МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И.И. МЕЧНИКОВА

# Физика аэродисперсных систем

ВЫПУСК 49

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ СБОРНИК

Основан в 1969 г.

Одесса «Одесский национальный университет» 2012 УДК 532 + 533.9 + 536 + 537.5 + 622.61

Приведены результаты исследований тепло- и массообмена в дисперсных системах при протекании фазовых и химических превращений, механизмов образования дисперсной фазы. Анализируется физика горения различных веществ, рассматриваются критические условия воспламенения и потухания. Рассматриваются газодинамические явления, определяющие процессы переноса дисперсной фазы. Представлены результаты исследований электрофизики дисперсных систем и нелинейных процессов, протекающих в дымовой плазме.

Сборник рассчитан на исследователей, работающих в области науки и техники, занимающихся изучением и применением аэродисперсных систем и, в частности, аэрозолей. Будет полезен также для студентов и аспирантов физических, физико-технических, энергетических и химических факультетов, специализирующихся в области теплофизики дисперсных систем и физики плазмы, химической физики и гидродинамики.

#### Редакционная коллегия:

д.р. физмат. наук, проф.	Калинчак В.В.	(гл. ред.);
д.р. физмат. наук, проф.	Асланов С.К.	(зам. гл. ред.);
д.р. физмат. наук, проф.	Золотко А.Н.	(зам. гл. ред.);
д.р. физмат. наук, проф.	Алтоиз Б.А.	(зам. гл. ред.);
д.р. физмат. наук, проф.	Копыт Н.Х.	(зам. гл. ред.);
д.р. физмат. наук, проф.	Драган Г.С.	(зам. гл. ред.);
д.р. физмат. наук, проф.	Контуш С.М.	
д.р. физмат. наук, проф.	Ассовский И.Г.	
академик НАН Украины	Корчевой Ю.П.	
д.р. физмат. наук, проф.	Шевчук В.Г.	
д.р. физмат. наук, проф.	Гавдзик А.	
канд. физмат. наук	Вовчук Я.И.	
канд. физмат. наук, доцент	Орловская С.Г.	(отв. секретарь);
канд. физмат. наук	Черненко А.С.	(техн. секретарь)
··· 1 5	Каримова Ф.Ф.	(техн. секретарь)

Печатается по решению Ученого совета ОНУ от 27 ноября 2012 года.

Адрес редакционной коллегии: 65082, Одесса, ул. Пастера, 27, Национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра теплофизики, тел. 048 / 723-12-03, 723-62-27 Ред. коллегия «Физика аэродисперсных систем» E-mail: teplophys@onu.edu.ua, chernalex@ukr.net.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ТЕПЛОМАССООБМЕН

Поповский А.Ю., Михайленко В.И.	
Особенности димерообразования в тонких пристенных слоях нитробензова	5
In poolisona.	5
Дорошенко А.В., Васютинский С.Ю., Данько В.П., Глауберман М.А.	
Исследования процессов в тепломассообменных аппаратах с	
подвижной насадкой для солнечных многофункциональных систем	14
Терлеикая Л.Л., Копыт Н.Х., Калиниченко Л.Ф., Голубиов В.В.	
Неоднородность приповерхностных слоев гетерогенных систем после	
термической обработки	27
Καπιμμακ Β.Β. Υερμεμκο Α.С. Καπνομμ Β.Β.	
Гистерезис вольтамперных и вольтконцентрационных зависимостей	
термохимических сенсоров.	31
- F	51
Черненко А.С., Калинчак В.В., Калугин В.В.	
Определение коэффициента теплопроводности металлов при высоких	
температурах методом тонкой проволоки	39
Алтоно Е.А. Салин С.Н. Поляноосная И.А. Снорогосаний А.Р.	
Алтоиз Б.А., Сивин С.П., Поляковския П.А., Скоржевский А.Б. Электропроволность композите с зниготронной стриктирой	40
	49
ФИЗИКА ГОРЕНИЯ	
Калинчак В.В., Черненко А.С.	
Влияние реакции взаимодействия углекислого газа с углеродом на	
характеристики высокотемпературного тепломассообмена пористой	
углеродной частицы.	54
For $\Pi B$ $\Pi a = 0$ $B \Gamma$ $K = 0$ $A = 0$	
Томицариов плама в комбицирорании и гозорововах	
Ламинарнос пламя в комоинированных газовзвесях. I Постановка задачи	67
	07
Бойчук Л.В., Шевчук В.Г., Кондратьев Е.Н., Золотко А.Н.	
Ламинарное пламя в комбинированных газовзвесях.	
II Двухтемпературное приближение	78
ГИДРОГАЗОДИНАМИКА	
Kuzuenoe 4.4. Kononacoe H.C.	
INV. HIMMANN (1.(1.) INVINVINANO LI.L.	

Хузнецов А.А., Конопис	06 11.1 .			
«Вихревая модель»	» затопленной осесимме	тричной нагретой	і струи	82

## ФИЗИКА АЭРОЗОЛЕЙ

Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А.	
Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля.	
II. Формирование слоистых структур	90
Кузнецов А.А., Конопасов Н.Г., Кусков В.И.	
О просветлении тумана тепловым излучением метеотрона	100
Копыт Н.Х., Турецкий А.Е., Чемересюк Г.Г., Чернова Е.А.	
Влияние гидростатического давления на процесс электрораспыления	
растворов	107
ЭЛЕКТРОФИЗИКА	
Лялин Л.А., Семенов К.И., Копыт Н.Х.	
Формирование нанодисперсной к-фазы вокруг нагретой	
металлической частицы и кинетика электрообмена в такой системе	112
Семенов К.И., Копыт Н.Х.	
Влияние диффузионно-дрейфовой неустойчивости границы образо-	
вания к-фазы у поверхности нагретой макрочастицы на её заряд	124
Semenov K.I.	
Study of charge and temperature of copper particles, produced in the gas-	
plasma generator. II. Calculation of the charge	130
Chizhov M.V., Marenkov V.I., Eingorn M.V.	
Negative ion formation under stationary working mode of cylindrical ionic	
loudspeaker:anode weak isolation limit	135
Турецкий А.Е., Чернова Е.А., Копыт Н.Х.	
Исследование электродинамического распыления жидкостей	142
Персоналии	
Контуш С.М	147
Именной указатель	148
Правила для авторов	149

### ТЕПЛОМАССООБМЕН

УДК 539.2,535.37, 541.18.

#### Поповский А.Ю., Михайленко В.И.

Одесская национальная морская академия

#### Особенности димерообразования в тонких пристенных слоях нитробензола

Рассмотрена модель строения пристенного слоя полярной жидкости, учитывающая диполь-дипольное и дисперсионное взаимодействие частиц жидкости между собой и твёрдой подложкой. В рамках модели обсуждается существование ориентационной упорядоченности и образование димеров в тонкой симметричной прослойке жидкости, что подтверждается особенностями изменения формы полос поглощения. Измерения толщинной зависимости диэлектрической проницаемости позволило оценить наиболее вероятную структуру димера.

Известно, что вблизи поверхности твёрдого тела жидкости с анизометрическими молекулами образуют ориентационно упорядоченные слои со свойствами, физико-химические свойства которых настолько отличаются от объемной жидкой фазы, что их можно рассматривать как эпитропный жидкий кристалл (ЭЖК) [1, 2], отделённый от объемной жидкости сравнительно резкой фазовой границей. Толщина ЭЖК фазы, в зависимости от материала подложки (диэлектрик или металл), достигает  $10^2$ - $10^3$  молекулярных слоёв и с повышением температуры постепенно убывает. Существование ориентационной упорядоченности в пристенных слоях немезогенных жидкостей проявляется в анизотропии различных физических характеристик.

Большое значение в экспериментальных исследованиях в области молекулярной электроники и молекулярных организованных систем играют молекулярные димеры и более сложные ассоциаты. В частности известно, что формирование ассоциатов оказывает сильное влияние на структуру и свойства монослоя [3,4]. Диполь-дипольное взаимодействие в жидкостях с полярными анизометрическими молекулами приводит к образованию в них молекулярных ассоциатов, так что их можно рассматривать как двухкомпонентную систему, состоящую из мономеров и димеров. Существование в ней димеров подтверждается рентгеновским рассеянием [5,6] и измерениями диэлектрической проницаемости [7,8]. Важная роль молекулярных диполей в образовании димеров отмечается в статистической модели нематического жидкого кристалла (НЖК), предложенной в работе [9].

В данной работе исследуются особенности ассоциатообразования в ЭЖК фазе и сравниваются результаты расчетов в рамках теоретической модели с экспериментальными данными по спектрам поглощения пристенных слоёв, а также обсуждается толщинная зависимость диэлектрической проницаемости прослоек исследуемых жидкостей.

Двухкомпонентная феноменологическая модель ЭЖК учитывающая диполь-дипольное взаимодействие между мономерами, дисперсионное взаимодействие между парами мономер-мономер, мономер-димер и димер-димер, а также дисперсионное взаимодействие мономеров и димеров с твёрдой подложкой была предложена в [10].

Зависимость энергии взаимодействия мономеров с твёрдой подложкой от расстояния h до нее записывалась в форме Букингема:

$$W_1(h,T) = \left[ -\left(\frac{T_1}{T}\right) \left(\frac{h_0}{h}\right)^3 + \left(\frac{T_2}{T}\right) \left(2 + \frac{h}{h_0}\right) \right] \cdot \left[C_0^1 + C_2^1 S_1 P_2(\cos\theta)\right],$$

где  $h_0$  – параметр, значение которого определяет равновесную толщину ЭЖК слоя,  $T_{I.}$ и  $T_2$  – варьируемые параметры,  $C_0^1$  и  $C_2^1$  – коэффициенты разложения в ряд по полиномам Лежандра анизотропной части дисперсионного взаимодействия,  $S_1$  – параметр порядка мономеров,  $P_2(x)$  – полином Лежандра второго порядка,  $\theta$  – угол между длинной осью молекулы и директором. Аналогичное выражение можно записать для димеров.

В рамках данной модели свободная энергия системы записывалась в виде:

$$F_{0} = \frac{p^{2}}{2} \left( A_{11}^{0} + A_{11}^{(2)} S_{1}^{2} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1-p}{2} \right)^{2} \left( A_{22}^{0} + A_{22}^{(2)} S_{2}^{2} \right) + \frac{p(1-p)}{2} \left( A_{12}^{0} + A_{12}^{(2)} S_{1} S_{2} \right) - \frac{1+p}{2} + \lambda^{*},$$
(1)

где  $\lambda^*$  – константа,  $A_{0,2}^{i,j}$  – эффективные потенциалы диполь - дипольного и дисперсионного взаимодействий частиц жидкости друг с другом, а значения параметров порядка мономеров  $S_1$ , димеров  $S_2$ , и концентрации мономеров p предварительно рассчитывались путем численного решения системы самосогласованных уравнений [10].

С целью экспериментального исследования особенностей структуры ЭЖК были получены серии электронных и колебательных спектров поглощения симметричных прослоек нитробензола различных толщин (20 ÷ 500 нм).

На рис. 1 и 2 показаны серии нормированных на единицу электронноколебательных и ИК спектров прослоек нитробензола при комнатной температуре. Характерной особенностью указанных спектров является появление изобестических точек (указаны стрелочками) как для колебательных, так и для электронных полос поглощения. Существование изобестических точек однозначно свидетельствует о наличии в ориентационно упорядоченном пристенном слое (ОУПС) нитробензола разных типов поглощающих центров. Для определения числа таких центров необходимо определить число линейно независимых спектров в данных сериях.

Для решения этой задачи серия спектров с помощью метода Грама-Шмидта [11] преобразовывалась в серию ортогональных спектров, а далее, с помощью критерия знаков, определялось, на каком этапе ортогонализации



**Рис.1.** Серия нормализованных электронных спектров поглощения нитробензола. Толщины – 36, 48, 59,71, 93, 161, 184 нм.



**Рис.2.** Серия нормализованных колебательных спектров поглощения нитробензола. Толщины – 30, 53, 75, 130, 250, 500 нм.

оставшиеся спектры являются случайными с нулевым средним. Оказалось, что число линейно независимых спектров (и соответственно, число поглощающих центров) равно двум. Для определения вклада каждого из этих спектров в общее поглощение прослойки проводилось разложение на два подспектра, в качестве которых были взяты спектры самого тонкой и самой толстой прослойки из исследуемого диапазона. Спектр наиболее толстой прослойки отождествлялся нами с поглощением мономеров. В таком слое ориентирующим влиянием подложки можно пренебречь и, следовательно, жидкость в этих прослойках в основном соответствовала изотропной объемной фазе состоящей из мономеров. Дополнительным аргументом в пользу этого являлось то, что начиная с толщин ~ 100 нм форма электронных спектров практически не изменялась. С другой стороны, основной вклад в поглощение самых тонких прослоек нитробензола, непосредственно прилегающих к твёрдой подложке, вносят димеры. Важным аргументом, подтверждающим такой выбор, является следующее. При переходе от мономера к димеру происходит расщепление колебательных уровней мономера на два компонента. Действительно, линия 1545 см<sup>-1</sup> в ИК спектре по-



**Рис.3** ИК спектр поглощения нитробензола. Толщина прослойки 53 нм



**Рис.4.** ИК спектр поглощения нитробензола. Толщина прослойки 130 нм



**Puc.5.** Толщинные зависимости для прослойки нитробензола 1 – свободная энергия, 2 – локальный параметр порядка в слое на расстоянии h от подложки, 3 – усредненный (по толщине) параметр порядка, 4 – параметр порядка димеров, 5 – параметр порядка мономеров, "+" – экспериментальные значения концентрации мономеров, полученные при декомпозиции электронно-колебательных спектров. По оси ординат отложены величины в условных единицах

глощения нитробензола расщепляется на две компоненты 1560 и 1575 см<sup>-1</sup>, интенсивность которых уменьшается с увеличением толщины прослойки (рис. 3 и 4). В тоже время их относительная интенсивность не зависит от толщины прослойки, что свидетельствует о том, что эти линии принадлежат одному и тому же центру поглощения – димеру.

На рис. 5 показано сопоставление теоретических расчетов в рамках предложенной модели с результатами, полученными при обработке электронных спектров поглощения тонких симметричных прослоек нитробензола.

Из такого сопоставления можно сделать следующие выводы:

- Пристенный слой нитробензола ориентационно упорядочен с параметром порядка S ~ 0.4 и его можно рассматривать как жидкокристаллическую фазу, которая при толщинах свыше 100 нм переходит в изотропную неупорядоченную фазу.
- В ЭЖК фазе нитробензола преобладают димеры, в то время как в объёмной фазе – мономеры.

Однако эти результаты не дают возможности определить, какова структура



Рис. 6. Возможные конфигурации димеров нитробензола: а) - димер типа «головахвост», б) – димер типа «сэндвичевой пары». Стрелками показано направление дипольных моментов.

димера. Среди самых устойчивых типов структуры димеров можно выделить димер типа «голова-хвост» и димер типа «сэндвичевой пары» – рис.6.

Однозначный выбор между этими типами димеров можно осуществить либо в рамках квантово-химического моделирования, либо экспериментально путем исследования зависимости диэлектрической проницаемости от толщины жидкой прослойки.

В работах [12-13] было экспериментально показано, что по мере удаления от поверхности проводящей твёрдой подложки диэлектрическая проницаемость нитробензола возрастает.

Попытаемся объяснить приведенную в этих работах экспериментальную зависимость  $\overline{\epsilon}(d)$  в рамках модели де Жё-Бордевийка, описанной в работе [14]. В этой модели молекулы моделируются цилиндром, форма которого описыва-

ется параметром  $w = \frac{2}{45} \ln \left[ \frac{m(m+1)}{2} \right]$ , где m = L/D – отношение длины цилин-

дра к его диаметру. Для нитробензола было взято значение w = 0.0195. В этой модели вводится понятие приведенной молекулярной поляризуемости, не зависящей от фазового состояния среды. Кроме того, предполагается независимость тензора флуктуирующего локального поля для молекулы с заданной симметрией от диэлектрической анизотропии макроскопического образца и от ориентации молекулы относительно директора. В рамках этой модели было получено следующее выражение для компонент тензора диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{\uparrow\uparrow} = 1 + \frac{4\pi N}{3} \left[ \frac{\gamma_{\parallel} (1+2S)}{1-4\pi N \gamma_{\parallel} L_{\parallel}} + \frac{2\gamma_{\perp} (1-S)}{1-4\pi N \gamma_{\perp} L_{\perp}} \right],$$

$$\varepsilon_{\perp} = 1 + \frac{4\pi N}{3} \left[ \frac{\gamma_{\parallel} (1-S)}{1-4\pi N \gamma_{\parallel} L_{\parallel}} + \frac{\gamma_{\perp} (2+S)}{1-4\pi N \gamma_{\perp} L_{\perp}} \right].$$

$$(2)$$

Здесь N – число молекул в единице объёма, S – параметр порядка,  $\gamma_{\parallel}$  и  $\gamma_{\perp}$  – компоненты тензора приведенной поляризуемости,  $L_{\uparrow\uparrow}$  и  $L_{\perp}$  – компоненты тензора формы:

$$L_{\parallel} = \frac{1}{3} - 2w + 2w \frac{(1 - \kappa)(1 - S)}{1 + 2\kappa S}$$

$$L_{\perp} = \frac{1}{3} + w - w \frac{(1 + 2\kappa)(1 - S)}{1 - \kappa S},$$
(3)

где к- параметр, равный приблизительно 0.3.

Среднее значение диэлектрической проницаемости определяется согласно очевидному соотношению

$$\overline{\varepsilon} = \left(\varepsilon_{\uparrow\uparrow} + 2\varepsilon_{\perp}\right) / 3.$$

Поэтому получаем:



**Рис.7.** Теоретическая зависимость диэлектрической проницаемости нитробензола от толщины прослойки при различных температурах 1 – 293К, 2 – 350К. Точками показаны результаты эксперимента при температуре 290К.

$$\overline{\varepsilon} = 1 + \frac{1}{3} \begin{bmatrix} \frac{\alpha_{\uparrow\uparrow}(1+\kappa S)}{1-\alpha_{\uparrow\uparrow}\left[(1/3-2w)(1+2\kappa S)+2w(1-\kappa)(1-S)\right]} + \\ + \frac{2\alpha_{\perp}(1-\kappa S)}{1-\alpha_{\perp}\left[(1/3+w)(1-\kappa S)-w(1+2\kappa)(1-S)\right]} \end{bmatrix},$$
(4)

где введено обозначение  $\alpha_{\parallel} = 4\pi N \gamma_{\parallel}, \alpha_{\perp} = 4\pi N \gamma_{\perp}$ .

В пристенном слое существуют как мономеры, так и димеры, поэтому в качестве параметров  $\alpha_{\uparrow\uparrow}$ ,  $\alpha_{\downarrow}$  и *S* были взяты их средние значения:

$$\alpha_{\uparrow\uparrow} = pa_1 + (1-p)a_2$$
  

$$\alpha_{\perp} = pa_3 + (1-p)a_4 . \qquad (5)$$
  

$$S = pS_1 + (1-p)S_2$$

Зависимость концентрации мономеров p, а также параметров порядка  $S_1$  и  $S_2$  мономеров и димеров от толщины прослойки рассчитывались в рамках двухкомпонентной модели по самосогласованным соотношениям [10]. Тем самым в модель Жё-Бордевийка вносилось существенное уточнение: помимо стерического взаимодействия между молекулами учитывалось также дипольдипольное и дисперсионное взаимодействие. Параметры  $a_1, a_2, a_3, a_4$  подбирались для достижения наилучшего согласия с экспериментом. Было найдено

 $w = 0.0195, a_1 = 2.8293, a_2 = 0.0016, a_3 = 2.9246, a_4 = 0.0109.$ 

В области малых толщин, где жидкость ориентационно упорядочена и преобладают димеры, значение диэлектрической проницаемости мало и практически постоянно ( $\varepsilon \simeq 2.5$ ). Тем самым подтверждается вывод о том, что в ОУПС преобладают димеры сэндвичевого типа с нулевым дипольным моментом. При возрастании толщины прослойки увеличивается концентрация мономеров (с ненулевым дипольным моментом), вследствие чего диэлектрическая проницаемость нитробензола возрастает и асимптотически приближается к значению  $\varepsilon \simeq 32.5$ , что соответствует табличному значению для объемной жидкости.



**Рис. 8.** Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(1)$  и концентрации мономеров p(2) для прослойки нитробензола толщиной 2.7 мкм.

При более высокой температуре (кривая 2, рис.7) характер зависимости  $\varepsilon(h)$  претерпевает существенные изменения. В частности наблюдается следующее – толщина ОУПС уменьшается вследствие его частичного послойного ориентационного «плавления»; в области малых толщин зависимость  $\varepsilon(h)$  более крутая, чем при меньшей температуре, что обусловлено распадом димеров и соответственно возрастанием доли мономеров: в области больших толщин значения диэлектрической проницаемости вследствие температурного воздействия меньше, чем при более низкой температуре.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в рамках модели де Жё-Бордевийка передается в формулу (4) через температурные зависимости параметров порядка мономеров, димеров и относительную концентрацию мономеров p. Кроме того, эффективные потенциалы дипольдипольного и дисперсионного взаимодействий  $A_{0,2}^{i,j}$  также зависят от температуры.

На рис. 8 показаны зависимости  $\varepsilon(T)$  и p(T) для тонкой прослойки нитробензола (толщиной h = 2.7 мкм), ограниченной металлическими подложками. В этой области толщин практически вся жидкость ориентационно упорядочена и представляет собой эпитропный жидкий кристалл. Как видно из приведенного рисунка, зависимость  $\varepsilon(T)$  является немонотонной: вначале значения диэлектрической проницаемости возрастают, а затем, начиная с температуры  $T \simeq 350K$ , убывают. На начальном участке такое поведение  $\varepsilon(T)$  можно объяснить возрастанием доли мономеров вследствие частичного разрушения ОУПС. При температурах T > 350K нарастание числа димеров замедляется, но зато вступает в силу универсальное температурное уменьшение диэлектрической проницаемости для полярных жидкостей.

Для очень больших толщин  $h \simeq 100_{MKM}$  концентрацией димеров можно пренебречь. В этом случае мы имеем дело с изотропной жидкой фазой, состоящей из мономеров (с отличным от нуля дипольным моментом), и температурное уменьшение диэлектрической проницаемости обусловлено известным температурным влиянием. На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что поле поверхностных сил играет двоякую роль: оно служит причиной ориентирующего действия на частицы пристенного слоя и в то же время содействует образованию димеров сэндвичевого типа.

#### Литература:

- 1. Дерягин Б.В, Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А. Исследование жидкокристаллического состояния, возникающего под действием поверхностных сил //Доклады АН СССР.– 1978. – Т.239, №4. – С.828-830
- Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А. Структурная упорядоченность в пристенных слоях немезогенных жидкостей // в сб. научных трудов: «Поверхностные силы и граничные слои жидкостей». – М.: Наука.–1983. – С.131-138.
- Evans E., Song Q., Bohn P.W. Spectroscopic characterization of aggregation behavior in hemicyanine dye monolayer and multilayer systems. // J. Phys. Chem. – 1993, V.97(51). – P. 13736-13741.
- Kawaguchi T., Iwata W. Merocyanine J aggregates: Formation and structural change on chemical and thermal treatments. // Thin Solid Films. – 1990. – V.191. –P. 173-191.
- 5. Петров В.Ф., Гребенкин М.Ф., Островский Б.И. Исследования структуры нематической фазы цианопроизводных пиридина методом рассеяния рентгеновских лучей // Кристалло-графия. 1988. Т.33, №5. С.1194-1201.
- 6. *Brownsey G.J., Leadbetter A.J.* Incommensurate coexistent density fluctuations in liquid-crystal phases of cyano-compounds // Phys. Rev. Lett. 1980. V.44. P. 1608-1611.
- Penchev J.J., Dozov J.N. Anisotropic correction factors in the evaluation of nematic order parameters from polarized fluorescence measurements // Molec.Cryst. Liq. Cryst. 1981. V.73. P.267-271.
- Popovskii Yu.M., Goryuk A.A. Dielectric susceptibility of wall adjacent nitrobenzene layers. // Advances in Colloid and Interface Science. – 2003. – V.104. – P. 293-297.
- Емельяненко А.В., Осипов М.А. Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. І. Статистическая теория // Кристаллография. – 2000. – Т.45,№3. – С.549-561; Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. II. Роль дисперсионного взаимодействия. //Кристаллография. – 2000. – Т.45, №3. – С.558-569.
- Popovskii A.Yu., Kuznetsova A.A., Mikhailenko V.I. Two component model of orientationally ordered wall adjacent liquid layers. // Advance in Colloid and Interface Science – 2003. – V.104. – P.285-292
- 11. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983.– 416 с.
- Popovskii Yu.M., Goryuk A.A. Dielectric susceptibility of wall adjacent nitrobenzene layers. // Advances in Colloid and Interface Science. – V.104. – 2003. – P.293-297.
- Поповский Ю.М., Народицкая Т.В. Исследование зависимости диэлектрической проницаемости тонких прослоек жидкости от их толщины и температуры. // Физика аэродисперсных систем. – Вып.40. – С.123-129.
- 14.De Jeu W.H., Bordewijk P. Calculation of dipole correlation factors in liquid crystals with use of a semiempirical expression for the internal field. // J.Chem.Phys.- 1978. V.68. P.116-118.

