над проливом способно существенно уменьшить скорость испарения жидкости;
- наиболее неблагоприятными погодными условиями являются слабый ветер и инверсионное распределение температуры атмосферы.

Литература

1. Koopman, T.G. Mc Rae, H.C. Goldwire, D.E. Ermak, E.I. Kanso. Results of recent large-scale NH₃ and N₂O₄ dispersion experiments. Heavy Gas and Risk Assessment III, 1986, p. 137-156.
2. Kaiser, B.C. Walker. Releases of ammonia, Atmospheric Environment, №12, 2289, "1978.
3. Lowesmith, J. Morohouse and others. Fire safety assessment for LNG storage plants, /The materials of Tenth International Conference On LNG/ 1992.
4. Cleaver, M.G. Cooper and others. Modelling LNG releases at storage facilities, / The materials of Tenth International Conference On LNG/ 1992.
5. Mayer, Fred E. Staible. Safety management in the design and operation of LNG facilities, /The materials of Tenth International Conference On LNG/ 1992.
6. А.Л. Цыкало, А.Д. Багмет, И.И. Стрижевский. Испарение и рассеивание аммиака при его разливах и утечках. Серия "Азотная промышленность." Москва 1982 , 50 с.
7. Амелин А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М. "Химия", 1972, 303 с.
8. Богданов С.Н., Иванов О.Б., Куприянов А.В. Свойства рабочих веществ, теплоносителей и материалов, используемых в холодильной технике. Из-во Ленинградского ун-та, 1972, 148 с.
9. Slater D.H. Vapour Clouds. Chemistry and Industry, 1979, №9, p.295-302
10. Kaiser, Walker B.C. Releases of Anhydrous Ammonia from Pressurised Containers. Atmospheric Environment. 1978, v. 12, №12, p. 2289-2300.
11. A.L. Tsykalo, A.A. Elkin, V.A. Primak. Modelling accidents and catastrophes. The program of actions on limiting and liquidating their consequences. Proceedings of the 2nd International Conference. Amsterdam. 22-23-24 April, 1996.
12. А.Л. Цыкало, В.Д. Гогунский, И.И. Шимолин, А.М. Семенцов и др. Оценка экологического риска, связанного с аварийными разливами экологически опасных веществ и материалов. Труды Международной научно-практической конференции «Экологические проблемы Одесского региона и их решение». (14-15 декабря 1994 г., Одесса). Одесса, 1995 г., с. 82-87.

Исследование ориентационной упорядоченности пристенных слоев нитробензола, образованных на металлической поверхности

Царгородская А.Б., Алтоиз Б.А., Поповский А.Ю.
Одесса, ОГУ, Дворянская, 2.

Проведено исследование зависимости ориентационной упорядоченности в пристенных слоях нитробензола, образованных на металлической поверхности, от толщины слоя жидкости. Установлено, что нитробензол на металлической поверхности образует эпиропные жидкокристаллические слои толщиной на порядок большей, чем на диэлектрической подложке.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при определенных условиях на поверхности раздела жидкость – твердое тело могут образовываться полимолекулярные ($\sim 0,1$ мкм) слои немезогенной жидкости с ориентационной эпиропно-жидкокристаллической (ЭЖК) упорядоченностью молекул [1]. Для дисперсной системы с развитой поверхностью высокое относительное содержание такой фазы может сказываться на теплофизических и других интенсивных ее характеристиках [2].

Кроме того, наличие на частицах твердой фазы структурированных оболочек, состоящих из молекул дисперсионной среды (в суспензиях) или адсорбированных из газовой фазы, может изменить кинетику (и саму возможность) процессов коагуляции и агрегирования частиц, седиментации и устойчивости дисперсной системы [3]. В ряде случаев, образование таких слоев в высокодисперсных системах влияет и на их реологические свойства.

Структурные параметры (тип и степень упорядоченности, равновесная толщина) ЭЖК слоев зависят от рода жидкости, свойств подложки, температуры. Так, методом дихроизма собственных электронных полос установлено [4], что для ЭЖК монозамещенных бензола и алифатических углеводородов на прозрачных диэлектрических подложках (SiO_2 , Al_2O_3) характерен, в основном, гомеотропный тип упорядоченности с параметром порядка $S \sim 0.3$ и равновесной толщиной $d_s \sim 100$ нм.

Целью работы было исследование ориентационной упорядоченности ЭЖК слоев нитробензола, образованных на металлической поверхности. В связи с непрозрачностью металлических подложек, применяющийся в [4] метод исследования дихроизма собственных полос поглощения в клиновидной кювете в геометрии “на просвет” невозможен. Изучение собственных электронно-колебательных полос поглощения вследствие их высокой

экстинкции с помощью световода переменной толщины невозможно.

Для исследования структуры пристенных слоев жидкости, образованных на металлической подложке, использовался метод “гость-хозяин” [4], основанный на изучении дихроизма примесных молекул в ориентационно упорядоченной матрице основного вещества.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пристенные слои нитробензола образовывались на поверхности кварца с напыленным слоем платины. Сжатием подложек (*рис.1*) формировался клиновидный зазор ($5\div30$ мкм), который заполнялся исследуемой жидкостью и сканировалась (с шагом 0.2 мм) узким (ширина ~ 1 мм) монохроматическим световым зондом. Рабочие поверхности подложек предварительно очищались органическими растворителями. В качестве изоморфного “гостя” использовался растворимый в ароматических углеводородах черный судан с максимумом поглощения на частоте $V_0\sim16500$ см⁻¹, соответствующей дипольному моменту электронного перехода, направленного вдоль длинной оси молекулы.

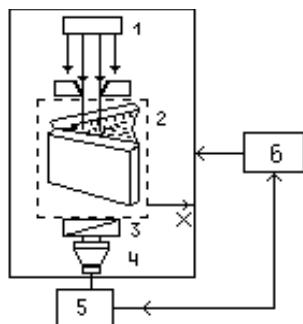


Рис.1. Блок-схема экспериментальной установки; 1 - источник света, 2 - клиновидная ячейка, 3 - поляризатор, 4 - ФЭУ, 5 - компьютер, 6 - сканиатор.

После измерения зависимости пропускания (T_0) нитробензола от толщины клиновидного зазора проводились аналогичные измерения для раствора “гостя” в нитробензоле (T). Концентрация судана составляла 10^{-4} моль/л.

Измеряемая оптическая плотность D оказалась чувствительна к состоянию поляризации падающего света. Поэтому поглощение измерялось на частоте V_0 в двух поляризациях падающего света ($E \parallel n$ — p -поляризация и $E \perp n$ — h -поляризация, где n — нормаль к поверхности подложки).

Исследования проводились с помощью спектрально-вычислительного комплекса, собранного на базе спектрофотометра SPECORD M-40 и IBM PC, позволяющего проводить запись спектров поглощения тонких слоев жидкости.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис.2 представлена зависимость оптической плотности

$$D = \ln(T_0/T),$$

где T_0 - коэффициент пропускания "хозяина", а T - коэффициент пропускания "гостя", от толщины d клиновидной прослойки в p - и h -поляризациях. Асимптотически кривые стремятся (в пределах ошибок эксперимента) к значению пропускания оптической плотности раствора судана в объеме. Различие в поведении кривых связано с ориентационной упорядоченностью молекул "гостя" и свидетельствует о том, что, как молекулы судана, так и нитробензола гомеотропно ориентированы. Средний (по прослойке препарата) параметр порядка определяется по формуле:

$$\langle S \rangle = (R-1)/(R+2),$$

где $R = D_p/D_h$ - дихроичное отношение, D_p и D_h - значение оптической плотности в p - и h -поляризациях падающего света соответственно. Из зависимости параметра порядка $\langle S \rangle$ от толщины d (рис.3) следует, что прослойка препарата неоднородна, значение $S \sim 0.3$ (типичное для ЭЖК нитробензола) соответствует толщине $d \approx 3$ мкм, что определяет толщину d_s пристенного ЭЖК слоя.

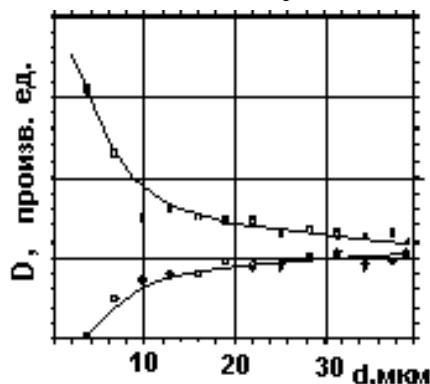


Рис.2. Зависимость оптической плотности "гостя" D от толщины клиновидной прослойки d в p - (1) и h - (2) поляризациях падающего света.

В ранее [4] проведенных измерениях ЭЖК слоя нитробензола методом двойного лучепреломления (ДЛП) в световоде переменной толщины с металлическими стенками установлено, что толщина ЭЖК слоя $d_s \sim 12$ мкм.

Различие в оценке толщины ЭЖК слоя, измеряемого методом "гость-хозяин" и ДЛП, может быть связано с тем, что в [1] в качестве подложек использовались стальные плитки Йогансона, покрытые окисным слоем. Кроме того, существенным недостатком метода ДЛП является низкая точность измерений.

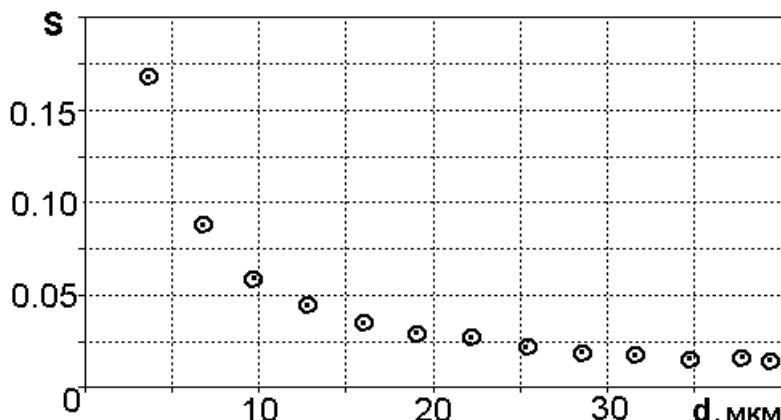


Рис.3 Зависимость среднего параметра порядка $\langle S \rangle$ от толщины клиновидной прослойки d .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для измерений параметров пристенного слоя разработан усовершенствованный метод “куветы переменного сечения”, сочетавший преимущества и клиновидного слоя и световода переменной толщины.

Показано, что нитробензол на металлической поверхности образует ориентационно упорядоченные пристенные слои гомеотропной структуры, равновесная толщина которых порядка 3 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. B.A.Altoiz, Yu.M.Popovskij, A.Yu.Popovskij. The structure of orientationally ordered boundary layers of liquids.//Mol.Mat.,1995, Vol.5, pp.113-122.
2. Б.А.Алтоиз, Д.И.Полищук. Определение теплофизических свойств суспензий.//Физика аэродисперсных систем. Вып.3, 1973, С.91-94.
3. Ю.М. Поповский. Влияние граничной фазы на устойчивость и объем осадка суспензии аэросила в нитробензоле.//Поверхностные силы в тонких пленках и устойчивость коллоидов. – М.: Наука, 1974. С.242-245.
4. B.V.Derjaguin, B.A.Altoiz, I.I.Nikitenko. Epitropic liquid crystal layers of nonmesogens on quartz substrate.//J.of Colloid and Interface Science, 1991, Vol.145, №2, pp.441-446.

Расчет эффективной теплопроводности твердой двуокиси углерода

Карповский Е.Я.¹, Барняк Е.М.¹, Заславский В.М.²,
Гетманец В.Ф.³, Федчук А.П.⁴

¹ Одесский государственный медицинский университет, г. Одесса,

² Одесская государственная академия пищевых технологий, г. Одесса,

³ Физико-технический институт низких температур, г. Харьков,

⁴ Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова

ВВЕДЕНИЕ

В сублимационных системах, работающих на отверженной двуокиси углерода в условиях значительных перепадов температур и давлений образуется капиллярная структура [1].

Очевидно, что наличие неоднородностей в твердом теле окажет заметное влияние не только на теплофизические параметры вещества (плотность, теплопроводность), но и изменит расходные характеристики системы в процессе работы. Ранее, при визуальном наблюдении образца твердого азота была обнаружена сеть параллельно идущих микрокапилляров [2].

Отмечается [3], что наличие газопроницаемого скелета играет важную роль в переносе тепла и увеличивает теплопроводность отвердевших газов.

Известно [3], что изменение температуры тела может приводить к изменению его физического состояния. Так, при переходе температуры через точку плавления имеет место переход из жидкой фазы в твердую (и наоборот). На поверхности фазового перехода все время сохраняется постоянная температура. С другой стороны твердого блока термодинамические условия (P, T) соответствует сублимации.

Система состоит из двух фаз – верхней (жидкая CO_2) и нижней (твёрдая CO_2). Пусть H – соответствует общей высоте системы: $H = l + \xi$, из которой l – жидкость, а ξ – твёрдая фаза.

Для жидкой фазы двуокиси углерода температурное поле $T_{\infty} = T_{\infty}(\tau, x)$ определяется следующим уравнением, с учетом конвекции жидкости

(1)

где v – скорость движения жидкой CO_2 ; G_{∞}^T – массив расхода жидкости (kg/c); ρ_{∞} – плотность жидкости (kg/m^3); S – площадь поверхности (m^2).

На входе в сублимационный охладитель при $x = l + \delta$, температура жидкости задана

$$T_{\infty} = T_o \quad (2)$$

где δ_s – толщина твердой фазы при затвердевании жидкости (\varnothing – соответствует центру масс блока CO_2).

Для твердой фазы CO_2 ($-\delta_c \leq x \leq \delta_s$) распределение температуры в блоке определяется уравнением теплопроводности:

$$\frac{\partial T_T}{\partial \tau} = a_T \frac{\partial^2 T_T}{\partial x^2} \quad (3)$$

на поверхностях затвердевания (переменная граница) условия при $x = \delta_s(\tau)$

$$T_T = T_s \quad (4)$$

и сублимации $x = -\delta_c(\tau)$

$$T_T = T_c \quad (5)$$

Кроме того, на этих поверхностях имеют место известные условия Стефана, учитывающие фазовые переходы для твердой фазы: при $x = \delta_s(\tau)$ выполняется условие намораживания

$$q_{\infty} = q_T - \frac{d\delta_s}{d\tau} r_s \rho_T \quad (6)$$

где q_T – удельный тепловой поток со стороны твердой фазы двуокиси углерода (Bm/m^2); q_{∞} – соответственно со стороны жидкости (Bm/m^2); r_s – удельная теплота фазового перехода при затвердевании ($Дж/кг$); ρ_T – плотность твердой CO_2 , ($кг/m^3$);

при $x = -\delta_c(\tau)$, где происходит сублимация твердой фазы, при имеющемся внешнем тепловом потоке q_o выражение имеет вид:

$$(7)$$

В инженерной практике тепловых расчетов многофазных систем при наличии фазовых превращений часто применяется приближенная методика [4], которая предполагает квазистационарное распределение температурных полей

$$T_{\infty} = T_{\infty}(x) \quad \text{и} \quad T_T = T_T(x) \quad (8)$$

Тогда температура жидкой и твердой фаз CO_2 определяется из уравнений

$$(9)$$

$$(10)$$

Решениями данных уравнений являются поля температур в жидкой и твердой фазах соответственно:

$$\begin{aligned} T_{\infty}(x) &= c_1 + c_2 e^{\frac{V_{\infty}}{a_{\infty}} x} \\ T_T(x) &= c_3 + c_4 x \end{aligned} \quad (11)$$

Произвольные постоянные c_1 , c_2 , c_3 и c_4 определяются из граничных условий (2), (4) и (5).

$$c_1 = \frac{T_3 e^{\frac{V_{\infty}}{a_{\infty}}(H-\zeta)} - T_o}{e^{\frac{V_{\infty}}{a_{\infty}}(H-\zeta)} - 1}; \quad c_2 = \frac{T_o - T_3}{e^{\frac{V_{\infty}}{a_{\infty}}\delta_{\infty}} \left(e^{\frac{V_{\infty}}{a_{\infty}}(H-\zeta)} - 1 \right)}; \quad (12)$$

; .

Тепловые потоки на поверхностях раздела при $x = H - \delta_3$ и при $x = -\delta_c$, соответственно равны.

$$q_{\infty} = \lambda_{\infty} \frac{dT_{\infty}}{dx} = \alpha_{\infty} (T_o - T_3),$$

$$\text{где } \alpha_{\infty} = \frac{c_{\infty} \rho_{\infty} \cdot V_{\infty} \cdot e^{\frac{V_{\infty}}{a_{\infty}}(H-2\delta_3)}}{e^{\frac{V_{\infty}}{a_{\infty}}(H-\zeta)} - 1}.$$

$$\text{Окончательно } \alpha_{\infty} = \frac{c_{\infty} G_{\infty}^T \cdot e^{\frac{V_{\infty}}{a_{\infty}}(H-2\delta_3)}}{S \cdot \left(e^{\frac{V_{\infty}}{a_{\infty}}(H-\zeta)} - 1 \right)}.$$

Оценка величины α_{∞} , при условиях в сублимационном охладителе:

$$\frac{V_{\infty}}{a_{\infty}} \cdot H \approx 5 \cdot 10^{-5}; \quad \zeta \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ м}; \quad \frac{\delta_3}{H} \sim 0,1 \ll 1$$

приведет к следующему результату

$$\alpha_{\infty} = 6,1 \text{ (Вт/м}^2 \cdot \text{К)}$$

В рассматриваемых нами задачах твердый блок CO_2 не предусматривал наличия пор. Однако в реальной модели имеющем наличие пор в блоке приводит к тому, что возникает необходимость учета коэффициента эффективной теплопроводности $\lambda_{\text{эфф}}$.