#### Поповський О.Ю., Михайленко В.І.

#### Особливості димероутворення в тонких пристінних шарах нітробензолу

#### АНОТАЦІЯ

Розглянута модель будови пристінного шару полярної рідини, що враховує дипольдипольну та дисперсійну взаємодію частинок рідини між собою та твердою підкладкою. У межах моделі обговорюється існування орієнтаційної впорядкованості та формування димерів в тонкій симетричній прошарці рідини, що підтверджується особливостями зміни форми смуг поглинання в серіях електронних та коливальних спектрів. Вимірювання товщинної залежності діелектричної проникності дозволило оцінити найбільш вірогідну структуру димера.

#### Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I.

#### Peculiarities of dimer formation in thin wall adjacent layers of nitrobenzene

#### SUMMARY

A model of structure of wall adjacent polar liquid layer is considered. This model taked into account dipole-dipole and disperse interactions of liquid particles with each other and with solid substrate. In the framework of the model the existence of orientational ordering and dimer formation in ultrathin liquid interlayer is discussed. This fact is confirmed by peculiarities of alteration of the shape of absorbtion bands in electronic and vibrational spectral series. Measurements of thickness dependence of dielectric permittivity allow us to estimate the probable dimer configuration.

### Дорошенко А.В.<sup>1</sup>, Васютинский С.Ю.<sup>1</sup>, Данько В.П.<sup>2</sup>, Глауберман М.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Одесская государственная академия холода, 65082, г. Одесса, ул. Дворянская 1/3 <sup>2</sup> Донецкий национальный университет экономики и торговли имени М. Туган-Барановского, 83050, г. Донецк, ул. Щорса, 31 <sup>3</sup> ННВЦ при ОНУ им И. Мечникова, 65082, г. Одесса, ул. Дворянская, 2

### Исследования процессов в тепломассообменных аппаратах с подвижной насадкой для солнечных многофункциональных систем

Разработаны схемные решения комбинированных солнечных систем тепло- хладоснабжения и кондиционирования воздуха, основанные на открытом абсорбционном цикле с непрямой регенерацией абсорбента и использованием новых типов тепломассообменных аппаратов с подвижной насадкой «газ-жидкоть-твердое тело». На основе цикла теоретических и экспериментальных исследований выработаны практические рекомендации по определению оптимальных режимных параметров работы солнечных систем и геометрических параметров основных элементов тепломассообменной аппаратуры

**Введение.** Альтернативой парокомпрессионной технике является солнечная система, основанная на использовании открытого абсорбционного цикла и солнечной энергии для регенерации абсорбента. Различным вариантам таких систем адсорбционного и абсорбционного типа посвящены работы последних лет [1, 2, 4-9].

Одной из серьезных проблем, характеризующей надежность абсорбционных систем является опасность отложений на рабочих поверхностях тепломассообменной аппаратуры, при работе на водных растворах, жидких сорбентов [2]. Накопленный ранее в ОГАХ опыт использования трехфазных псевдоожиженных насадочных слоев для организации тепломассообменных аппаратов может быть использован для решения этой задачи (аппараты осушительного и охладительного контуров солнечных холодильных систем). В работе были использованы теоретические и экспериментальные материалы, полученные ранее в ОГАХ при создании воздухоохладителей (ВПН) и вентиляторных градирен с подвижной насадкой (ГПН), а также опыт инженерной реализации таких аппаратов в энергетических системах и схемах оборотного водоснабжения [3].

#### I. Схемные решения солнечных холодильных систем и тепломассообменных аппаратов.

На рис.1 приведены разработанные схемные решения солнечных холодильных систем (СХС), включающие блок осушения воздуха II в составе абсорбера (АПН) и десорбера (ДПН), в которых обеспечивается предварительное



**Рис. 1.** Принципиальные схемы комбинированных солнечных систем теплохладоснабжения и кондиционирования воздуха.

Обозначения: А – наружный воздух; Б – осушенный в абсорбере воздух; В – удаляемый воздушный поток; Г, Х – нагретая в солнечной системе ССГВ и охлажденная в градирне вода, соответственно; ж – рециркуляционный водяной контур; R – воздушный поток из помещения (рециркуляционный воздушный контур). I – блок солнечного нагрева теплоносителя; II – блок осушения воздуха; III – охладительный блок; IV – помещение. осушение наружного воздуха и восстановление концентрации абсорбента. В качестве абсорбента используются композиты на основе бромисто-литиевых растворов [2]. Поскольку, при поглощении водяных паров из воздуха, выделяется теплота, требуется охлаждение абсорбера, для чего в схеме используется технологическая градирня с псевдоожиженной насадкой (ГПН/т). На потоках горячего «крепкого» и холодного «слабого» растворах абсорбента установлен теплообменный аппарат (Т/О). В охладительном блоке III схемы используется охладитель продуктовой воды – продуктовая градирня с псевдоожиженной насадкой (ГПН/пр) либо воздухоохладитель с псевдоожиженной насадкой (ВПН), обеспечивающие термовлажностную обработку подаваемого в помещение воздушного потока. Целесообразным вариантом схемного решения является схема (рис. 1Б) с использованием как ВПН, так и ГПН/пр.

На рис. 1 В, Г, Д представлены различные варианты разработанных схемных решений с частичной рециркуляцией воздуха, поступающего из помещения (варианты В и Д), либо с использованием охлажденной воды (вариант Г) для предварительного охлаждения воздуха перед абсорбером. Варианты таких схем могут быть многообразны.

Оформление всех тепломассообменных аппаратов унифицировано и основывается на использовании трехфазных подвижных псевдоожиженных слоев «газ – жидкость – твердое тело». На рис. 2 представлено развернутое схемное решение по варианту рис. 1 Б. В аппаратах, в отличие от ранее выполненных в ОГАХ работ, применено двухъярусное расположение насадки (кроме воздухоохладителя ВПН), а опорно-распределительная решетка (ОРР) выполнена в виде теплообменного аппарата пластинчатого, либо трубчато-ребристого типа (рис. 2, поз. 7). Схема построена на многоступенчатом охлаждении «продуктовой» воды, включающей в качестве первой ступени градирню ГПН/т, а в качестве второй и третьей ступеней охлаждения теплообменники, входящие в состав «продуктовой» градирни ГПН/пр (опорно-распределительные решетки секций ГПН/пр).

## Ш. Разработка аппаратов с подвижной насадкой и экспериментальное исследование проходящих в них процессов.

Тепломасообменный аппарат осушительного и охладительного контуров (рис. 2) представляет собой колонну круглого или прямоугольного сечения, в которой расположен насадочный слой 1. Аппарат включает в себя: секцию подачи и распределения воздуха в нижней части 10; распределитель жидкости, например форсуночного типа 2; сепаратор капельной влаги жалюзийного типа 5 и, собственно, насадочную часть, расположенную на опорно-распределительной решетке 7, которая выполнена в виде теплообменника.

Предпочтение, с учетом специфики реализуемых процессов тепломасообмена, было отдано двух- и трехъярусному оформлению насадки аппаратов. Ранее в ОГАХ, при разработке и исследовании процессов в градирнях с подвижной насадкой, использовались только одноярусные аппараты ГПН [3].



Рис. 2. Принципиальная схема комбинированной солнечной холодильной системы СХС. Обозначения: 1 – подвижная насадка ТМА; 2 – водораспределитель; 3 – емкость для воды (танк); 4 – воздухоприемные окна; 5 – сепаратор капельной влаги; 6 – вентилятор; 7 – теплообменник из оребренных труб; 8 – теплообменник из гладких труб; 9 – водяной насос; 10 – поступающий свежий воздух; 11 – осушенный воздушный поток; 12 – удаляемый воздух; 13 – воздух, прошедший термовлажностную обработку в ВПН; 14 – горячая вода; 15 – охлажденная вода; 16 – солнечный коллектор; 17 – бактеплоаккумулятор; 18 – дополнительный источник нагрева.

Экспериментальные исследования проводились на новом оборудовании, которое находится в ОГАХ, с использованием двух типов насадочных элементов: цельные шары из вспененного полипропилена ( $d_{_{2H}} = 40.1$  мм,  $\rho_{_{2H}} = 248$  кг/м<sup>3</sup>) и серии полых шаров ( $d_{_{2H}} = 37.1$  мм,  $\rho_{_{2H}} = 300...600$  кг/м<sup>3</sup>), последовательно (группами) частично заполняемых жидкостью для обеспечения требуемой эффективной плотности.

Новым на фоне ранее проводимых в ОГАХ исследований являлся переход на двух- и трехъярусное расположение элементов. Экспериментальный стенд состоял из колонны цилиндрической формы, состоящей из набора прозрачных царг диаметром  $D_{\kappa} \approx 200$  мм и высотой  $H_{\kappa} = 1000$  мм. С учетом высоты опорнораспределительной решетки, высота рабочей зоны колонны составляет 950 мм (при двухъярусном расположении насадки высота рабочей зоны каждого яруса составляет 450 мм).

Внутри колонны размещена опорно-распределительная решетка OPP со слоем подвижной насадки ПН и водораспределитель с варьируемым расположением по высоте колонны. Величины живого сечения OPP  $f_{opp} = 65 - 85\%$  и статической высоты насадки  $H_{cm} = 50 - 150$  мм изменялась дискретно.

В распределительных камерах (нижней и верхней) расположены измерительные датчики. Распределение жидкости по высоте рабочей зоны определяли визуально. Сепаратор капельной влаги вертикального типа, был выполнен из двух секций и обеспечивал возврат уносимой воздушным потоком жидкости в систему и измерение ее количества.

Возможности стенда: расходы теплоносителей и теплофизические параметры изменялись в диапазонах:  $w_{z} = 1.5 - 7$  м/с,  $q_{xc} = 5 - 35$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>ч),  $t_{z}$  до 50°С,  $\varphi_{z} = 30 - 90$  %, начальная температура жидкости  $t_{xc}^{1}$  до 40 °С.

Величина  $H_{cm}$  сохранялась постоянной в опытах с одно- и двухъярусным расположением насадки, при этом для двухъярусного расположения она составляла примерно  $\frac{1}{2}$  от одноярусного. Результаты экспериментальных исследований процессов аэро-гидродинамики в системе «газ – жидкость – твердое тело» представлены на рис. 3. Для сравнения на графиках приведены данные, ранее полученные в ОГАХ, для одноярусного варианта аппарата с ОРР обычно-го типа (при  $f_{OPP} = 85\%$  и  $f_{OPP} = 75\%$ ) [3].

Важным представляется выбор живого сечения ОРР. На основе полученных предварительных результатов в дальнейших опытах использовалось  $f_{OPP} = 85\%$ , причем это значение сохранялось одинаковым для ОРР обоих ярусов насадки. В равной мере, для двухъярусного расположения сохранялась и высота опорнораспределительной решетки  $H_{opp}$  и высота рабочей зоны  $H_{ps}$ .

Рис. ЗБ характеризует поведение псевдоожиженного слоя для двухъярусной компоновки. На основе рекомендаций, полученных в работах [3, 4], диапазон плотности элементов насадки был ограничен в пределах  $\rho_{3n} = 300...600$  кг/м<sup>3</sup>, поведение подвижного слоя сохраняло аналогичный характер полученному ранее, при определенном возрастании  $\Delta P$  (аэродинамическое сопротивление). Рабочий диапазон скоростей газа, характеризующий режим развитого псевдоожижения, составляет  $w_e = 2.5...6$  м/с.



Рис. 3. Экспериментальные кривые псевдоожижения. А – влияние живого сечения OPP. Б – влияние перехода на двухъярусную компоновку насадки (штрих-пунктирные линии с экспериментальными точками на фоне кривых для одноярусной насадки). В – влияние перехода на трехъярусную компоновку насадки (штрих-пунктирные линии с экспериментальными точками на фоне кривых для трехъярусной насадки (точечные линии). Г – к определению предельно возможных нагрузок (для двухъярусной насадки). (----) – фиксированный слой.

На рис. ЗВ приведены сравнительные данные для двух- и трехъярусного расположения насадки, причем в изученных вариантах сохранялось постоянство значений  $f_{OPP}$  и  $H_{opp}$  и суммарная величина  $H_{cm}$ . Двух- и трехъярусное расположение насадки хотя и увеличивает общее сопротивление (рис. 4), но является предпочтительным, исходя из определяющих эффективность характеристик.

Важным является вопрос о предельных нагрузках по газу и жидкости с точки зрения устойчивости системы «газ-жидкость-твердое тело». При значении скорости газа  $w_2 = 6.5$  м/с возникает явление «захлебывание» слоя элементов (рис. 3Г). В общем случае поведение подвижного слоя во всем диапазоне нагрузок характеризуется как особый вариант «захлебывания» насадки, который компенсируется соответствующим расширением слоя, чем собственно и поддерживается работоспособность тепломассообменного аппарата в широком диапазоне нагрузок по газу и жидкости. Но на высоких скоростях слой насадки оказывается прижатым к верхней ограничительной решетке (OPP второго яруса для первого яруса и каплеотделителем для второго яруса) и система трансформируется в верхнее «захлебывание», что делает ее неработоспособной. Получены значения критических скоростей газа и отмечено, что определенная роль в развитии явлений «захлебывания» играет величина плотности орошения по жидкости.

Важнейшими гидродинамическими характеристиками аппаратов с ПН, необходимыми для инженерного расчета, являются критические скорости  $w_e$  $(w'_0, w_1)$ , потеря напора в рабочей зоне  $(\Delta p)$ , задержка жидкости  $(H_{\infty})$  и динамическая высота слоя  $(H_{\partial})$ . Эта информация позволяет выбрать рабочий режим ТМА, рассчитать высоту колонны и потерю напора (мощность вентилятора для автономного тепломассообменного аппарата, например градирни).

Для неорошаемых слоев насадки получено выражение, в котором для учета особенностей стесненного обтекания шаров газовым потоком использована порозность стационарного слоя:

$$\operatorname{Re}_{0} = \frac{w_{0}d_{m}}{v_{2}} = \frac{Ar_{2}}{130\frac{1-E_{0}}{E_{0}^{3}} + \sqrt{\frac{Ar_{2}}{E_{0}^{3}}}},$$
(1)

Выражение (1) обеспечивает расчет  $w_0$  для слоя из шаров с  $d_{_{3H}} = 35 - 42$  мм и  $\rho_{_{3H}} = 90 - 1000$  кг/м<sup>3</sup>, при  $H_{_{cm}} > d_{_{3H}}$ . Орошение насадки приводит к снижению  $w_c^*(w'_0)$ , причем с ростом  $\rho_{_{3H}}$  значение  $w'_0$  уменьшается. С учетом влияния  $q_{_{3K}}$  и  $\rho_{_{3H}}$  запишем:

$$w_0' = \frac{4320\rho_{_{\mathcal{H}}}^{-1.21}w_0}{4320\rho_{_{\mathcal{H}}}^{-1.21} + q_{_{\mathcal{H}}}^{(-1.25\cdot10^{-4}\rho_{_{\mathcal{H}}}+0.275)}}.$$
(2)

Это выражение справедливо при 200  $\leq \rho_{_{\mathcal{H}}} \leq 1000 \text{ кг/}_{M^3}$  и 5  $\leq q_{_{\mathcal{H}}} \leq 25 \text{ м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ . Для  $\rho_{_{\mathcal{H}}} < 200 \text{ кг/}_{M^3}$  зависимость  $w'_0(\rho_{_{\mathcal{H}}})$  оказывается большей. Экспериментальные зависимости изменения динамической высоты псевдоожиженно-

го слоя и динамической порозности слоя от нагрузок по газу представлены на рис. 5.

Задержка жидкости при  $q_{\infty} < 5 \text{ м}^3/(\text{м}^2\text{ч})$  в режиме развитого псевдоожижения снижается до значений, характерных для неподвижного слоя. Это граница  $q^*_{\infty}$  для аппаратов с ПН, связанная с осушением слоя; здесь эксплуатация аппаратов с ПН нецелесообразна, несмотря на высокие значения времени пребывания жидкости в слое.

Значение  $w_{c}^{l}$  характеризует переход к развитому псевдоожижению, т.е. к однородно псевдоожиженному слою. Характерные перегибы на кривых псевдоожижения и виброхарактеристик отсутствуют, и величина  $w_{c}^{l}$  (соотношение 3) фиксировалась визуально (тремя независимыми наблюдателями):

$$w_1 = 1.4 \cdot w'_0$$
. (3)

Ширина зоны начального псевдоожижения с ростом  $\rho_{_{3H}}$  резко увеличивается и слои ЭН с  $\rho_{_{3H}} > 500$  кг/м<sup>3</sup> на практике работают только в этом режиме.

Динамическая высота слоя ПН характеризуется средним значением колеблющегося уровня ПН [7] и определялась визуально. В установившемся режиме эти колебания характеризуются постоянной амплитудой.

$$H_{\partial} = H_{cm} + H_{cm} (w_{z} - w_{0}') \\ \left[ 16.2 \exp(-0.002\rho_{_{\mathcal{H}}} - 70d_{_{\mathcal{H}}}) + 0.007q_{_{\mathcal{H}}} \right].$$
(4)

По соотношению (4) при  $w_{e} = w'_{0}$  величина  $H_{\partial} = H_{cm}$ . Формула обеспечивает расчет  $H_{\partial}$  и для «сухого» слоя ПН, она справедлива в диапазоне:  $q_{sc} \le 25 \text{ m}^{3}/(\text{m}^{2}\text{ ч})$ ;  $H_{cm} = 0.05 - 0.2 \text{ м}$ ;  $\rho_{su} = 90 - 1000 \text{ кг/m}^{3}$ ;  $d_{su} = 0.035 - 0.042 \text{ m}$ .

Для определения величины потери напора газового потока  $\Delta p$  в слое псевдоожиженной насадки традиционно пользуются соотношением ( $\Delta p/H_{cm}$ ), но основной характеристикой слоя ПН является его динамическая высота  $H_{\partial}$ . Комплекс ( $\Delta p/H_{cm}$ ) приводит к искажению физической картины, поскольку, например, при  $\rho_{sm} = 1000$ кг/м<sup>3</sup> эта величина превышает 10<sup>4</sup> Па/м. Это максимальное значение соответствует весу неподвижного слоя ЭН, в котором пустоты полностью заполнены жидкостью, что должно привести при потерях, больших 10<sup>4</sup> Па/м к обращенному прямотоку, что на практике не наблюдается даже при  $w_{e} > 8$  м/с. Поэтому следует пользоваться удельной динамической потерей напора, т.е. величиной ( $\Delta p/H_{\partial}$ ). Она слагается из динамического удельного веса ЭН ( $gM_{sm}/F_{k}H_{\partial}$ ) и потерь напора  $\Delta p_{\partial}$ , характеризующих вклад в общую величину потерь напора задержанной жидкости и трения от перемешивания элементов в псевдоожиженном слое:

$$\Delta p = \Delta p_{\partial} H_{\partial} + \frac{gM_{_{\mathcal{H}}}}{F_{_{\kappa}}},$$
  
$$\Delta p_{g} = 0.8 H_{cm}^{-0.65} w_{e} \exp\left(1.85 \cdot 10^{-3} \rho_{_{\mathcal{H}}} + 1.56^{-2} q_{_{\mathcal{H}}} + 2.86\right)$$
(5),



**Рис. 4.** Петли гистерезиса для одноярусного расположения насадки (а) и двухъярусного слоя насадки в аппарате (б); стрелками показан прямой (нагрузка) и обратный (раз-грузка) ход процесса



**Рис.** 5. А – Изменение динамической высоты псевдоожиженного слоя насадки от  $w_{\epsilon}$  при  $H_{cm} = 0.1$ м,  $f_{opp} = 0.75$ ;  $\rho_{\mathfrak{H}} = (\kappa \epsilon / M^3)$ : 1 - 300; 2 - 600;  $\mathcal{B} - Динамическая порозность подвижного псевдоожиженного трехфазного слоя насадки. Данные приведены для одноярусного расположения насадки (по работе [7].)$ 

где  $M_{_{3H}}$  – масса слоя ЭН. Уравнение адекватно экспериментальным данным со среднеотносительной ошибкой 0.11% и справедливо в диапазонах: 0.05  $\leq H_{_{cm}} \leq$  0.2 м;  $w_0 < w_2 \leq$  4.5 м/с; 5  $\leq q_{_{3K}} \leq$  25 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч); 200  $\leq \rho_{_{3H}} \leq$  1000 кг/м<sup>3</sup>. Рост  $H_{_{cm}}$  приводит к снижению  $\Delta p_o$ , что свидетельствует об ухудшении качества псевдоожижения. Для элементов с  $\rho_{_{3H}} =$  900кг/м<sup>3</sup> величина  $\Delta p_o$  не зависит от  $w_2$ ; при  $w_2 = w'_0$  имеет место наименьшее отличие  $\Delta p_o$ , полученное для разных  $\rho_{_{3H}}$ . Более тяжелым ЭН соответствует большая величина  $\Delta p_o$ , что согласуется с физическими представлениями. При  $q_{_{3K}} \leq$  25 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) нарушается экспоненциальный характер выражения (5), причины этого рассмотрены выше при анализе опытов, касающихся задержки жидкости в слое ПН, –  $H_{_{3K}}$ . Графики влияния нагрузок по газу и жидкости на удерживающую способность слоя ПН, в том числе, с ОРР в виде теплообменника представлены на рис. 6.

При аппроксимации опытных данных использован метод поиска по деформируемому многограннику. Все выражения получены для OPP с большой долей живого сечения ( $f_{opp} = 85\%$ ).

#### IV. Рекомендации по практическому оформлению колонных массообменных аппаратов с подвижной насадкой

На основании выполненных исследований можно сформулировать рекомендации к оформлению колонной тепломассообменной аппаратуры для разрабатываемого класса солнечных систем:

- Для аппаратов осушительного контура, абсорбера-осушителя и десорберарегенератора, рекомендуется двухъярусное оформление колонны, причем сечение колонны может быть круглым и прямоугольным, что, как показал накопленный опыт промышленного использования аппаратов с подвижной насадкой вполне приемлемо [3];
- Рекомендуется одинаковая высота рабочей зоны H<sub>P3</sub> каждого яруса при одинаковых значениях f<sub>OPP</sub> и H<sub>OPP</sub> для опорно-распределительной решетки (в равной мере это касается OPP, выполненной в виде теплообменника);
- Оптимальным для реализации процессов является значение  $H_{cm} \simeq 0.1 0.2$ м (при  $H_{cm} < 0.1$ м элементов насадки в слое оказывается недостаточно для создания равномерного псевдоожиженного слоя и имеет место каналообразование, связанное с «проскоком» газа через слой и раздельным течением материальных потоков; при  $H_{cm} > 0.2$ м. имеет место непроизводительный рост приведенных затрат и окончательное решение определяется реальностями реализуемых процессов тепломассообмена);
- Режим развитого псевдоожижения, оптимальный с точки зрения реализации рабочих процессов в аппаратах как осушительного, так и охлаждающего контура систем, соответствует диапазону ρ<sub>эн</sub> = 300...600 кг/м<sup>3</sup> (размер и форма элемента насадки ЭН: форма шарообразная; тип элемента цельный; материал ЭН вспененный полипропилен; диаметр ЭН 30-50мм);



Рис. 6А. Задержка жидкости в псевдоожиженном слое насадки. Влияние нагрузок по газу на удерживающую способность слоя ПН. ( $H_{cm} = 0.1$ м,  $f_{opp} = 0.85$ ;  $\rho_{sm} = (\kappa r/m^3)$ : 1 – 100; 2 – 300; ( $2^* -$ элементы из вспененного полипропилена с величиной  $\rho_{sm} = 250 \text{ кг/m}^3$  и диаметром  $d_{sm} = 0,04$ м); 3 – 600;  $q_{sc} = 15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \text{ч})$ . Сплошные линии – данные по работе [7] для одноярусной насадки; пунктирные линии – экспериментальные данные настоящего исследования для двухъярусной насадки.

Рис. 6Б. Задержка жидкости в псевдоожиженном слое насадки. Влияние нагрузок по жидкости на удерживающую способность слоя ПН. ( $H_{cm} = 0.1$ м,  $f_{opp} = 0.85$ ;  $\rho_{su} = (кг/м^3)$ : 1 – 100; 2 – 300; (2\* – элементы из вспененного полипропилена с величиной  $\rho_{su} = 250$  кг/м<sup>3</sup> и диаметром  $d_{su} = 0,04$ м); 3 – 600;  $w_z = 3,5$ м/с. Сплошные линии – данные по работе [7] для одноярусной насадки; пунктирные линии – экспериментальные данные настоящего исследования, полученные для двухъярусной насадки.

Рис. 6В. Задержка жидкости в псевдоожиженном слое насадки с ОРР в виде теплообменника. Влияние нагрузки по газу на удерживающую способность слоя ПН (А – для одноярусной насадки; Б – для двухъярусной насадки).

 $H_{cm} = 0.1$ м,  $f_{opp/m-o} = 0.45$ ;  $\rho_{su} = (\kappa r/m^3)$ : 1 - 100; 2 - 300; 3 - 600;  $q_{sc} = 15m^3/(m^2 q)$ . Сплошные линии – данные по работе [7] для одноярусной насадки с обычным типом OPP; пунктирные линии – экспериментальные данные настоящего исследования для одно- и двухъярусной насадки АПН с OPP в виде теплообменника пластинчатого типа.