Для определения $\lambda_{\text{эфф}}$ составим систему уравнений, описывающих тепловой баланс на границах твердого блока CO_2 .

$$(t = -78^{\circ}C) \quad \lambda_{m_6} \approx 0,384 \text{ Bm/m}\cdot\text{K}$$

$$(t = -56^{\circ}C) \quad \lambda_{m_6} \approx 0,150 \text{ Bm/m}\cdot\text{K}$$

$$\begin{cases} \alpha_{\infty}(T_0 - T_3) = \lambda_T \frac{T_3 - T_c}{\zeta} - r_3 \cdot \rho_T \frac{\partial \delta_3}{\partial \tau} \\ \lambda_T \frac{T_3 - T_c}{\xi} = -r_c f_T \frac{\partial \delta_c}{\partial \tau} - q_o \end{cases} \quad (14)$$

Из системы уравнений получим выражение для $\lambda_T \equiv \lambda_{\infty}$;

(15)

$$\lambda_{\infty} = 34,3 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$$

Полученное значение теплопроводности пористого блока CO₂ на два порядка превышает теплопроводность монолитного образца, что коррелирует с результатами предыдущих исследований [2].

Как уже отмечалось, существенная особенность блока твердой фазы состоит в том, что он является неоднородным по плотности, при этом, значительная его часть в области сублимации представляет собой крупнозернистую пористую структуру, для которой теплопроводность значительно меньше, чем для верхней мелкозернистой монолитной части блока.

Эта пористая структура является теплоизолятором по отношению к монолитной части.

Однако, как показали экспериментальные исследования, область с пористой структурой под действием тепловой нагрузки расширяется, а область монолитной части становится все тоньше. Это продолжается до тех пор, пока не происходит нарушение механической прочности монолита с образованием трещин под действием приложенных значительных сил давления со стороны жидкой фазы. Возможность такого нарушения связывается с тем, что монолитная часть “жестко” приморожена к стенкам охладителя.

Согласно механики прочности и сопротивления материалов в вершине трещин концентрируются напряжения деформации и трещины развиваются вниз по твердому блоку в целом.

Таким образом, по нашим представлениям, зарождаются капиллярные каналы в твердом блоке, которые приводят к перетеканию жидкости из области кристаллизации в область сублимации. По мере движения жидкости в таком капиллярном канале происходит изменение структуры блока твердой фазы, особенно в части пористой структуры.

Сравнительно теплый поток жидкости первоначально приводит с одной стороны к оплавлению стенок канала капилляра, а с другой – жидкость,

диффундируя в области пористой структуры и там кристаллизуясь, образует монолитную структуру в области стенок капиллярного канала, это приводит к повышению теплопроводности данной области, т.е. к понижению температуры твердого блока вниз по течению.

В дальнейшем фаза оплавления с понижением температуры жидкости сменяется фазой намораживания. Жидкость начинает намораживаться на стенках с последующей закупоркой капиллярного канала.

Далее опять под действием полезной тепловой нагрузки в области сублимации происходит развитие пористой структуры до разрушения монолитной части (образование трещин). Такой циклический характер развития структуры блока твердой фазы и пульсационный характер расхода углекислоты, имеющий место в экспериментальных наблюдениях, вполне оправдывают описанную выше модель процессов, происходящих в низкотемпературной камере.

Очевидно, что наиболее полно физическая модель может быть представлена при известных параметрах капилляров (диаметр, длина). Поэтому нами были проведены структурные исследования блока двуокиси углерода. Установка и методика эксперимента подробно описывались в работе [5]. Здесь мы лишь отметим то, что модель разработанная для объяснения особенностей наблюдаемых в системе предполагала следующие допущения:

- 1) в исследуемом объекте капилляры имеют цилиндрическую форму;
- 2) в точке отражения света поверхность в первом приближении является плоскостью.

Распределение количества капилляров по их размерам было получено при решении уравнения следующего вида:

$$J_1 \left(\frac{\pi d}{\lambda \sqrt{1 + \left(\frac{1}{r} \right)^2}} \right) - \frac{\pi d}{2\lambda} \cdot \sqrt{\frac{r^2 N(r)}{(r^2 + l^2) N_0}} = 0 \quad (16)$$

Таким образом, были получены величины пористости $4*10^{-3}$ и $1.3*10^{-3}$ для случаев подвода полезной нагрузки и без нее. Одновременно было обнаружено, что при изменении подводимой мощности к объекту изменяется толщина блока льда. Так, при тепловой нагрузке, обусловленной только теплопритоками из окружающей среды средняя толщина блока составила 0.010 m , в то время как при подводе дополнительной тепловой нагрузки в 6 Wm средняя толщина блока уменьшилась до 0.007 m . Проведенные исследования показали, что при тепловой нагрузке больше 38 Wm для низкотемпературной камеры диаметром 0.031 m и высотой 0.031 m ,

толщина твёрдого блока двуокиси углерода составляла не более 0.001 м , что практически всегда приводило к прорывам жидкости, разгерметизации системы и влекло за собой значительные потери хладагента.

Таким образом, анализ эффективной теплопроводности твердой CO_2 показал превышение расчетного значения λ_{ϕ} в сравнении с λ_{mb} тела (монолитного образца) почти на два порядка. Увеличение тепловой нагрузки приводит к уменьшению толщины блока рабочего тела с одновременным увеличением его пористости.

Авторы выражают глубокую благодарность МЕЖДУНАРОДНОМУ НАУЧНОМУ ФОНДУ за оказание материальной поддержки в проведении данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Роженцев А.В. Тепломассообмен в пористых хладогентах баллонно-сублимационных охладителей. Автореф. дис. канд. техн. наук. - Одесса, 1991.
2. Б.И. Веркин, В.Ф. Гетманец, Р.С. Михальченко Теплофизика низкотемпературного сублимационного охлаждения. - Киев: Наукова думка, 1980. 232 с.
3. Р.С. Михальченко, В.Ф. Гетманец, В.Т. Архипов Особенности теплообмена в пористом твердом азоте // Инж.-физ. журн. - 1972. - Т.23, №3. С.393-400.
4. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Ч. 1, 2.
5. Чумак И.Г., Гетманец В.Ф., Заславский В.М., Барняк Е.М., Федчук А.П. Экспериментальные исследования пористости двуокиси углерода лазерным рассеянием // Холодильная техника и технология. 1999. №4. С. 30-34.

Критические режимы тепломассообмена и кинетики гетерогенно-катализитического окисления водорода на платине

Прудникова Ю. В., Калинчак В. В.

В данной работе рассматриваются критические режимы тепломассообмена (ТМО) и кинетики катализитической реакции окисления водорода на поверхности платиновой проволочки. В проведенных ранее исследованиях [2] рассматривался лишь диффузионный режим без учета кинетики реакции и переходных процессов воспламенения и потухания реакции на поверхности. Также не упоминалось о возможности бескризисной смены тепловых режимов.

Пренебрегая градиентом температуры по поперечному сечению проволочки и нестационарностью тепловых и массовых потоков на ее поверхности, уравнение теплового баланса проволочки можно представить в виде

(1)

Где $q_{ch} = \rho_g n Q (1/k + 1/\beta)^{-1}$ описывает плотность поверхностного тепловыделения за счет химической реакции $2H_2 + O_2 \xrightarrow{Pt} 2H_2O$,

$q_h = q_c + q_r - q_{res} + q_{td} + q_{te}$ определяет суммарную плотность теплового потока, вызванного следующими механизмами:

$q_c = \alpha(T - T_g)$ - теплопроводностью и конвекцией,

$q_r = \epsilon\sigma(T^4 - T_w^4)$ - излучением,

$q_{td} = Q\rho_g \frac{D_T}{T_*} \frac{T - T_g}{\delta}$ - термодиффузией,

а также учитывающего джоулево тепло, выделяющееся при протекании электрического тока вдоль проволочки

$q_{res} = \frac{I^2 R_e}{\pi d l}$, R_e - электрическое сопротивление платины,

и неравномерность распределения температуры проволочки, вызванную теплоотводом с ее концов по токоподводящим проводам

$q_{te} = \frac{4\lambda}{l} (T - T_g)$

$\alpha = \lambda_g Nu/d$ и $\beta = DSh/d$ - коэффициенты тепло- и массообмена.

Скорость химической реакции k определяется по закону Аррениуса

$$k = \frac{c}{\rho} \cdot \frac{\epsilon}{M_{air}} \cdot e^{-Q/(RT)} \cdot \frac{D_T}{D} \cdot \frac{\delta}{\lambda \lambda_g} \cdot \text{Sh}^{1/3} \cdot \text{Pr}^{1/3},$$

где E и Q - эффективная энергия активации [1] и тепловой эффект реакции, c, ρ - теплоемкости и плотности платины и газовой смеси соответственно, ϵ - коэффициент черноты платиновой проволочки, T_w - температура стенок реакционной установки, D и D_T - коэффициенты диффузии водорода и термодиффузии (при концентрациях водорода $N < 30\%$ можно считать $D_T/D = -0,167n$ [2]), Sh - относительная массовая концентрация водорода (M_{H_2} и M_{air} - молярные массы водорода и воздуха), $T_* = 0,5(T + T_g)$ - температура, при которой определялись все теплофизические характеристики газовой смеси, $\delta = d/Nu$ - толщина приведенной пленки [3], d и l - диаметр и длина проволочки, λ, λ_g - теплопроводность проволочки и газа,

$$Nu = 1,18(\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{1/3}, \text{Sh}, \text{Gr}, \text{Pr}$$

- критерии Нуссельта, Шервуда, Грасгофа и Прандтля.

Расчеты, проведенные по уравнению (1), показывают, что температура проволочки достигает своего стационарного значения за очень малое время ($\sim 0,5+1$ с). Это дает право сразу перейти к рассмотрению стационарных режимов ТМО проволочки, которые описываются условием

$$\frac{dT}{dt} = 0, \quad (2)$$

что эквивалентно

$$q_{ch}(T) = q_h(T).$$

На практике [2] наблюдали два устойчивых стационарных режима ТМО - низкотемпературный, характеризующийся протеканием реакции в кинетической области ($k \ll B$) и малым разогревом поверхности, и высокотемпературный, отвечающий диффузионной области реакции ($k \gg B$) [3, 4]. Переходы с низкотемпературного стационарного состояния в высокотемпературное (воспламенение реакции на поверхности проволочки) и наоборот (ее потухание) происходят, когда коэффициенты тепло- и массообмена достигают своих критических значений. При этом скорость диффузии сравнима со скоростью реакции $k \approx B$.

Чтобы определить критические состояния, определяющие скачкообразные переходы с одного теплового режима на другой, необходимо совместно с условием стационарности (2) рассмотреть условие потери устойчивости стационарного режима ТМО [4]

$$\frac{d^2T}{dt^2} = 0,$$

что эквивалентно условию касания кривых $q_{ch}(T)$ и $q_h(T)$:

$$\partial q_{ch}/\partial T = \partial q_h/\partial T.$$

Более того, при воспламенении скорость возрастания с температурой q_{ch} должна быть больше скорости возрастания q_h , т. е.

$$\partial^2 q_{ch}/\partial T^2 > \partial^2 q_h/\partial T^2.$$

А условием потухания является обратное неравенство:

$$\partial^2 q_{ch}/\partial T^2 < \partial^2 q_h/\partial T^2.$$

Критические величины температуры проволочки T_{cr} и протекающего по ней тока I_{cr} , соответствующие критическим значениям коэффициентов α и β , в зависимости от содержания водорода в смеси приведены на рисунке. Сплошная линия отвечает воспламенению реакции на поверхности, пунктирная - потуханию. На рисунке можно выделить три области. При концентрациях водорода, лежащих в области I воспламенение не происходит. При более высоком содержании водорода в смеси (области II, III) увеличение силы тока и повышение таким образом температуры проволочки вызывает воспламенение реакции. Если после этого уменьшать нагревающий ток, высокотемпературный режим сохраняется при гораздо меньшей силе тока, чем требовалось для воспламенения. Т.е. здесь наблюдается гистерезисная зависимость температуры проволочки (а также и коэффициентов тепло- и массообмена) от силы тока - при одном и том же значении тока в зависимости от начальных условий возможно осуществление различных тепловых режимов ТМО. Внутри гистерезисной петли воспламенение происходит только при значениях α и β , и соответствующих им величинах тока и температуры, больших определенных критических значений.

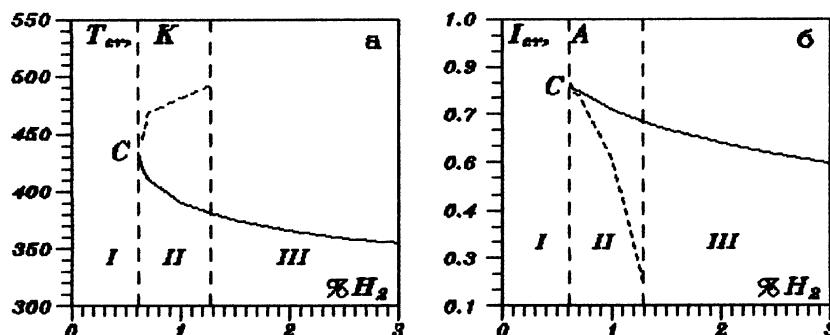


Рис. Зависимости критических значений температуры и силы тока при различном содержании водорода в смеси. Сплошная линия - воспламенение реакции, пунктир - потухание

Если концентрация водорода в смеси $N < 1,3\%$ (область ***II*** на рисунке), то уменьшение силы тока приведет к потуханию реакции на поверхности. Причем, оно происходит при значительно более высокой температуре поверхности, чем воспламенение.

В области ***III*** даже полное выключение тока не ведет к потуханию реакции. Здесь можно непосредственно измерять стационарный разогрев поверхности за счет реакции в отсутствии нагревающего тока.

Точка ***C*** относится к случаю вырождения, когда осуществляется бескризисный переход из одного стационарного состояния в другое. Математически, этот случай описывается условием

В этом случае гистерезисная область отсутствует.

Таким образом, используя критические зависимости температуры и силы тока, можно выяснить, когда осуществляется тот или иной стационарный режим, а также по начальным параметрам предсказать возможное развитие процесса ТМО и кинетики химической реакции во времени.

Список литературы.

1. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1974.
2. Бубен Н.Я. Тепловой режим платиновой нити при окислении водорода и аммиака // Сборник работ по физической химии. М.-Л.: Издательство АН СССР, 1947. С. 129-137.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987.
4. Калинчак В.В., Орловская С.Г., Прудникова Ю.В., Гануи И. Устойчивые и критические режимы тепломассообмена движущейся углеродной частицы // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 25-30.

ГАЗОДИНАМИКА

Теория структуры детонации и пределы ее распространения

Асланов С.К., Любченко И.В.

*Одесский Государственный Университет им. И.И. Мечникова,
270026, Одесса, Дворянская, 2.*

Как показывают многочисленные эксперименты [1,2,3], на пределах существования стационарной детонации в трубах имеет место спиновый режим её распространения. Детонационная структура в этом режиме схематически представлена передним ударным фронтом с вращающимся изломом, который начинается на стенке трубы и простирается вглубь приблизительно до половины её радиуса. Традиционно существует два подхода к нахождению пределов стационарной детонации в трубах. Первый основан на одномерной модели её распространения [4,5,6]. Второй базируется на теории ячейки многофронтовой детонации, при этом пределу ставится в соответствие переход от многофронтовой структуры к одноголовому спину [7,8]. Первый подход не учитывает реальных потерь, обусловленных пространственной структурой детонации; второй - игнорирует то обстоятельство, что детонационный спин, как правило, осуществляется в довольно широком диапазоне параметров исходной смеси, в то время как регулярному спиновому режиму, имеющему место вблизи нижнего предела, отвечает очень узкий интервал значений исходных параметров.

В существующих теоретических расчётах спинового режима использовалась плоская схема его ядра. Изображение последнего, обведенное рамкой, дано на (рис.1), где приводится развертка внутренней поверхности трубы. Этот подход носит сугубо локальный характер, так как в нем не учитываются пространственные эффекты структуры и эффекты сложного взаимодействия ядра спина с передним фронтом его распространения. В то же время пределы детонации, очевидно, существенно связаны с её пространственной структурой. В настоящем исследовании учитываются следующие факторы пространственной структуры явления: конечная протяженность зон химических реакций, эффект сил инерции при их вращении, влияние мощных волн сжатия за основным фронтом. Это, в свою очередь, требует применения глобальных законов сохранения, существенно отражающих неавтомодельность течения в ядре спина.

Математическая модель спиновой детонации, предложенная ниже, включает в себя следующую совокупность независимых параметров: χ_{ik} - углы между потоком в области i и ударной волной, разделяющей области i и k (рис.1); ϕ - угол между траекторией ядра спина и осью трубы; D_0 - осевая скорость распространения спиновой детонации; H_1 -длина поперечной детонационной волны; H_2 - глубина поперечной детонационной волны; ε - средний угол поворота потока в области взаимодействия волн разрежения 3-4 (рис.1). В работе приняты следующие обозначения: Р - давление, Т - температура, V - скорость потока. η_{ik} - углы поворота потока ударными волнами, разделяющими соответствующие области. Углы отсчитываются по часовой стрелке. Индексы параметров соответствуют номерам областей (рис.1). R_0 – радиус трубы.

На тангенциальных разрывах АД и АК осуществляются условия параллельности потоков: $\eta_{01} - \eta_{15} - \eta_{07} = 0$; $\eta_{15} - \eta_{56} = 0$.

Применяя теорему об изменении кинетического момента к первоначально покоявшемуся в объеме трубы газу и пренебрегая трением о стенки трубы, приходим к условию, что поток в конечном состоянии 4 (рис.1) параллелен (в лабораторной системе координат) оси трубы:

$$V_0 \sin \phi = V_4 \sin (\phi + \eta_{01} + \varepsilon).$$

Аналогичное условие имеет место и для области 9,

$$V_0 \sin \phi = V_9 \sin (\phi + \eta_{01}).$$

Об отсутствии вращения газа в конечном состоянии свидетельствуют данные экспериментов [9], в которых на закопченную внутреннюю поверхность трубы наносились песчинки. После прохождения детонации они оставляли затухающие волнообразные следы, ориентированные вдоль осевого направления трубы.

Стационарность спинового режима вблизи нижнего предела его существования связана с самоподдерживаемостью поперечной детонационной волны ВС, сжигающей основную массу газа. Следуя [12], считаем ее прямым детонационным скачком. С этим связано отсутствие избытка энергии, что соответствует предельному случаю её распространения. В настоящей работе для нахождения скорости такой детонации Жуге кинетика химической реакции моделируется усовершенствованным (с помощью учёта зависимости теплофизических характеристик от химсостава) уравнением [13],

$$\frac{d\mu}{dt} = A (\rho^2 / \mu) (1 - \mu / \mu_{max}) - B \rho (\mu / \mu_{min} - 1) \exp (-E_D / RT),$$

где тепловыделение $Q = E_D (1/\mu_0 - 1/\mu)$, E_D - энергия активации, A и B - средние значения коэффициентов скоростей соответственно рекомбинации и диссоциации, протекающих в газовой среде; μ - молярная масса газа, μ_{max} - её наибольшее возможное значение, которое соответствует полному превращению; μ_{min} - отвечает полной диссоциации. Учёт конечной протяжённости зоны химических реакций позволил найти влияние на

параметры поперечной детонационной волны центробежных сил инерции. В результате удалось существенным образом уточнить характер зависимости свойств поперечной волны от характеристик входного потока.

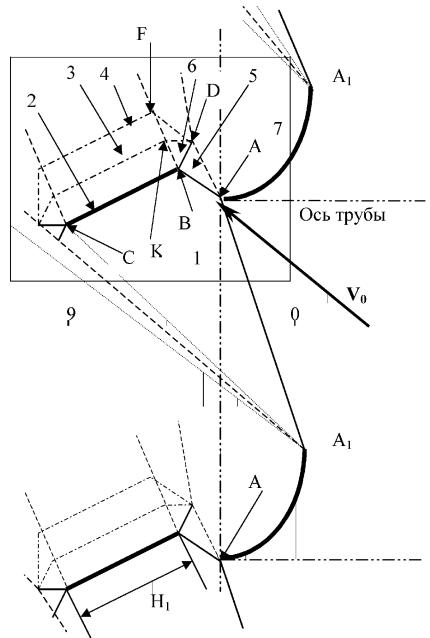
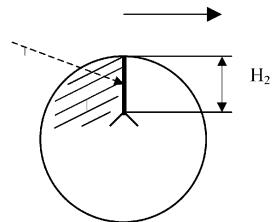


Рис.1 Изображение развертки внутренней поверхности трубы. Тонкими линиями выделены фронты ударных, толстыми линиями - детонационных волн. Пунктиром показаны тангенциальные разрывы, штрихом - волны разрежения, точечной линией - погранслой.

Рис. 2. Вид детонационного стина с торца трубы. Сплошной стрелкой указано направление вращения ядра стина, пунктирной - поперечная детонационная волна.



Размеры поперечной детонационной волны в азимутальном H_1 и радиальном H_2 направлениях трубы выражены с помощью законов сохранения массы и энергии в интегральной форме, применительно к газу в её пристенной области. Эффект сложного взаимодействия волн разрежения в области за поперечной детонационной волной учтен интегрально законом сохранения импульса для указанной пристенной области. При этом учтено искривление переднего ударного фронта, форма которого аппроксимировалась двумя параболами, пересечение которых соответствует точке излома A_1 . Об условиях необходимых для нахождения коэффициентов в их уравнениях будет сказано ниже.

В предыдущих работах законы сохранения дополнялись акустическим условием Мансона [14] или его аналогами [15]. Однако такой подход нельзя считать приемлемым, поскольку энергия акустических возмущений существенно меньше той, которая принимает участие в формировании структуры спиновой детонации. Гораздо более значительное влияние на процесс оказывают мощные волны сжатия, возникающие непосредственно за передним ударным фронтом и вызванные неоднородностью процесса сгорания

за ним. Из области ядра спина существенная часть энергии переносится ими в радиальном направлении, так как ему соответствует значительный градиент давления. Приход образующейся за счёт этого волны сжатия в зону, диаметрально противоположную заштрихованной (рис. 2), в момент времени, близкий моменту появления там ядра спина, наиболее выгоден для процесса с энергетической точки зрения. Это выражается следующим требованием: $t_{\gamma_2} = t_{\gamma_1}$, где $t_{\gamma_2} = (2R_0 - H_2) / C_A$ - время распространения волны сжатия от заштрихованной области (рис. 2) до диаметрально ей противоположной, $t_{\gamma_1} = \pi R_0 / D_0 \operatorname{tg} \varphi$ - время полуоборота ядра спина, C_A -скорость звука за передним фронтом в приосевой зоне. Возмущения сжатия, двигаясь вместе с потоком газа, сносятся в осевом направлении. В результате существенная часть энергии переносится в область, диаметрально противоположную заштрихованной и несколько смещенную вдоль оси. В окрестности точки С условия горания смеси, вследствие меньшей плотности газа в трубках тока, попадающих во фронт, хуже, чем на остальных участках поперечной волны. Приход возмущения сжатия в окрестность точки С улучшит условия горания в ней. Отсюда в качестве наиболее благоприятного можно воспользоваться следующим требованием: $T_{\gamma_2} = t_{\gamma_2}$, где T_{γ_2} - время прохождения потоком (за передним фронтом) расстояния между некоторым эффективным сечением, и сечением проходящим через точку С. Само эффективное сечение определяется как результат суммарного действия энерговыделения в ядре спина, т.е. в обеих детонационных волнах. При этом давление в плоскости Жуге поперечной детонационной волны ВС полагается постоянным, а неравномерность распределения давления в плоскости химического равновесия переската детонационного участка АА₁ существенно учитывается. Из сказанного вытекает: $T_{\gamma_2} = 0.5 (H_1 \sin \gamma + y_{A1} P_{\gamma_{cp}} / P_3) / V_A$, где γ - угол наклона поперечной волны к оси трубы, y_{A1} - расстояние от точки А₁ до поперечного сечения, проходящего через точку А, V_A - скорость газа за основным фронтом, $P_{\gamma_{cp}}$ - среднее значение давления в плоскости химического равновесия детонационного участка АА₁. Тогда, приравнивая получаемое отсюда выражение для H_1 таковому, определенному из закона сохранения массы, можно вывести условие для коэффициентов введенных выше аппроксимационных парабол. Второе заключается в совпадении нормальной составляющей скорости потока по отношению к детонационному участку в окрестности точки А₁ переднего фронта и скорости, соответствующей детонации Жуге в исходном газе.

Условия существования регулярного спинового режима. До сих пор в различных работах по спиновой детонации химические реакции считались мгновенными. Построенная выше теория позволяет предложить следующее условие существования регулярного спинового режима: плоскость Жуге поперечной детонационной волны должна находиться от её фронта не далее, чем расположена точка К пересечения тангенциального разрыва ВК, отделяющего продукты горения от зоны ударно-сжатого газа в области 6

(рис.1), с хвостом волны разрежения KDF. В противном указанное разрежение, проникнув в зону химической реакции поперечной детонационной волны, разгрузит её. Последнее вызовет переход к так называемому спину без поперечного фронта [16], который быстро затухает и, детонация прекращается.

Исследования спиновой детонации [17, 18] показали наличие зоны индукции за передним фронтом её распространения (в приосевой области трубы), соизмеримой с длиной H_1 поперечной детонационной волны. Воспламенение газа не может произойти слишком близко к нему, так как это привело бы к появлению дополнительных изломов и переходу к многофронтовому режиму. В то же время сгорание газа позади области, заключенной между передним фронтом и поперечным сечением, проходящим через точку С (рис. 1), не будет оказывать существенного влияния на процесс. Полагая, что индукционная зона переднего ударного фронта оканчивается в точке С поперечной волны, получим критерий существования регулярной спиновой детонации, устанавливающий зависимость между диаметром трубы и соответствующими условиями в исходной смеси. Найденные при этом значения её параметров могут служить нижней оценкой для предела распространения стационарной детонации в трубах.

Адекватность построенной замкнутой количественной теории подтверждается согласованием расчётных результатов с имеющимися экспериментальными данными (см. табл. 1).

d_0 мм.	13	15.9	27	40
P_0 мм.рт.ст. (теор.)	39	31	20	16
P_0 мм.рт.ст. (эксп.)	50 [19]	38 [20]	26 [21]	27 [18]

Табл. 1. Экспериментальная и теоретическая зависимости предельного значения начального давления P_0 от диаметра трубы d_0 для стехиометрической водородно-кислородной смеси.

Табл. 2. Расчётные значения параметров описывающих спиновую детонацию в смеси $2H_2 + O_2$ при $P_0 = 31$ мм. рт. ст. и $d_0 = 15.9$ мм.

Парем.	χ_{01}	χ_{15}	χ_{56}	χ_{07}	ϕ	D_0	H_1	H_2	ε
Знач. (теор.)	31.2°	33.7°	44.3°	87.2°	43.6°	2184 м/с	$1.03 R_0$	$0.41 R_0$	-4.2°

1. Bone W.A., Fraser R.P. The phenomenon of spin // Phil. Trans. Roy. Soc.- 1936 -29, a 235.- р. 29 - 68.
2. Ракипова Х.А., Трошин Я.К., Щёлкин К.И., Спин у пределов детонации. / / ЖТФ - 1947, -17, вып. 12.- с. 1408 - 1410.
3. Зельдович Я.Б., Когарко С.М. О детонации газовых смесей. // Докл. АН СССР . - 1948. - 63, № 5.- с 553 - 556.

4. Зельдович Я.Б., К теории распространения детонации в газообразных системах. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 1940. - 10, вып. 5.
5. Зельдович Я.Б., Компаниец А.С., Теория детонации. - М. Гостехиздат, 1955.
6. Фролов С.М., Гельфанд Б.Е. Предельный диаметр распространения газовой детонации в трубах. // ФГВ- 1991. Т.27, №1, С.118 - 121.
7. Knystautas R., Guirao C., Lee J.H. // Progr. Astron. Aeron.- 1984. № 94. Р. 23.
8. Васильев А.А., Митрофанов В.В., Топчиян М.Е. Детонационные волны в газах. // ФГВ. - 1987. Т. 23, № 5. С. 109.
9. Денисов Ю.Н., Трошин Я.К. Структура газовой детонации в трубах. // ЖТФ. - 1960. Т. 30, № 4. С. 450 - 459.
10. Асланов С.К., Копейка П.И., Об удовлетворении закона сохранения момента количества движения при спиновой детонации. // Докл. АН УССР. - 1971. - Сер. А, № 9, С. 472 - 475.
11. Асланов С.К., Граник Ю.В. Теоретическое исследование спиновой детонации. // Докл. АН СССР.- 1984. - Сер. А, № 5. С. 143 - 147.
12. Асланов С.К., Копейка П.И., К теории горения в поперечной волне при спиновой и многофронтовой детонации. // Докл. АН УССР. -1971. - Сер. А, № 5. С. 472 - 475.
13. Николаев Ю.А. Модель кинетики химических реакций при высоких температурах. // ФГВ.-1978. Т.14, № 4. С. 73 - 77.
14. Manson N, 1947 Propagation des Detonations et des Deflagrations dans les melanges gazeux. L 'Office Nat D 'Etudes et des Rech. Aeronaut., Paris.
15. Fay, J.A., 1952, J. Chem. Phys. 20, 942.
16. Гордеев В.Е. Спин без поперечного фронта. // Докл. АН СССР. - 1974. - 215, № 2. С. 363 - 365.
17. Борисов А.А., Когарко С.М., О некоторых исследованиях спиновой детонации. // Докл. АН СССР. - 1963. - 149, № 3
18. Ульяницкий В.Ю., Экспериментальное исследование объёмной структуры спиновой детонации. // ФГВ. - 1980. Т. 16, № 1, С.105 - 111.
19. Денисов Ю.Н., Трошин Я.К. Пульсирующая и спиновая детонация в трубах. // Докл. АН СССР –1959. - 125, № 1.
20. Duff R.E. Investigation of spinning detonation and detonation stability. // Phys. Fluids. 1961, - 4, № 11. Р. 1427 - 1433.
21. Васильев А.А. и др. О положении точки перехода через звуковую скорость за фронтом детонации. // ФГВ. - 1972. Т. 8, № 1. С. 98 - 104.

К теории взрывных волн от горючих облаков

Асланов С.К., Шкулина С.А., Царенко А.П.

*Одесский Государственный Университет,
Одесса 270026, ул. Дворянская д. 2*

При рассмотрении взрыва газового облака в окружающей атмосфере одним из главных параметров развивающегося течения служит перепад давления во фронте возникающей ударной волны (УВ): $\Delta P = (P_1 - P_0) / P_0$, где P_0 и P_1 — давление перед и за ее фронтом соответственно.

Поскольку данное явление обладает весьма сложной структурой, то при его моделировании осуществляются следующие допущения: сферическое облако радиуса r_0 мгновенно продетонированной газовой смеси содержит продукты взрыва энергии E_0 , чему ставиться в соответствие равномерное распределение давления P_1 по всему объему; показатель адиабаты продуктов γ_1 . Их разлет происходит сферически симметрично в однородную окружающую атмосферу с давлением P_0 и показателем адиабаты γ_0 .

В данной работе осуществляется попытка аналитического построения зависимости $\Delta P(R)$, единообразной, для всего $R \in (r_0, \infty)$ интервала

распространения сферической ударной волны (УВ); $R = \frac{r}{(E_0/P_0)^{1/3}}$ — безразмерная координата фронта УВ.

Как показано в [9], взрыв заряда конечного объема (ВЗКО) с энергией E_0 на больших расстояниях от места своего возникновения эквивалентен точечному взрыву (ТВ) с энергией ηE_0 . Из совпадения действия этих взрывов в дальней зоне следует, что главные члены для представлений ΔP должны совпадать при $R \rightarrow \infty$ с учетом применяемого коэффициента энергетического подобия η : $\Delta P_{\text{ВЗКО}}(R) \Big|_{R \rightarrow \infty} = \Delta P_{\text{ТВ}}(R\eta^{1/3}) \Big|_{R \rightarrow \infty}$. Величина η выражена в [10] через P_1/P_0 , γ , γ_1 . Поэтому ниже рассматривается в качестве вспомогательного точечный взрыв и для него отдельно строится выражение $\Delta P(R)$, по которому удается, в свою очередь, построить соответствующее выражение для ВЗКО.

Аналитическое построение единой формулы перепада давления $\Delta P(R)$ на всем промежутке $(0, \infty)$ распространения сферической ударной волны, образованной ТВ, производится методом сращивания асимптотических разложений [5] на концах рассматриваемого интервала.

Решение автомодельной задачи о сильном взрыве, описывающее явление на начальной стадии распространения ударной волны, когда давлением в окружающем газе можно пренебречь по сравнению с таковым на фронте УВ,

получено в [1]. Выражение для перепада давления во фронте УВ имеет следующий безразмерный вид:

$$\Delta P(R) = \frac{8\alpha}{25(\gamma+1)R^3}, \quad (1)$$

где γ — показатель адиабаты, $\alpha = \alpha(\gamma)$ — определенный коэффициент.

Согласно [6], [7] асимптотическое представление перепада давления в сферической ударной волне вдали от места ее возникновения выглядит следующим образом:

$$, \quad (2)$$

где A_1, A_2, B — неизвестные коэффициенты, подлежащие определению. Представим искомую функцию $\Delta P(R)$ в виде:

$$(3)$$

Последний при $R \rightarrow \infty$ согласуется с выражением (2), что легко показать, линеаризуя входящие функции. Неизвестные коэффициенты $B, A_1, A_2, A_3, C_1, C_2$ определяются начальной конфигурацией УВ, которая задается источником. Значит, для их нахождения следует рассмотреть как дальнюю, так и ближнюю зоны взрыва.

Не трудно убедиться в том, что срастить (3) с (1) при $R \rightarrow 0$ представляется возможным только при условии $C_2 = 1$.

Выражение $\Delta P(R)$, записанное в виде (4), является окончательным для перепада давления во фронте ударной волны. Оно удовлетворяет и решению [1], которое является асимптотическим для взрыва с противодавлением, и асимптотике [7].

Сращивание выражений (3) и (1) проведем для членов порядка R^{-3} и R^{-2} , учитывая, что поправочным слагаемым к (1), согласно [2], будет член $O(1)$.

Кроме того, воспользуемся законом сохранения энергии в виде интеграла энтропийных потерь, найденного в [9]:

$$(4)$$

В результате имеем три условия для пяти неизвестных величин A_1, A_2, A_3, B, C_1 , так что два коэффициента остаются в качестве подгоночных. И определяются из условия наилучшего равномерного приближения к известным численным решениям [3], [4]. Метод наименьших квадратов в данном случае не эффективен, поскольку функция $\Delta P(R)$ изменяется в бесконечных пределах и на бесконечном интервале.

Для вычисления интеграла в уравнении (4) воспользуемся

асимптотическим представлением подынтегральной функции на концах интервала интегрирования.

Используя данные расчетов [3], [4] (при $\gamma = 1.4$, $\alpha = 0.851$, $P_0 = 1\text{ атм}$) приходим к следующим значениям неизвестных параметров: $A_1 = 0.28$, $A_2 = 0.054$, $A_3 = -0.092$, $B = 1.7$, $C = 1.5$; расхождение с результатами численного счета не превосходит 5.5%.