8и

3 / 2

1

8и

– Рабочими нагрузками для тепломассообменных аппаратов с подвижным слоем являются: скорость движения газового потока (в расчете на «пустое» сечение колонны):  $2.5 < w_c \le 6.0$  м/с; плотность орошения насадки  $q_{\infty} \ge 15$  м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>ч) (область значений  $q_{\infty} < 8 - 10$ м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>ч) соответствует «осушенному» состоянию слоя (недостаточная задержка жидкости в слое ПН) и для процесса испарительного охлаждения воды не может быть рекомендована);

- Соотношение потоков газа и жидкости  $l = G_c/G_{\infty} = 1.0$  [3] (в этом случае отмечается высокая устойчивость процессов тепломассообмена в широком диапазоне нагрузок и малая чувствительность к их колебанию; ограничения по нагрузкам обусловлены только уровнем энергозатрат);
- В зависимости от конфигурации солнечной системы в тепломассообменных аппаратах могут использоваться либо ОРР обычного типа, либо ОРР, выполненные в виде теплообменного аппарата.

#### Выводы.

1. Разработаны схемные решения солнечных систем на основе открытого абсорбционного цикла с непрямой регенерацией абсорбента и использованием тепломассообменных аппаратов в виде подвижных насадочных слоев в осушительном и охладительном контурах системы.

2. С целью обеспечения надежной эксплуатации солнечных систем при использовании жидких растворов абсорбентов рекомендуется использование подвижных насадочных слоев; на основе выполненных экспериментальных исследований разработаны рекомендации для определения оптимальных геометрических и режимных параметров колонных тепломассообменных аппаратов (абсорберов, десорберов и испарительных охладителей газа и жидкости).

#### Литература:

- 1. Горин А.Н., А.В. Дорошенко Альтернативные холодильные системы и системы кондиционирования воздуха / 2-е изд., перераб. и доп. – Донецк.: Норд-Пресс, 2007. – 362 с.
- 2. Горин А.Н., Дорошенко А.В. Солнечная энергетика. (Теория, разработка, практика) / Донецк: Норд-Пресс, 2008. 374 с.
- 3. Дорошенко А.В. Компактная тепломассообменная аппаратура для холодильной техники (теория, расчет, инженерная практика): дис. д-ра. техн. наук. Одесса, 1992. Т. 1. 350 с., Т. 2. 260 с.
- 4.Дорошенко А.В., Молчанский Б.Е. Солнечные системы кондиционирования воздуха осушительно-испарительного типа и тепломассообменной аппаратурой с подвижным трехфазным слоем. // Холодильная техника и технология. – 2008. – №5 (115). – С. 15-23.
- 5.*А. да Роза* Возобновляемые источники энергии (физико-технические основы). Долгопрудный-Москва: Изд. Дом «Интеллект» и изд. Дом «МЭИ», 2010. 704 с.
- 6. *Grossman G.* Solar-powered systems for cooling, dehumidification and air-conditioning. Faculty of Mechanical Engineering, Technion Israel Institute of Technology. 2001. P. 23-28.
- 7.John L. McNab, Paul McGregor Dual Indirect Cycle Air-Conditioner Uses Heat Concentrated Dessicant and Energy Recovery in a polymer Plate Heat Exchanger. // 21h International Congress of Refrigeration IIR/IIF, Washington, D.C, ICR0646. – 2003.

- Lowenstein H. Liquid desiccant air-conditioners: An attractive alternative to vapor-compression systems. Oak-Ridge nat. Lab/Proc. Non-fluorocarbon Refrig. Air-Cond. Technol. Workshop. Breckenridge, CO, US, 1993. P. 133-150.
- 9.Alexander V. Doroshenko, Leonid P. Kholpanov, Yury P. Kvurt. Alternative Refrigerating, Heat-Pumping and Air-Conditioning Systems on the Basis of the Open Absorption Cycle and Solar Energy. USA. Nova Science Publishers, Inc., 2009. – 210 p.

#### Doroshenko A.V., Vasyutynsky S.Yu., Danko V.P., Glauberman M.A.

## Study of processes in heat-mass exchange equipment with a movable nozzle for solar multifunction systems

#### SUMMARY

The scheme solutions of combined heating, cooling and air conditioning solar systems are developed, based on the open absorption cycle with an indirect regeneration of absorbent and use of new types of heat-mass exchange apparatus with a movable nozzle of a "gas- liquid-solid body". On the basis of theoretical and experimental research the practical recommendations are developed to determine the optimal regime parameters of the solar systems and geometric parameters of the main elements of heat-mass exchange equipment.

#### Дорошенко О.В., Васютінський С.Ю., Данько В.П., Глауберман М.А.

#### Дослідження процесів в тепломасообінних апаратах с рухомою насадкою для сонячних багатофункціональних систем

#### АНОТАЦІЯ

Розроблені схемні вирішення комбінованих сонячних систем теплохолодопостачання і кондиціонування повітря, засновані на відкритому циклі абсорбції з непрямою регенерацією абсорбенту і використанням нових типів тепломасообмінних апаратів з рухомою насадкою «газ-рідина-тверде тіло». На основі циклу теоретичних і експериментальних досліджень вироблені практичні рекомендації за визначенням оптимальних режимних параметрів роботи сонячних систем і геометричних параметрів основних елементів тепломасообменної апаратури.

#### Терлецкая Л.Л., Копыт Н.Х., Калиниченко Л.Ф., Голубцов В.В.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, г. Одесса, 65082, Украина

## Неоднородность приповерхностных слоев гетерогенных систем после термической обработки

Установлена существенная слоистая неоднородность в приповерхностных областях полуизолирующего арсенида галлия после термического отжига при температурах, близких процессу жидкофазной эпитаксии. Показаны возможности оптимизации параметров подложек для получения на их основе малонапряженных эпитаксиальных структур с улучшенными функциональными свойствами.

Поверхности и границы раздела играют важнейшую роль в формировании как самой структуры гетерогенной системы, так и её неоднородностей в приповерхностных областях и в объеме. Это относится прежде всего к эпитаксиальным структурам, состоящим из композиции одного или нескольких гомо- или гетерослоев, к которым предъявляются достаточно жесткие требования по содержанию и распределению неоднородностей для их применения в сенсорной и микроэлектронике. Качество эпитаксиальных слоев на основе сложных соединений  $A^3B^5$  существенно зависит от термической стабильности электрофизических параметров и структуры поверхности исходных подложек [1]. В связи с этим изучение физических процессов, происходящих в приповерхностном слое гетерогенной дисперсной системы в процессе нагрева, представляет не только научный, но и практический интерес.

В данной работе представлены результаты исследований подложек арсенида галлия, легированных Cr и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, толщиной 350 мкм двух типов с удельным сопротивлением  $10^8 \div 10^9$  Oм·см и различной подвижностью носителей:  $\mu_1 \approx 2 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/(B·c) (I тип) и  $\mu_2 \approx 4.2 \cdot 10^3$  см<sup>2</sup>/(B·c) (II тип). Термическая обработка образцов проводилась при температуре 800 °C в течение 60 мин в потоке водорода, т.е. в условиях, максимально приближенных к процессу жидкофазной эпитаксии. Установлено, что после такой обработки удельное сопротивление приповерхностного слоя существенно уменьшалось: для образцов I-го типа  $\rho_1 \approx 0.3$  Oм·см; II-го типа –  $\rho_2 \approx 7 \cdot 10^{-3}$  Oм·см.

Использование метода послойного травления позволило исследовать распределение электрофизических параметров по направлению от поверхности вглубь подложек. На поверхности подложек GaAs, отожженных без защитного покрытия, наблюдалась конверсия типа проводимости (дырочная проводимость). Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 1-2.

В пластинах GaAs: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалась тенденция уменьшения концентрации дырок в слое толщиной до 1 мкм, которая коррелирует со снижением концентрации неконтролируемой примеси кремния, встроившегося в междоузлия

<sup>©</sup> Терлецкая Л.Л., Копыт Н.Х., Калиниченко Л.Ф., Голубцов В.В. 2012



**Рис. 1.** Распределение концентрации носителей (1) и их подвижности (2) в образцах І-го типа.



Рис. 2. Распределение концентрации носителей (1) и их подвижности (2) в образцах II-го типа.

гетерогенной системы в процессе термоотжига. В данном случае кремний является акцептором [2,3]. Однако установленная закономерность уменьшения подвижности дырок от поверхности в объем образцов свидетельствует о том, что преобладающими в рассеянии носителей в этой области приповерхностного слоя являются другие центры. Возможно, такими центрами являются термодефекты, концентрация которых уменьшается с толщин 0.3 - 0.4 мкм от поверхности и практически не обнаруживается после удаления слоев толщиной 1 - 1.1 мкм.

В пластинах GaAs: Сг до толщин 0.8 мкм от поверхности концентрация дырок и их подвижность не изменяются. В этом случае рассеяние носителей происходит, очевидно, на акцепторных центрах, что подтверждается численной корреляцией между указанными параметрами. Уменьшение концентрации и подвижности дырок в области толщин слоев 0.8 – 7 мкм позволяет сделать вывод о том, что рассеяние носителей в этих приповерхностных слоях происходит на термодефектах. Анализ экспериментальных результатов показал, что концентрация термодефектов в образцах этого типа была максимальной в приповерхностных слоях до толщин примерно 2 мкм.

Следует отметить, что арсенид галлия, используемый для изготовления подложек, содержит в большом количестве собственные точечные дефекты и микровключения второй фазы [4, 5]. К увеличению концентрации собственных дефектов в подложках приводит также частичное поверхностное разложение соединения  $A^3B^5$  в процессе даже кратковременного пребывания подложек при высоких температурах в реакторе.

Естественно, что в реальных условиях существует опасность попадания диффундирующих из подложки дефектов и примесей в активную область приборной структуры. При этом внутренние механические напряжения, зависящие от кристаллографической ориентации подложек, оказывают ускоряющее влияние на процессы диффузии из подложки в её приповерхностный слой. Термические напряжения, обусловленные градиентами температуры на поверхности пластины при термоотжиге играют существенную роль в генерации дислокаций, выходящих на поверхность. Одной из основных трудностей является устранение термической деградации поверхности подложек. Экспериментально установлено, что снизить её влияние можно одним из способов проведения предварительного (предэпитаксиального) подрастворения подложек при оптимальных режимных параметрах.

Исследовано влияние различных видов обработки поверхности подложек GaAs (1 – после шлифовки, 2 – после химической полировки) на формирование напряжений, дислокаций в их приповерхностных слоях в процессе термоотжига. Установлено, что максимальные величины внутренних механических напряжений наблюдались в приповерхностных слоях подложек после химической полировки, а минимальные значения напряжений выявлены в слоях образцов после предварительной шлифовки их поверхности. Этот факт свидетельствуют о возможной пластической деформации, происходящей в приповерхностном слое и на поверхности подложки в процессе термообработки.

Металлографические исследования с использованием селективного травления поверхности подложек не показали существенных отклонений от полученных до термоотжига результатов, т.е. величины плотности дислокаций, сформированных на различных подложках, существенно не отличались (N<sub>D</sub>  $\approx 4\cdot 10^4$  см $^{-2}$ ). Морфология поверхности, естественно, была лучшей на полированных подложках. При послойном стравливании отожженных пластин GaAs максимальные напряжения уменьшались, а при достижении определенной толщины они становились примерно равными их исходному значению.

Полученные результаты позволяют предположить, что в исследованных образцах формирование остаточных напряжений в приповерхностных слоях связано с отклонением от стехиометрии. Причиной появления такой неоднородности является частичное поверхностное разложение по причине испарения мышьяка с нагретой поверхности, что приводит к образованию приповерхностного слоя, обогащенного галлием [6]. Кроме того, перераспределяются собственные точечные дефекты между областями с различной плотностью дислокаций, являющимися эффективными рекомбинационными стоками для таких неоднородностей. В этом случае происходит перераспределение, способствующее обогащению мышьяком областей пластины с более высокой плотностью дислокаций, т.е. ближе к её краям.

Таким образом, установлена существенная слоистая неоднородность в приповерхностных областях термообработанного подложечного GaAs. Если в подложках GaAs:  $Cr_2O_3$  такая неоднородность наблюдалась в слоях до толщин  $d = 3 \div 4$  мкм от поверхности, то при d > 4 мкм параметры подложек соответствовали исходным до отжига. Термический же отжиг образцов GaAs: Cr способствовал изменению их параметров не только в приповерхностном слое, но и по всему объему.

На основании анализа экспериментальных данных проведены соответствующие расчеты для определения оптимальной толщины приповерхностного слоя в разных видах подложек GaAs, который необходимо удалять для получения на их основе малонапряженных эпитаксиальных структур с улучшенными функциональными свойствами.

#### Литература:

- Полуизолирующие соединения А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> / Под. ред. Дж. У. Риса. М.: Металлургия, 1994. – 257 с.
- Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. – М.: Металлургия, 1984. – 256 с.
- Мильвидский М.Г. Полупроводниковые материалы в современной электронике. М.: Наука, 1986. – 143 с.
- Бублик В.Т., Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Природа и особенности поведения точечных дефектов в легированных монокристаллах соединений А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> // Изв. вузов. Физика. – 1980. – 23, №1. – С. 7-23.
- Измайлов Н.В., Литвин А.А., Глушков Е.А. О механизмах образования микровключений компонента А<sup>3</sup> в полупроводниках А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, сер. Материалы. – 1985. – 21, № 12. –С. 2003 –2010.
- Василенко Н.Д., Терлецкая Л.Л. Анализ качества эпитаксиальных слоев соединений А<sup>3</sup>В<sup>5</sup> для СВЧ- техники (обзор) // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1991. – Вып. 21. – С.28-40.

#### Терлецька Л.Л., Копит М.Х., Калініченко Л.Ф., Голубцов В.В.

#### Неоднорідність приповерхневих шарів гетерогенних систем після термічного відпалу

#### АНОТАЦІЯ

Визначено суттєву шарувату неоднорідність у приповерхневих областях пластин напівізолюючого арсеніду галлію після відпалу при температурах, близьких до процесу рідкофазової епітаксії. Показано можливість оптимізації параметрів підкладинок для отримання на їх основі малонапруженних епітаксійних структур з покращеними функціональними властивостями.

#### Terletskaya L.L., Kopyt N.Kh., Kalinichenko L.F., Golubtsov B.B.

#### Ingomogeneityin near-surface layers of heterogeneous systems after thermal processing

#### SUMMARY

Considerable layered inhomogeneity in the near-surface region of semi-insulating GaAs substrates after thermal processing at the temperature LPE is established. The possibility of substrates parameters optimization is shown to obtain nonstrained epitaxial structures with improved functional properties.

#### Калинчак В.В., Черненко А.С., Калугин В.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра теплофизики

## Гистерезис вольтамперных и вольтконцентрационных зависимостей термохимических сенсоров

Проведен анализ устойчивых и критических стационарных состояний вольтамперных характеристик платиновой проволоки (катализатора) при различных концентрациях аммиака в воздухе (до 10 %) с учетом теплопотерь излучением и в предположении протекания одной реакции  $NH_3 + 5/4O_2 = NO+3/2H_2O$ . Установлены критические значения силы протекающего электрического тока и концентрации аммиака, определяющие гистерезисную зависимость температуры и напряжения на концах нити от силы тока при постоянной концентрации аммиака и от концентрации аммиака при постоянной силе тока. Доказано, что стационарная вольтконцентрационная характеристика платинового проводника в устойчивом высокотемпературном режиме "каталитического горения" имеет практически линейный характер. Критическое значение концентрации аммиака, определяющее каталитическое зажигание, чрезвычайно чувствительно к изменению силы тока, нагревающего платиновую нить.

Разработка надежных методов определения, утилизации и «сжигания» малых примесей токсичных и горючих газообразных веществ (NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub>) в воздухе является в наше время актуальной задачей [1, 2]. К таким методам относятся термокаталитические, основанные на определении и использовании зависимостей мощности химического тепловыделения или температуры катализатора от концентрации горючего вещества в воздухе.

Термохимические сенсоры основаны на концентрационной зависимости температуры и, следовательно, удельного сопротивления металлической нити катализатора, в результате каталитического окисления газообразных веществ. В качестве предмета исследования рассматриваются режимы каталитического окисления воздушных смесей с малым содержанием аммиака (объемная доля менее 10%) на платиновой нити (d = 0.1 мм, L = 108 мм), подключенной в электрическую цепь со стабилизацией силы тока.

При ударном механизме катализа реакции  $NH_3 + 5/4O_2 = NO + 3/2H_2O$  молекула аммиака сталкивается с молекулой кислорода, адсорбированной на поверхности платиновой нити, образуя продукты реакции. В этом случае скорость гетерогенно-каталитической реакции и мощность химического тепловыделения пропорциональны относительной массовой концентрации аммиака в воздухе.

Условие стационарности температуры нити катализатора, нагреваемой электрическим током и гетерогенной каталитической реакцией, с учетом теплопотерь молекулярно-конвективным путем с газом и излучением имеет вид:

$$q_{eff} = Q_a \rho_{gs} k C_{as} - \frac{\lambda_g N u}{d} \left( T - T_g \right) - \varepsilon \sigma \left( T^4 - T_w^4 \right) + \frac{4I^2 \eta}{\pi^2 d^3} = 0, \qquad (1)$$
$$C_{as} = \frac{C_a}{1 + Se}, \quad Se = \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g},$$

где  $Q_a$  – тепловой эффект реакции, рассчитанный на 1кг активного компонента,  $C_{as}$  – относительная массовая концентрация аммиака вблизи поверхности катализатора,  $C_a$  – относительная массовая концентрация аммиака в воздухе, Se – число Семенова (отношение диффузионного к кинетическому сопротивлению).

Первое слагаемое в (1) описывает тепловыделение за счет гетерогеннокаталитической реакции, второе – молекулярно-конвективный теплообмен с окружающей газообразной средой, третье – теплообмен излучением, четвертое – тепловыделение за счет электрического тока, рассчитанные на единицу поверхности.

Из условия стационарности температуры катализатора (1) выразим квадрат силы тока и напряжение на концах катализатора, как функцию стационарной температуры при постоянной концентрации аммиака в воздухе:

$$I^{2} = \frac{\pi^{2} d^{3}}{4\eta} \left[ \frac{\lambda_{g} N u}{d} \left( T - T_{g} \right) + q_{w} - C_{a} \frac{Q_{a} \rho_{gs} k_{0}}{1 + Se} \exp\left( -\frac{E}{RT} \right) \right], \tag{2}$$

$$U = I(T) \cdot \frac{4L\eta_0}{\pi d^2} [1 + \Omega(T - T_0)],$$
(3)

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \ \beta = \frac{D_a N u \cdot L u^m}{d}, \ \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}, \ T_* = \frac{T + T_g}{2},$$
$$\rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \ \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^n, \ D_a = D_{a0} \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^{n+1},$$
$$\eta = \eta_0 \left[1 + \Omega(T - T_0)\right], \ q_w = \varepsilon \sigma \left(T^4 - T_w^4\right), \ Nu = 1.18 \left(Gr \cdot \Pr\right)^{0.125},$$

где d, L – диаметр и длина нити катализатора;  $\rho_g$ ,  $\rho_{gs}$  – плотность воздуха вдали и около поверхности катализатора;  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности воздуха,  $D_a$  – коэффициент диффузии аммиака в воздухе,  $\eta$  – удельное сопротивление нити катализатора,  $q_w$  – плотность теплового потока за счет излучения.

При повышении силы нагревающего тока, начиная с нулевого значения, температура катализатора увеличивается (рис. 1). При достижении силы тока и температуры катализатора критических значений (точка i, каталитическое воспламенение) происходит скачкообразный переход на высокотемпературную ветвь. Дальнейшее увеличение силы тока приводит к плавному росту температуры катализатора. Если на высокотемпературной ветви уменьшать силу тока, то температура будет снижаться. Когда I и T достигнут критических значений (точка е, каталитическое потухание) произойдет скачкообразный переход на низкотемпературную ветвь (рис.1, кривая 1). При большей концентрации (рис.1, кривая 2) переход на низкотемпературную ветвь невозможен. Даже при нулевом значении силы тока будет поддерживаться высокотемпературный режим за счет химического тепловыделения. Интервал  $I_e < I < I_i$  (рис.1, кривая 1),



**Рис. 1.** Зависимость квадрата силы тока от температуры катализатора и напряжения на нем при концентрации аммиака в воздухе: 1)  $C_a = 1.8\%$ , 2)  $C_a = 3.1\%$ ; -  $o - , -\Box - Экспериментальные данные [4]; ---- экспериментально полученная зависи$ мость.

— – теоретические зависимости (2) и (3); – – – зависимость квадрата силы тока от критического значения начальной температуры и напряжения на концах проводника.

 $0 < I < I_i$  (рис. 1, кривая 2) описывает влияние силы тока на критические значения начальной температуры, при которых начинается каталитическое воспламенение: при больших значениях силы тока для критического перехода в диффузионную область необходима меньшая начальная температура катализатора.

Все температурные стационарные состояния катализатора, которые реализуются в результате изменения силы тока при  $C_a$  = const или концентрации активного компонента в газе при I = const описываются дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{eff}}{\partial I^2} \partial I^2 = 0 \quad \text{или} \quad \frac{\partial I^2}{\partial T} = -\frac{\frac{\partial q_{eff}}{\partial T}}{\frac{\partial q_{eff}}{\partial I^2}}, \quad \frac{\partial C_a}{\partial T} = -\frac{\frac{\partial q_{eff}}{\partial T}}{\frac{\partial q_{eff}}{\partial C_a}}.$$

В критических точках і и е, соответствующих каталитическому зажиганию и потуханию, выполняется условие Семенова  $\partial q_{eff} / \partial T = 0$  и, так как величина  $\partial q_{eff} / \partial I^2$  всегда положительна, и, следовательно,  $\partial I^2 / \partial T = 0$  при условии постоянства концентрации активного компонента. Несложно показать, что точка і – максимум на зависимости квадрата силы тока от температуры катализатора, а точка е – минимум. Точки стационарного низкотемпературного (каталитического горения, точка m) окисления характеризуются условием  $\partial q_{eff} / \partial T < 0$  и, следовательно, условием  $\partial I^2 / \partial T > 0$ . То есть температуры каталитического горения и окисления возрастают с увеличением силы тока.

Вольтамперные характеристики платинового катализатора при помещении его в аммиачно-воздушную смесь становятся немонотонными и характерезуют-

ся гистерезисной петлей (рис. 1). Линейный характер зависимость квадрата силы тока от напряжения носит в низко- и высокотемпературной области.

Анализ значений силы нагревающего тока, температуры катализатора, плотностей тепловых потоков при концентрации аммиака  $C_a = 1.8\%$  и  $C_a = 3.1\%$  показывает, что теплопотерями излучением с боковой поверхности платинового катализатора можно пренебречь. Переход на высокотемпературный режим осуществляется в кинетическом режиме (Se >> 1), где скорость химической реакции по аммиаку мала, а стационарный режим горения определяется диффузионным сопротивлением (Se >> 1), где скорость химической реакции достигает стационарного большого значения.

Расчеты проводились при следующих значениях параметров: E = 139 КДж/моль,  $k_0 = 13 \cdot 10^{13}$  м/с,  $Q_a = 13.3$  МДж/кгNH<sub>3</sub>,  $T_g = T_w = 293$  К;  $\rho_{g0} = 1.293$  кг/м<sup>3</sup>,  $c_{g0} = 1005$  Дж/(кг-К),  $\lambda_{g0} = 0.024$  Вт/(м·К),  $D_{a0} = 0.188 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с,  $\eta_0 = 9.81 \cdot 10^{-8}$  Ом·м,  $\Omega = 39.27 \cdot 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>, L = 108 мм, d = 0.1 мм,  $T_0 = 273$ К, n = 0.82, m = 0.125,  $\varepsilon = 0.15$  [3].

Для определения роли концентрации горючего компонента из условия стационарности  $q_{eff} = 0$  (1) определим концентрацию активного компонента  $C_a$  как функцию стационарной температуры катализатора:

$$C_{a} = \frac{\frac{\lambda_{g} N u}{d} \left(T - T_{g}\right) + \varepsilon \sigma \left(T^{4} - T_{w}^{4}\right) - \frac{4I^{2} \eta}{\pi^{2} d^{3}}}{Q_{a} \rho_{gs} k_{0} \left(1 + Se\right)^{-1}} \exp\left(\frac{E}{RT}\right).$$
(4)

Можно показать, что точка і соответствует максимуму функции  $C_a(T)$  (рис.2) и каталитическому зажиганию, а точка е – минимуму функции и каталитическому потуханию. Для точек низкотемпературного окисления и горения выполняется условие  $\partial T/\partial C_a > 0$ , то есть, с ростом концентрации активного компонента в газовой смеси, температуры каталитического окисления и горения увеличиваются.

Низкотемпературное окисление (при  $C_a < C_{a,i}$ ) протекает в кинетическом режиме (Se << 1). Концентрация аммиака на поверхности и вдали от катализатора практически одинакова и скорость химической реакции близка к нулю. При превышении концентрации активного компонента значения  $C_{a,i}$ , вследствие срыва теплового равновесия, резко возрастает температура катализатора, химическая реакция переходит в глубокий диффузионный режим и, как следствие, концентрация аммиака на поверхности скачкообразно уменьшается практически до нуля.

Аммиачно-воздушные смеси с содержанием активного компонента  $C_{a,e} < C_a < C_{a,i}$  характеризуются гистерезисным режимом, т.е. зажигаются при начальных температурах катализатора выше критических значений, соответствующей кривой, соединяющей точки і и е (рис. 2а).

Для аналитического описания тепломассообмена и кинетики каталитической реакции на поверхности катализатора – проводника, нагреваемого электрическим током, в низко- и высокотемпературной областях введем безраз-



**Рис. 2** Зависимость концентрации аммиака в воздухе от температуры катализатора и напряжения на нем при силе протекающего по катализатору тока 1) I = 0.65 A; 2) I = 0.70 A.  $T_g = T_w = 293 K$ .

- х - - высокотемпературные режимы, - о - - низкотемпературные режимы,

i-критическая точка воспламенения, e-критическая точка потухания.

мерую величину разогрева катализатора относительно газовой фазы и безразмерное значение силы тока:

$$\Theta = \frac{T - T_g}{R \cdot T_g^2} E, \quad \tilde{I}^2 = \frac{I^2}{I_*^2}, \quad I_*^2 = \frac{\pi^2 \cdot d^2 \cdot \lambda_g \left(T_g\right) \cdot Nu \left(T_g\right) \cdot \left(\frac{R \cdot T_g^2}{E}\right)}{4\eta \left(T_g\right)}.$$

В низкотемпературной области химическое тепловыделение и теплопотери излучением малы и зависимость (2) можно представить в виде:

$$\tilde{I}^2 = \Theta$$

Температурные зависимости коэффициента теплопроводности смеси и удельного сопротивления платины практически взаимно компенсируются. Поэтому так важно использовать электрическую цепь со стабилизацией силы тока.

Анализ устойчивых высокотемпературных режимов показал, что число Семенова Se>>1 и  $\frac{\lambda_g N u}{d} (T - T_g) / q_w >> 1$ . Это дает возможность представить зависимость температуры каталитического горения  $\Theta_m$  от квадрата силы тока  $\tilde{I}^2$  и концентрации активного компонента в виде:

$$\Theta_m = \tilde{I}^2 + C_a \cdot \frac{T_q T_E}{T_g^2},$$

где  $T_q = \frac{Q_a}{c_g}, \ T_E = \frac{E}{R}.$ 

#### Таблица

Влияние	силы	тока і	на кри	тическ	ие ка	онцент	праци	и амм	иака,	при к	соторы	x npc	ncxod	дит	ка-
тал	итиче	ское в	оспла	менени	е воз	душно	-аммі	ачных	х сме	сей на	а платі	ново	й про	волс	же.

ΙA	$C_a \cdot 10^3$ , точное решение,	$C_a \cdot 10^3$ , расчетное решение				
$I_i, A$	используя (2)	по формуле (4)				
0.650	40.9	37.5				
0.671	17.9	18.2				
0.700	8.6	6.8				

Линейная зависимость между температурой каталитического горения и концентрацией горючего компонента в воздухе, позволяет использовать платиновую проволоку в качестве первичного преобразователя.

Для определения критических значений концентраций аммиака в воздухе, приводящих к каталитическому зажиганию, рассмотрим низкотемпературное окисление. Введем эффективную температуру окружающей среды (при Nu = 0.5), к которой стремится с течением времени температура инертной проволоки, нагреваемой джоулевым тепловыделением, как

$$T_* = T_g + \frac{q_j}{\alpha} = T_g + \frac{4I^2 \cdot \eta(T_g)}{\lambda_g(T_g) \cdot Nu \cdot \pi^2 \cdot d^2}$$

зависимость (3) приведем к виду:

$$C_a = \alpha_* \cdot \Theta \exp\left(-\frac{\Theta}{1 + \gamma \Theta}\right), \quad \alpha_* = \frac{\alpha(T_*) \cdot RT_*^2}{EQ_a k(T_*) \rho_g(T_*)}, \quad \gamma = \frac{RT_*}{E}.$$

Найдем безразмерную температуру и концентрацию активного компонента, определяющие каталитическое воспламенение, найдем, используя условие максимума на зависимости  $C_a(\Theta)$ , т.е.  $\frac{\partial C_a}{\partial T} = 0$ :

$$\Theta_{i} = 1,$$

$$C_{a,i} = \frac{\alpha_{*}}{e},$$

$$C_{av,i} = \frac{\lambda_{g}(T_{*}) \cdot Nu(T_{*}) \cdot RT_{*}^{2}}{d \cdot Q_{a}k_{0}\rho_{g}(T_{*})E \cdot e} \exp\left(-\frac{E}{R}\left(T_{g} + \frac{4I^{2}\eta}{\lambda_{g}Nu\pi^{2}d^{2}}\right)^{-1}\right)$$
(5)

или

Следовательно, при интенсивном теплоотводе и малых концентрациях  $C_a$ , таких, что  $\frac{\alpha_*}{C_a} > e$ , высокотемпературный режим не реализуется. Значения кри-

тических концентраций и температур, соответствующих каталитическому воспламенению при различных значениях силы тока, полученных по выражению (4), дают удовлетворительное согласие с точными значениями из зависимости (3) (см. табл.).

Таким образом, в работе установлено, что в высокотемпературном стационарном режиме температура нити и напряжение на ее концах практически ли-
нейно увеличивается с ростом концентрации аммиака. Такое поведение  $T(C_a)$  и  $U(C_a)$  объясняется следующими причинами:

- 1. малостью теплопотерь излучением по сравнению с ньютоновскими;
- глубокой диффузионной областью протекания каталитической реакции (диффузионно-кинетическое отношение ≈ 10<sup>4</sup>);
- взаимной компенсацией температурной зависимости ньютоновских теплопотерь и джоулевого тепловыделения, осуществляемого в режиме стабилизации силы тока.

Установлено, что критическое значение зажигающей в режиме концентрации аммиака  $C_{a,i}$  резко уменьшается при незначительном увеличении силы тока, что объясняется кинетической областью протекания гетерогенно-каталитической реакции.

### Литература:

- 1. Смирнов П.В., Беляев В.Д., Собянин В.А. Кинетическая модель и механизм селективного окисления СО в присутствии водорода на платиновых катализаторах // Кинетика и катализ. 2007. Т.48– № 1.– С.100-109.
- Прудникова Ю.В. Калинчак В. В. Критические режимы тепломассообмена и кинетики гетерогенно-каталитического окисления водорода на платине // Физика аэродисперсных систем. – 1998. – Т. 37. – С. 114 – 118
- 3. Справочник под ред. Кикоина И.К. Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976, 1006с.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. – 491 с.

# Калінчак В.В., Черненко О.С., Калугин В.В.

# Гістерезис вольтамперних і вольтконцентраційних залежностей термохімічних сенсоров

#### АНОТАЦІЯ

Проведений аналіз стійких і критичних стаціонарних станів вольтамперних характеристик платинового дроту (каталізатора) при різних концентраціях аміаку в повітрі (до 10 %) з урахуванням тепловтрат випромінюванням і в припущенні протікання однієї реакції  $NH_3 + 5/4O_2 = NO + 3/2H_2O$ . Встановлені критичні значення сили протікаючого електричного струму і концентрації аміаку, що визначають гістерезисну залежність температури і напруги на кінцях дротика від сили струму при постійній концентрації аміаку і від концентрації аміаку при постійній силі струму. Доведено, що стаціонарна вольтконцентраційна характеристика платинового дротика в стійкому високотемпературному режимі "каталітичного горіння" має практично лінійний характер. Критичне значення концентрації аміаку, що визначає каталітичне займання газів, надзвичайно чутливе до зміни сили струму, що нагріває платиновий дротик.

# Kalinchak V.V., Chernenco O.S., Kalugin V.V.

# Hysteresis of voltage-current and voltage-concentration characteristics of thermochemical sensors

# SUMMARY

Voltage-current characteristics of platinum wire in stable and critical states are analyzed for different ammonia concentrations considering reaction  $NH_3 + 5/4O_2 = NO + 3/2H_2O$ with account of radiation heat loss. The critical values of ammonia concentration and heating current are defined. It is shown that voltage-concentration characteristics corresponding to stable high-temperature "catalytic burning" is nearly linear. Critical ammonia concentration of catalytic ignition is extremely sensitive to heating current value.

# Черненко А.С., Калинчак В.В., Калугин В.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра теплофизики

# Определение коэффициента теплопроводности металлов при высоких температурах методом тонкой проволоки

С учетом теплообмена теплопроводностью, конвекцией и излучением анализируется распределение температуры по длине металлической проволоки, через которую пропускается постоянный ток. На основе полученных аналитических зависимостей для температурного профиля, предложен метод определения коэффициента теплопроводности металла при высоких температурах.

Определение коэффициента теплопроводности металлов основан на методе тонкой проволоки, который также используется для определения коэффициента теплопроводности окружающего газа, коэффициента черноты металлов, тепломассообмена проволок и кинетики химических реакций [1-7].

В работе [1] описывается метод определения коэффициента теплопроводности металлов, основанный на исследовании теплообмена в вакууме короткой металлической проволоки, которая нагревается электрическим током. Приведённая экспериментальная установка позволяла измерять сопротивление участков определенной длины нагретых металлических проволок. Нагрев проволок разной длины исследуемого металла до одинаковой максимальной температуры позволял в расчётах считать одинаковым коэффициент черноты вблизи максимальной температуры и определять коэффициент теплопроводности металла при высоких температурах.

Целью данной работы является анализ температурного профиля по длине металлической проволоки, а также рассмотрение метода определения коэффициента теплопроводности металла с учетом теплообмена проволоки молекулярно-конвективным путем с окружающим газом и излучением с окружающими телами.

Образец металла в виде тонкой проволоки нагревается в газовой среде (воздухе). Теплообмен поверхности с газовой средой осуществляется естественной конвекцией и описывается законом Ньютона-Рихмана. Кроме того с нагретой поверхности проволоки происходит теплоотдача излучением менее нагретым окружающим телам. Естественным, что температура концов исследуемой проволоки не постоянна и не равна температуре газа, что не принимается во внимание во многих расчетах. Для решения вопроса о выборе температуры концов в общей задаче учтем наличие достаточно толстых подводящих проводов, без которых в реальности просто не обойтись.

Рассмотрим металлическую цилиндрическую проволоку длиной L и диаметром d, у которой каждый из концов x = -L/2 и x = L/2 присоединен к металлической проволоке длиной  $L_p$  и диаметром  $d_p$ . Через полученную систему про-

<sup>©</sup> Калинчак В.В., Черненко А.С., Калугин В.В., 2012

водников общей длиной  $L + L_p$  пропускается электрический ток силы I, с использованием схемы со стабилизацией силы тока.

Без учета градиент температуры по радиусу (для тонких металлических проводников это допустимо), нестационарный профиль температуры вдоль исследуемой металлической проволоки и токоподводящего провода можно описать уравнениями теплопроводности

$$\int c_m \rho_m \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_m \frac{dT}{dx} \right) - \frac{p}{S} \left[ \varepsilon \sigma \left( T^4 - T_g^4 \right) + \alpha \left( T - T_g \right) \right] + \frac{I^2 \eta}{S^2}, \tag{1}$$

$$\begin{bmatrix}
c_p \rho_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda_p \frac{dT_p}{dx} \right) - \frac{p_p}{S_p} \left[ \varepsilon_p \sigma \left( T_p^4 - T_g^4 \right) + \alpha_p \left( T_p - T_g \right) \right] + \frac{I^2 \eta_p}{S_p^2}. \quad (2)$$

$$T(t = 0) = T_b, \quad T_p(t = 0) = T_{pb}.$$

Коэффициенты теплообмена каждой из проволок α и α<sub>p</sub>, имеющих разные диаметры, определяются по аналогичным зависимостям:

$$\alpha = \frac{\lambda_g N u}{d}, N u = \begin{cases} 0.5 & \text{при } Gr \cdot \Pr < 1.5 \cdot 10^{-3} \\ 1.18(Gr \cdot \Pr)^{0.125} & \text{при } Gr \cdot \Pr \ge 1.5 \cdot 10^{-3} \end{cases},$$
$$Gr = \frac{gd^3 (T - T_g)}{273v_g^2}, \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T + T_g}{2 \cdot 273}\right)^{0.75}, v_g = v_{g0} \left(\frac{T + T_g}{2 \cdot 273}\right)^{1.68}$$

Здесь индекс *p* относится к подводящим проводам. *S* – площадь поперечного сечения исследуемой проволоки, *p* – периметр поперечного сечения исследуемой проволоки,  $\varepsilon$  – коэффициент черноты поверхности исследуемой проволоки,  $\sigma$  – константа Стефана-Больцмана,  $c_m$ ,  $\rho_m$ ,  $\lambda_m$  – удельная теплоемкость, плотность, коэффициент теплопроводности материала исследуемой проволоки,  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газа (воздуха),  $v_g$  – коэффициент кинематической вязкости газа (воздуха), *Nu*, *Gr*, Pr – числа Нуссельта, Грасгофа, Прандтля.

Температурные зависимости удельного сопротивления материалов исследуемой проволоки и подводящих проводов определяются через значения при нормальной температуре  $T_k = 273$  К [8] в виде:

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \beta \left( T - T_k \right) \right) \quad \varkappa \quad \eta_p = \eta_{p0} \left( 1 + \beta_p \left( T_p - T_k \right) \right). \tag{3a}$$

Для платиновой проволоки особенно при высоких температурах необходимо использовать квадратичную зависимость

$$\eta = \eta_0 \left( 1 + \beta \left( T - T_k \right) - \gamma \left( T - T_k \right)^2 \right).$$
(3b)

Иногда в данном методе удобно использовать для удельного сопротивления температурную зависимость относительно максимальной температуры проволоки:

$$\eta = \eta_m \left( 1 + \beta_m \left( T - T_m \right) \right). \tag{3c}$$

При этом температурный коэффициент β<sub>m</sub> (ввиду того, что в литературе приводятся значения для нормальной температуры) приходится каждый раз рассчитывать для соответствующей температуры.



а платиновая проволока. Сила тока I = 1.4 А. Длина проволоки: 1) 56 мм, 2) 100 мм. Диаметр проволоки  $d_0 = 0.1$  мм. О – экспериментальное значение для проволоки длиной 56 мм. 6) вольфрамовая проволока. Сила тока I = 1.9 А. Длина проволоки: 1) 50 мм, 2) 100 мм. Диаметр проволоки  $d_0 = 0.11$  мм. О – экспериментальное значение для проволоки длиной 100 мм.

Подводящие провода: две алюминиевые проволоки длиной 100 мм и диаметром 1 мм. Вертикальные пунктирные линии – границы исследуемой проволоки.

$$\beta_m = \frac{\beta}{1 + \beta \left(T_m - T_k\right)}$$

Систему уравнений (1) и (2) дополняем граничными условиями:

1. в центре исследуемой проволоки

$$\frac{dT}{dx} = 0, \ x = 0, \ T = T_m,$$
 (4)

2. на концах подводящих проводов  $T = T_g, x = \pm (L/2 + L_p),$ 

3. в местах контактов  $T = T_0, \ \lambda_m S \frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=\pm \left(\frac{L}{2}-0\right)} = \lambda_p S_p \frac{\partial T_p}{\partial x}\Big|_{x=\pm \left(\frac{L}{2}+0\right)}.$  (6)

То есть в центре исследуемой проволоки максимум температуры, а концы подводящих проводов поддерживаются при постоянной температуре.

Нагрев проволоки приводит к увеличению ее длины и диаметра относительно их значений при комнатной температуре  $d_0$  и  $L_0$ , которое учитывается следующими поправками

$$L = L_0 (1 + \chi (T - T_k)), \quad d = d_0 (1 + \chi (T - T_k)).$$
(7)

На рис. 1 изображены результаты численного расчета нестационарного разогрева металлической проволоки с подводящими проводами (система (1)-(7)) в виде установившихся температурных профилей. На профиле температуры достаточно длинных металлических проволок наблюдается плато, длина которого увеличивается с увеличением длины проводника. Температура на плато практически не зависит от длины самого проводника при заданном значении силы протекающего тока. Длина участка, где температура нити возрастает от значения на конце до температуры плато, также не зависит от длины проводника.

(5)

Для коротких проволок (длина меньше некоторой величины, которую оценим ниже) плато не наблюдается (рис.1, кривая 1). Величина температуры в центре становится зависимой от длины проволоки.

В качестве проверки представленной модели производилось сравнение максимальных температур проволоки с соответствующими экспериментальными значениями, полученными при помощи яркостного пирометра. Для рассматриваемых случаев (рис.1) расчетное и экспериментальное значения максимальной температуры хорошо согласуются. Для платиновой проволоки они, соответственно, равны 1294 К и 1300 ± 20 К, а для вольфрамовой проволоки – 1238 К и 1242 ± 30 К.

Как показал анализ, при рассматриваемых температурах проволок относительное тепловое увеличение размеров проволок составляет около 1 %. Если увеличение длины не вносит изменение в полученные результаты, то учет увеличения диаметра необходим для правильного определения максимальной температуры проволоки. Не учет этой поправки увеличивает расчетное значение максимальной температуры на 30К для платиновой проволоки и на 13К для вольфрамовой.

Для расчетов температурных проволок использовали следующие теплофизические параметры.

Платиновая проволока:  $d_0 = 0.1$  мм,  $L_0 = 56$  и 100 мм,  $c_m = 134 \text{ Дж/(кг·K)}$ ,  $\rho_m = 21450 \text{ Дж/(кг·K)}$ ,  $\lambda_m = 71.74 \text{ Bt/(м·K)}$ ,  $\varepsilon_m = 0.158$ ,  $\chi = 10.36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\beta = 3.978 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $\gamma = 5.841 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ ,  $\eta_0 = 9.81 \cdot 10^{-8} \text{ Om·m}$ ,  $T_k = 273 \text{ K}$ .

Вольфрамовая проволока:  $d_0 = 0.11$  мм,  $L_0 = 50$  и 100 мм,  $c_m = 120$  Дж/(кг·К),  $\rho_m = 19300$  Дж/(кг·К),  $\lambda_m = 173$  Вт/(м·К),  $\varepsilon_m = 0.35$ ,  $\chi = 4.3 \cdot 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>,  $\beta = 4.57 \cdot 10^{-3}$  K<sup>-1</sup>,  $\eta_0 = 5.5 \cdot 10^{-8}$  Ом·м,  $T_k = 273$  К.

Алюминиевая проволока (подводящие провода):  $d_p = 1$  мм,  $L_p = 100$  мм,  $c_p = 930$  Дж/(кг·К),  $\rho_p = 2700$  Дж/(кг·К),  $\lambda_p = 203.5$  Вт/(м·К),  $\varepsilon_p = 0.15$ ,  $\beta_p = 4.2 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup>,  $\eta_{p0} = 2.7 \cdot 10^{-8}$  Ом·м,  $T_k = 273$  К.

**Bo3dyx**:  $T_g = 288$  K,  $\lambda_{g0} = 0.0244$  Bt/(M·K),  $v_{g0} = 15 \cdot 10^{-6}$  M<sup>2</sup>/c.

Температура концов исследуемой проволоки существенно зависит от отношения диаметров проволоки и подводящих проводов, точнее от  $d_p^2/d^2$ . Чем больше это отношение, тем температура концов ближе к температуре окружающего газа. Поэтому обычно для исследования выбирают тонкие провода.

Найдем аналитически профиль температуры по стержню. Для этого предположим, что свойства среды и металла не зависят от температуры. Коэффициент теплообмена проволок с газом определим при средней температуре между максимальной температурой проволоки и окружающего газа. Температуру на концах проволоки для начала примем равной температуре окружающей среды  $T_0 = T_{\sigma}$ .

Запишем стационарное уравнение теплопроводности, используя (1)

$$\lambda_m \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{P}{S} \Big[ \varepsilon \sigma \Big( T^4 - T_g^4 \Big) + \alpha \Big( T - T_g \Big) \Big] - \frac{I^2 \eta_0}{S^2} \Big( 1 + \beta \big( T - T_k \big) - \gamma \big( T - T_k \big)^2 \Big) \Big]$$

в виде:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = aT - b + \frac{5}{2}cT^4 + \frac{3}{2}fT^2, \qquad (8)$$

$$a = -\frac{I^2\eta_0}{\lambda_m S^2} (\beta + 2\gamma T_k) + \frac{\alpha p}{\lambda S}, \ b = \frac{\alpha p}{\lambda_m S} T_g + \frac{I^2\eta_0}{\lambda_m S^2} (1 - \beta T_k - \gamma T_k^2) + \frac{p\varepsilon\sigma T_g^4}{\lambda_m S}, \qquad c = \frac{2p\varepsilon\sigma}{5\lambda_m S}, \ f = \frac{2I^2\eta_0}{3\lambda_m S^2}\gamma.$$

с граничными условиями (4).

Величина f нужна только при рассмотрении платиновой проволоки, т.к. возникает за счет использования зависимости (3b). В иных случая f = 0.

Далее введем следующие обозначения и преобразования:

$$y = \frac{dT}{dx}$$
,  $\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{dy}{dx} = \frac{dy}{dT}y = \frac{1}{2}\frac{d(y^2)}{dT}$ .

Выполним интегрирование по температуре уравнения (8).

Решение будем искать для части проволоки справа от центра (x > 0). Константу интегрирования находим из граничных условий (4), считая, что при x = 0, температура является максимальной ( $T = T_m$  и dT/dx = 0)

$$-\frac{dT}{dx} = \sqrt{a(T^2 - T_m^2) - 2b(T - T_m) + c(T^5 - T_m^5) + f(T^3 - T_m^3)}$$

Выбор точки отчета при интегрировании (центр или конец проволоки) дает два решения. Таким образом, решение уравнения теплопроводности сводится к интегралу (значение максимальной температуры выбиралось заданным, равным значению в решении уравнения (1)):

$$x = -\int_{T_m}^{T} \frac{dT}{\left[a\left(T^2 - T_m^2\right) - 2b(T - T_m) + c\left(T^5 - T_m^5\right) + f\left(T^3 - T_m^3\right)\right]^{\frac{1}{2}}}, \quad (9)$$

или

$$x - \frac{L}{2} = -\int_{T_0} \frac{dI}{\left[a\left(T^2 - T_m^2\right) - 2b(T - T_m) + c\left(T^5 - T_m^5\right) + f\left(T^3 - T_m^3\right)\right]^{\frac{1}{2}}}.$$
 (10)

На рис. 2 изображены профили температуры, полученные из (9) и (10), которые хорошо согласуются с численными расчетами. Как и следовало ожидать, решение (9) хорошо согласуется с численным расчетом при высоких температурах (рис.3). Однако незначительные изменения (даже в пределах 1К) максимальной температуры проволоки (т.е. одного из пределов интеграла) приводит к существенным изменениям искомых температурных профилей за пределами плато. Подобных недостатков лишена зависимость (10), имеющая незначительные расхождения с численными результатами при высоких температурах и слабо зависящая от флуктуаций  $T_m$ .

Таким образом, для анализа профиля температуры вне плато необходимо применять и анализировать зависимость (10), а непосредственно на плато – (9).

Длина проволоки, на которой происходит возрастание температуры от значения на конце проволоки до максимального значения, можно оценить как



Рис. 2. Аналитическое определение профиля температуры проволоки:

1 – решение (1)-(7), 2 – решение (10), 3 – решение (9).

а) платиновая проволока. Сила тока I = 1.4 А. Длина проволоки 56 мм. Диаметр проволоки  $d_0 = 0.1$  мм.

б) вольфрамовая проволока. Сила тока I = 1.9 А. Длина проволоки 100 мм. Диаметр проволоки  $d_0 = 0.11$  мм.



**Рис. 3.** Аналитическое определение профиля температуры проволоки вблизи ее центра (температурного плато):

1 – решение (1)-(7), 2 – решение (10), 3 – решение (9), 4 – выражение (11). а) **платиновая** проволока. Сила тока I = 1.4 А. Длина проволоки 56 мм. Диаметр проволоки  $d_0 = 0.1$  мм.

б) вольфрамовая проволока. Сила тока I = 1.9 А. Длина проволоки 100 мм. Диаметр проволоки  $d_0 = 0.11$  мм.

$$\delta = \int_{T_0}^{T_m - 20} \frac{dT}{\left[a\left(T^2 - T_m^2\right) - 2b\left(T - T_m\right) + c\left(T^5 - T_m^5\right) + f\left(T^3 - T_m^3\right)\right]^{\frac{1}{2}}}$$

Выбор верхнего предела основан на ориентировочной ошибке определения температур нагретых тел оптической пирометрией. Такую небольшую разность температур участков светящейся проволоки трудно диагностировать, и в этом случае можно считать, что достигнуто температурное плато. Таким образом,

при  $\delta < L/2$  на отрезке проволоки  $-\left(\frac{L}{2} - \delta\right) \le x \le \frac{L}{2} - \delta$  реализуется температур-

ное плато (вертикальные линии, рис.2а).

Данная величина б удовлетворительно согласуется с экспериментом для различных сил токов и длин проводников.

Уравнения (9) и (10) не интегрируются непосредственно. Поэтому используются приближенные методы решения.