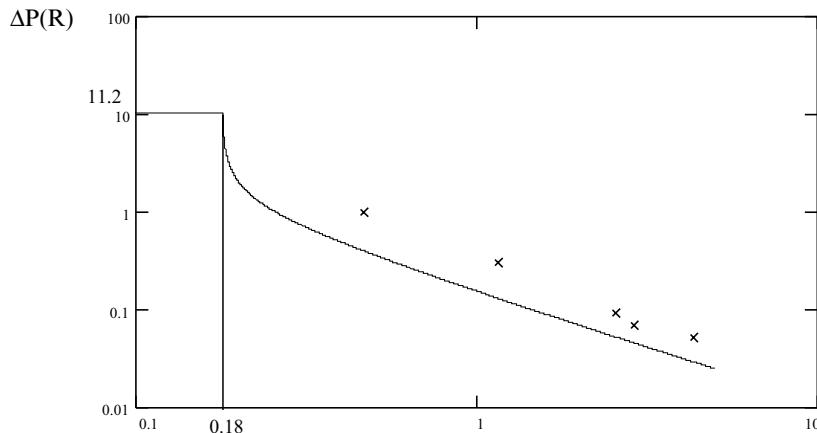
Таким образом, главный член выражения $\Delta P(R)$ для ВЗКО следует искать в виде:

$$\Delta P(R) = \frac{0.28}{R\eta^{-1/3} \sqrt{\ln\left(\frac{R\eta^{-1/3}}{B} + C\right)}},$$

где неизвестные коэффициенты B и C находятся из условия начального распада на поверхности сферы $\Delta P(R_0)$ и закона сохранения энергии в виде интеграла энтропийных потерь для ВЗКО, полученного в [9]:

которые образуют замкнутую систему уравнений. Рассчитанные коэффициенты позволяют построить на всем интервале распространения взрывной волны единую формулу для вычисления перепада давления во фронте УВ, которая дает хорошее совпадение с экспериментальными результатами по взрыву газовых облаков [10]; расхождения с экспериментальными измерениями составляют 30%.

На приведенном в логарифмическом масштабе графике крестиками обозначены экспериментальные значения, полученные в [10] для разлета продуктов взрыва смеси $C_2H_2+2.5O_2+9.4N_2$, непрерывная кривая — это



значения вычисленные предложенным выше методом (начальный радиус $0.179R$, начальная интенсивность ударной волны в воздухе при распаде детонационной волны на границе взрывчатой газовой смеси с воздухом 11.2 атм, внешнее давление 1атм, показатели адиабат продуктов взрыва $\gamma_i = 1.38$, окружающей среды $\gamma = 1.4$).

1. Седов Л.И. Распространение сильных взрывных волн. // Прикладная математика и механика. 1946. Т. 10. вып. 2. С. 156-164;
2. Мельникова Н.С. Исследование задачи о точечном взрыве. // Диссертация. Москва. 1953. 173 с.;
3. Охочимский Д.Е., Кондрашева И.Л., Власова З.П., Козакова Р.К. Расчет точечного взрыва с учетом противодавления. // Труды Математического института АН СССР. 1957. Т. 50. 156 с.;
4. Охочимский Д.Е. Власова З.П. О поведении ударной волны на больших расстояниях от центра взрыва. // Журнал выч. мат и мат. Физики. 1962. Т. 2. №1. С. 107 – 124.
5. Милтон Ван Дайк. // Методы сращивания в газовой динамике. Мир 1967.
6. Ландау Л.Д. Об ударных волнах на далеких расстояниях от места их возникновения. // Прикладная математика и механика. 1945. Т. 9. Вып. №4. С. 96-103.
7. Якимов Ю.Л. Об асимптотических решениях уравнений одномерного неустановившегося движения идеального газа и об асимптотических законах затухания ударных волн.// Прикладная математика и механика. 1955. Т. 19. Вып. №6. С. 681 – 692.
8. Губкин К.И. // Механика в СССР за 50 лет. Москва. Наука. 1967. С. 456;
9. Асланов С.К. Голинский О.С. Энергия Асимптотически эквивалентного точечного взрыва для заряда конечного объема // Журнал прикладной механики и технической физики. 1988. №6. С. 44 – 51.
10. Когарко С.М. Адушкин В.В. Лямин А.Г. Исследование сферической детонации газовых смесей // Научно-технические проблемы горения и взрыва. 1965. №2. С. 22 – 34.

ЭЛЕКТРОФИЗИКА

Электрофизические характеристики плазмы с макрочастицами конденсированной дисперсной фазы и атомами щелочных металлов в газовой фазе

Маренков В.И.

*Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова
ул. Дворянская, 2 270100, г. Одесса, Украина*

В современных новых отраслях производства с высокими удельными энергетическими вкладами ионы щелочных металлов используются как для образования, так и для регулирования и определения (диагностики) необходимого уровня ионизации в объеме высокотемпературных гетерогенных сред, которые служат рабочей средой (РС) технологического процесса [1]. При температурах $T \geq 2000$ К, которые являются стандартными для таких систем, парциальные вклады ионного компонента в ионизацию рабочей среды являются основными, но в то же время в локальных областях сильно зависят от его не контролированных статистических параметров, которые и определяют гетерогенность РС на микрофизическем уровне. В первую очередь, это характеристики дисперсных вкраплений (макрочастиц конденсированной дисперсной фазы (КДФ)): размеры и геометрия индивидуальных конденсированных частиц (КЧ), электронные и диэлектрические свойства вещества КЧ; характеристики ансамбля КДФ в целом - дисперсный и компонентный состав "подсистемы макрочастиц"; и, безусловно, свойства несущей среды, которая занимает односвязную пространственную область - смеси молекул буферного газа и других составляющих газовой фазы. В теоретическом плане проблемы описания электрофизических свойств таких систем наталкиваются на целый ряд трудностей, как общего характера - необходимости определения свойств гетерогенной среды, исходя из их значений для отдельных составляющих; так и принципиальных - связанных с проблемой взаимодействия самосогласованного электромагнитного поля и зарядов в многосвязной, многомерной (в пространстве параметров) системы: макроскопических включений (частиц КДФ) и газовой подсистемы. Непреодолимая проблема многочастичного взаимодействия при наличии дальнодействующих

кулоновских сил между зарядами системы (их несут микро- и макрочастицы), и которые сами являются функциями поля - до этого времени нерешена, а необходимость адекватного описания свойств РС современных технологий дает необходимый стимул постоянным систематическим исследованиям и генерации все новых физических моделей межфазного обмена электрическим зарядом в ионизированных гетерогенных системах. Существующие модельные подходы теории плазмы с КДФ основаны , в основном , на представлениях , взятых из физики ионизированных молекулярных систем, в которых точечное приближение для структурных элементов системы является всегда оправданным, но в физике плазмы с КДФ не отражает наиболее существенных характеристик гетерогенной среды: наличия многосвязной макроскопической поверхности раздела КДФ и газовой фазы, и макроскопичность индивидуальных дисперсных частиц, каждая из которых должна рассматриваться как отдельная подсистема плазменной среды. В эвристическом плане модельные подходы описания электрофизических свойств и ионизационного равновесия плазмы с конденсированной дисперсной фазой (ПКДФ) (каждая из гетерогенных ионизированных систем, в объеме которой реализована квазинейтральность, является плазменной средой, а ионизированная газовая подсистема с распределенными в объеме частицами КДФ, согласно с определением является ПКДФ [2]) можно разбить на три класса: 1) идеально-газовые - в которых ионизация ПКДФ описывается с помощью констант Саха, а частицы КДФ представлены как гигантские молекулы с известными потенциалами ионизации [3 - 4]; 2) дебаевские - которые берут представление из теории слабых растворов сильных электролитов Дебая-Хюкеля [5 - 7]; 3) ячеичные - в которых свойства ПКДФ аппроксимируются с помощью данных , полученных для отдельной пространственной области плазмы - электронейтральной ячейки [8 -11]. Ячеичные подходы, и их статистическая реализация [12 - 15] являются наиболее перспективными, поскольку усредненные по ансамблю реализаций характеристики ПКДФ в рамках этих подходов определяются ,исходя из базовых статистических соотношений между параметрами в локальных областях термодинамического равновесия системы , что дает возможность в эффективной одночастичной задаче корректно учесть , как ее микроструктуру, так и влияние интегрированных статистических параметров на усредненные электрофизические параметры : объемные концентрации ионного , электронного и компонентов, усредненный зарядовый состав частиц ансамбля КДФ, распределения самосогласованного электростатического поля в лагранжевых координатах индивидуальных КЧ. Для систем, в которых определяемый вклад в ионизацию дает термоэлектронная эмиссия с макрочастиц КДФ, ячеичный подход применен к вычислительной модели ПКДФ [20]. Постоянно стимулированной прагматическими интересами исследователей как в прикладном, так и в теоретическом аспектах является проблема нетривиального взаимодействия

газовой и “частичной” ионизации в ПКДФ, когда объемная ионизация в газовой фазе вызвана термоионизацией атомов и молекул с низким ионизационным потенциалом [21]. Наличие газовых компонент, которые легко ионизируются, приводит к заметным изменениям электрохимического потенциала электронного компонента ПКДФ, что в свою очередь, заметно отражается на энергетическом распределении электронов контактного шара макрочастиц КДФ. Около вопросов моделирования сопряженного взаимообусловленного влияния ионизации полидисперсной КДФ и газа в гетерогенной многокомпонентной плазме на ее электрофизические характеристики является, за исключением отдельных аспектов, слабо исследованных, и выводит на передний план проблему разработки адекватной модели ионизационного равновесия ПКДФ с примесями щелочных атомов в газовой фазе. Разработка физической модели и получение основных математических уравнений и соотношений “гетерогенной” ионизации в ПКДФ означают цель и задачи представленной работы.

В работе исследуется низкотемпературная плазма с конденсированной дисперсной фазой ПКДФ, которая в общем случае представляет собой полидисперсную смесь эмитирующих макрочастиц, распределенных в объеме газовой фазы и взаимодействующих с ее компонентами, в частности, с подсистемой атомов щелочных примесей, которые имеют относительно низкий потенциал ионизации и легко ионизируются (например, для плазмы продуктов сгорания, входят в состав щелочной присадки твердого горючего). Считается, что система находится в термостате, в котором поддерживается постоянная температура T , и между всеми компонентами существует термодинамическое равновесие, а внешний электростатический потенциал всей системы постоянный. При рассмотрении электрических процессов, что проходят в системе, определяют баланс электрического заряда, будем (при температурах $T < 3000\text{K}$) учитывать: одноразовую ионизацию щелочных атомов; термоэлектронную эмиссию с поверхности конденсированных частиц (КЧ), а также обратные для них процессы: рекомбинацию электронов на ионах в объеме ПКДФ и прилипание электронов к поверхности макрочастиц [16]. Обмен зарядами при непосредственном столкновении макрочастиц КДФ между собой, в соответствии с принципом детального равновесия [17], приводит в состоянии термодинамического равновесия к компенсированным изменениям заряда отдельных КЧ: за исключением случая полидисперсной смеси эмитирующих макрочастиц, распределенных в объеме газовой фазы и взаимодействующих с ее компонентами, в частности, с подсистемой атомов щелочных примесей, которые имеют относительно низкий потенциал ионизации и легко ионизируются (например, для плазмы продуктов сгорания, входят в состав щелочной присадки твердого горючего); потери заряда за счет непосредственного взаимодействия с другими макрочастицами ансамбля в среднем компенсируются противоположным процессом - его накоплением в таком же канале ионизации. Таким образом, в состоянии

термодинамического равновесия между этими процессами существует баланс и средние по ансамблю параметры, которые характеризуют плазму, а именно : заряды КЧ из ансамбля КДФ, электронная и ионная концентрации остаются постоянными, испытывая лишь незначительные флуктуации относительно средних значений. Проблема теоретического моделирования электрофизических параметров ПКДФ, лежит в описании означенных зависимостей, усредненных по объему электронных и ионных концентраций, а также зарядового состава КДФ, от определенных термодинамических параметров: температуры - T , начальных концентраций атомов, что легко ионизируются - n_{A_j} (индекс j означает сорт атомов), общей концентрации КДФ - N_p , индивидуальных характеристик микро- и макрочастиц: потенциалов ионизации атомов - I_{a_j} , работ выхода КЧ - W_m , дисперсного состава ансамбля КДФ (его определяют функции распределения размеров $f_m(r_p)$, нормированные на соответственные концентрации частиц КДФ сорта m) и компонентного состава газовой фазы - n_{p_j} .

Перед тем как переходить к общей ситуации, когда ПКДФ образована многокомпонентным ионизированным газом с N компонентами (каждый из которых дает свой удельный вклад в ионизацию плазмы) и ансамблем из M сортов полидисперсных КЧ, которые вместе составляют КДФ, рассмотрим процессы обмена электрическим зарядом между подсистемами плазмы в рамках статистической ячеекой модели термоионизационного равновесия ансамбля эмиттирующих сферических макрочастиц в газовой фазе [18], считая заданными такие параметры: T - температура плазмы, r_p - радиус макрочастиц КДФ, n_A - начальная (входная) концентрация щелочных атомов (для упрощения выкладок, ограничимся наличием только одного сорта атомов, которые легко ионизируются), I_A - энергия ионизации щелочного атома, W - работа выхода электронов из плоской незаряженной поверхности вещества макрочастиц при температуре T . В основе модели лежит допущение про то, что в каждый момент времени весь объем плазмы можно поделить на односвязные электронейтральные области (ячейки), в середине каждой из которых суммарный заряд, образованный электронами, ионами и частицами КДФ, которые попадают в отдельную электронейтральную область , обращается в ноль. При этом равен нулю и поток вектора электрического поля через поверхность, которая ограничивает любую из электронейтральных областей Ω_ξ . В соответствии с [3], весь объем плазмы разбивается на односвязные электронейтральные области так, чтобы нормальная составляющая электрического поля в точках многосвязной поверхности Π , ограничивающей эти области была равна нулю, то есть чтобы было выполнено

$$\left. \frac{d\phi}{dn} \right|_{\Pi} = 0 \quad (1)$$

где ϕ - электростатический потенциал, n - нормаль к поверхности Π , которая ограничивает область электронейтральности Ω_ξ^z (см. схематический рис. 1). При этом каждая мгновенная электронейтральная область будет вмещать также и частицы КДФ, которые вместе с электронами и ионами попадают в момент времени t в ячейку Ω_ξ^z , и принимают участие во взаимном экранировании.

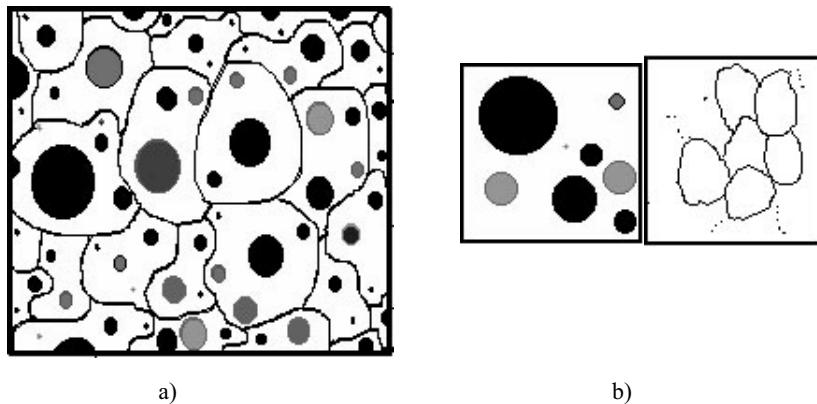


Рис. 1. Мгновенные электронейтральные области в гетерогенной плазме с частицами конденсированной дисперсной фазы (КДФ): а) макроочастицы КДФ; б) односвязные элементы поверхности Π , выделяющей ячейки Ω_ξ^z

Плотность компонентов электрон-ионной атмосферы отдельной КЧ в соответствии с распределением Больцмана определим:

$$\begin{aligned} n_e(r) &= n_{e0} \exp \left[\frac{e\phi}{kT} \right] \\ n_i(r) &= n_{i0} \exp \left[-\frac{e\phi}{kT} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

где n_{e0} - плотность свободных электронов, n_{i0} - концентрация ионов на границе квазинейтральной ячейки - Ω_ξ^z . Плотность заряда определяется через локальную концентрацию электронов и концентрацию ионов так:

$$\rho(r) = -e[n_e(r) - n_i(r)] \quad (3)$$

Подставив (2) в (3), получим

$$\rho(r) = -e \cdot \left\{ n_{e0} \exp\left[\frac{e\varphi}{kT}\right] - n_{i0} \exp\left[-\frac{e\varphi}{kT}\right] \right\} \quad (4)$$

Допуская везде в ячейке потенциальную энергию электронов и ионов $\frac{e\varphi}{kT} \ll 1$ после линеаризации выражения (2), для плотности заряда (4) получим

$$\rho(r) = -e \left\{ (n_{e0} - n_{i0}) + (n_{e0} + n_{i0}) \frac{e\varphi}{kT} \right\} \quad (5)$$

Уравнения Пуассона для самосогласованного потенциала $\varphi(\vec{r})$ в объеме ячейки Ω_ξ будет :

$$\Delta \varphi(r) = -4\pi \rho(r) \quad (6)$$

Поскольку задача в неограниченной системе имеет сферическую симметрию, то с использованием (5) и (6) получим линеаризованное уравнение Пуассона-Больцмана для распределения самосогласованного потенциала и плотности заряда электрон-ионной атмосферы КЧ:

$$\frac{1}{r} \frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} = +4\pi e \left\{ (n_{e0} - n_{i0}) + (n_{e0} + n_{i0}) \frac{e\varphi}{kT} \right\} \quad (7)$$

Первое граничное условие запишем, используя положение модели про то, что на границе ячейки равна нулю нормальная составляющая электрического поля:

$$\left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r=\frac{a}{2}} = 0 \quad (8)$$

Другое граничное условие выбирается на основе того, что при сферично симметричном распределении заряда напряженность электрического поля на расстоянии r от центра симметрии определяется только зарядом, который находится в середине сферы радиуса r , центр которой совпадает с центром симметрии. Тогда

$$\left. \frac{d\varphi}{dr} \right|_{r_p} = -\frac{ze}{r_p^2} \quad (9)$$

то есть напряженность самосогласованного электрического поля возле поверхности отдельной КЧ в лагранжевых координатах, связанных с ее центром определяется только ее зарядом и имеет кулоновский вид.