В работе [1] исследовались участки проволоки вблизи максимума температуры. Поэтому для начала, предположим, что температура по проволоке незначительно отличается от температуры в ее середине. В этом случае можно приближенно заменить:

$$T^5 - T_m^5 \approx 5T_m^4 (T - T_m), \quad T^2 - T_m^2 \approx 2T_m (T - T_m), \quad T^3 - T_m^3 \approx 3T_m^2 (T - T_m)$$

Тогда уравнение (9) перепишется в виде:

$$x = \int_{T_m}^{T} \frac{dT}{\left[\left(-2b + 5cT_m^4 + 3fT_m^2 + 2aT_m\right) \cdot \left(T - T_m\right)\right]^{1/2}}$$

После интегрирования

$$T = T_m - \left(\frac{2b - 5cT_m^4 - 2aT_m - 3fT_m^2}{4}\right) x^2.$$
(11)  
$$T = T_m - 4x^2$$

или

Из уравнения (11) видно, что распределение температур в центральной части короткой металлической проволоки удовлетворительно описывается параболическим законом (рис.3b).

Расшифровка величины А приводит к

$$2A = \frac{I^2 \eta_m}{\lambda_m S^2} - \frac{p \varepsilon \sigma}{\lambda_m S} \left(T_m^4 - T_g^4\right) - \frac{\alpha p}{\lambda_m S} \left(T_m - T_g\right).$$

Откуда и определяем коэффициент теплопроводности

$$\lambda_m = \frac{I^2 \eta_m}{2AS^2} - \frac{p\varepsilon\sigma}{2AS} \left(T_m^4 - T_g^4\right) - \frac{\alpha p}{2AS} \left(T_m - T_g\right). \tag{12}$$

В правой части уравнения имеется неизвестный параметр – коэффициент интегральной излучательной способности  $\varepsilon$ , значение которого определяется из дополнительного эксперимента. Для определения  $\varepsilon = \varepsilon(T)$  необходимо использовать достаточно длинные образцы, что позволит пренебречь потерями тепла на концах по сравнению с теплоотдачей излучением. Изготовление длин-

ных образцов не всегда возможно из-за хрупкости изучаемых материалов. Кроме того неизвестным параметром остается температура  $T_0$  на концах проволоки.

Возможно следующее решение этой задачи. Предположим, что имеются два образца одинакового диаметра и химического состава, но разной длины. Допустим также, что эти образцы нагреваются токами разной величины (соответственно  $I_1$  и  $I_2$ ), до достижения равной температуры в центре проволоки  $T_m$ . Тогда можно решить систему уравнений (12) и получить расчетные формулы для определения теплопроводности на образцах конечной длины:

$$\lambda_m = \frac{\rho \left( I_1^2 - I_2^2 \right)}{2S^2 (A_1 - A_2)}.$$
(13)

Для вычисления  $\lambda_m$  необходимо знать распределение температуры вдоль проволоки. Это создает значительные экспериментальные трудности и вносит существенную ошибку в конечный результат.

Величину А можно определить через электрическое сопротивление проволоки. Рассмотрим участок  $\left[-\ell,\ell\right]$  в центральной части проволоки. Естественно этот участок может быть выбран как  $\left[-\frac{L}{2}+\delta,\frac{L}{2}-\delta\right]$ .

Используя в качестве температурной зависимости удельного сопротивления проволоки зависимость(3с), его общее сопротивление равняется

$$R = \int_{-\ell}^{\ell} \eta \frac{dx}{S} = \int_{-\ell}^{\ell} \eta_m \Big[ 1 + \beta_m \big( T(x) - T_m \big) \Big] \frac{dx}{S}.$$

Тогда полное электрическое сопротивление выбранного участка проволоки, с учетом параболического распределения температуры (11),

$$R_{\ell} = R_m - \frac{2\eta_m \beta_m}{S} \frac{\ell^3}{3} A \,.$$

Отсюда

$$A = \frac{3S(R_m - R_\ell)}{2\eta_m \beta_m \ell^3}.$$
 (14)

Таким образом, для образцов, в которых удельное сопротивление заметно зависит от температуры, можно с достаточной точностью изучать распределение температуры с помощью измерения сопротивления на определенном участке длины.

Как видно из отношения (14), для определения величины A необходимо знать сопротивление рассмотренного участка  $R_m$  при отсутствии градиента температуры, то есть для такого образца, у которого потери тепла на концах незначительны или, другим языком, для бесконечно длинного образца.

Для определения коэффициента теплопроводности рассмотрим два образца различной длины. Тогда величина  $\lambda_m$  определяется из соотношения (13). Поэтому, из (14) находим разницу величин  $A_1 - A_2$ :

$$A_{1} - A_{2} = \frac{3S}{2\eta_{m}\beta_{m}} \left[ \frac{2\eta_{m}}{S} \left( \frac{1}{\ell_{1}^{2}} - \frac{1}{\ell_{2}^{2}} \right) + \left( \frac{R_{2}}{\ell_{2}^{3}} - \frac{R_{1}}{\ell_{1}^{3}} \right) \right],$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – сопротивления для первой и второй проволоки длиной  $2\ell_1$  и  $2\ell_2$ , соответственно. Температура в центре этих проволок одинакова и равна  $T_m$ . В результате имеем для коэффициента теплопроводности следующую расчетную формулу:

$$\lambda_{m} = \frac{\eta_{m}^{2} \left( I_{1}^{2} - I_{2}^{2} \right) \beta_{m}}{3S^{3} \left[ \frac{2\eta_{m}}{S} \left( \frac{1}{\ell_{1}^{2}} - \frac{1}{\ell_{2}^{2}} \right) + \left( \frac{R_{2}}{\ell_{2}^{3}} - \frac{R_{1}}{\ell_{1}^{3}} \right) \right]}.$$
(15)

Данная зависимость (15) является расчетной для определения коэффициента теплопроводности. Следует отметить, что использование измерений электрического сопротивления для изучения распределения температуры в значительной степени должно повышать точность результатов, так как измерение сопротивления может осуществляться с высокой точностью в широком температурном интервале.

Резюмируя вышеизложенное, следует отметить, что для реализации изложенного метода определения теплопроводности при высоких температурах необходимо точное измерение не только сопротивления участков проволок, но и максимальной температуры в ее центре. Использование параболического профиля температуры вблизи центра проволоки имеет свое ограничение. При поиске более точных аппроксимаций следует учитывать поправки на термическое расширение проволоки, изменение температуры ее концов и, в случае необходимости, квадратичную зависимость удельного сопротивления материала проволоки от температуры.

#### Литература:

- 1. Иванов В.Е. и др. Метод измерения теплопроводности металлов при высоких температурах // Экспериментальная техника и методы высокотемпературных измерений // Сборник статей. М.: Издательство «Наука». 1966. С.30–37.
- Осипова В.А. Экспериментальные исследования процессов тепломассобмена: учеб. пособие для вузов. М.: Энергия, 1979. 320 с.
- Бубен Н. Я. Тепловой режим платиновой нити при окислении водовода и аммиака // Сборник работ по физической химии. – М.-Л.; Из-во АН СССР. – 1947. – С. 129-137.
- Барелко В.В., Абрамов В.Г., Мержанов А.Г. Термографический метод исследования кинетики газофазных гетерогенно-каталитических реакций // Журнал физической химии. – 1969. – Т.XLIII, № 11. – С.2828 – 2832.
- 5. Григорьев Ю.М. Исследование кинетики гетерогенных реакций электротермографическим способом // Известия Сибирского отделения АН СССР. Серия Химических наук. – 1974, вып. 4, №9. – С. 76-81.
- 6. Орловская С.Г., Каримова Ф.Ф., Шкоропадо М.С. Исследование высокотемпературных режимов тепломассообмена вольфрамовых проводников, нагреваемых электрическим током // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т.84, № 2. – С.342 – 347.
- 7. Прудникова Ю.В., Калинчак В.В. Критические режимы тепломассообмена и кинетики гетерогенно-каталитического окисления водорода на платине // Физика аэродисперсных систем. – 1998. – Т. 37. – С. 114 - 118.
- Таблица физических величин: [справочник] / Под ред. акад. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

# Черненко О.С., Калінчак В.В., Калугін В.В.

# Визначення коефіцієнта теплопровідності металів при високих температурах методом тонкого дротика

### АНОТАЦІЯ

З урахуванням теплообміну теплопровідністю, конвекцією і випромінюванням аналізується розподіл температури по довжині металевому дроту, через який по дротам, що підводять, пропускається постійний струм. Використовуючи отримані аналітичні залежності для температурного профілю, запропонований метод визначення коефіцієнта теплопровідності металу при високих температурах.

### Chernenco A.S., Kalinchak V.V., Kalugin V.V.

# Measurement of metals heat conductivity coefficient at high temperatures by thin filament method

### SUMMARY

Temperature distribution along metal filament, heated electrically, is modeled with account of heat conductivity, natural convection and radiation. A method to determine heat conductivity coefficient of metals at high temperatures is proposed on the basis of analytical expressions obtained.

# Алтоиз Б.А., Савин С.Н., Поляковская Н.А., Скоржевский А.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

## Электропроводность композита с анизотропной структурой

Композитный материал с анизотропной структурой получался отверждением смеси полимера и порошка ферромагнитного никеля в магнитном поле. Установлено значительное отличие величины электропроводности образцов с различной ориентацией областей с высокой концентрацией частиц никеля.

Известно, что даже максимально высокое содержание проводящего наполнителя в композите (часто негативно влияющее на его механические свойства) не всегда обеспечивает, необходимую в целом ряде случаев, высокую электропроводность полимерного композитного материала (ПКМ).

Значительного изменения этого свойства ПКМ можно достигнуть за счет создания в нем (с помощью магнитного поля) анизотропного распределения частиц наполнителя – порошка ферромагнитного материала. Заметим, что такой способ приготовления анизотропного (по теплопроводности) материала был ранее предложен и реализован одним из авторов [1,2] для управления скоростью и повышения устойчивости горения пиротехнических составов и твердого ракетного топлива.

В работе в качестве композитного материала использовалась отвержденный полимер триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3) с наполнителем – порошком ферромагнитного никеля (ПНК), получаемого термическим разложением тетракарбониланикеля. Частицы высокодисперсного карбонильного никеля размером 20-100 нм - сферической формы, луковичной (в 7-8 слоев) структурой. Суспензия ПНК в связующем ТГМ-3 после полимеризации образует трехмерносшитый полимер с высокими прочностными характеристиками в широком температурном диапазоне.

Полимеризация инициировалась 1% масс, 0,05 моль % пероксидом бензоила (ПБ), который перед использованием перекристаллизовывали избытком этилового спирта из раствора в хлороформе, и 1% масс, 0,075 моль % триацетилацетонат железа (ТАЖ). ПНК добавляли непосредственно перед полимеризацией после полного растворения ПБ и ТАЖ в ТГМ-3. Использование ТАЖ позволило снизить температуру полимеризации ТГМ-3 с 60°С до 20°С, что предотвращало закипание смеси при температуре (40-45°С) отверждения. Перед отверждением смесь полимера, отвердителя и наполнителя (различной концентрацией  $\phi$ ) для гомогенизации перемешивалась, заливалась в полиэтиленовую ампулу ( $\emptyset$ =22 мм, l=80 мм) и, для удаления адсорбированных газов на поверхности частиц, дегазировалась в центрифуге (ЦУМ-1, 10000 об/мин, 5 мин).



**Рис.1.** Схема установки для изготовления ПКМ с анизотропной структурой полимеризации в магнитном поле.

Для изготовления ПКМ с анизотропной структурой - с осевой ортотропией, была собрана установка (рис.1), в которой полимеризация смеси происходила в магнитном поле. Ампула 1 размещалась в обойме 2, расположенной внутри соленоида 3, и с помощью редуктора 4 и двигателя 5 равномерно вращалась (для устранения седиментации частиц ПНК в процессе полимеризации) вокруг своей оси (11 об/мин). После установления однородности распределения (нарушенного при центрифугировании) частиц ПНК в объеме ампулы на соленоид подавалось постоянное напряжение, и процесс отверждения смеси продолжался (3÷4 ч. при температуре 40-45°С), но уже в однородном магнитом поле до отверждения смеси.

Под действием магнитного поля в жидкой смеси образовывались, а при отверждении и фиксировались области с высокой концентрацией частиц металла в виде ориентированных вдоль поля (и сравнительно однородно распределенных по образцу) «нитей», в сечении Ø~0.2-0.5 мм.

Из таких отвержденных в магнитном поле ПКМ вырезались образцы в виде таблеток ( $\emptyset$ ~15 и h~2 мм) с перпендикулярной ( $\bot$ ) и параллельной (=) их плоскости ориентацией «нитей», и контрольные - из ПКМ, отвержденного вне поля, с изотропным распределением частиц никеля. Структура таких образцов определялась микроскопически и по рентгеновским фотографиям (рис.2)

Для установления влияния анизотропии полученных ПКМ на их электрофизические свойства был сконструирован и собран стенд по измерению электропроводности образцов и разработана методика проведения испытаний. Пе-



**Рис.2.** Рентгеновские фотографии таблеток из ПКМ с ориентацией «нитей» из наночастиц никеля: перпендикулярной ( $\perp$ ) и параллельной (=) плоскости таблеток.



Рис.3.Зависимость электропроводности (lg σ) от содержания φ (масс %) ПНК образцов ПКМ с ориентацией проводящих «нитей»:

$$\bullet$$
 -  $\sigma_{\perp}$ ,  $\Box$  -  $\sigma_{u_{30}}$ ,  $\Delta$  -  $\sigma_{=}$ 



Рис. 4. Зависимость электропроводности от объемной концентрации частиц электро-проводящего компонента по модели [11].

ред измерениями, для создания надежного электрического контакта с электродами, полированные торцевые поверхности таблеток покрывались тонким слоем проводящей смазки (как и в [3] – смесью вазелинового масла и алюминиевой пудры). Обечайки таблеток покрывались электроизолирующим лаком.

Подготовленный образец размещался между титановыми электродами в измерительной ячейки стенда. Температура образца контролировалась чувтвительными термометрами сопротивления и задавалсь режимом питания нагревателя. Электропроводность образцов ПКМ измерялось терраомметром E6-13A, с величиной относительной погрешности не более 3%.

В результате измерений установлено, что с ростом концентрации порошка никеля в композите проводимость  $\sigma_{=}$  и  $\sigma_{_{H30}}$  образцов слабо возрастает (рис.3), причем  $\sigma_{=} < \sigma_{_{H30}}$ . Это согласуется с известными результатами по электропроводности композитов с проводящими порошкообразныеми наполнителями [3-7], и связано с уменьшением при этом толщины диэлектрических прослоек между частицами металла.

Важнейшим, в том числе прикладным – для создания ПКМ с заданными свойствами, результатом является то, что электропроводность образцов с  $\sigma_{\perp}$  на 9 порядков превышает  $\sigma_{_{H30}}$  и  $\sigma_{=}$ .. По достижении определенной высокой концентрации (~45 масс %) содержания ПНК в образцах дальнейшее повышение его содержания  $\phi$  не приводит к возрастанию их электропроводности  $\sigma_{\perp}$ .

Такое поведение проводимости  $\sigma_{\perp}(\phi)$  известные модели гетерогенной двухфазной (в том числе и анизотропной) системы: Винера [8], уравнения Лихтенекера, Оделевского, Бруггемана [8-10], не учитывающие явление перколяции, не могут описать. Полученную нами экспериментальную зависимость  $\sigma(\phi)$ качественно в состоянии описать теоретическая модель [11].

В этой теории электропроводность ПКМ, как функция коцентрации φ наполнителя (рис.4) величины проводимости как его частиц - σ<sub>1</sub>, так и связующего - σ<sub>2</sub>, имеет вид:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_{[\perp]}^{F} \cdot \boldsymbol{\sigma}_{[=]}^{1-1}$$

При этом:

$$\sigma_{\parallel} = \sigma_1 \varphi + \sigma_2 (1 - \varphi), \quad \sigma_{\perp} = \frac{\sigma_1 \cdot \sigma_2}{\sigma_1 (1 - \varphi) + \sigma_2 \varphi},$$

а F – функция распределения, которая может изменяться от 0 до 1, принимая значение 0 (при ориентации проводящих областей  $\perp$ ) и 1 – для случая =. Эта функция, отражая топологию распределения проводящей фазы, учитывает возможность контактирования ее частиц между собой и зависит от параметров модели K1 и K2 следующим образом:

$$F = \varphi^n, \quad n = K_1 - K_2 \varphi.$$

Параметры К1 и К2 связаны с геометрической структурой проводящей фазы и вероятностью контактирования ее частиц между собой.

Использование экспериментальных зависимостей  $\sigma_{\perp}(\phi)$ ,  $\sigma_{\mu_{30}}(\phi)$  и  $\sigma_{\equiv}(\phi)$ , позволяет сравнить расчетную и реальную топологию распределения частиц ПНК и установить искомые параметры модели.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ №14. В37.21.0897

#### Литература:

- Алтоиз Б.А., Федосеев В.А. Влияние формы частиц металла на скорость горения смесевого состава // Доклады V всесоюзной конференции "Вопросы испарения, горения и газовой динамики". Одесса. 1965. С.3.
- Алтоиз Б.А., Чесноков М.Н. Влияние теплофизических свойств пиротехнических составов на скорость их горения. // Доклады XII всесоюзной конференции "Вопросы испарения, горения и газовой динамики". Одесса. 1975. С.32
- Мамуня Є.П., Василенко С.Л., Паращенко І.М., Лебедєв Є.В., Шут М.І. Структура і електричні властивості електропровідних полімерних композицій // Композиционные полимеры, материалы. – 2003.– Т.25, № 1.– С.36 - 42.
- Шловский Б.И., Эфрос А.Д. Теория протекания и проводимости неоднородных сред // Успехи физических наук. – 1975. – С.401 - 435.
- 5. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991. 225 с.
- 6. Fournier J., Boiteux G. Fractal analysis of the percolation network in epoxy-polypyrrole composites // Phys. Rev. Ser.B. 1997. V. 56, № 9. P. 1234 1237.
- 7. *Lux Review F*. Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials // J. Mater. Sci. 1993. –V.28. P.285 301.
- 8. Электрические свойства полимеров/ Под ред. Б.И.Сажина. Л.: Химия, 1977. 192 с.
- 9. *Progelhof P.C., Throne J.L., Ruetsh R.R.* Methods for predicting the thermal conductivity of composite system: a review // Polym. Eng. Sci. 1976. V.16, N9. P.615 625.
- 10. *Bigg D.M.* Rheological behavior of highly filled polymer melts // Polym. Eng. Sci. −1983. V.23, №4. P.206 209.
- 11. *Ming Qiu Zhang, Jia Rui Xu, Han Min Zeng, Qun Huo, Zhi Yi Zhang, K.Friedrich* Fractal approach to the critical filler volume fraction of an electricaly conductive composite // J. Mater. Sci. 1995. V30., P.4226 4232.

# Алтоіз Б.А., Савін С.М., Поляковськая Н.А., Скоржевський А.В.

## Електропровідність композиту з анізотропною структурою

#### АНОТАЦІЯ

Композитний матеріал з анізотропної структурою отримувався затвердінням суміші полімеру і порошку феромагнітного нікелю в магнітному полі. Встановлено значну відмінність величини електропровідності зразків з різною орієнтацією областей з високою концентрацією частинок нікелю.

# Altoiz B.A., Savin S.M., Poljakovskaj N.A., Skorzhevsky A.V.

# Electroconductivity of composite with anisotropic structure

#### SUMMARY

Composite material with anisotropic structure was obtained by hardening a mixture of polymer and ferromagnetic nickel powder in the presence of magnetic field. A significant difference of the conductivity magnitude of the samples with different orientation of the areas with a high concentration of nickel particles was set.

# ФИЗИКА ГОРЕНИЯ

УДК 536.4, 622.6

## Калинчак В. В., Черненко А. С.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра теплофизики

# Влияние реакции взаимодействия углекислого газа с углеродом на характеристики высокотемпературного тепломассообмена пористой углеродной частицы

Проведен анализ влияния вторичной гетерогенной реакции  $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ , протекающей одновременно с основными реакциями  $C+O_2 \rightarrow CO_2$  и  $2C+O_2 \rightarrow 2CO$ , на значения концентраций газообразных исходных веществ и продуктов реакций у поверхности углеродной пористой частицы. Исследуются температурные зависимости скорости реагирования углерода при различных температурах. Показана необходимость учета эндотермической реакции  $C+CO_2 \rightarrow 2CO$  при изучении характеристик высокотемпературного тепломассообмена и кинетики окисления мелких частиц при их зажигании в азотно-кислородных смесях комнатной температуры.

В [1-2] показано, что углеродные частицы в азотно-кислородных смесях комнатной температуры можно перевести на квазистационарный высокоскоростной режим тепломассообмена. Это достигается путем увеличения концентрации окислителя и начальной температуры частицы выше критического значения. Таким образом, при этих условиях частица находится в так называемой гистерезисной области.

Установлено, что в случае вынужденного зажигания частицы в холодной кислородно-воздушной среде после самопроизвольного погасания диаметр и плотность частицы перестают изменяться. Частицы получаются одинакового размера с различной плотностью, зависящей от начальных значений температуры и диаметра частицы. Частица с бо́льшим начальным диаметром и меньшей начальной температурой после самопроизвольного погасания имеет меньшую плотность.

Недостатком работы [1] является предположение о протекании на поверхности и внутри пористой частицы реакций  $C + O_2 = CO_2$  и  $2C + O_2 = 2CO$ . Не учитываются гетерогенная реакция  $C + CO_2 = 2CO$  и гомогенная реакция  $2CO + O_2 = 2CO_2$ , хотя при высоких температурах эти реакции могут играть значительную, если не определяющую, роль в процессе горения частиц углерода.

Поэтому целью данной работы стало исследование влияния реакции взаимодействия углекислого газа с углеродом на характеристики высокотемпературного тепломассообмена пористой углеродной частицы в азотно-кислородных смесях комнатной температуры при различных начальных температурах и диаметрах частицы с учетом тепло © Калинчак В. В., Черненко А. С., 2012 Э течения. К таким характеристикам относятся период индукции (время выхода на квазистационарный режим горения), температура и время горения, критические значения диаметра и плотности углеродных частиц, при которых происходит их самопроизвольное погасание.

**1. Постановка задачи.** Химическое взаимодействие углеродной частицы в сухом воздухе можно представить в виде следующих гетерогенных реакций:

Анализ экспериментальных данных по реагированию углеродных топлив с кислородом [3] показал, что имеет место связь энергии активации и предэкспоненциального множителя для разных реакций (наличие полюса вблизи температуры сублимации  $k_* = 100 \text{ м/с}$  и  $T_* = 2600 \text{ K}$ ):

$$k_{0i} = k_* \exp(E_i / RT_*), E_2 = 1.1E_1, E_3 = 2.2E_1$$
 (1)

В [3] предлагаются энергии активации первой реакции  $C+O_2 = CO_2$  различных типов коксов углей, включая антрациты, для которых  $E_1$  лежит в интервале 140 – 146 кДж/моль.

Роль гомогенной реакции  $2CO + O_2 = 2CO_2$  (IV) оценивают по числу Семенова [3]:

$$Se_4 = \frac{\sqrt{k_4 D_{CO}}}{\beta} = \frac{\sqrt{k_4 D_{CO}}}{D_{O_2} N u} d.$$

Кинетические константы гомогенной реакции предлагаются  $E_4 = 96.3$  кДж/моль и  $k_{04} = 7.05 \cdot 10^6$  1/с [3]. При оценке можно считать, что коэффициенты диффузии кислорода и углекислого газа в многокомпонентной смеси примерно равны. Например, для частицы 100 мкм при температуре 2000 К, когда коэффициенты диффузии равны  $6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$ /с, число Семенова Se<sub>4</sub> = 0.3 < 0.4. Это говорит о негорящем пограничном слое. И, следовательно, при данных температурах гомогенной реакцией можно пренебречь.

В результате реакций (I) и (II) происходит уменьшение диаметра d со временем в результате реакций на поверхности и плотности  $\rho_C$  пористой частицы за счет реагирования внутри пор:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = -\frac{2M_C}{M_{O_2}}(k_1 + 2k_2)\frac{\rho_{gs}}{\rho_C}C_{O_2s} - \frac{2M_C}{M_{O_2}}k_3\frac{\rho_{gs}}{\rho_C}C_{O_2,s}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_C}{\partial t} = -\frac{6}{d} \cdot \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{k_1 + k_2} \rho_{gs} C_{O_2s}, \qquad \rho_C(t=0) = \rho_{Cb}, \quad (3)$$

$$k_{v} = \frac{2D_{v}}{d} \left( Se_{v} cth Se_{v} - 1 \right), \ Se_{v} = \sqrt{\frac{F_{v} d^{2} \left(k_{1} + k_{2}\right)}{4D_{v}}}, \ \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_{0}}{T},$$
$$k_{1} = k_{01} \exp\left(-\frac{E_{1}}{RT}\right), \ k_{2} = k_{02} \exp\left(-\frac{E_{2}}{RT}\right),$$

где  $k_1$ ,  $k_2$  – константы химических реакций (I) и (II), м/с;  $k_v$  – константа внутреннего реагирования, м/с;  $C_{O_{2^s}}$  – относительная массовая концентрация окислителя на поверхности частицы;  $D_v$  – коэффициент внутренней диффузии кислорода внутри пор, м<sup>2</sup>/с;  $F_v$  – удельная поверхность пор, м<sup>-1</sup>;  $Se_v$  – число Семенова, определяющее относительную роль химического реагирования на поверхности пор к массопереносу кислорода в порах частицы;  $\rho_{gs}$  – плотность газа у поверхности частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $d_b$  – начальный диаметр частицы, м;  $\rho_{Cb}$  – начальная плотность частицы.

Изменение среднего по объему значения температуры пористой углеродной частицы определяется тепловыделением в результате протекания химических реакций  $q_{ch}$ , теплообменом частицы с газом  $q_g$  и стенками реакционной установки  $q_w$ :

$$\frac{c_{\rm C}\rho_{\rm C}d}{6} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = q_{\rm eff}, \qquad T(t=0) = T_b, \qquad (4)$$
$$q_{\rm eff} = q_{\rm ch} - q_{\rm g} - q_{\rm w},$$

где *c*<sub>*C*</sub> – удельная теплоемкость частицы; *T*<sub>*b*</sub> – начальная температура частицы.

Плотность химического тепловыделения  $q_{ch}$  в результате поверхностного и внутреннего реагирования определяется тепловыми эффектами и скоростями химических реакций на поверхности и в объеме частицы:

$$q_{ch} = \left(Q_1 k_1 + Q_2 k_2\right) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{gs} C_{O_2 s} + Q_3 k_3 \rho_{gs} C_{O_2 s},$$

где  $Q_1$ ,  $Q_2$ , – тепловые эффекты химических реакций (I), и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кгO<sub>2</sub>;  $Q_3$  – тепловой эффект химической реакции (III), рассчитанный на единицу массы углекислого газа, Дж/кгCO<sub>2</sub>.

Плотность теплообмена излучением частицы со стенками *q<sub>w</sub>* описывается законами Кирхгофа и Стефана-Больцмана:

$$q_w = \varepsilon \, \sigma \left( T^4 - T_w^4 \right)$$

где  $\varepsilon$  – коэффициент черноты частицы;  $T_w$  – температура стенок, К.

Теплообмен газа с нагретой поверхностью частицы происходит за счет теплопроводности, конвекции и стефановского течения, что учитывается в модели приведенной пленкой. Стефановское течение увеличивает теплоотдачу частицы за счет образования дополнительных масс газов и определяется скоростью химического превращения углерода  $W_C$ . Плотность теплового потока на поверхности частицы определим согласно [1, 4, 5]:

$$q_{g} = \alpha \left(T - T_{g}\right) + U_{s} \rho_{gs} c_{g} T_{*}, T_{*} = \frac{T + T_{g}}{2}.$$

$$\alpha = \frac{\lambda_{g} N u}{d}, U_{s} = \frac{M_{C}}{M_{O_{2}}} \left(k_{1} + 2k_{2} + k_{1} \frac{Se_{s3}}{1 + Se_{s3}}\right) \left(\frac{k_{v}}{k_{1} + k_{2}} + 1\right) C_{O_{2}s}$$

$$Se_{s3} = \frac{k_{3} \rho_{gs}}{\beta \rho_{g}}, \beta = \frac{D_{g} N u}{d}, \lambda_{g} = \lambda_{g0} \left(\frac{T_{*}}{T_{0}}\right)^{n}.$$

Здесь  $T_{g\infty}$  – температура газа на границе приведенной пленки;  $T_{gs}$  – температура газа непосредственно у поверхности частицы;  $\beta$  – коэффициент массопереноса газообразных компонентов в газе, м/с;  $\alpha$  – коэффициент теплообмена частицы с газом, Bт/(м<sup>2</sup>·K);  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газа, Bт/(м·K); Nu – число Нуссельта,  $T_g$  – температура окружающего газа, K;  $U_s$  – скорость стефановского течения вблизи поверхности частицы, м/с.

В тоже время, стефановское течение для случая окисления углеродной частицы ухудшает массоперенос кислорода к поверхности частицы, но способствует массопереносу углекислого и угарного газа от поверхности частицы. Соответствующие концентрации определяются согласно выражениям [5]: кислорода O<sub>2</sub>

$$C_{O_{2^{s}}} = C_{O_{2^{\infty}}} \frac{1}{1 + Se},$$

углекислого газа СО2

$$C_{CO_{2^{S}}} = \frac{M_{CO_{2}}}{M_{O_{2}}} \frac{Se_{s1}}{(1 + Se_{s3})(1 + Se_{sf}/2)} \left(1 + \frac{Se_{sv}}{Se_{s1} + Se_{s2}}\right) C_{O_{2^{S}}},$$

угарного газа СО

$$\begin{split} C_{COS} &= \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{1}{\left(1 + Se_{sf} / 2\right)} \left( Se_{s2} + \frac{Se_{s1}Se_{s3}}{1 + Se_{s3}} \right) \left( 1 + \frac{Se_{sv}}{Se_{s1} + Se_{s2}} \right) C_{O_2s}, \\ Se_{s1} &= \frac{k_1\rho_{gs}}{\beta\rho_g}, \ Se_{s2} = \frac{k_2\rho_{gs}}{\beta\rho_g}, \ Se_{sv} = \frac{k_v\rho_{gs}}{\beta\rho_g}, \ Se_{sf} = \frac{U_{sk}\rho_{gs}}{\beta\rho_g} \\ U_{sk} &= \frac{M_C}{M_{O_2}} \left( k_1 + 2k_2 + k_1 \frac{Se_{s3}}{1 + Se_{s3}} \right) \left( \frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_2\infty}, \ \beta = \frac{D_g Nu}{d} = \frac{\alpha}{\rho_g c_g} \\ D_g &= a_g, \ a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}, \ c_g = c_{g0} + \Omega (T_* - T_0), \ \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}. \end{split}$$

Здесь  $U_{s\kappa}$  – скорость стефановского течения на поверхности углеродной частицы при протекании химических реакций в кинетической области;  $C_{O_2\infty}$  – относительная массовая концентрация кислорода в газе на удалении от частицы;  $c_g$ ,  $\rho_g$  – удельная теплоемкость и плотность газа внутри приведенной пленки.

Числа Семенова  $Se_{s1}$ ,  $Se_{s2}$ ,  $Se_{s3}$ ,  $Se_{sy}$ ,  $Se_{sf}$  определяют роль реакций на внешней поверхности частицы, внутри на поверхности пор и стефановского течения в виде отношений характерных величин  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_v$ ,  $U_{sk}$  к коэффициенту массо-переноса окислителя к поверхности частицы.

Для падающей углеродной частицы в газовой смеси ее скорость изменяется согласно уравнению:

$$\frac{dU}{dt} = \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho}\right)g - 18\frac{\rho_g}{\rho}\frac{v_g^2}{d^3}\operatorname{Re}\left(1 + \frac{\operatorname{Re}^{2/3}}{6}\right), \quad U(t=0) = U_b, \quad (5)$$

где Re =  $Ud / v_g$  – число Рейнольдса,  $v_g$  – кинематическая вязкость газа.

Расчеты проводились на примере кокса антрацита марки АШ при следующих параметрах:  $Q_1 = 12.343$  МДж/кгO<sub>2</sub>,  $Q_2 = 6.844$  МДж/кгO<sub>2</sub>;  $Q_3 = 4.00$  МДж/кгCO<sub>2</sub>,  $E_1 = 140030$  Дж/моль [3];  $D_v = 7.5 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с [6]. Постоянные:  $\rho_{g0} = 0.277$  кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda_{g0} = 8.19 \cdot 10^{-2}$  Вт/(м·К);  $c_{g0} = 1110$  Дж/(кг·К);  $T_0 = 1273$  К;  $c_c = 947$  Дж/(кг·К);  $\rho_{cb} = 1440$  кг/м<sup>3</sup>;  $U_b = 0$  м/с,  $\varepsilon = 0.78$ ; n = 0.75. Используя (1) и (2), было получено  $E_2 = 154000$  Дж/моль,  $E_3 = 308060$  Дж/моль,  $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4$  м/с,  $k_{02} = 13 \cdot 10^4$  м/с,  $k_{03} = 1.56 \cdot 10^8$  м/с.

Расчеты для графита ЭГ-14 проводились при следующих параметрах:  $E_1 = 167.0 \cdot \text{кДж/моль}, F_{\nu 0} = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}; m = 0.2$ . Коэффициент внутренней диффузии  $D_{\nu}$  рассчитывался по формуле  $D_{\nu} = m^2 D_g$ .

# Поверхностные концентрации газовых компонентов при разных значениях температуры и диаметра частицы.

Зависимости поверхностных концентраций компонентов от температуры качественно сходно для частиц разных диаметров. С ростом температуры частицы концентрация кислорода у поверхности частицы монотонно уменьшается и приближается к нулевым значениям (рис. 1). Влиянием реакции (III), так как кислород в ней не участвует, можно пренебречь при определении поверхностной концентрации кислорода.

При низких температурах частицы преимущественно протекают основные реакции (I) и (II). Поэтому с ростом температуры на поверхности частицы растут практически в равных пропорциях концентрации продуктов этих реакций: СО и СО<sub>2</sub>. При некоторой температуре, которая монотонно уменьшается с ростом диаметра (табл.1), становится существенной эндотермическая гетерогенная химическая реакция взаимодействия углерода с углекислым газом. Это связано с выходом данной реакции из кинетической области и возрастанием числа Семенова

$$Se_{s3} = \frac{k_{03}\rho_{gs}}{D_g\rho_g}\frac{d}{Nu}\exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right).$$

Например, для частицы кокса антрацита АШ при увеличении диаметра в 100 раз эта температура уменьшается на 300 К.

С ростом температуры концентрация углекислого газа резко уменьшается (наблюдается максимум на  $C_{CO2}(T)$ ), а концентрация угарного газа возрастает. В продуктах реакции превалирует угарный газ.

С повышением температуры за счет эндотермической реакции (III) наблюдается максимум также и на зависимости  $C_{CO2}(d)$ , который с ростом температуры смещается в область меньших диаметров. Уже при температурах выше 2000 К для широкого диапазона размеров частиц (d > 10 мкм) необходим учет гетерогенной реакции окисления углекислого газа необходим. При относительно низких температурах, например при 1500 К, с увеличением диаметра поверхностная концентрация кислорода падает, а концентрация углекислого газа возрастает монотонно быстрее, чем концентрация угарного газа.



Рис.1. Зависимости поверхностных концентраций газообразных компонент при различных температурах для частицы кокса антрацита АШ 1) 100 мкм и 2) 10 мм. Сплошная линия – учет реакций (I) - (III), пунктирная – учет реакций (I) - (II). Температура частицы *T* = 1500 К.

Табл. 1. Влияние диаметра частицы кокса антрацита АШ на температуру, выше которой следует учитывать химическую реакцию (III).

d, мм	0.1	0.2	0.5	1	5	10
Т, К	1750	1670	1600	1485	1535	1430

Скорость химического реагирования углеродной частицы при различных температурах. Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы определяется как

$$W_{C} = \frac{M_{C}}{M_{O_{2}}} (k_{1} + 2k_{2}) \left[ 1 + \frac{k_{v}}{k_{1} + k_{2}} \right] \rho_{g,s} C_{O_{2},s} + \frac{M_{C}}{M_{CO_{2}}} k_{3} \rho_{g,s} C_{O_{2},s},$$

а скорости химической реакции на поверхности и внутри пор равны

$$W_{C,s} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{g,s} C_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{g,s} C_{CO_2,s},$$

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left( \frac{k_1 + 2k_2}{k_1 + k_2} \right) k_v \rho_{g,s} C_{O_2,s}.$$

Согласно соответствию скоростей по исходным веществам и продуктам реакций (I) – (III), скорости расходования углерода в каждой из реакций:

$$(W_C)_I = \frac{M_C}{M_{O_2}} k_1 \left[ 1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{g,s} C_{O_2,s},$$

$$(W_C)_{II} = \frac{2M_C}{M_{O_2}} k_2 \left[ 1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{g,s} C_{O_2,s},$$

$$(W_C)_{III} = \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{g,s} C_{CO_2,s}.$$

При невысоких температурах и диаметрах частицы, для которых числа Семенова малы ( $Se_v < 1$ , Se << 1,  $Se_3 << 1$ ), химические реакции протекают в кинетической области. При этом константа внутреннего реагирования (для  $Se_v < 0.55$ ) практически линейно возрастает с увеличением диаметра:

$$k_{v} \approx \frac{D_{v}}{r_{s}} \frac{Se_{v}^{2}}{3} = (k_{1} + k_{2}) \frac{F_{v}d}{6}$$

Ввиду малости внешнего числа Семенова *Se* концентрация кислорода практически постоянна в газе и внутри пор  $C_{0.5} \approx C_{0.5}$  и, следовательно,

$$\begin{split} W_{C_{,\text{KUH}}} &= \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left( 1 + \frac{F_{\nu}d}{6} \right) \rho_{gs} C_{O_2 \infty}, \\ C_{O_{2,s}} &= C_{O_{2,\infty}}, \quad C_{CO_{2,s}} = 0, \quad C_{CO_{s}} = 0, \quad C_{N_{2,s}} = 1 - C_{O_{2,\infty}} \end{split}$$

Таким образом, при кинетическом режиме реакций суммарная скорость химического преобразования углеродной частицы  $W_{\rm C}$  не зависит от гетерогенной реакции (III). С ростом диаметра возрастает доля внутреннего реагирования.

При высоких температурах и диаметрах частицы, соответствующих большому числу Семенова ( $Se_v >> 1$ , Se >> 1,  $Se_{s3} >> 1$ ), реализуется диффузионный режим реагирования.

Для  $Se_v > 5$  константа внутреннего реагирования не зависит от диаметра частицы:

$$k_{\nu} \approx \frac{2D_{\nu}}{d} Se_{\nu} = \sqrt{\left(k_1 + k_2\right)D_{\nu}F_{\nu}}.$$

После преобразований получим приближенное выражение для скорости химического преобразования углеродной частицы в диффузионной области

$$W_{C,\partial u\phi} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \beta \rho_g C_{O_2 \infty} \cdot \frac{k_1 \left(1 + \left(1 + \xi_s/2\right)^{-1}\right) + 2k_2}{\left(k_1 + k_2\right) \cdot \left(1 + \frac{2M_C}{M_{O_2}} C_{O_2 \infty}\right)}$$



**Рис. 2.** Температурные зависимости скорости химических реакций пористых углеродных частиц в воздухе (U = 0.6 м/с, T<sub>g</sub> = 293 K): а) частицы кокса антрацита АШ d = 10 мм б) частицы графита ЭГ-14 d = 15 мм. о – эксперимент [7]. 1 – W<sub>C</sub>, 2 – поверхностная (W<sub>C</sub>)<sub>e</sub>, 3 – внутренняя (W<sub>C</sub>)<sub>v</sub>, 4 – W<sub>C,dutb</sub>.



**Рис. 3.** Температурные зависимости скорости химических реакций пористых углеродных частиц в воздухе (U = 0.6 м/c,  $T_g = 293 \text{ K}$ ): а) частицы кокса антрацита АШ d = 10 мм

б) частицы графита ЭГ-14 d = 15 мм, o -эксперимент [7].

 $1 - W_{C}, 2 - (W_{C})_{I}, 3 - (W_{C})_{II}, 4 - (W_{C})_{III}$ 



**Рис. 4.** Временные зависимости а) температуры, b) диаметра и плотности пористой углеродной частицы:  $d_b = 100 \text{ мкм}, T_{g\infty} = T_w = 300 \text{ K}, F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}; C_{O_2\infty} = 0.50, U_b = 0 \text{ м/c}$ 1)  $T_b = 1400 \text{ K}, 2$ )  $T_b = 1500 \text{ K}.$ 

$$\xi_{s} = \frac{M_{C}}{M_{O_{2}}} \frac{k_{1} + 2k_{2}}{\beta} \frac{\rho_{gs}}{\rho_{g}} \left( \frac{k_{v}}{k_{1} + k_{2}} + 1 \right) C_{O_{2}\infty}.$$

Таким образом, в диффузионной области скорость  $W_C$  не зависит от внутреннего реагирования. Это объясняется тем, что молекулы кислорода, которые диффундируют к внешней поверхности частицы, там практически сразу реагируют с углеродом. Вглубь частицы кислород фактически не проникает.

С увеличением температуры углеродной частицы в определенном диапазоне температур (например, для частицы графита ЭГ-14 диаметром 10 мм – 1500 – 1900 К) наблюдается небольшое замедление роста скорости химического преобразования углерода (рис. 2), что связано с завершением кинетического режима реакций и уменьшением доли внутреннего реагирования. Последующий рост скорости химической реакции с увеличением температуры обусловлен активацией гетерогенной реакции (III) (рис. 3). Слабо выраженная температурная зависимость скорости реакции при высоких температурах объясняется переходом реакций в диффузионную область.

## Влияние начальной температуры углеродной частицы.

На рис. 4. представлены результаты решения системы (2) – (5) в виде временных зависимостей температуры, диаметра и плотности пористой частицы при разных значениях начальной температуры для случая вынужденного воспламенения (зажигания). Как было показано в [1], для зажигания углеродной частицы в холодной азотно-кислородной смеси необходимо предварительно повысить концентрацию окислителя.

Видно, что существует определенное критическое значение начальной температуры. При меньших значениях начальной температуры температура частицы монотонно уменьшается, диаметр и плотность частицы практически не отличаются от начальных значений (рис.4, кривая 2). Следовательно, частица ведет себя как инертная. При высоких значениях начальной температуры на начальной стадии температура частицы возрастает до квазистационарного высокотемпературного значения (рис.4, кривая 1) за время  $t_{ind}$  (т.  $i_3$ ), которое может быть оценено из условия

$$\frac{c_C \rho_C d}{6q_{ch}} \frac{\partial T}{\partial t} \bigg|_{t=t_{od}} = 1 - \frac{q_g + q_w}{q_{ch}} = 0.05$$

Скорости уменьшения диаметра и плотности частицы становится существенными. Следовательно, происходит вынужденное воспламенение углеродной частицы. Уменьшение диаметра в процессе высокотемпературного окисления приводит к росту суммарных теплопотерь с единицы поверхности. Но вследствие теплоотдачи излучением это увеличение медленнее, чем рост тепловыделения в результате интенсификации массопереноса кислорода к поверхности частицы. Этот факт объясняет увеличение со временем квазистационарной температуры частицы (рис.4а). При определенном размере частицы и достижении максимальной температуры горения (т. **m**) эти скорости сравниваются. Последующее снижение температуры горения связано с преобладанием общих теплопотерь над тепловыделением с уменьшением диаметра частицы.

При достижении критических значений  $d_e$  и  $\rho_e$  (т. е, минимум на временной производной температуры) температура частицы резко уменьшается, и пористая углеродная частица самопроизвольно погасает.

Учет эндотермической реакции окисления углекислого газа приводит (рис. 4) к понижению температуры высокотемпературного окисления (для выбранного диаметра 100 мкм уменьшение составляет немного больше 200 К). Время высокотемпературного окисления незначительно увеличивается, а период индукции не изменяется. Именно за счет уменьшения температуры частицы, самопроизвольное погасание происходит при большем значении диаметра, чем в случае не учета реакции (III).

На высокотемпературной стадии величина временной производной температуры близка к нулю. Следовательно, для определения температуры горения частицы можно применить стационарную задачу теплопроводности.

При рассмотрении протекания на поверхности углеродной частицы только двух химических реакций (I)-(II) и предположении, что число Семенова  $Se_v >> 1$  (выполняется для рассматриваемого диапазона размеров частиц), удается получить в аналитическом виде зависимость диаметра частицы от стационарной температуры (рис. 5):

$$d = \frac{\lambda_g N u}{q_{ch,m}} \cdot \frac{T - T_g}{\left(A^2 + \sqrt{A^2 - A_g A_w}\right)},\tag{6}$$

$$d = \frac{\lambda_g N u}{c_g \rho_{gs}} \cdot \frac{q_{ch,m}}{\left(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}\right)} \cdot \frac{\left(A^2 + \sqrt{A^2 - A_g A_w}\right)}{\varepsilon \sigma \left(T^4 - T_w^4\right)},\tag{7}$$

И

63



**Рис. 5.** Зависимость диаметра частицы от стационарной температуры углеродной частицы (кривая 3) при  $T_{g\infty}=T_w=293$  K,  $C_{O,\infty}=0.50$ .

Сплошная (——) – учет реакций (I)-(III), пунктирная (  $\cdots$ ) – учет реакций (I)-(II). Условные обозначения: +—+ – высокотемпературные режимы; о—о – низкотемпературные; — — – критические условия зажигания.

Нестационарные зависимости (— —):  $d_b = 100$  мкм, 1)  $T_b = 1400$  К, 2)  $T_b = 1500$  К.

$$\begin{aligned} q_{ch,m} &= \left(Q_{1}k_{1} + Q_{2}k_{2}\right) \left(1 + \frac{k_{v}}{k_{1} + k_{2}}\right) \rho_{gs} C_{O_{2}\infty}, \ A_{g} &= \frac{c_{g}\rho_{gs}\left(k_{1} + k_{2} + k_{v} + U_{sk}\right)\left(T - T_{g}\right)}{q_{ch,m}}, \\ A_{w} &= \frac{\varepsilon\sigma\left(T^{4} - T_{w}^{4}\right)}{q_{ch,m}}, \ A_{st} = \frac{1}{2}\frac{U_{sk}\rho_{gs}c_{g}\left(T + T_{g}\right)}{q_{ch,m}}, \\ A &= \frac{1}{2}\left(1 - A_{g} - A_{w} - A_{st}\right), \ k_{v} \approx \sqrt{F_{v}D_{V}\left(k_{1} + k_{2}\right)}. \end{aligned}$$

Для частиц малых размеров  $d < d_m$  (рис. 5) теплопотери излучением незначительны ( $A_w << A_g$ ). Стационарная зависимость диаметра частицы от температуры определяется выражением (6). Для углеродных частиц с размерами  $d > d_m$  основную роль играют теплопотери излучением. Стационарная зависимость диаметра от температуры определяется зависимостью (7).

Сравнение нестационарных и стационарных зависимостей диаметра частицы от ее температуры (рис. 2а) позволяет объяснить и определить критическое значение начальной температуры по зависимостям (6) и (7). В области диаметров частиц  $d_{el} < d < d_m$  критическое значение начальной температуры увеличивается с уменьшением диаметра, что объясняется ростом теплообмена с газом на единице поверхности частицы. В области диаметров частицы  $d_m < d < d_{e2}$  критическое значение начальной температуры уменьшается с уменьшением диаметра частицы, что объясняется относительным ростом теплопотерь излучением и уменьшением массопереноса окислителя к единице поверхности частицы. При начальной температуре частицы меньше критического значения для данного диаметра (рис. 4а и 5а, кривая 1) частица практически инертно охлаждается. При начальной температуре частицы выше критического значения происходит переход на высокотемпературный режим тепломассообмена и кинетики химических реакций (рис. 4а и 5а, кривая 2). Сравнительно невысокие значения критического значения начальной температуры позволяет не учитывать реакции (III) при определении условий зажигания углеродных частиц и использовании зависимостей (6) и (7).

Как было показано в [1], при высокотемпературном окислении при протекании лишь гетерогенных реакций (I)-(II), температура частицы очень близка к стационарным значениям, полученных из зависимостей (6) и (7). Это согласование нестационарных и стационарных зависимостей позволяет для рассматриваемого в работе случая (учет реакции (III)) корректировать стационарную зависимость (рис. 5, кривая 3).

Таким образом, учет эндотермической реакции окисления углекислого газа (рис. 5) приводит, как и отмечалось ранее, к понижению температуры высокотемпературного окисления. Наиболее существенно это наблюдается для частиц с диаметром менее 1 мм. Максимальная температура частицы одинакова для частиц с начальным диаметром  $d_m < d_b < d_{e2}$ .

Критический диаметр, соответствующий самопроизвольному погасанию частицы, незначительно отличается от предельного значения  $d_{e2}$ , являющийся нижним пределом высокотемпературного квазистационарного окисления при данных внешних условиях. Снижение температуры горения за счет эндотермической реакции (III) приводит к уменьшению скорости химического преобразования углерода. В результате это позволяет объяснить незначительное увеличение размера частицы при самопроизвольном потухании.

Стефановское течение играет существенную роль при определении температур горения и характеристик самопроизвольного потухания. Учет теплообмена излучением, естественно, необходим при рассмотрении высокотемпературных состояний (режимов горения) и верхнего предела по диаметру области зажигания углеродных частиц. Влиянием этих процессов можно пренебречь при определении условий зажигания в достаточно большом интервале размеров углеродных частиц.

**Выводы.** Таким образом, показано, что гетерогенная эндотермическая реакция взаимодействия углекислого газа с поверхностью углерода, идущая с выделением угарного газа, оказывает существенное влияние на суммарную скорость превращения углеродных частиц при высоких температурах. Минимальная температура частицы, выше которой следует учитывать эту реакцию, снижается с увеличением диаметра, что объясняется выходом данной реакции из кинетической области и возрастанием числа Семенова.