Таким образом, в замкнутой форме задачу про распределение самосогласованного электростатического потенциала $\varphi(r)$ в координатах индивидуальной КЧ с учетом граничных условий Неймана запишем

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r\varphi)}{dr^2} - \mathfrak{A}^2(\alpha + \varphi) = 0 \\ \varphi'\left(\frac{a}{2}\right) = 0 \\ \varphi'(r_p) = -\frac{ze}{r_p^2} \end{array} \right\} \quad (10)$$

где обратный Дебаевский радиус - \mathfrak{A} , и параметр - α , определены

$$\mathfrak{A}^2 = \frac{4\pi e^2}{kT} (n_{e0} + n_{i0}), \quad \alpha = \frac{kT}{e} \frac{n_{e0} - n_{i0}}{n_{e0} + n_{i0}} \quad (11)$$

С помощью перенормированного самосогласованного потенциала

$$y = \varphi + \alpha \quad (12)$$

который отсчитывается от уровня потенциальной энергии неподвижного электрона, который локализуется на границе ячейки, задачу (9) с граничными условиями: Неймана - на поверхности КЧ; и условием Дирихле для выбора нуля потенциала - на границе ячейки Ω_ξ^z , запишем так:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{r} \cdot \frac{d^2(r y)}{dr^2} - \mathfrak{A}^2 y = 0 \\ y\left(\frac{a}{2}\right) = \alpha \\ y'(r_p) = -\frac{ze}{r_p^2} + \alpha \end{array} \right\} \quad (13)$$

Решая полученное уравнение и подставив определенные на основе граничных условий константы интегрирования, получим

$$y = \frac{\alpha}{\mathfrak{A} r} \left\{ \operatorname{sh} \left[\mathfrak{A} \left(\frac{a}{2} - r \right) \right] - \frac{a}{2} \operatorname{ch} \left[\mathfrak{A} \left(\frac{a}{2} - r \right) \right] \right\} \quad (14)$$

Для самосогласованного потенциала (подставляем (13) в (12)) имеем:

$$\varphi(r) = \frac{\alpha}{\mathfrak{A} r} \left\{ \frac{a}{2} \operatorname{ch} \left[\mathfrak{A} \left(\frac{a}{2} - r \right) \right] - \operatorname{sh} \left[\mathfrak{A} \left(\frac{a}{2} - r \right) \right] - \mathfrak{A} r \right\} \quad (15)$$

Безразмерный, нормированный на тепловую энергию потенциал в электронейтральной ячейке в соответствии с (15) запишем :

$$\Phi^e(r) \equiv \frac{e\varphi}{kT} = \frac{1}{\pi r} \frac{(n_{e0} - n_{i0})}{(n_{e0} + n_{i0})} \cdot \left\{ \pi \frac{a}{2} \operatorname{ch} \left[\pi \left(\frac{a}{2} - r \right) \right] - \operatorname{sh} \left[\pi \left(\frac{a}{2} - r \right) \right] - \pi r \right\}$$

Представление про картину распределения потенциала (16) вблизи индивидуальной макрочастицы, что контактирует с плазмой – в ее электрон-ионной атмосфере, дает рис. 2

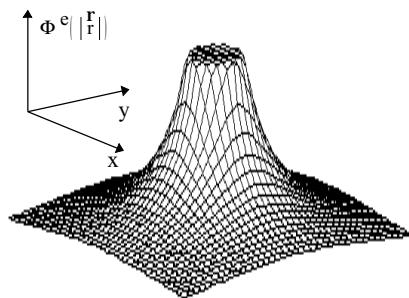


Рис.2 Распределение самосогласованного электростатического потенциала вблизи индивидуальной макрочастицы КДФ

Из условия нейтральности ячейки определим средний заряд макрочастиц z в плазме :

$$ze = 4\pi \cdot \int_{r_p}^{a/2} \rho(r) r^2 dr \quad (17)$$

Используя (12), плотность заряда запишем в другой форме

$$\rho(r) = \pi^2 (\alpha + \varphi) \quad (18)$$

Подставляя (18) в (17), получим уравнения связи заряда выделенной КЧ с параметрами плазменной среды

$$z = \frac{\alpha}{\pi e} \left\{ x \operatorname{ch} x + \left(\pi^2 \cdot \frac{a}{2} \cdot r_p - 1 \right) \operatorname{sh} x \right\}, \quad (19)$$

где величина x определяется по формуле $x = \pi \left(\frac{a}{2} - r_p \right)$.

Уравнение (17) выражает факт микроэлектронейтральности плазмы . Он основан на том, что для ансамбля одинаковых частиц КДФ, как это следует из принципа симметрии, каждая из них экранируется в ПКДФ так, что ее средний заряд определяется плотностью собственной электрон-ионной атмосферы , то есть равным среднему числу электронов минус среднее число позитивных ионов, которые вместе с КЧ попадают в объем мгновенной ячейки

Ω_ξ и образуют электрон-ионную атмосферу этой частицы, электрический заряд которой в усредненной по ансамблю реализаций системы электронейтральной ячейки Ω_ξ^z определяется с точностью до знака по формуле (19).

Полученное выражение для самосогласованного Ω_ζ потенциала (16) содержит две неизвестные величины n_{e0} и n_{i0} - локальные электронную и ионную концентрации на границе Ω_ξ^z , которые необходимо определить. В этом случае будет также определена и структура электростатического поля в ячейке, и есть возможность непосредственно вычислить средний заряд макрочастицы z (см. ф. (19)), а также определить средние по объему электронную и ионную концентрации в объеме ПКДФ (как правило, объемная доля КДФ составляет мизерную часть общего объема, и на порядки меньшая, нежели общий объем системы, поэтому в дальнейшем можно считать, что в интегралах по объему $V_\xi \equiv \Omega_\xi^z \setminus V_p \equiv \Omega_\xi^z - V_p \approx \Omega_\xi^z$):

$$\left. \begin{aligned} \langle n_e \rangle &= \frac{4\pi}{\Omega_\xi^z} \cdot \int_{r_p}^{a/2} n_e(r) r^2 dr \\ \langle n_i \rangle &= \frac{4\pi}{\Omega_\xi^z} \cdot \int_{r_p}^{a/2} n_i(r) r^2 dr \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Если в уравнение (20) подставить $n_e(r)$ и $n_i(r)$, определенные распределением Больцмана (2), то после линеаризации этих распределений по параметру $\Phi^e(r) \equiv e\phi(r)/(kT)$ и вычисления интегралов (20) получим:

$$\left. \begin{aligned} \langle n_e \rangle &= n_{e0} \left\{ 1 - \frac{z}{U(\mathbf{j}, \xi)} + \frac{z}{(n_{e0} + n_{i0}) \cdot \Omega_\xi^z} \right\} \\ \langle n_i \rangle &= n_{i0} \left\{ 1 + \frac{z}{U(\mathbf{j}, \xi)} - \frac{z}{(n_{e0} + n_{i0}) \cdot \Omega_\xi^z} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Через $U(\mathbf{j}, \xi)$ обозначено

$$U(\mathbf{j}, \xi) = \frac{kT}{e^2 \cdot \mathbf{j}} \left\{ x \operatorname{ch} x + \left(\mathbf{j}^2 - \frac{a}{2} r_p - 1 \right) \operatorname{sh} x \right\} \cdot \frac{\Omega_\xi^z}{V_\xi} \quad (22)$$

Как это видно из сопоставления (22) и (19), величина константы α оказывается связанный со средним зарядовым числом макрочастицы формулой

$$\alpha = \frac{z k T}{e U(\xi)} \cdot \frac{\Omega_\xi^z}{V_\xi} \quad (23)$$

Подобно предыдущим работам [5 - 8], мы будем учитывать статистические свойства электронов в середине макрочастиц КДФ в приближении Томаса-Ферми . Внутренний электростатический потенциал КЧ и ее электрический заряд в соответствии с моделью [8] , которая учитывает квантовые поправки для электронов в контактном шаре индивидуальных макрочастиц на основе аппроксимации Томаса-Ферми, выражаются формулами [5]

$$\Phi^i(r) = \Phi_0^i \cdot \frac{\operatorname{sh}(\kappa_F r)}{\kappa_F r} \quad (24)$$

$$z = -\frac{k T}{e^2} \Phi_0 \frac{\epsilon_p}{\kappa_F} \left\{ \kappa_F r_p \operatorname{ch}(\kappa_F r_p) - \operatorname{sh}(\kappa_F r_p) \right\} \quad (25)$$

где: Φ_0^i - самосогласованный безразмерный потенциал в центре макрочастицы;

$$\kappa_F^2 = \frac{2e^2}{\pi \epsilon_p} \cdot \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \sqrt{E_F^0} \quad (26)$$

Здесь κ_F обратный радиус Ферми для электронов проводимости; e – заряд электрона; m_e - его масса; $\hbar = h/(2\pi)$ - постоянная Планка; E_F^0 , ϵ_p - соответственно энергия Ферми вещества макрочастицы и ее диэлектрическая проницаемость при температуре плазмы - T , r_p - радиус выделенной макрочастицы КДФ.

На поверхности макрочастицы, то есть при $r = r_p$, для самосогласованного потенциала $\Phi^e(r)$ нормированного на kT и отсчитанного от уровня на поверхности Ω_ξ^z (см. формулу (16)), и его производной - $\frac{d\Phi^e}{dr}$, должны выполняться условия сопряжения с производной и потенциалом (24) - Φ^i , полученным из решения “внутренней задачи” [19], в которой за нулевой уровень выбрано его значение на поверхности КЧ. То есть, в общем случае имеем

$$\begin{aligned} \Phi^i(r) &= \Phi^e(r) + C \\ \frac{d\Phi^i}{dr} \Big|_{r_p} &= \frac{d\Phi^e}{dr} \Big|_{r_p} \end{aligned} \quad (27)$$

Другое условие (27) (для сопряжения производных) после подстановки (16) и (24) дает

$$\frac{kT}{e^2} \Phi_0^i \frac{\epsilon_p}{\kappa_F} \left\{ \kappa_F r_p \cdot \operatorname{ch}[\kappa_F r_p] - \operatorname{sh}[\kappa_F r_p] \right\} = -\frac{\alpha}{\kappa e} \left\{ x \operatorname{ch}x - \left(1 - \kappa^2 \frac{a}{2} r_p \right) \operatorname{sh}x \right\} \quad (28)$$

Уравнение (28) фактически представляет собой закон сохранения электрического заряда для ячейки (в целом она электронейтральная, и заряд индивидуальной КЧ равен суммарному электрическому заряду ее электрон-ионной атмосферы, взятому с противоположным знаком). Откуда Φ_0^i , как функция термодинамических параметров, определяется

$$\Phi_0^i = -\alpha \frac{e}{kT} \frac{\kappa_F/\kappa}{\epsilon_p} \frac{x \cdot \operatorname{ch}x - [1 - \kappa^2(a/2)r_p] \cdot \operatorname{sh}x}{\kappa_F r_p \cdot \operatorname{ch}[\kappa_F r_p] - \operatorname{sh}[\kappa_F r_p]} \quad (29)$$

Как видно из (26) Φ_0^i - противоположное по знаку заряда КЧ, и, как показывают расчеты, очень малое по модулю (при больших радиусах макрочастиц: для металлических КЧ с размерами $r_p > 10^{-7}$ м практически обращается в нуль). Потенциал Φ_0^i является негативным (точнее противоположным по знаку зарядовому числу з макрочастицы), поскольку он определен разницей потенциальных энергий электронов проводимости в самосогласованном электростатическом поле на поверхности и в центры КЧ. Это говорит про то, что распределение электростатического потенциала в середине металлических частиц практически однородное, и только в поверхностном шаре $\delta \sim 10^{-10}$ м он испытывает небольшой скачок (более детальное представление дает рисунок 3, на котором изображены рассчитанные с помощью формулы (27) значения безразмерного самосогласованного потенциала в тонкой прослойке сферической частицы вблизи поверхности для разных значений диэлектрической константы ее вещества).

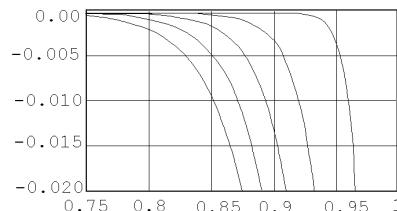


Рис.. 3 . Распределение безразмерного самосогласованного потенциала $\tilde{\Phi}^i \equiv \Phi^i / \Phi_p^i$ в контактном слое сферической КЧ: кривые 1 . . . 5 рассчитаны соответственно для $\epsilon_p=5, 7, 10, 13, 16$ при $T = 3000$ К

Учитывая тот факт, что в равновесии на поверхности макрочастицы имеет

место баланс потоков электронов (внутренних и внешних по отношению к поверхности КЧ), и, допуская, что электростатический потенциал (который собственно, определяет относительное значение потенциальной энергии электронов в сравнении с их кинетической энергией) является малым $|\Phi| << 1$, уравнение баланса потоков электронов через поверхность отдельной макрочастицы : вне частицы - газовых ("больцмановских"), и внутри ("фермиевских"), которые образуют поток термоэмиссии , запишем

$$n_e^i = n_s \cdot [1 + \Phi^i(r_p)] \quad (29)$$

$$n_e^e = n_{e0} \cdot [1 + \Phi^e(r_p)] \quad (30)$$

Приравнивая (29) и (30) , получим другое уравнение, которое связывает Φ_0^i и Φ^e . В (30) и (31)- электростатический потенциал (соответственно с томас-фермиевской (ТФ) аппроксимацией [5]) в середине КЧ, $\Phi^e(r_p)$ - электростатический потенциал (по Больцману) за объемом макрочастицы КДФ, $n_s = 2 \cdot \left(\frac{2\pi \cdot m_e \cdot kT}{h^2} \right) \cdot \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$ - равновесная константа вещества КЧ. Действительно, из уравнений (26) и (18) находим

$$\Phi^i(r_p) = \Phi_0^i \cdot \frac{\operatorname{sh}(\kappa_F r_p)}{\kappa_F r_p} \quad (32)$$

и

$$\Phi^e(r_p) = \frac{1}{\kappa r_p} \cdot \frac{n_{e0} - n_{i0}}{n_{e0} + n_{i0}} \cdot \left\{ \kappa \frac{a}{2} \cdot \operatorname{ch} x - \operatorname{sh} x - \kappa r_p \right\} \quad (33)$$

Подставив в (30) и (31) и приравняв, имеем

$$\begin{aligned} n_{e0} \cdot \left\{ 1 + \frac{1}{\kappa r_p} \cdot \frac{n_{e0} - n_{i0}}{n_{e0} + n_{i0}} \cdot \left[\kappa \frac{a}{2} \operatorname{ch} x - \operatorname{sh} x - \kappa r_p \right] \right\} &= \\ = n_s \cdot \left\{ 1 - \frac{1}{\kappa r_p} \cdot \frac{n_{e0} - n_{i0}}{n_{e0} + n_{i0}} \cdot \frac{\operatorname{th}(\kappa_F r_p)}{\kappa r_p \cdot [\kappa_F r_p - \operatorname{th}(\kappa_F r_p)]} \cdot U(\kappa, \xi) \right\} & \quad (34) \end{aligned}$$

Помножив обе части на $1/(n_s \cdot \operatorname{ch} x)$, получим

$$\begin{aligned} \frac{n_{e0}}{n_s} \cdot \left\{ \frac{\kappa r_p}{\operatorname{ch} x} + \frac{n_{e0} - n_{i0}}{n_{e0} + n_{i0}} \cdot \left[\kappa \frac{a}{2} - \operatorname{th} x - \frac{\kappa r_p}{\operatorname{ch} x} \right] \right\} &= \\ = \left\{ \frac{\kappa r_p}{\operatorname{ch} x} - \frac{n_{e0} - n_{i0}}{n_{e0} + n_{i0}} \cdot \zeta_F \cdot U_0(\kappa) \right\} & \quad (35) \end{aligned}$$

где ζ_F и $U_0(\kappa)$ выражаются формулами:

$$\zeta_F = \operatorname{th}(\kappa_F r_p) / \left\{ \kappa_F \left[\kappa_F r_p - \operatorname{th}(\kappa_F r_p) \right] \right\} \quad U_0(\kappa) = U(\kappa) / \operatorname{ch} x \quad (36)$$

Введем обозначения

$$p = n_{e0} + n_{i0}; \quad \eta = (n_{e0} - n_{i0})/(n_{e0} + n_{i0}) \quad (38)$$

Отсюда выражения для n_{e0} , n_{i0} будут

$$n_{e0} = p \cdot (1 + \eta)/2 \quad (39)$$

$$n_{i0} = p \cdot (1 - \eta)/2 \quad (40)$$

Используя (39) и (40), перепишем (35) в виде

$$\frac{p}{2 \cdot n_S} \cdot (1 + \eta) \left\{ \frac{\kappa \cdot r_p}{chx} + \eta \cdot U_1(\kappa) \right\} = \left\{ \frac{\kappa \cdot r_p}{chx} + \eta \cdot \zeta_F \cdot U_0(\kappa) \right\}, \quad (41)$$

где использовано обозначение

$$U_1(\kappa) = \kappa \frac{a}{2} - thx - \frac{\kappa r_p}{chx} \quad (42)$$

Поскольку, с другой стороны

$$p = k T / (4\pi e^2) \cdot \kappa^2 \text{ и } n_S = k T / (4\pi e^2) \cdot \kappa^2$$

то уравнение (41) принимает такой вид :

$$\begin{aligned} \frac{\kappa^2}{2 \kappa_s^2} \cdot (1 + \eta) \cdot \left[\frac{\kappa r_p}{chx} + \eta \cdot U_1(\kappa) \right] &= \left\{ \frac{\kappa r_p}{chx} + \eta \cdot \zeta_F \cdot U_0(\kappa) \right\} \\ \text{или} \\ U_1(\kappa) \cdot \eta^2 + \left[U_1(\kappa) + \frac{\kappa r_p}{chx} - \frac{2 \kappa_s^2}{\kappa^2} \cdot \zeta_F \cdot U_0(\kappa) \right] \cdot \eta + \left\{ \frac{\kappa r_p}{chx} \cdot \left[1 - \frac{2 \kappa_s^2}{\kappa^2} \right] \right\} &= 0 \end{aligned}$$

Последнее уравнение относительно переменной η является квадратным трехчленом с κ -зависимыми коэффициентами

$$\begin{cases} \eta^2 + S_1(\kappa) \cdot \eta + T_1(\kappa) = 0 \\ T_1(\kappa) = \frac{\kappa r_p}{chx} \cdot \left[1 - \frac{2 \kappa_s^2}{\kappa^2} \right] \cdot [U_1(\kappa)]^{-1} \\ S_1(\kappa) = 1 + \left[\frac{\kappa r_p}{chx} - \frac{2 \kappa_s^2}{\kappa^2} \cdot \zeta_F \cdot U_0(\kappa) \right] \cdot [U_1(\kappa)]^{-1} \end{cases} \quad (43)$$

Система уравнений (43), полученная в работе, однозначно решает проблему описания термоионизационного равновесия гетерогенной плазмы с макро частицами КДФ. Статистическая подснова модели квазинейтральных ячеек, математическим аналогом которой есть конечная форма уравнений сохранения (электрического заряда и массы отдельных компонентов плазмы), составляет допущение существования поверхности экстремума

электростатического потенциала , которая выделяет в ПКДФ отдельные ячейки квазинейтральности . Физически однородность локальных концентраций электронов и ионов вблизи поверхности (на границе электроннейтральных ячеек) следует из условия однородности электрохимического потенциала всей системы . Этот факт позволяет при переходе к эффективной одночастичной задаче : КЧ в ячейке квазинейтральности, впервые в симбиотичной модели ячеек и Томаса-Ферми (для распределения внутреннего потенциала) учитывать квантовые поправки и влияние электронных и диэлектрических свойств вещества частиц КДФ на уровень ионизации атомов щелочных металлов в газовой фазе гетерогенной плазмы.