При невысоких температурах частицы на ее поверхности образуются практически в равных количествах углекислый CO<sub>2</sub> и угарный газ CO. За счет включения эндотермической реакции на поверхности преимущественно появляется только угарный газ CO. Поэтому на зависимости поверхностной концентрации углекислого газа от температуры и диаметра наблюдается максимум. При высоких температурах углерод преимущественно исчезает в реакции с образованием угарного газа. Уменьшение температуры горения при учете эндотермической реакции объясняет увеличение диаметра при самопроизвольном погасании углеродной частицы.

#### Литература:

- Калинчак В.В., Черненко А.С., Зуй О.Н., Зуев А.А., Огороднюк В.А. Горение и самопроизвольное потухание пористых углеродных частиц в азотно-кислородных смесях при различных начальных температурах // Физика аэродисперсных систем. – 2009. – №.46. – С. 80-94.
- Калинчак В.В. Влияние излучения на критические режимы тепло- и массообмена при параллельных реакциях на поверхности частицы // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, №4. – С. 63 -74.
- Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов // В.В. Померанцев. 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986. – 312с.
- 4. Калинчак В.В. Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и тепломассообмен углеродных частиц с газами // Инженерно-физический журнал. – 2001. – Т.74, №2. – С.51-55.
- Калинчак В.В., Зуй О.Н., Орловская С.Г. Влияние температуры и диаметра пористых углеродных частиц на кинетику химических реакций и тепломассообмен с воздухом // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т.43, №5. – С.780-788.
- Курятников В.В. Роль поверхностных свойств диспергированного угля в процессах его воспламенения // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т.19, № 5. – С. 18-21.
- Головина Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат, 1983. – 173 с.

# Калінчак В.В., Черненко О. С.

# Вплив реакції взаємодії вуглекислого газу з вуглецем на характеристики високотемпературного тепломасообміну поруватої вуглецевої частинки

#### АНОТАЦІЯ

Проведений аналіз впливу вторинної гетерогенної реакції  $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ , що протікає одночасно з основними реакціями  $C+O_2 \rightarrow CO_2$  і  $2C+O_2 \rightarrow 2CO$ , на значення концентрацій газоподібних вихідних речовин і продуктів реакцій поблизу поверхні вуглецевої поруватої частинки. Досліджуються температурні залежності швидкості реагування вуглецю при різних температурах. Показана необхідність врахування ендотермічної реакції  $C+CO_2 \rightarrow 2CO$  при вивченні характеристик високотемпературного тепломасообміну і кінетики окислення дрібних частинок при їх запаленні в азотно-кисневих сумішах кімнатної температури.

## Kalinchak V.V., Chernenco A.S.

# Influence of carbon dioxide reaction with carbon on characteristics of high temperature heat and mass transfer of porous carbon particle

#### SUMMARY

Effect of the secondary geterogeneous reaction  $C+CO_2 \rightarrow 2CO$ , which accompanies the basic reactions  $C+O_2 \rightarrow CO_2$  and  $2C+O_2 \rightarrow 2CO$ , on gaseous species concentrations near porous carbon particle is analyzed. Temperature dependencies of chemical reactions rates are studied. It is shown that endothermic reaction should be taken into account to study fine particles ignition at room temperature in air.

# Бойчук Л.В., Шевчук В.Г., Кондратьев Е.Н., Золотко А.Н.

Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского национального университета им. И. И. Мечникова

# Ламинарное пламя в комбинированных газовзвесях І. Постановка задачи

Представлена теоретическая модель ламинарного пламени в двухкомпонентных газовзвесях частиц твердых горючих в предположении диффузионного режима горения частиц при постоянной мощности тепловыделения в волне горения. Модель позволяет рассчитывать скорость и структуру волны горения. Показана возможность существования четырех основных режимов горения - слияния, переходного, управления и отрыва.

Комбинированные составы являются распространенным типом горючих систем. В широком смысле слова к ним относятся смеси различных газообразных горючих с окислителем, двух- или более компонентные газовзвеси твердых горючих, взвеси твердого и жидкого горючего в газообразном окислителе, взвеси твердого и газообразного горючего (гибридные смеси), смеси различных твердых горючих и окислителей. К таким составам можно отнести и полидисперсные газовзвеси, в частности, бинарные композиции мелко- и крупнодисперсного порошка одного горючего.

Вопросам исследования сложных многостадийных химических превращений в пламенах путем представления этих процессов набором последовательных или параллельных брутто- стадий применительно к горению газовых смесей либо конденсированных веществ (пороха, BB, CBC-системы) посвящено большое количество работ, достаточно полный анализ которых проведен в [1]. В то же время в литературе крайне ограничены работы, посвященные исследованию стадийного горения газодисперсных систем. Впервые стадийность применительно к воспламенению дисперсных систем была рассмотрена в [2,3]. В работе [2] аналитически определены критические условия воспламенения и потухания в случае протекания на равнодоступной поверхности нескольких параллельных реакций. В работе [3] аналогичная задача решена для последовательных гетерогенных реакций.

В работе [4] предложена численная математическая модель, описывающая нестационарное горение бидисперсной газовзвеси, частицы которой одинаковы по химическому составу, но отличаются по размеру. При анализе волны горения по аналогии с газофазными комбинированными системами выделены режимы слияния, управления и отрыва. Аналитические и экспериментальные подходы к ламинарному пламени в комбинированных газовзвесях представлены в работах [5,6].

В продолжение этих исследований предлагается цикл работ по изучению ламинарного пламени в комбинированных двухкомпонентных газовзвесях Al -Mg, Zr - Al, Al - Fe, Al - B. В первых двух работах развиваются теоретические представления, включающие постановку задачи и ее различные упрощенные варианты. Последующие две работы посвящены экспериментальному исследованию и сопоставлению с теоретическими результатами.

Постановка задачи. Рассмотрим газовзвесь, состоящую из двух компонентов (фракций) частиц разной химической природы с существенно различными характеристиками воспламенения и горения частиц. Из-за особенностей горения газовзвеси непосредственный перенос результатов стадийного горения гомогенных систем с параллельными реакциями [1] для описания горения комбинированной газовзвеси неправомерен. Одной из главных таких особенностей является возможность горения частиц в диффузионном режиме, когда скорость горения определяется массообменом частицы с газом.

Введем следующие допущения:

1. Предполагается избыток окислителя во взвеси. Это ограничение позволяет рассматривать только тепловое взаимодействие между горящими компонентами, кроме того, не учитывает выгорание окислителя при горении каждой из фракций.

2. Теплоемкостью конденсированной фазы в общем уравнении теплового баланса пренебрегаем. Это не принципиальное допущение, но оно существенно упрощает конечное аналитическое выражение. Для аэровзвеси металлов, характеризующихся большой калорийностью горючего, нижний концентрационный предел распространения пламени соответствует достаточно малым массовым концентрациям твердой фазы, например, для Mg ~ 0.04 кг/м<sup>3</sup> Al ~ 0.06 кг/м<sup>3</sup>. Поэтому для большинства реальных ситуаций это упрощение вполне допусти-MO.

3. Предполагается, что частицы обеих фракций горят в диффузионном режиме. Это принципиальное допущение, позволяющее считать скорость горения частиц не зависящей от температуры среды, поскольку в диффузионном режиме эта зависимость слабая (не экспоненциальная).

4. Массовая скорость диффузионного горения частицы падает по мере ее

выгорания  $\frac{dm}{dt} \sim \left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^{1/2}$ , (где  $\tau_c$  – время горения частицы). Реальную функ-

цию тепловыделения заменим модельной «ступенькой»  $\frac{QB}{\tau}$  (где Q – тепловой

эффект, B – массовая концентрация компонента) так, чтобы интегральные способности модельного источника и частицы были одинаковы. Скорость тепловыделения в начале горения для модельного источник в 1.5 раза ниже, чем для частицы, что должно приводить к незначительному занижению расчетной скорости.

5. Считаем, что частица воспламеняется и «мгновенно» переходит в диффузионный режим горения, когда ее температура при инертном прогреве становится равной температуре в режиме самовоспламенения  $T_{si}$  [7] (т.е. пренебрегаем тепловыделением в зоне прогрева).

С учетом высказанных допущений объемная мощность источников в зоне горения R(x) для первой фракции запишется в виде  $\frac{B_1Q_1}{\tau_{z1}}$ , для второй  $-\frac{B_2Q_2}{\tau_{z2}}$ .

Если зоны горения первой и второй фракции перекрываются, то в области перекрытия  $R(x) = \frac{B_1 Q_1}{\tau_1} + \frac{B_2 Q_2}{\tau_2}$ .

Уравнение теплопередачи для плоского одномерного фронта пламени в координатах, связанных с фронтом (начало координат совмещаем с местом воспламенения первой фракции), запишется в виде

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} - c\rho v \frac{dT}{dx} = -R(x).$$
(1)

Здесь c и  $\rho$ , в соответствии с допущением 2, теплоемкость и плотность газа соответственно, v – искомая стационарная (нормальная) скорость пламени.

Для определения координат воспламенения каждой из фракций уравнение (1) необходимо дополнить, согласно предположению 5, уравнением инертного прогрева частиц

$$vc_{s1}m_1\frac{dT_{s1}}{dx} = -\alpha_1(T_{s1} - T)S_1,$$
(2)

$$vc_{s2}m_2\frac{dT_{s2}}{dx} = -\alpha_2(T_{s2} - T)S_2.$$
 (3)

Здесь  $c_{si}$  – удельные теплоемкости частиц,  $m_i$  – их массы,  $S_i$  – поверхности. В уравнениях (1) – (3) перейдем к следующим безразмерным переменным:  $\theta = \frac{T}{T_0}$  – температура газа ( $T_0$  – начальная температура),  $\theta_s = \frac{T_s}{T_0}$  – безразмерная

температура частицы,  $y = \frac{x}{v\tau_e}$  – безразмерная координата. Соответственно,  $\theta_{sil}$ ,

θ<sub>si2</sub>, θ<sub>i1</sub>, θ<sub>i2</sub> – температуры частиц и газа в местах их воспламенения.

Введем также следующие безразмерные параметры:  $\kappa = \frac{v^2 \tau_{a1}}{a}$  – безразмерная скорость пламени, представляющая собой отношение ширины зоны горения к ширине зоны прогрева первой фракции  $\left(a = \frac{\lambda}{c\rho}\right)$ ,  $q = \frac{Q_2 B_2}{Q_1 B_1}$  – отношение теплотворных способностей фракций,  $\mu = \frac{(T_{si1} - T_0)c\rho}{B_1 Q_1}$  – обратная безразмерная концентрация первой фракции. Концентрация, при которой  $\mu = 1$ , является

нижним концентрация первой фракции. Концентрация, при которой  $\mu = 1$ , является нижним концентрационным пределом распространения пламени по первой фракции, так как при такой концентрации выделенного тепла хватает только на

прогрев этой фракции до температуры ее воспламенения. Величины  $\xi_1 = \frac{2B_1C_{s1}}{3c\rho}\chi_1$ ,  $\xi_2 = \frac{2B_2C_{s2}}{3c\rho}\chi_2$  – отношения времен теплообмена и горения частиц (время диффузионного горения частицы, характерное время теплообмена, полагая D = a, получаем выражение для  $\xi$ ). При гетерогенном горении частицы множитель  $\chi = 1$ , при газофазном и парофазном горении  $\chi > 1$  ( $\chi$  по сути есть отношение поверхности горения к поверхности частицы),  $p = \tau_1/\tau_2$  – отношение времен горения фракций.

В выбранных переменных исходная задача принимает вид

$$\frac{d^2\theta}{dy^2} - \kappa \frac{d\theta}{dy} = -R.$$
(4)

где R = 0 – вне зоны горения;  $R = \frac{\kappa}{\mu}(\theta_{si1} - 1)$  – в зоне, где горит первая фракция;

 $R = \frac{\kappa}{\mu}(\theta_{si2} - 1)pq$  – в зоне, где горит вторая фракция;  $R = \frac{\kappa}{\mu}(1 + pq)(\theta_{si1} - 1)$  – в

зоне, где фронты горения первой и второй фракции перекрываются.

$$\frac{d\theta_{s1}}{dy} = -(\theta_{s1} - \theta)\frac{1}{\xi},\tag{5}$$

$$\frac{d\theta_{s2}}{dy} = -(\theta_{s2} - \theta)\frac{1}{\xi}.$$
(6)

Стационарное распространение волны горения в двухфракционной газовзвеси предполагает существование стационарной структуры зоны горения: постоянных во времени ширин зон горения каждой фракции и расстояния между точками их воспламенения (в дальнейшем это безразмерное расстояние будем обозначать через Z).

Рассмотрим возможные варианты структуры зоны горения (рис. 1). Для определенности полагаем, что температура воспламенения частиц первой



Рис. 1. Варианты структуры волны горения в двухфракционной газовзвеси

фракции (изображено низкой ступенькой) ниже, чем второй (высокая ступенька).

Вариант 1. Z < 1 – зоны горения перекрываются, граничные условия уравнений (5) – (6) запишутся в виде:

$$y \to -\infty, \ \theta_{si1} = \theta_{1,2}; \qquad y = 0, \qquad \theta_{si} = \theta_{si1}, y = Z, \qquad \theta_{s2} = \theta_{si2}, \qquad y = Z + \frac{1}{p}, \ \frac{d\theta}{dy} = 0.$$

Вариант 2. Z > 1 – зоны горения фракций разделены промежутком 1 < y < Z, где нет химических реакций, вторая фракция продолжает прогреваться инертно:

$$y \to -\infty, \ \theta_{s1,2} = \theta_{1,2} = 1; \qquad y = 0, \qquad \theta_{si} = \theta_{si1}, y = Z, \qquad \theta_{s2} = \theta_{si2}; \qquad y = Z + \frac{1}{p}, \qquad \frac{d\theta}{dy} = 0.$$

Возможна и такая структура франта, когда первой воспламеняется и горит вторая фракция с большей, чем у первой, температурой воспламенения частиц – Z < 0. Такой фронт будем называть обращенным. Он может реализовываться, например, если размер частиц первой фракции больше, чем второй, и, соответственно, частица первой фракции прогревается медленнее.

**Вариант 3.** Z < 0,  $|Z| \le 1$  – обращенный фронт, зоны горения перекрываются:

$$y \to -\infty, \quad \theta_{s1,2} = \theta_{1,2}; \qquad y = -Z, \quad \theta_{s2} = \theta_{si2}, \\ y = 0, \qquad \theta_{s1} = \theta_{si1}, \qquad y = 1, \quad \frac{d\theta}{dv} = 0.$$

Вариант 4. Z < 0,  $|Z| \ge 1$  – обращенный фронт зоны горения фракций разделены:

$$y \to -\infty, \quad \theta_{s1,2} = \theta_{1,2} = 1; \qquad y = -Z, \quad \theta_{s2} = \theta_{s12}, \\ y = 0, \qquad \theta_s = \theta_{s11}, \qquad y = 1, \qquad \frac{d\theta}{dy} = 0.$$

**Однотемпературное приближение.** Поставленная задача в однотемпературном приближении, когда,  $\theta = \theta_{s1,2}$  позволяет, с одной стороны получить простые для анализа аналитические варианты, с другой – выделить эффекты, специфические для двухтемпературной задачи.

Очевидно, что однотемпературное приближение проходит, когда характерное время теплообмена частиц с газом много меньше времени нахождения частиц в зоне прогрева (медленное горение) –  $\tau_{npocp}/\tau_{mo} >> 1$ .

В этом случае условия применимости этого приближения запишутся следующим образом:

для первой фракции 
$$\frac{1}{\kappa\xi_1} >> 1$$
, (7)

для второй фракции 
$$\frac{p}{\xi_2} \left( \frac{1}{\kappa} + Z \right) >> 1.$$
 (8)

71

В однотемпературном приближении обращенные фронты существовать не могут, поэтому решения ищутся только для первого и второго вариантов. Для структуры с перекрывающимися зонами горения уравнения теплопроводности и граничные условия запишутся следующим образом:

Зона «0» - инертный прогрев обеих фракций

$$\frac{d^2\theta}{dy^2} - \kappa \frac{d\theta}{dy} = 0,$$
  
 $y \rightarrow -\infty, \theta = 1; \qquad y = 0, \ \theta = \theta_{i1}.$   
Зона «I» – горение первой фракции (вторая продолжает греться инертно)

$$\frac{d^2\theta}{dy^2} - \kappa \frac{d\theta}{dy} = \frac{\kappa}{\mu} (1 - \theta_{i1});$$
  

$$y = 0, \ \theta = \theta_{i1}; \qquad y = Z, \ \theta = \theta_{i1}.$$

Зона «II» - горение обеих фракций

$$\frac{d^2\theta}{dy^2} - \kappa \frac{d\theta}{dy} = \frac{\kappa}{\mu} (1 - \theta_{i1})(1 + pq);$$
  
$$y = Z - \frac{d\theta}{dy}\Big|_{Z=0} = \frac{d\theta}{dy}\Big|_{Z=0}; \qquad y = Z + \frac{1}{p} - \frac{d\theta}{dy}\Big|_{(Z + \frac{1}{p}) = 0} = \frac{d\theta}{dy}\Big|_{(Z + \frac{1}{p}) = 0}$$

Зона «III» - горение второй фракции

$$\frac{d^2\theta}{dy^2} - \kappa \frac{d\theta}{dy} = \frac{\kappa}{\theta} (1 - \theta_{i1});$$
  
$$y = 1 - \frac{d\theta}{dy} = 0, \quad y = Z + \frac{1}{p} - \frac{d\theta}{dy}\Big|_{II} = \frac{d\theta}{dy}\Big|_{III}, \quad \theta\Big|_{II} = \theta\Big|_{III}.$$

Решения для соответствующих зон. Зона «0»:

$$\theta = (\theta_{i1} - 1)e^{\kappa y} + 1.$$

Зона «І»:

$$\theta = \theta_{i1} + \frac{(\theta_{i1} - 1)}{\mu} y + \left[ \frac{\theta_{i2} - \theta_{i1} - \frac{(\theta_{i1} - 1)}{\mu} Z}{e^{\kappa Z} - 1} \right] e^{\kappa y} - \left[ \frac{\theta_{i2} - \theta_{i1} - \frac{(\theta_{i1} - 1)}{\mu} Z}{e^{\kappa Z} - 1} \right],$$

$$30\text{Ha «II»: } \theta = \frac{\theta_{i1} - 1}{\kappa \mu} + \frac{pq}{\kappa \mu} (\theta_{i1} - 1) + \left[ \frac{\theta_{i2} - \theta_{i1} - \frac{(\theta_{i1} - 1)}{\mu} Z}{e^{\kappa Z} - 1} \right] e^{\kappa y}.$$

$$30\text{Ha «III»: } \theta = \frac{\theta_{i1} - 1}{\kappa \mu} + \frac{1 - \theta_{i1}}{\kappa \mu} e^{-\kappa} e^{\kappa y} + \frac{\theta_{i1} - 1}{\mu} y + F.$$

Тогда уравнения для нахождения безразмерной скорости пламени и расстояние Z для конфигурации волны горения с перекрывающимися зонами горения фракций запишутся следующим образом:
$$Z < 1, \qquad \left(\frac{\theta_{i2} - 1}{\theta_{i1} - 1}\right) \kappa \mu + \varphi - \kappa \mu \varphi - \ln \varphi = 1 \qquad (9)$$
$$Z = \frac{1}{\kappa} \ln \varphi, \qquad \varphi = \frac{(1 - e^{-\frac{\kappa}{p}})pq}{e^{-\kappa} - 1 + \kappa \mu}.$$

где

Аналогично вышеизложенной процедуре, для волны горения с разделенными зонами (вариант 2):

# $Z > 1, \qquad \qquad \frac{\kappa \left(\mu \frac{\theta_{i2} - 1}{\theta_{i1} - 1} - 1\right)}{\varphi(\kappa \mu - 1 + e^{-\kappa})} = 1, \qquad (10)$ $Z = \frac{1}{\kappa} \ln \varphi, \qquad \qquad \varphi = \frac{(1 - e^{-\frac{\kappa}{p}})pq}{\kappa \mu - 1 + e^{-\kappa}}.$

где

Уравнения (9) и (10) совпадают при Z = 1, когда вторая фракция воспламеняется сразу же после сгорания первой.

Прейдем к анализу полученных результатов.

На рис. 2 приведены зависимости к(q) рассчитанные по уравнениям (9) и (10) при различных значениях параметра µ. При этом принимались следующие значения параметров: p = 0.3,  $\frac{\theta_{i2} - 1}{\theta_{i1} - 1} - 2$ , что соответствует соотношению меж-

ду временами горения и температурами воспламенения равноразмерных частиц магния и алюминия. Двойные кривые на рис.2 соответствуют второму варианту структуры зоны горения (Z > 1) одиночные – первому (Z < 1). Пунктиром обозначена скорость распространения пламени по однокомпонентной газовзвеси в



**Рис.2.** Зависимость безразмерной скорости пламени от относительной концентрации второй фракции



области, где стационарного пламени в двухфракционной газовзвеси не существует.

Как видно из рисунка, при  $\mu \le 0.5$  стационарный фронт в двухфракционной взвеси существует (так как стационарно горят обе фракции) и при  $q \to 0$  т.е. при сколь угодно малых концентрациях второй фракции. При  $\mu < 0.5$  концентрация первой фракции такова, что тепла от ее сгорания больше или достаточно для прогрева газа до температуры воспламенения второй фракции, причем вторая фракция воспламеняется еще при горении первой, т.е. фронты горения сливаются. В пределе, когда кZ << 1 михельсоновские зоны фронтов горения обеих фракций совпадают. В этом случае режим горения подобный режиму слияния в гомогенных системах со стадийным протеканием реакций [7]. Легко показать, что в этом случае скорость горения двухфракционной взвеси равна скорости горения монофракционной взвеси с температурой воспламенения, как у первой фракции и тепловым потоком из зоны горения, равным суммарному тепловому потоку из зоны горения каждой фракции.

При  $\mu > 0.5$  тепла от сгорания первой фракции не достаточно для разогрева второй до температуры воспламенения. Для этого уже необходимо тепло, которое должно передаваться из зоны горения второй фракции. Предельное условие стационарного фронта горения двух фракций в этом случае принимают вид

$$\mu - q \left(\frac{\theta_{i1} - 1}{\theta_{i2} - 1}\right) \leq \frac{\theta_{i1} - 1}{\theta_{i2} - 1} \tag{11}$$

или в размерном виде

$$\frac{B_1 Q_1 + B_2 Q_2}{c\rho} \ge T_{i2} - T_0.$$
(12)

Для этого варианта уравнение для нахождения скорости пламени структуры с разделенными фронтами горения можно переписать в виде

$$1 - e^{\frac{\kappa}{p}} = \frac{\mu'\kappa}{p},$$
(13)  

$$\mu' = \frac{c\rho(T_{i2} - T^*)}{B_2 Q_2}, \quad T^* = \frac{B_1 Q_1}{c\rho} = T_0.$$

Это выражение, по сути, представляет собой уравнение для скорости пламени по второй фракции с начальной температурой, определяемой сгоранием первой фракции. Это скорость выше, чем скорость распространения пламени по первой фракции. При этом, фронт пламени по второй фракции «догоняет» волну горения, идущую по первой фракции, и подходит к ней настолько близко, чтобы его вклад в прогрев первой фракции привел к выравниванию скоростей обоих фронтов. В гомогенных газовых системах аналогичный режим горения назван режимом «управления» [1], когда реакция с большой энергией активации, т.е. включающаяся при более высокой температуре, как бы подталкивает волну горения первой реакции.



Рис.3. Область существования индукционного горения второй фракции. «Однотемпературное приближение». 1 – нижняя граница области. 2, 3, 4 – верхняя граница области. 2 – p = 3; 3 – p = 1; 4 – p = 0.3.

Однако, в отличие от гомогенных систем, переход от режима «слияния» к режиму «управления» осуществляется при изменении параметров системы не скачком (в узком диапазоне изменения параметров [1]), а существует широкая переходная область, когда зоны горения фракций перекрываются (Z < 1), а михельсоновские зоны фронтов разнесены. Указанное отличие обусловлено тем, что для диффузионного режима горения частиц ширина зоны горения не мала по сравнению с шириной зоны прогрева.

Наконец, в области параметров, левая граница которых определяется условием (13), а правая – условием  $\kappa > \kappa_m$ , (где  $\kappa_m$  – скорость пламени только по первой фракции  $\kappa_m \mu - 1 + e^{-\kappa \mu} = 0$ ) вторая фракция воспламеняется за счет саморазогрева по истечении некоторого времени индукции после сгорания первой фракции. Такой режим горения обеих фракций естественно назвать индукционным (на рис. 1 область реализации индукционного режима заштрихована). Диапазон реализации этого режима сильно зависит от параметра  $p = \tau_1/\tau_2$ . Область существования этого режима показана на рис. 3. Нижняя граница индукционного режима определяется выражением

$$\mu - q \frac{\theta_{si1} - 1}{\theta_{si2} - 1} = 0.5$$

Проиллюстрируем работу предложенной модели на примере расчета скорости пламени в двухкомпонентной аэровзвеси частиц магния и алюминия. Зафиксируем полную массовую концентрацию взвеси и рассчитаем изменение скорости пламени при варьировании процентного соотношения компонентов. При расчете константы скорости диффузионного горения частиц полагались равными



Рис. 4. Зависимость скорости пламени от процентного содержания компонент в двухкомпонентной газовзвеси Mg-Al. 1 – Mg + Al 2 – Al +инерт. 3 – Mg + инерт. d<sub>Al</sub> = d<sub>Mg</sub> = 10 мкм; B = 100 мг/л.

$$K_{Mg} = 100 \text{ c/cm}^2, K_{Al} = 300 \text{ c/cm}^2,$$
  
 $K_{SiMg(d=10mkm)} = 1200 \text{ K}, K_{SiAl(d=10mkm)} = 2300 \text{ K}.$ 

На рис.4 для сравнения также приведен расчет по монофракциям в предположении, что второй компонент заменен инертом. Приведенное сопоставление демонстрирует, что скорость пламени в двухфракционной газовзвеси не является аддитивной величиной скоростей по моновзвесям компонентов.