Сохранив основные концептуальные положения предложенного подхода, модель допускает обобщение на многокомпонентную плазму с полидисперсным спектром КДФ. Причем учет взаимного электростатического экранирования индивидуальных КЧ в ограниченной квазинейтральной области может быть проведен путем минимизации функционала свободной энергии Гельмгольца по размеру усердненных электроннейтральных ячеек ПКДФ, которые удерживают индивидуальную макрочастицу КДФ определенного геометрического размера и сорта, центр котороймещен в соответствующей лагранжевой системой координат [20].

Литература

1. Химия плазмы/ Под ред. Б.М. Смирнова. - М.: Энергоатомиздат, 1989.
2. Seuferling P., Vogel J., Toepper C. Correlations in a two-component plasma // Phys. Rev. Letts. - 1989. - Vol. 40, N 1. - P. 323 - 329 .
3. Исследование горения плазмообразующего топлива/ Ю.П. Бабаков, Ю.С. Иващенко, В.А. Новиков и др./// Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, N 3. С. 43 - 45 .
4. Быков А.М., Топтыгин И.Н. Кинетика заряженных частиц в стохастической среде с длинноволновыми флуктуациями// Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1990. Т. 97, N 1. С. 194 - 204.
5. Marenkov V.I., Kounaidi M. Thomas - Fermi approximation for electron component in dense heterogeneous systems with Coulomb interaction. - The 19-th IUPAP International Conference on Statistical Physics.- Xiamen, China, 31 July - 4 August 1995, P. 87.
6. Маренков В.И., Кунайди М., Титов Д.В. Моделирование ионизации плазмы с конденсированной дисперсной фазой на основе приближения Томаса - Ферми для электронной компоненты макрочастиц// Вестник Одесского государственного университета. - Одесса: ОГУ . 1995. Вып.1, С.84 - 96.
7. Маренков В.И. Термическое ионизационное равновесие в системе эмиттирующих частиц // Физика аэродисперсных систем. - Киев: Вища школа.- 1990. Вып. 33.- С.142 - 149.

8. Маренков В.И., Чесноков М.Н. Физические модели плазмы с конденсированной дисперсной фазой.- Киев: УМК ВО, 1989. - 188 с.
9. Marenkov V.I. Statistical Description of Ionization State in Combustion Aerosols/ / Journal of Aerosol Sci., 1995. - Vol.26, Sup.1, P. S621 - S692.
10. Маренков В.И., Чесноков М.Н. Размерная зависимость заряда макрочастиц конденсированной фазы в полидисперсном больцмановском плазмозоле. - В кн.: Дисперсные системы. - Одесса: ОЦНТЭИ . - 1996, С. 216 - 217 .
11. Marenkov V.I., Titov D.V. Ionization Processes in High-Temperature Aerosol with Alkaly Metal Atoms in Gaseous Phase. - AAAR'96 Fifteenth Annual Conference, October 14 - 18, 1996, 12P, D. 8
12. Marenkov V.I. Elektrophysical Properties of Aerosol Plasma Formed by Combustion and Explosion Products. - AAAR'96 Fifteenth Annual Conference, October 14 - 18, 1996, 12P, G. 2
13. Marenkov V.I., Chesnokov M.N. Statistical Model of the Thermoionizational Equilibrium in the Heterogeneous Plasma. - 4 Rostock Conference on Classical Liquids and Solution, Sept. 3 - 6, 1990. - Rostock, Germany. - 1990. - P. 103 - 106 .
14. Marenkov V.I. Statistical Cell Model for Thermoionization in Strongly Coupled Plasma with Condensed Dispersed Phase. - International Conference on the Physics of Strongly Coupled Plasma in Binz, September 11- 15, Binz, Germany, 1995, P. 85.
15. Marenkov V.I., Chesnokov M.N., Kounaidi M. The electrophysical properties of heterogeneous flows with particulate condensed phase in the external electric fields. - AAAR'95 Fourteenth Annual Meeting, October 9-13, 1995, S.9, P. 5.
16. Маренков В.И., Голяк В. А., Ибрахим М. К. Влияние параметров плазмы с частицами на плотность электрон - ионной компоненты // Физика аэродисперсных систем. 1996. - Вып. 36. С. 155 - 163 .
17. Marenkov V.I., Chesnokov M.N. Statistical Model of the Thermoionizational Equilibrium in the Heterogeneous Plasma. - 4 Rostock Conference on Classical Liquids and Solution, Sept. 3- 6, 1990. - Rostock, Germany. - 1990. - P. 103 - 106 .
18. Маренков В. И. Электрофизические свойства плотных высокотемпературных аэрозолей с существенной ионизацией газовой фазы и конденсированных частиц.- В кн.: "Дисперсные системы"- Одесса: ОЦНТЭИ . - 1996, С. 129 - 130.
19. Маренков В.И., Чесноков М.Н. Физические модели плазмы с конденсированной дисперсной фазой.- Киев, УМК ВО, 1989. - 187 с. Golyak V.A., Marenkov V.I., Chesnokov M.N. Helmholtz free energy of low temperature plasmas with the condensed disperse phasa (PCP).- The 18-th IUPAP International conference on Statistical Physics.- Berlin,2-8 August 1992, Abstracts.- P.46.
20. Маренков В.И., Чесноков М.Н. Размерная зависимость заряда макрочастиц конденсированной фазы в полидисперсном больцмановском плазмозоле. - В кн.: Дисперсные системы. - Одесса: ОЦНТЭИ . - 1996, С. 216 - 217 .
21. Marenkov V.I. Electrophysical Properties of Aerosol Plasma Formed by Com-

- bustion and Explosion Products. - AAAR'96 Fifteenth Annual Conference, October 14-18, 1996, 12P, G. 2
22. Маренков В.И., Чесноков М.Н. Корреляционная энергия плотной неидеальной плазмы с конденсированной дисперсной фазой. - В кн. : Физика импульсных разрядов в конденсированных средах / Тезисы докладов УШ научной школы - Сентябрь 1997. - Николаев: ИИПТ. - 1997, с. 50 - 52 .
23. Маренков В.И. Статистические аспекты моделирования плазмы электрического взрыва проводников. - В кн. : Физика импульсных разрядов в конденсированных средах / Тезисы докладов УШ научной школы - Сентябрь 1997. - Николаев: ИИПТ. - 1997, с. 50 -52 .

Развитие энергосберегающих технологий на высокодисперсных ферритах

**Полищук В.Е., Полищук И.В., Демьянчук Б.А.,
Макордай Ф.В., Шевченко Г.Н.**

Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова

Операция температурного разогрева практически обязательно присутствует во всех технологических процессах. Эта операция часто требует основных энергетических затрат. Энергетический кризис во всех странах заставил развивать энергосберегающие технологии.

Самым перспективным способом нагрева является нагрев полем СВЧ-излучения различной частоты в зависимости от свойств нагреваемого материала. Препятствиями в широком использовании в производстве СВЧ-нагрева являются: сложность построить СВЧ установки с равномерным нагревом по объему рабочего пространства и сложность защиты работающего персонала от облучения полем.

Эти два препятствия могут быть разрешимыми при наличии электропроводящих ферритов в распоряжении создателей СВЧ установок.

Неравномерность нагрева в СВЧ камерах, резонаторах, волноводах обусловлена созданием стоячих волн при наложении первичной и отраженной волн. Для устранения отражения поверхности рабочих камер необходимо их сильно поглощающими и неотражающими покрытиями СВЧ волн.

Этой возможностью располагают электропроводящие ферриты.

Это класс соединений в молекулярный состав которых входят элементы никель, кобальт, железо. Из этих соединений самыми стабильными по электрофизическим свойствам являются оксидные соединения типа AB_2O_4 , где А и В два разновалентных металла, один или оба из которых представляют Ni, Co или Fe.

Этот класс соединений называется шпинелями. Интересующие нас представители этого класса соединений являются полупроводниками. Основное отличие их от классических полупроводников заключается в незонном механизме электропроводимости. Кристаллическая решетка шпинелей состоит из двух подрешеток внедренных одна в другую.

В подрешетках металлические ионы разной валентности. Они окружены 4 ионами кислорода (тетраэдрическая подрешетка) или 6 ионами кислорода (октаэдрическая подрешетка).

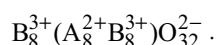
В тетраэдрической подрешетке расположены катионы металлов часто двухвалентные. В октаэдрической подрешетке ионы металлов чаще трехвалентные. Такое расположение катионов называют прямым. Возможны варианты, когда в подрешетках размещены катионы разной валентности. Эти

шпинели называют обращенными, а количество взаимно замещенных ионов определяет степень их обращенности.

Проводимость осуществляется при обмене электронами двухвалентных с трехвалентными ионами. То есть чем выше обращенность шпинели тем большая часть ионов участвуют в обмене электронами, тем выше электропроводность шпинели. Этот механизм проводимости в химии называют обменным механизмом Вервея, а в физике полупроводников - перескоковым механизмом.

Элементарная ячейка шпинели содержит 8 формульных единиц, т.е. $8(\text{AB}_2\text{O}_4)$.

При полной обращенности 8 атомов металла А поменяются местами с 8 атомами В. Формула полной обращенной шпинели примет вид



Задача развития энергосберегающих технологий сводится к получению электропроводящих ферритовых материалов, а на них созданию композиционных материалов для покрытия камер, резонаторов, входных и выходных устройств на конвейерных линиях в производстве с использованием СВЧ нагрева.

Синтез электропроводящих ферритов должен был дать высокодисперсный материал, необходимый для приготовления поглощающих и слабо отражающих покрытий.

Нами синтезированы шпинели: NiCo_2O_4 , FeFe_2O_4 , NiFe_2O_4 и другие.

Никель-кобальтовая шпинель - материал, который владеет значительными электрической и магнитной проводимостями в СВЧ диапазоне частот.

Близость ионных радиусов никеля и кобальта обеспечивает высокую возможность регулирования степени обращенности шпинели NiCo_2O_4 .

Технология синтеза ферромагнитных оксидов заключалась в спекании в воздушной среде гидроокисей в соответствующем соотношении, например $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{Co}(\text{OH})_2$. Термообработка смеси проходила две стадии. Сначала прогрев проводится при температуре разложения самой высокотемпературной компоненты смеси, а далее поднимается температура до спекания синтезированной шпинели. Для NiCo_2O_4 эта температура не более 703 °К. Процесс синтеза сопровождается постоянным перемешиванием смеси.

Разложение смеси длится 2 часа, а спекание шпинели продолжается 1 час. На синтезированных шпинелях измерялась электропроводность на постоянном токе, применяя диэлектрическую пресс-форму с металлическими пулансонами. Проводимость принимает значения от $1 \cdot 10^{-2}$ до $4 \cdot 10^{-3}$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ для NiCo_2O_4 и от $2 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-4}$ $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ для FeFe_2O_4 .

Для синтеза электропроводящих шпинелей в виде пленок применялась вакуумная технология. Никель- кобальтовая шпинель получалась при катодном распылении по диодной схеме смеси металлических порошков

никеля и кобальта, а железная шпинель - при распылении железного листового катода. На вакуумной установке была возможность выставлять напряжение до 10000 В, а ток - до 500 мА. Синтез проводился при вакууме $(6\div8)\cdot10^{-2}$ мм Hg столба при напряжении 1,5÷1,7 Кв и плотности тока 2÷3 мА/см². Для распыления использовалась среда кислорода.

Основными интересующими нас свойствами шпинелей были электропроводность и магнитная проводимость на частотах СВЧ. Эти измерения проводились на измерительной СВЧ линии типа Р1-4 и генераторе к ней Г4-108. Образцы для измерений на СВЧ частотах представляли собой пластинки толщиной до 3 мм по размеру сечения волновода изготовленные из порошка шпинели и различных связующих. Измерения коэффициента прохождения и коэффициента отражения выполнялись на панорамном измерителе с генератором качающейся частоты, схемы которых представлены на рисунках 1 и 2.

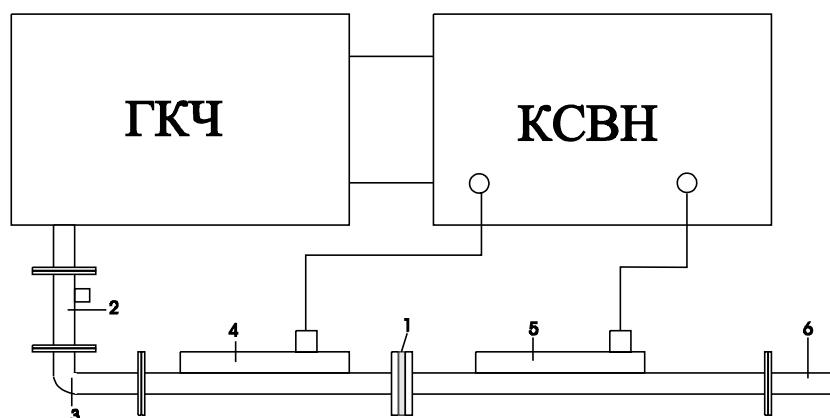


Рис.1. Схема экспериментальной установки для измерения коэффициента ослабления поля в образце. ГКЧ - генератор качающейся частоты, КСВН - панорамный измеритель коэффициента стоячей волны, 1 - образец, 2 - аттенюатор, 3 - волноводный переход, 4 - детектор падающей волны, 5 - детектор отраженной волны, 6 - согласованная нагрузка

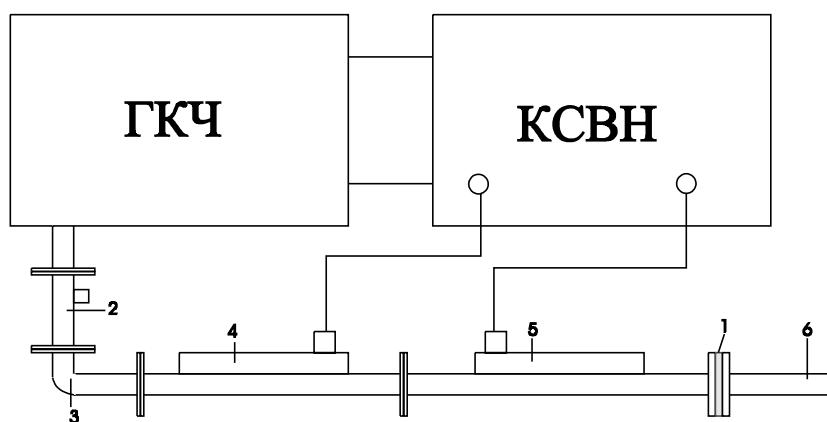


Рис.2. Схема измерения коэффициента отражения. ГКЧ - генератор качающейся частоты, КСВН - panoramicный измеритель коэффициента стоячей волны, 1 - образец, 2 - аттенюатор, 3 - волноводный переход, 4 - детектор падающей волны, 5 - детектор отраженной волны, 6 - согласованная нагрузка

Результаты измерений представлены таблицами 1 и 2.

Таблица 1. Измерение коэффициента прохождения

N образца	Наполнитель	Связующее	Коэффициент прохождения, дБ частоты, ГГц				Ошибка измерения, %
			8	11	14	17,5	
320	NiCo ₂ O ₄	акрил	-13,0 - 16,0	- 18,0	-18,0	-20,0	7,0
322	NiCo ₂ O ₄	оксид	-15,0 - 18,0	- 19,0	-19,0	-21,0	7,0
323	NiCo ₂ O ₄		-20,0 - 23,0	- 26,0	-26,0	-29,5	6,5

Только измеряя коэффициенты ослабления и отражения покрытием и металлическим образцом с покрытием создалась возможность направленного поиска оптимальной концентрации композиций. На пленочных шпинелях по измерению эффекта Холла измерена концентрация носителей тока, она оказалась равной $6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

По измерению термо-Э.Д.С. энергия активации носителей тока равна $0,1 \pm 0,02 \text{ эВ}$.

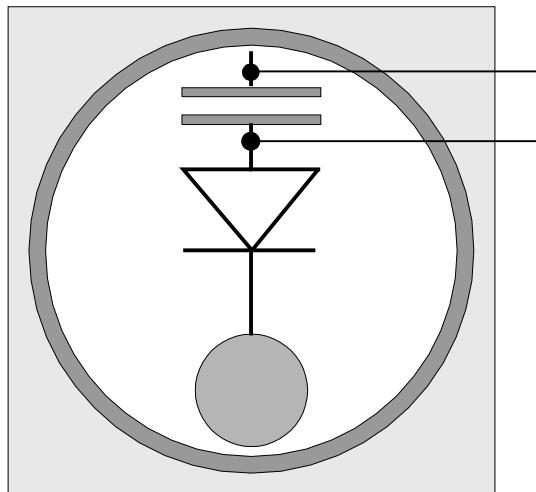
Таблица 2. Измерение коэффициента отражения

N образца	Наполнитель	Связующее	Коэффициент прохождения, дБ частоты, ГГц				Ошибка измерения, %
			8	11	14	17,5	
320	NiCo ₂ O ₄	акрил	-16,0	-31,0	-29,0	-14,0	4,0
322	NiCo ₂ O ₄	оксид	-12,0	-26,0	-26,0	-13,0	4,1
323	NiCo ₂ O ₄		-14,0	-35,0	-34,0	-11,5	4,0

На полученных композиционных материалах выполнены проекты на сушилку сыпучих материалов, пастеризацию молока и пива, выпекание силикатного кирпича, сушки овощей и фруктов.

Эти установки СВЧ нового поколения по расчетным данным дадут экономию электроэнергии до 70 %. Материалы разработки защищены тремя патентами.

Благодаря наличию покрытия с такими свойствами нам удалось разработать датчик СВЧ энергии с чувствительностью меньше 1 мкВт/см², что ниже допустимых ГОСТом норм.



Датчик представляет собой плоское кольцо (см. рис.) на фольгированном стеклотекстолите с асимметрично расположенным внутри кольца диском меньшего размера. Диск и кольцо покрыты композиционным материалом. Датчик имеет угловую направленность 8°.

На датчике изготовлен индивидуальный дозиметр поля СВЧ.

Низкотемпературный водородный электрод на основе никеля без предварительного выщелачивания алюминия

**Софронков А., Курмашев Ш., Гавдзик А., Юрчук Н.,
Колутаева Т., Колутаева О.**

*Одесский государственный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина
Ополевский государственный университет, Ополе, Польша*

Исследования по созданию высокоактивных водородных электродов на основе скелетного никелевого катализатора проведены Юсти с сотр.[1]. Разработанные ими электроды обладают высокой активностью в диапазоне температур 40...80 °C. Однако им присущ ряд недостатков. Для нормальной их работы требуется создавать высокий перепад давления (до 3-х атм.). Это осложняет и делает почти невозможным изготовление электродов больших размеров и сборку их в батареи. Длительным является процесс активации электродов (до месяца). Необходимость введения специальной процедуры с целью повышения электрохимической активности не вписывается в технологию серийного производства, т.к. требует контроля за изменением потенциала каждого электрода во время активации.

Целью настоящей работы было создание водородного электрода на основе скелетного никелевого катализатора, свободного от указанных выше недостатков. Электроды изготавливали из смеси порошков никель-алюминиевого сплава (сплав Ренея) и карбонильного никеля с добавкой порообразователя (мочевина). Ni-Al сплав дробился, многократно просеивался и размалывался в вибромельнице. Для изготовления опорного скелета применялся порошок карбонильного никеля с размером зерна 1...15 мкм. Он хорошо спекается, имеет высокую электропроводность и устойчив в растворе KOH, который служит электролитом и активатором. Были изготовлены электроды нескольких составов. Во всех случаях отношение сплава Ренея к карбонильному никелю составляло 1.5:2.0 (по весу). Порообразователь вносили в количестве 10 и 15 весовых процента. В последнем случае электроды армировались. Для этого создавали третий армирующий слой из карбонильного никеля с 10-ю процентами порообразователя. Для изучения влияния этого слоя на прочность и активность электродов, его наносили в одном случае со стороны газового пространства, а в другом - между затворным слоем и активной массой [2]. Для получения исходной смеси порошок карбонильного никеля смешивали с мочевиной. После тщательного перемешивания добавлялась определенная порция сплава Ренея. Из этой смеси делали основной

активный слой. Затворный слой готовили из порошка никеля. Давление прессования составляло 2000 и 4000 кг/см². Спекание проводили в атмосфере водорода при T=700 °C в течение 30 мин. В том случае, когда затворный слой наносили на спеченные электроды, проводили вторичное спекание при тех же режимах.

Активация электродов заключается в получении скелетного никелевого катализатора путем удаления алюминия из сплавов Ni-Al и Ni-Al-Ti [3]. Проводили ее тремя способами. В первом случае, вначале использовали 5-ти процентную щелочь KOH. По мере прекращения выделения пузырьков водорода ее заменяли более концентрированной (вплоть до 40 - процентной). Все операции проводили при комнатной температуре. Затем температуру повышали до 80 °C. Активация считается законченной, когда прекращается выделение водорода. По второму способу активацию проводили при комнатной температуре с постепенным повышением концентрации щелочи (как и в первом случае). Затем электроды помещали в автоклав и проводили активацию в 40 % KOH при T=100...120 °C. Конец активации контролировали по прекращению нарастания давления. Третий способ активации заключается в том, что до проведения выщелачивания сплава в кристаллическую решетку металла внедряли окись лития. Для этого электроды пропитывали 14-ти процентным раствором уксусной соли лития, затем проводили термообработку в восстановительной среде при T=600 °C в течение часа и при T=700 °C 5 мин. После внедрения лития электрода химически активировали по способу 1.

Электрохимическая активность проактивированных электродов изучалась на специальном стенде [4]. Исследовалась зависимость активности от состава, структуры электродов, способа активации, температуры, давления газа в системе, перепада давления между газом и электродом. Измерения показали, что на основе разработанного нами способа можно получить электроды с активностью порядка 200...250 mA/cm² в интервале температур 100...120 °C при поляризации 0.15 В. Указанный предел температур является наиболее оптимальным для работы низкотемпературных батарей топливных элементов, если иметь ввиду разогрев во время работы и необходимость удаления воды. Сравнить активность полученных нами электродов с активностью электродов авторов работы [1] нельзя, т.к. эти данные в работе не приведены. Однако известно, что при T>90 °C с течением времени активность электродов Юсти падает. При более низкой температуре электроды Юсти обладают большей активностью, чем полученные нами. Однако, простота и дешевизна изготовления, непродолжительность процесса активации, небольшая величина перепада давления (0.5...1.0 атм.) позволяют на основе разработанных нами электродов изготовить вполне конкурентоспособную батарею низкотемпературных топливных элементов.

Литература

1. Юсти Э., Пилькун М., Шайбс В. Высокоактивный водородный диффузионный электрод. М.: ИЛ, 1962.
2. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Электрохимические генераторы. М.: Энергоиздат, 1982.
3. Топливные элементы // Под ред. Г.Янга, М.: ИЛ, 1963.
4. Топливные элементы // Под ред. В.Митчела. М.: Судостроение, 1966.

Нелинейное экранирование в высокотемпературном аэрозоле, граничащем с проводящей стенкой

Титов Д.В.

*Одесский государственный университет,
Одесса 270100, ул. Петра Великого, 2*

Рабочее тело некоторых энергетических установок (МГД- и ЭГД-генераторы), продукты сгорания твердых и диспергированных топлив представляют собой особый тип высокотемпературных дисперсных систем, относящихся к гетерогенным плазменным средам — плазмозолям [1]. В литературе можно встретить различные установившиеся названия подобных систем: гетерогенная или аэрозольная плазма, плазма с конденсированной дисперсной фазой (ПКДФ), высокотемпературный аэрозоль (ВТА). Характерной особенностью таких систем является наличие межфазного обмена электрическим зарядом между газовой фазой и частицами конденсированной дисперсной фазы (КДФ), что во многом определяет свойства высокотемпературного аэрозоля.

В данной работе рассматривается задача о распределении самосогласованного электростатического потенциала вблизи границы раздела ВТА с проводящей поверхностью, в роли которой на практике могут выступать поверхности электрода, электрического зонда, а также стенки различных реакционных и энергетических установок.

Рассмотрим высокотемпературный аэрозоль, находящийся в контакте с проводящей стенкой. Будем считать, что система находится в состоянии термодинамического равновесия, так что средние по времени значения электрофизических и термодинамических параметров в каждой точке остаются неизменными. На достаточно больших от стенки расстояниях её наличие никак не сказывается на процессах, протекающих в гетерогенной плазменной среде и состояние термоионизационного равновесия может быть описано в рамках одной из существующих моделей [1–4]; тем самым могут быть определены средние зарядовые числа $\langle z \rangle$ частиц конденсированной фазы, а также концентрация электронов $\langle n_e \rangle$ газовой фазы. Вследствие протекания процессов эмиссии электронов с поверхности стенки и поглощения этой поверхностью электронов газовой фазы, стенка приобретает поверхностный заряд плотностью σ . В этом случае в приповерхностном слое стенки (так называемом возмущенном слое) нарушается электронейтральность плазмы и возникает перераспределение зарядовой плотности. Структура самосогласованного электростатического поля определяется из уравнения Пуассона:

$$\Delta\varphi = -4\pi\rho(\mathbf{r}), \quad (1)$$

где $\rho(\mathbf{r}) = \rho_e + \rho_p$ — плотность объемного заряда ПКДФ, ρ_e и ρ_p — объемные плотности заряда, создаваемые частичной и электронной компонентой соответственно. Граничные условия для уравнения Пуассона выберем из следующих физических соображений. На бесконечности плазма однородна и электронейтральна, поэтому $\rho_e = -\rho_p$ и среднее поле равно нулю:

$$\vec{\nabla}\varphi \Big|_{\mathbf{r} \rightarrow \infty} = 0 , \quad (2)$$

На границе S стенки, размеры которой предполагаются много больше размеров приповерхностного возмущенного слоя, напряженность поля $E=4\pi\sigma$, что может быть записано через производную самосогласованного потенциала по направлению нормали к поверхности стенки

$$\frac{\partial\varphi}{\partial n} \Big|_{r \in S} = -4\pi\sigma , \quad (3)$$

Для определения плотности объемного заряда выделим фракцию частиц, зарядовые числа которых принадлежат интервалу $[z, z+dz]$. Будем полагать, что в невозмущенной области известна функция распределения макрочастиц по зарядам $f(z)$, определенная таким образом, что $f(z)dz$ есть вероятность того, что отдельная частица имеет заряд, заключенный в интервале от z до $z+dz$. В этом случае, если dn_p — концентрация таких частиц, то $f(z)dz = dn_p / \langle n_p \rangle$ — их доля в объеме плазмы. Тогда условие нормировки для функции распределения имеет вид:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(z)dz = 1$$

Считая, что в самосогласованном поле частицы распределены в соответствии со статистикой Больцмана, запишем выражение для концентрации частиц выделенной фракции, в некоторой точке \mathbf{r}

$$dn_p(\mathbf{r}) = dn_p \exp(-z\Phi) .$$

Здесь $\Phi = \Phi(\mathbf{r}) = e\varphi(\mathbf{r})/(kT)$ — безразмерный электростатический потенциал самосогласованного поля, который полагается на бесконечности (т.е. в невозмущенной области) равным нулю. Последняя формула может быть записана через функцию распределения частиц по зарядам

$$dn_p(\mathbf{r}) = \langle n_p \rangle \exp(-z\Phi) f(z)dz .$$

Тогда средняя концентрация макрочастиц в точке \mathbf{r} будет определяться интегрированием полученного выражения по всем фракциям

$$n_p(\mathbf{r}) = \langle n_p \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} f(z) \exp(-z\Phi) dz \quad (4)$$

Для зарядовой плотности частичной компоненты запишем

$$\rho_p(\mathbf{r}) = e \langle n_p \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} z f(z) \exp(-z\Phi) dz$$

В общем случае вышеприведенное выражение для ρ_p может быть представлено в виде

$$\rho_p(\mathbf{r}) = e \zeta(\mathbf{r}) n_p(\mathbf{r}),$$

где $\zeta(\mathbf{r})$ имеет смысл среднего зарядового числа частиц КДФ, а $n_p(\mathbf{r})$ — средней концентрации частиц, находящихся в точке \mathbf{r} . Обе эти величины известным образом выражаются через интегралы, содержащие функцию распределения частиц по зарядам. В частном случае, если зарядовые числа частиц К-фазы в невозмущенной области подчиняются нормальному закону распределения [2, 3] с центром $\langle z \rangle$ и дисперсией δ^2 , т. е. функция распределения имеет вид

$$f(z) = \frac{1}{\delta \sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{(z - \langle z \rangle)^2}{2\delta^2}\right),$$

то

$$\zeta(\mathbf{r}) = \langle z \rangle - \Phi \delta^2$$

и

$$n_p(\mathbf{r}) = \langle n_p \rangle \exp\left(\frac{\delta^2}{2} \Phi^2 - \langle z \rangle \Phi\right).$$

В этом случае уравнение Пуассона-Больцмана для распределения безразмерного самосогласованного потенциала запишется в виде

$$\Delta\Phi = \kappa^2 \left[\exp(\Phi) - \left(1 - \frac{\delta^2}{\langle z \rangle} \Phi \right) \exp\left(\frac{\delta^2}{2} \Phi^2 - \langle z \rangle \Phi\right) \right]. \quad (5)$$

Здесь $\kappa^2 = 4\pi e^2 \langle z \rangle \langle n_p \rangle / (kT)$ — квадрат обратной дебаевской длины экранирования невозмущенной плазмы.

Полученное уравнение с граничными условиями в виде (2) и (3) представляет собой задачу Неймана, для однозначного решения которой должны быть заданы дополнительные условия, например, значение потенциала на бесконечности, которое положим равным нулю. Если известна геометрия стенки, то полученное уравнение может решаться в общем случае лишь численными методами. Однако, в том случае, когда размеры стенки велики по сравнению

с дебаевской длиной и, соответственно, невелика кривизна её поверхности, стенку с большой точностью можно считать плоской и от исходного уравнения перейти к одномерному, положив в уравнении (5) $\Delta\Phi = \epsilon d^2\Phi/dr^2 = \Phi''$. Границные условия в этом случае запишутся в виде

$$\left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r \rightarrow \infty} = 0 , \quad (6)$$

$$\left. \frac{d\Phi}{dr} \right|_{r=0} = -\frac{4\pi e}{kT} \sigma , \quad (7)$$

где за начало отсчета координаты r выбрана граница стенки.

Вводя новую функцию $y(\Phi) = d\Phi/dr = \Phi'$, и, взяв первый интеграл уравнения (5) с учетом условий на бесконечности ($y(0)=0$), получим связь между безразмерным потенциалом и его производной

$$\left(\frac{\Phi'}{2} \right)^2 = \exp(\Phi) + \frac{1}{\langle z \rangle} \exp\left(\frac{\delta^2}{2} \Phi^2 - \langle z \rangle \Phi \right) - 1 - \frac{1}{\langle z \rangle} .$$

Полагая, что потенциал Φ на границе стенки принимает значение Φ_s и, подставляя условие $y(\Phi_s) = -4\pi e \sigma / (kT)$ в полученное уравнение, придем к следующему соотношению между поверхностной плотностью заряда стенки и её поверхностным потенциалом

$$\sigma = \text{sgn}(\Phi_s) \frac{kT\kappa}{\pi e \sqrt{8}} \sqrt{\exp(\Phi_s) + \frac{1}{\langle z \rangle} \exp(A_s) - \frac{\langle z \rangle + 1}{\langle z \rangle}} , \quad (8)$$

где $A_s = (\delta\Phi_s)^2/2 - \langle z \rangle \Phi_s$.

В полученное выражение для σ , а следовательно, и в граничные условия УПБ входит параметр Φ_s , который зависит от эмиссионных свойств поверхностей стенки и частиц КДФ. Используя модифицированное уравнение Ричардсона-Дешмана [5] для тока электронов эмиссии, запишем выражение для равновесной концентрации электронов n_{es} у границы проводящей стенки

$$n_{es} = 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{W_{\phi}}{kT} \right) ,$$

где W_{ϕ} — эффективная работа выхода электрона с заряженной поверхности стенки в плазму. С другой стороны, концентрация электронов вблизи поверхности стенки связана со средней концентрацией электронов в невозмущенной плазме $\langle n_{es} \rangle$ посредством больцмановского распределения

$$n_{es} = \langle n_e \rangle \exp(\Phi) ,$$

откуда получим

$$\Phi_S = -\frac{W_{\phi}}{kT} + \ln \left[2 \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \ln \langle n_e \rangle .$$

Эффективная работа выхода W_{ϕ} , вообще говоря, отличается от работы выхода электрона W с плоской незаряженной поверхности в вакуум. Это отличие может быть учтено введением поправки к последней, обусловленной тем, что электрон, покидающий стенку, попадает в самосогласованное поле плазмы, потенциал которого (относительно бесконечности) у поверхности стенки равен Φ_s . Поэтому

$$W_{\phi} = W + \Phi_s kT$$

С учетом этого, выражение для Φ_s перепишем в виде

$$\Phi_s = -\frac{W}{2kT} + \frac{1}{2} \left\{ \ln \left[2 \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \ln \langle n_e \rangle \right\} .$$

Значение средней концентрации электронов $\langle n_e \rangle$ в невозмущенной гетерогенной плазме можно оценить, пользуясь одной из общепринятых моделей [1–4]. Не углубляясь в вопросы точного количественного описания термоионизационного равновесия ПКДФ, выберем для оценки электронной концентрации $\langle n_e \rangle$ соотношения модели Лукьянова [1,4]

$$\langle n_e \rangle = 2 \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{W_p + \langle z \rangle e^2 / r_p}{kT} \right) ,$$

где W_p — работа выхода электрона с плоской незаряженной поверхности вещества конденсированной фазы. Так как $\langle n_e \rangle = \langle z \rangle \langle n_p \rangle$, то последнее уравнение является трансцендентным относительно зарядового числа $\langle z \rangle$ и его решение может быть найдено одним из численных методов [6]. Подстановка в выражение для Φ_s приводит к следующему результату:

$$\Phi_s = \frac{1}{2kT} \left(\frac{\langle z \rangle e^2}{r_p} + W_p - W \right) .$$

Данное значение Φ_s и, выражаемое через него согласно формулам (7) и (8) значение производной Φ'_s , могут использоваться в качестве начальных условий при численном решении одномерного УПБ как задачи Коши. При этом, для плоской геометрии стенки, на бесконечности автоматически выполняются условия равенства нулю потенциала и его производной. В том случае, если геометрия стенки отличается от плоской, поверхностьную плотность заряда стенки σ необходимо подобрать такой, чтобы сохранялась однородность граничных условий на бесконечности. При этом, значение σ , определяемое формулой (8), предлагается использовать в качестве начального

(“затравочного”) приближения для нахождения поверхностного заряда стенки произвольной геометрии.

В данной работе проводилось численное решение уравнения (5) при различных значениях параметров, определяющих состояние ВТА. Результаты расчетов при $T=2500\text{ K}$, $n_p = 10^{10}\text{ см}^{-3}$, $r_p = 10^{-5}\text{ см}$, $W_p = 4.7\text{ эВ}$, $W = 4\text{ эВ}$ приведены на рис.1(а–г). Для сравнения на рис.1а приведено известное дебаевское решение линеаризованного УПБ, не учитывающее эффектов неоднородности ВТА, определяемое выражением

$$\Phi = \Phi_s \exp(-\kappa r).$$

В качестве параметра, характеризующего степень экранирования в ВТА, граничащем с проводящей поверхностью, предлагается использовать величину $l_3 = -\Phi/\Phi'$ — эффективную длину экранирования, которая в дебаевском случае при плоской геометрии стенки является независящей от расстояния и равна расстоянию, на котором самосогласованный потенциал убывает в e раз, т. е. $l_3 = 1/\kappa$. Зависимость параметра l_3 от расстояния для нелинейного и линейного (дебаевского) случаев приведена на рис.1в. Как видно из рис.1б, весь объем ВТА можно условно разбить на две области, в которых средние зарядовые числа частиц КДФ отличаются знаком. Положение границы, разделяющей эти области, определяется неявно из равенства

$$\Phi(r) = \langle z \rangle / \delta^2$$

Это же равенство определяет расстояние, на котором средняя концентрация макрочастиц (рис.1г) достигает минимума. Поскольку электростатический потенциал самосогласованного поля является монотонной функцией расстояния до стенки и принимает максимальное по модулю значение у её поверхности, то критерий существования границы раздела положительно и отрицательно заряженных частиц КДФ будет иметь вид:

$$\Phi_s > \langle z \rangle / \delta^2$$

При невыполнении этого условия средний заряд конденсированных частиц в любой области ВТА положителен и концентрация частиц КДФ изменяется монотонно с увеличением расстояния до стенки. В этом случае имеется возможность приобретения стенкой отрицательного поверхностного заряда, реализуемая при $\Phi_s < 0$, что с учетом формулы (9) может быть записано через соотношение работ выхода

$$W > W_p + \langle z \rangle e^2 / r_p .$$

Поскольку концентрация частиц КДФ не может быть больше концентрации таковых при плотной упаковке ($n_p < 1/(2r_p)^3$), то все вышеприведенные соотношения могут быть справедливы лишь при выполнении условия

$$\Phi_1 < \Phi < \Phi_2 ,$$

где

$$\Phi_{1,2} = \frac{\langle z \rangle}{\delta^2} \left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{2\delta^2}{z^2} \ln(8\langle n_p \rangle r_p^3)} \right) .$$

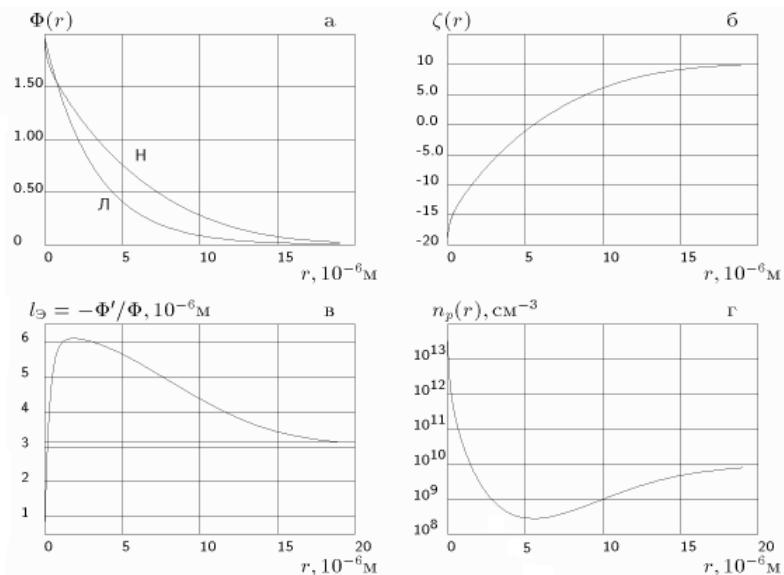


Рис.1. Зависимость параметров ВТА от расстояния до стенки (кривые соответствующие линейной и нелинейной моделям обозначены буквами Л и Н соответственно).

Нарушение данного условия говорит о том, что макрочастицы стремятся налипнуть на стенку, что требует построения новой модели, учитывающей это обстоятельство.

Литература

1. Маренков В.И., Чесноков М.Н. Физические модели плазмы с конденсированной дисперсной фазой. Киев: УМК ВО, 1989.
2. Einbinder H. Generalized Equations for the Ionization of Solid Particles // J. Chem. Phys. 1957. V.26. №4. P.948—953.
3. Gibson E. Ionization Phenomena in a Gas-particle Plasma // Phys. Fluids. 1966. V.9. №12. P. 2389—2399.
4. Лукьянов Г.А. Ионизация в разреженной низкотемпературной плазме при наличии твердой фазы и примеси щелочного металла // ТВТ. 1976. Т.14. №3. С.462—468.
5. Добрецов Л.Н., Гомоюнова М.В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966.
6. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы. М.: Наука. 1987.
7. Морозов И.Н., Настоящий А.Ф. Физические условия вблизи границы раздела плазмы с поверхностью // ТВТ. 1995. Т.33 №2. С.179—184.

Моделирование полимолекулярного слоя ЭЖК фазы нитробензола на гидроксильном покрове кварца.

Ляхова Е.С., Алтоиз Б.А

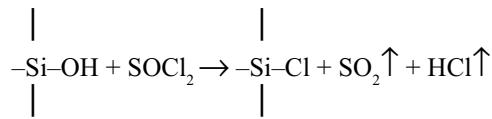
Одесса, ОГУ, Дворянская, 2.

Существенную роль в организации на поверхности подложки структурированных полимолекулярных слоев немезогенной жидкости играют силы, определяемые микроструктурой подложки. Для развития представлений о роли гидроксилов кварцевой подложки как “ориентантов” для образования на ней эпитропно-жидкокристаллических слоев нитробензола проведено моделирование адсорбционных комплексов и его первого монослоя.

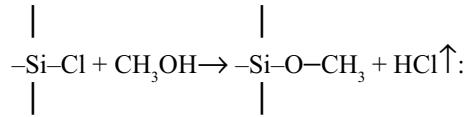
Пристенные структурированные (эпитропно-жидкокристаллические – ЭЖК) слои в дисперсных системах с высокой удельной поверхностью твердой фазы, могут существенно изменять коэффициенты переноса и другие свойства таких систем. ЭЖК слои возникают [1] в дальнодействующем поле подложки благодаря анизотропному межмолекулярному взаимодействию. Однако, существенную роль в образовании и свойствах ЭЖК играют также силы поверхностного близкодействия, которые определяются микроструктурой подложки: типом и количеством “активных центров” ее поверхности. В соответствии с [2] такими активными центрами для нитробензола ($X_6H_5NO_2$) на кварцевой (SiO_2) подложке являются гидроксильные группы, с которыми молекулы жидкости взаимодействуют, предположительно, по типу водородной связи. Это удалось установить в исследованиях влияния на свойства и саму возможность организации ЭЖК слоев нитробензола различных видов обработки кварца (термической, химической), позволяющих управлять поверхностной концентрацией силанольных ($Si - OH$) групп. Однако, в этих работах ограничиваясь качественной оценкой состояния гидроксильного покрова кварца, не были проведены количественные оценки его изменения.

В настоящей работе задача избирательного воздействия на гидроксильные группы поверхности кварца (и координационно ненасыщенные центры) решалась проведением дополнительных к ранее используемым химическим модификациям поверхности кварца: фторированием поверхности рабочих подложек кюветы и другим способом их метилирования. Соответствующие поверхностные реакции позволяли заменять гидроксилы на другие радикальные центры – оксиметильные и ионы фтора. Фторирование осуществлялось опусканием стекол кюветы на 45 сек. в водный раствор фтористого водорода концентрацией 0,75 моль/л и последующей длительной промывкой в бидистилляте. При такой модификации происходила замена OH^- -групп поверхности SiO_2 на F группы.

Операция метилирования ранее проводилась [3] в исследованиях ГФ параксилола для специальной лиофилизации кварцевой подложки к нему. Такие эксперименты должны были подтвердить ранее установленную для нитробензола взаимосвязь лиофильности подложки с образованием на ней ГФ и ее свойствами. Для качественного метилирования по методике [4] предварительно поверхность кварца хлорировалась поверхностной реакцией с тионилхлоридом:



Метилированная поверхность получалась после обработки метанолом:



Модификация значительно изменяла условия адсорбции и позволяла ингибировать образование ориентационно упорядоченных приповерхностных слоев, а также управлять типом ориентационной упорядоченности в них.

Для контроля качества обработки подложки и состояния ее гидроксильного покрова использовалась усовершенствованная методика измерения угла смачивания, которая позволяла достаточно строго оценивать степень гидрофильности подложек. На обработанные подложки наносились серии микрокапель (размером ~ 1 мм) бидистилированной воды и измерялись их параметры. Проведенный, с использованием соответствующих критериев, анализ показал, что вид обработки в основном отражался на выборочной средней моде распределения и его центральных моментах, а тщательность проведения обработки (ее идентичность) отражалась в основном на амплитуде моде. Высокая чувствительность выборочных средних и мод распределения краевых углов подтвердила возможность контроля качества обработки поверхностей подложек по этим характеристикам. Методика позволяла также проводить качественную оценку степени неоднородности твердой поверхности, мерой которой была дисперсия распределения краевых углов.

Для развития представлений о роли гидроксилов поверхности кварца в образовании ЭЖК фазы и адсорбционной природе первого монослоя было проведено моделирование адсорбционных комплексов: адсорбат (нитробензол) – активный центр кварцевой поверхности (гидроксильная группа). Трехмерность моделей атомов, молекул и атомных групп учитывала их Ван-дер-Ваальсовые радиусы, длины химических связей и позволила проследить действие стерического фактора и роли гидроксилов при организации ориентационно упорядоченности в моделях адсорбционных

комплексов, адсорбционного монослоя и слоя ЭЖК. Подложкой, которая имитировала поверхность кварца, служил модельный, также трехмерный слой атомов кремния и кислорода в гексагональной решетке, на которой были размещены “гидроксильные”. Различная степень гидроксилирования поверхности имитировалась изменениями поверхностной плотности моделей гидроксилов. При анализе моделей определялись стерически возможные конструкции адсорбционных комплексов. В зависимости от конфигурации комплекса характер вращательно-колебательных движений молекул нитробензола изменялся. Невозможной оказалась конструкция комплекса со связью протона гидроксила с центром бензольного кольца, хотя по квантовохимическим расчетам таким комплексам должны отвечать максимальные энергии взаимодействия. Заметим, что такая конструкция должна была инициировать планарную упорядоченность в ЭЖК фазе вместо гомеотропной, наблюдавшейся в экспериментах. Стерические затруднения возникали при моделировании комплексов типа гидроксильная группа – атомы углерода бензольного кольца.

В комплексах, в которых гидроксил был связан с атомом кислорода нитрогруппы, длинные оси “молекул нитробензола” были преимущественно ориентированы гомеотропно, а их подвижность, достаточно высокая для одиночного комплекса, быстро уменьшлась при повышении плотности ансамбля, которая определялась плотностью групп OH на поверхности подложки. Это обеспечивало в монослое таких комплексов высокую степень ориентации S~0,9. Размещение на такой модели адсорбционного монослоя других “молекул нитробензола” (с объемной плотностью, соответствующей плотности нитробензола в конденсированной фазе) показало, что упорядоченность в первом адсорбционном монослое стерически поддерживала аналогичную ориентационную упорядоченность в последующих слоях полимолекулярной модели. Эти эксперименты, которые никак не могут претендовать на количественное описание сложных процессов взаимодействия активных центров подложек с молекулами жидкости, являются дополнительным подтверждением гипотезы о роли гидроксильных групп как ориентантов нитробензола. По-видимому, аналогичную роль поверхностные гидроксилы играют и в образовании ЭЖК фаз других монозамещенных бензола, заместители которых могут вступать в водородную связь.

Однако, для ЭЖК слоев жидкостей с иными заместителями или строением молекул “ориентантами” могут быть другие активные центры. Так, образование ЭЖК неполярного близамещенного бензола – параксиола, наблюдалось лишь на метилированной поверхности кварца. Неполярный алифатический углеводород *n*-гексадекан с неразветвленной цепью, тщательно очищенный хромотографически от полярных примесей, на гидроксилированной поверхности кварца ЭЖК фазы также не образовывал [5]. Ориентантами, способствующими образованию ЭЖК *n*-гексадекана, были монослои стеариновой кислоты или цетилового спирта. При этом первый инициировал гомеотропную, а второй – планарную ориентацию в ЭЖК слое препарата.

Литература

1. B.V.Derjaguin, B.A.Altoiz and I.I.Nikitenko. Epitropic Liquid Crystal layers of Nonmesogens on Quartz Substrate // Journal of Colloid and Interface Science, 1991, Vol.145, №2. P.441-446.
2. Б.В.Дерягин, Б.А.Алтоиз., Ю.М.Поповский, Е.Ю.Шибаева. Влияние поверхности на образование и свойства граничных мезофаз// ДАН СССР, 1989, Т.305, №6. С.1392-1395.
3. B.V.Derjaguin, B.A.Altoiz and Yu.M.Popovskij. Orientationally Ordered Layers of Saturated Hydrocarbons and Their Derivatives on Quartz Surface // Journal of Colloid and Interface Science, 1992, Vol.148, N1. P.56-62.
4. К.Д.Щербакова, К.И.Словменская. О влиянии химического модифицирования поверхности силикагеля на его адсорбционные свойства ДАН СССР, 1956, Т.111, №4. С. 4-7.
5. Б.В.Дерягин, Б.А.Алтоиз, Ю.М.Поповский Ориентационно упорядоченные слои предельных углеводородов и их производных на поверхности кварца // ДАН СССР, 1991, Т.317, №1. С.130-134.

Именной указатель

А

Алтоиз Б.А. 104; 159
Асланов С.К. 118; 124

Б

Барняк Е.М. 69; 108
Блюхер Б. 95
Буйко А.С. 69

В

Вовчук Я.И. 82

Г

Гавдзик А. 6; 149
Гетманец В.Ф. 108
Головко В.В. 86
Градобоев А. 6
Григоренко С. В. 56

Д

Демьянчук Б.А. 104
Дубровский В.В. 32

З

Заславский В.М. 108
Золотко А.Н., 82; 86

К

Калинчак В.В. 114
Карповский Е.Я. 108
Копейка А.К. 86
Курмашев Ш. 6; 149
Курочкина Т.А. 75
Колутаева О. 149
Колутаева Т. 149

Л

Лебедева Т.Н. 12
Лебовка Н.И. 18
Липатов Г.Н. 53
Локотош Т.В. 25
Любченко И.В. 138
Ляхова Е.С. 159

М

Макордей Р.И. 38
Макордей Ф.В. 144
Маломуж Н.П. 25
Маргашук С. 6
Маренков В.И. 128
Морозов А.Н. 25

О

Орловская С.Г. 75

П

Подвысоцкий А.М. 32
Полетаев Н.И. 82
Полищук В.Е. 144
Полищук И.В. 144
Поповский А.Ю. 104
Прудникова Ю.В. 114

С

Садковский В.И. 75
Семенцов А.М. 95
Сидоров В.И. 41
Софронков А. 6; 149
Стручаев А.И. 46

Т

Таволжанский В.М. 53
Титов Д.В. 152
Трофименко М.Ю. 79

Ф

Федчук А.П. 69; 108

Ц

Царенко А.П. 124
Царгородская А.Б. 104
Цыкало А.Л. 95

Ч

Чернова Е.А. 53
Чесская Т.Ю. 12

Ш

Шевченко Г.Н. 144

Шиманский Ю.И. 18

Шкулипа С.А. 124

Шрайбер А. А. 63

Штангееева Н.И. 18

Щ

Щекатолина С. А. 56

Ю

Юрчук Н. 149

Я

Яровой Т.А. 82
Яценко В. П. 63

Наукове видання

**ФІЗИКА
АЕРОДИСПЕРСНИХ
СИСТЕМ**

Випуск 37

Російською мовою

Технічний редактор *M. M. Бушин*

Здано до набору 19.03.99. Підписано до друку 09.08.99. Формат 60x84/16.

Папір друкарський. Гарнітура “Таймс”. Друк офсетний.

Ум. друк. арк.9,53. Тираж 300 прим. Зам. № 251.

Видавництво і друкарня “Астропрінт”
270026, м. Одеса, вул. Преображенська, 24.
Тел. (0482) 26-98-82, 26-96-82.
www.astropprint.odessa.ua