#### Заключение.

Теоретический анализ ламинарного распространения пламени в двухкомпонентных газовзвесях показал, что в зависимости от степени теплового взаимодействия между горящими фракциями, определяемого параметрами системы, возможно существования четырех режимов горения:

 слияния – михельсоновские зоны прогрева обеих фракций перекрываются, скорость пламени определяется температурой воспламенения первой фракции и тепловым потоком, равным суммарному тепловому потоку из зоны горения обеих фракций;

 переходного – михельсоновские зоны прогрева разделены, зоны химического реагирования фракций перекрываются; - управления – фронты горения обеих фракций разделены, скорость пламени определяется скоростью распространения волны горения по второй фракции, подогретой за счет сгорания первой;

- индукционного (отрыва) – скорость пламени определяется скоростью горения первой фракции, вторая воспламеняется и горит в индукционном режиме и не оказывает влияния на скорость пламен.

#### Литература:

- 1. Математическая теория горения и взрыва / Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. М.:Наука, 1980. 478 с.
- Золотко А.Н., Клячко Л.А. Критические условия в гетерогенных системах с параллельными реакциями // Физика горения и взрыва. – 1979.- Т.15, №3. – С. 3 -9.
- 3. Золотко А.Н., Вовчук Я.И. Воспламенение дисперсных гетерогенных систем с параллельными реакциями // Физика горения и взрыва. 1983.- Т.19, №2. С. 10 -17.
- 4. Вольперт В.А. Кришеник П.М. Нестационарные режимы распространения двухстадийной волны горения. Препринт ОИХФ. – Черноголовка, 1985.
- Бойчук Л.В., Горошин С.В., Золотко А.Н.. Стационарное пламя в двухфракционной газовзвеси. VIII Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Октябрь, 1986, Ташкент. Тезисы докладов, С. 69-72.
- Бойчук Л.В., Горошин С.В. Горение двухфракционной газовзвеси. В сб. Тепломассообмен в химически реагирующих средах. Материалы международной школысеминара.Ч.З. Минск, 1989, С.158-165.
- 7. Кондратьев Е.Н., Шевчук В.Г., Полицук Д.И. Анализ предельных условий распространения пламени в газовзвесях // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т.17, №5. – С.125-127.

# Бойчук Л.В.,Шевчук В.Г., Кондрат'єв Є.М., Золотко А.Н.

## Ламінарне полум'я в комбінованих газозависах. І. Постановка задачі.

#### АНОТАЦІЯ

Наведена теоретична модель ламінарного полум'я в двокомпонентних газозависах частинок твердих пальних в припущенні дифузійного режиму горіння частинок і сталої потужності тепловиділення у фронті полум'я. Модель дозволяє розраховувати швидкість та структуру хвилі горіння. Показана можливість існування чотирьох основних режимів горіння – злиття, перехідного, управління і відриву.

## Boychuk L. V., Shevchuk V. G., Kondratyev E.K., Zolotko A. N.

## Laminar flames in the combined case I. Formulation of the problem.

#### SUMMARY

The laminar flame in two-component suspensions of solid fuel particles is modeled theoretically on the assumption of diffusion-controlled particles combustion and constant rate of heat production in the flame front. The model allows defining the combustion wave speed and structure. Four combustion modes are shown to be possible - the merging mode, the transitient one, the controllable mode and finally the induction one.

# Бойчук Л.В., Шевчук В.Г., Кондратьев Е.Н., Золотко А.Н.

Институт горения и нетрадиционных технологий Одесского национального университета им. И. И. Мечникова

## Ламинарное пламя в комбинированных газовзвесях. II Двухтемпературное приближение.

В рамках ранее развитого подхода к описанию структуры зоны горения и скорости пламени в бинарных газовзвесях, состоящих из частиц различной природы, горящих в диффузионном режиме, проведен учет различия температур твердых компонентов и газовой фазы. Показано, что учет двухтемпературных эффектов приводит к более чем двукратному снижению расчетных значений скорости пламени и трансформирует области реализации режимов ламинарного горения газовзвесей.

В предыдущей статье данного цикла работ по теоретическому и экспериментальному исследованию процессов распространения пламени в комбинированных газовзвесях, частицы которых горят в диффузионном режиме, была осуществлена общая постановка задачи о структуре и скорости ламинарной волны горения в бинарных композициях горючих различной природы. В рамках однотемпературного приближения проанализированы возможные режимы волнового горения таких систем.

В случае, когда характерное время инертного прогрева частиц становится сравнимым с характерным временем нахождения фракций в зоне их прогрева, температура газа в месте воспламенения частиц существенно превосходит температуру их самовоспламенения и является функцией скорости распространения пламени и других параметров задачи.

$$\theta_i = f(\theta_{si}, \kappa, \mu, g...)$$

В рамках принятых ранее допущений и введенных безразмерных переменных для определения этой функции необходимо решать уравнения (5-6), подставив в них профили температуры газа, полученные из решения уравнения (4), (см. часть 1. Постановка задачи). Поскольку граничные условия уравнений (4-6) для каждого из четырех вариантов структуры фронта горения разные, необходимо получить четыре пары выражений, связывающих температуры самовоспламенения фракций  $\theta_{sil,2}$  с температурой газа в местах воспламенения частиц. Совместно с четырьмя уравнениями для определения скорости пламени они образуют замкнутую систему для определения искомых параметров задачи.

Для первого варианта структуры (Z < 1, зоны горения перекрываются, первой воспламеняется фракция 1) система уравнений принимает вид

$$\begin{cases} \frac{\theta_{i2} - 1}{\theta_{i1} - 1} \kappa \mu (1 + \kappa \xi_1) + \varphi - \varphi \kappa \mu (1 + \kappa \xi_2) - \ln \varphi = 1 \\ \varphi = \frac{1 - e^{-\kappa/p}}{\kappa \mu (1 + \kappa \xi_1) - 1 + e^{-\kappa}} pg; \quad Z = \frac{1}{\kappa} \ln \varphi \\ \theta_{i1} = (\theta_{si1} - 1)(1 + \kappa \xi_1) + 1 \\ \theta_{i2} = A_2 (e^{\kappa Z} - 1)A_1 + \theta_{i1} + (\theta_{si1} - 1)Z/\mu \\ A_1 = e^{\frac{-pZ}{\xi_2}} \left[ 1 - 1/(1 + \kappa \xi_2/p) \right] - 1 + e^{\kappa Z}/(1 + \kappa \xi_2/p), \end{cases}$$
(1)

где

$$A_{2} = \theta_{si2} - \left(1 - e^{\frac{-pZ}{\xi_{2}}}\right) \left[\theta_{si1} - \frac{(\theta_{si1} - 1)\xi_{2}}{\mu p}\right] - e^{\frac{-pZ}{\xi_{2}}} \left(1 + \frac{\theta_{si1} - 1}{1 + \kappa\xi_{2}/p}\right) - \frac{\theta_{si1} - 1}{\mu}Z$$

Для второго варианта, когда Z >1 (зоны горения разнесены)

$$\begin{cases} \frac{\mu(\theta_{i_2} - 1)}{\theta_{i_1} - 1} - pg \frac{1 - e^{-\kappa/p}}{\kappa} = 1 \\ Z = \frac{1}{\kappa} \ln \varphi \\ \theta_{i_1} = (\theta_{i_1} - 1)(1 + \kappa\xi_1) + 1 \\ \theta_{i_2} = E_1 / E_2 \end{cases}$$
(2)

где

$$\begin{split} E_{1} &= \left(e^{\kappa} - e^{\kappa Z}\right) \left(\theta_{si2} - B_{1}e^{\frac{-p(Z-1)}{\xi_{2}}}\right) + B_{2}e^{\frac{-p(Z-1)}{\xi_{2}}} \left(\frac{e^{\kappa}}{\frac{\kappa\xi_{2}}{p} - 1} - e^{\kappa Z}\right) - B_{2}e^{\kappa Z} \left(\frac{1}{\kappa\xi_{2} + 1} + 1\right), \\ E_{2} &= e^{\kappa} \left(\frac{1}{\frac{\kappa\xi_{2}}{p}} - 1\right) e^{\frac{-p(Z-1)}{\xi_{2}}} - \frac{e^{\kappa Z}}{\frac{\kappa\xi_{2}}{p} + 1} + e^{\kappa}, \\ B_{1} &= \frac{\left(\theta_{si1} - 1\right)}{\kappa\mu} \left(1 - e^{-\frac{p}{\xi_{2}}}\right) + \left(\theta_{i1} - 1\right) \left[1 - 1/\kappa\mu(1 + \kappa\xi_{1})\right] \left(e^{\kappa} - e^{-\frac{p}{\xi_{2}}}\right) + \\ &+ \frac{\theta_{siq} - 1}{\mu} \left(1 + \frac{\xi_{2}}{p} + \frac{\xi_{2}}{p}e^{-\frac{p}{\xi_{2}}}\right) + \left(\theta_{i1} - 1\right) e^{-\frac{p}{\xi_{2}}} / \left(1 + \frac{\kappa\xi_{2}}{p}\right) + 1, \\ B_{2} &= \left(\theta_{si1} - 1\right) / \kappa\mu + \left(\theta_{i1} - 1\right) \left(1 - 1/\kappa\mu(1 + \kappa\mu\xi_{1})\right) e^{\kappa} + \left(\theta_{si1} - 1\right) / \mu + 1. \end{split}$$

Для расчета обращенных фронтов горения – 3-й вариант структуры зоны горения, рис. 2, можно воспользоваться теми же уравнениями (1), (2), если провести переобозначение фракций: 1↔2 и, соответственно, перейти к безразмерным величинам с нормировкой по параметрам второй фракции:



Рис.1 Зависимость безразмерной скорости пламени в двухкомпонентной газовзвеси от относительной концентрации второй фракции. Фиксированные параметры  $p_s=0,3; \xi_1=\xi_2=0,5; \theta_{i2}=7; \theta_{i1}=4.$ 

$$g' = 1/g; \qquad \mu' = \frac{\mu}{g} \frac{\theta_{si2} - 1}{\theta_{si1} - 1}; \qquad p' = 1/p; \qquad \kappa' = \kappa/p$$
  
$$\xi'_1 = \xi_2; \qquad \xi'_2 = \xi_1; \qquad \theta'_{si1} = \theta_{si2}; \qquad \theta'_{si2} = \theta_{si1}$$

На рис. 1 приведены рассчитанные зависимости  $\kappa(g)$  при различных значениях параметра  $\mu$  и при тех же значениях параметров р и  $\theta_{sil2}$ , что и аналогичные зависимости в однотемпературном приближении (рис. 1). Из сравнения результатов расчета в этих двух приближениях следует, что уровень безразмерных скоростей пламени в двухтемпературном приближении более чем в два раза ниже. Это объясняется сильным превышением температуры газа над температурой частиц в точках воспламенения, что в однотемпературном приближении было бы эквивалентно увеличению температуры самовоспламенения частиц. Это же обстоятельство приводит к трансформации по сравнению с однотемпературным вариантом области реализации индукционного режима горения. Кроме того, увеличение инерционности теплообмена второй фракции с газом (рост параметра  $\xi_2$ ) приводит к значительному расширению области реализации индукционного режима из-за падения скорости пламени по второй фракции. Если инерционность теплообмена второй фракции с газом больше, чем первой, то фактически невозможна реализация режима слияния, а область реализации (по параметрам µ и g) переходного режима (зоны горения фракций перекрываются – Z < 1) сильно сужается.

# Бойчук Л.В., Шевчук В.Г., Кондратьєв Є.Н., Золотко А.Н.

## Ламінарне полум'я в комбінованому газозавису. II. Двотемпературне наближення.

## АНОТАЦІЯ

В рамках раніше розвинутого підходу до опису структури зони горіння і швидкості полум'я в бінарному газозавису, що утворений частинками різної природи, які реагують в дифузійному режимі, враховано відміну температур твердих компонентів та газової фази. Показано, що врахування двохтемпературних ефектів призводить до більш ніж дворазавого зниження розрахованих значень швидкості полум'я, а також трансформує області реалізації режимів ламінарного горіння газозавису.

## Boychuk L.V., Shevchuk V.G., Kondratyev E.K., Zolotko A.N.

## The laminar flame in combined dusts. II. Two-temperature approach.

#### SUMMARY

In terms of the developed approach to gas suspensions diffusion-controlled combustion, particles-gas temperature difference is calculated. It is shown that two-temperature approach leads to a more than 2-fold decrease of the calculated flame velocities and transforms the limits of different modes of laminar combustion of dusts.

# **ГИДРОГАЗОДИНАМИКА**

## УДК531.745

## Кузнецов А.А., Конопасов Н.Г.

Владимирский государственный университет, г. Владимир, ул. Горького 87. Россия.

## «Вихревая модель» затопленной осесимметричной нагретой струи

На основе экспериментальных работ с малыми и крупными вихревыми кольцами предложена «вихревая модель» затопленной осесимметричной нагретой струи, как суперпозиции вихревых макроструктур. Разработана расчетная база для оценки распределения вертикальных скоростей «вихревой модели» и приведены результаты в сравнении с известными моделями распределения скоростей в симметричных газовых струях

Движение воздуха в атмосферных естественно-конвективных нагретых струях сопровождается непрерывной генерацией и последовательным взаимодействием пузырей, вихревых макроструктур и следов [1, 2]. Известно [1 - 3], что термики образуются и существуют в форме пузырей и в форме струй. Основание струй привязано к генерирующему участку поверхности. Термик в форме пузыря в конечном итоге эволюции представляет собой тороидальное вихревое образование, движущееся за счет архимедовых сил. Пузыри имеют размер до десятков метров и представляют собой плавающие термики, устойчивые к поперечному сдвигу ветровой нагрузки и способные автономно перемещаться на значительные расстояния. Вероятно, затопленные осесимметричные струи могут быть представлены их суперпозицией [3 - 5]. Цель работы – исследование правомерности представления осесимметричной турбулентной нагретой струи суперпозицией вихревых макроструктур.

Экспериментальная часть. Для достижения указанной цели и исследования возможностей применения вихревых колец в различных целях была создана экспериментальная установка [4, 5], имеющая сосредоточенный тепловыделитель и позволяющая на разных режимах работы получать и крупномасштабные вихри, и осесимметричные струи. При постоянном давлении на входе в форсунку и при непрерывной подаче топлива она создает в свободной атмосфере турбулентную вертикальную осесимметричную струю нагретых продуктов сгорания. Если топливо подавать на вход форсунки отдельными импульсами давления, разделенными достаточными промежутками времени (не менее 10 с), то получается серия независимых кольцевых вихрей, проходящих в атмосфере путь в сотни метров и достигающие размеров в десятки метров. Время жизни таких вихрей – сотни секунд [6].



Рис. 1. Принципиальная схема установки производства тороидальных вихрей



**Рис. 2.** Последовательные кадры кинограммы образования и движения вихря на начальном участке траектории через интервал времени (с) после воспламенения топлива. Обозначения: 1 – мачта-шар высотой 15 м и диаметром шара 3 м, форсунка и теплообменник (узел 4-5 см. рис. 1)

Образование вихрей происходит при сжигании порции топлива ТС-1, распыляемого центробежной шнековой форсункой, рассчитанной на расход 3.4 л/с при перепаде давления 100 атм. Схема установки представлена на рис. 1. Топливо из емкости 1 поступает в подкачивающий насос 2, а от него на вход насоса высокого давления 3 с регулируемой производительностью от 0 до 3.4 л/с и давлением до 250 атм. Далее через теплообменник 4 топливо поступает к центробежной форсунке 5. Тороидальный вихрь в атмосфере образуется при быстром (0.3 – 0.5 с) увеличении расхода топлива через форсунку от нулевого до максимального, выдержке максимального расхода в течение 2 с и резком выключении подачи топлива. Импульс вихрю сообщается топливом при его распылении и за счет архимедовой силы. Для визуализации вихря созданы условия его задымления (рис. 2). Кинографирование вихрей позволило получить сведения об их пространственно-временных характеристиках [6 - 8]. На рис. 2 представлена серия негативов, позволяющая проследить процесс образования пузыря, вихревой макроструктуры и следа при движении термика на начальном участке траектории.

Осесимметричная турбулентная нагретая струя как суперпозиция вихревых макроструктур. На основании данных опытов по регистрации ки-



Рис. 3. Схема измерений

нограмм, наблюдению и измерению параметров динамики зарождения и развития крупномасштабного кольцевого вихря при его движении в свободной атмосфере (рис. 2) было установлено, что с ростом высоты Н подъема меняются его скорость  $\upsilon$ , диаметр и угол расхождения  $\gamma$  без изменения горизонтальной ориентации (рис. 3) [6 – 8]. Основаниями к тому, чтобы представить осесимметричную турбулентную нагретую струю суперпозицией вихрей служат следующие экспериментальные факты:

- 1. При рассмотрении вихревой линии под некоторым углом возвышения в проекции видится эллипс, поэтому угловой размер видимой части определялся по отношению продольного и поперечного размеров вихря, или точнее видимой задымленной части, внутри которой расположена вихревая линия. При зарождении вихря, когда задымлен весь объем вихревой структуры, по кинограмме измерялся внешний диаметр D вихря по углу  $\theta$ , с определением его зависимости от высоты подъема (рис. 3). В этот интервал времени  $\theta = 23.7^{\circ}$ . По мере подъема, увеличения размеров, уменьшения задымления с проявлением вихревой структуры, когда размер *b* становится много меньше *d*, угол  $\theta$  уже составляет 23.2° и появляется возможность вычислить угол  $\gamma$ , который в 2 раза меньше. С учетом погрешности на задымление значения углов расхождения одиночного вихревого кольца и осесимметричной турбулентной струи практически совпадают [9].
- 2. Скорость вихря обратно-пропорциональна пройденному им расстоянию [6], что совпадает с зависимостью скорости турбулентной струи от расстояния до полюса [9].
- Источник струи (например, форсунка) создает вихри с одинаковой циркуляцией, которые при осевом взаимодействии могут менять только свои размеры. Вихри, следующие друг за другом с небольшими промежутками времени и в условиях отсутствия поперечного (ветрового) сдвига на активном

участке, взаимодействуют в осевом направлении с организацией «игры вихрей», или «чехарды» [7, 10]. При увеличении частоты генерации вихрей в «чехарду» вовлекается все большее их число. В предельном случае образуется системный осевой динамический процесс, определяемый как осесимметричная струя с макроскопической турбулентностью.

4. Вихри, следующие друг за другом с большими промежутками времени и в условиях поперечного (ветрового) сдвига на пассивном участке, взаимодействуют в радиальном направлении. При контакте вихрей происходит их объединение, скачкообразный рост диаметра с сопутствующим падением вертикальной составляющей скорости и резким торможением, что характерно и для пассивного участка осесимметричной струи [7 – 10].

К оценке распределения осевых скоростей в сечении осесимметричной струи. Если не учитывать непрерывный процесс вовлечения окружающего воздуха, то время жизни вихря в первом приближении должно расти пропорционально  $R^2$ . Учет фактора вовлечения в рост вихревой линии должен привести к уменьшению показателя степени. Опыты, проведенные с вихрями малых диаметров, показали, что время жизни вихря определено линейной функцией [11]. Измеренное время жизни вихря с начальным диаметром 3 м оказалось не менее 4 мин, а рассчитанное по данным [11] – 200 – 300 с.

Вышеприведенные аргументы дают основание считать, что профиль скоростей в сечении осесимметричной струи можно найти, если просуммировать эпюры скоростей кольцевых вихрей с радиусом R [11]. Дня решения этой задачи необходимо знать распределение осевых скоростей о<sub>г</sub> по сечению кольцевого вихря. Эту зависимость можно получить, используя условие постоянства циркуляции скорости вихря и закон Био-Савара [11]:

$$d\vec{\upsilon} = \frac{\Gamma}{4\pi} \cdot \frac{\left[ d\vec{L}, \vec{r} \right]}{r^3},\tag{1}$$

где  $d\vec{v}$  – вектор дополнительной индуцированной скорости элементом dL вихревого кольца,  $\Gamma$  – циркуляция вихря,  $\vec{r}$  – радиус вектор, проведенный от элемента dL к точке наблюдения.

После ряда преобразований можно получить выражение для скорости и её составляющих в любой точке пространства. Сравнение результатов с экспериментом показывает, что хорошее согласие наблюдается при не очень малых значениях г. Значительное расхождение наблюдается при r/R < 0.3 – в окрестности вихревой линии теория дает разрыв эпюры скоростей, а газ в этой области (ядро вихря) движется подобно твердому телу [12].

Рассмотрим этот вопрос с точки зрения молекулярно-кинетической теории. Выделим вокруг вихревой линии тор (рис. 4). Импульс, переносимый молекулами газа к вихревой линии, определяется турбулентной диффузией молекул в радиальном направлении. Поток молекул через поверхность тора радиусом  $r_0$  (масштаб турбулентности), окружающего вихревую линию



Рис. 4. К расчетной модели



**Рис. 5.** Распределение скоростей в пространстве вихря

$$\frac{dN}{dt} = \frac{1}{4}nS_T\upsilon_T,$$
(2)

где n – концентрация молекул газа,  $S_T$  – боковая поверхность тора с радиусом  $r_0$ ,  $v_T$  – средняя тепловая скорость молекул газа. Боковая поверхность тора

$$S_T = 4\pi^2 R r_0 \tag{3}$$

Молекулы, влетающие внутрь этого тора, обладают скоростью упорядоченного движения  $v_0$  или импульсом  $mv_0$ , (m – масса молекулы).

В результате турбулентного перемешивания в окрестности вихревой линии существует сток импульсов. Используя (2) и (3) можно определить поток импульса к вихревой линии:

$$\frac{dN}{dt}m\upsilon_{0} = \frac{1}{4}n4\pi^{2}R\upsilon_{T}m\upsilon_{0}r_{0} = n\pi^{2}Rr_{0}m\upsilon_{0}\upsilon_{T} = \rho\pi^{2}Rr_{0}\upsilon_{0}\upsilon_{T}, \qquad (4)$$

где  $\rho = mn$  – плотность газа. Очевидно, что через любую замкнутую поверхность, охватывающую вихревую линию (например, тора произвольного радиуса r < R), этот поток в направлении вихревой линии определяется формулой (4).

Выделим у поверхности тора с радиусом r область, ограниченную радиусами  $(r + \lambda)$  и  $(r - \lambda)$ , где  $\lambda$  – длина свободного пробега. Выразив поток импульса через эту поверхность к вихревой линии через градиент скорости, и решая дифференциальное уравнение в предположении, что в системе координат, связанной с вихрем, эпюра скоростей в его сечении симметрична относительно

вихревой линии, получим:  $\upsilon = \upsilon_0 + \frac{r_0 \upsilon_0}{2\lambda} \cdot \ln \frac{r}{r_0}$ , или

$$\Gamma = 2\pi r \upsilon_0 + \frac{2\pi r_0 \upsilon_0}{2\lambda} \cdot r \cdot \ln \frac{r}{r_0} = 2\pi \upsilon_0 r \left( 1 + \frac{r_0}{2\lambda} \cdot \ln \frac{r}{r_0} \right).$$
(5)

Используя уравнение (5) и в обозначениях рис. 5 формулу (1) можно представить в виде:

$$d\upsilon = \frac{\upsilon_0 r \left( 1 + \frac{r_0}{2\lambda} \cdot \ln \frac{r}{r_0} \right) \cdot R \cdot \sqrt{z^2 + (R - y \cos \varphi)^2}}{2(R^2 + y^2 + z^2 - 2Ry \cos \varphi)^{\frac{3}{2}}} \cdot d\varphi$$
(6)

Согласно рис. 5 проекции  $d\vec{\upsilon}$  на оси координат

 $d\upsilon_x = d\upsilon\sin\theta\sin\varphi, \ d\upsilon_y = d\upsilon\sin\theta\cos\varphi, \ d\upsilon_z = d\upsilon\cos\theta, \tag{7}$ 

$$\cos\theta = \frac{R - y\cos\phi}{\sqrt{z^2 + (R - y\cos\phi)^2}},$$
(8)

где

$$\sin\theta = \frac{z}{\sqrt{z^2 + (R - y\cos\phi)^2}}.$$
(9)

Подставив (6), (7), (8) в (6) для υ<sub>z</sub> и, интегрируя по φ от 0 до 2π, получим:

$$\begin{aligned}
\upsilon_{z} &= \frac{\upsilon_{0} r \pi \cdot \left(1 + \frac{r_{0}}{2\lambda} \cdot \ln \frac{r}{r_{0}}\right)}{RA^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(1 + \sum b_{n}B^{2n}\right) - \frac{\upsilon_{0} r \pi \cdot \left(1 + \frac{r_{0}}{2\lambda} \cdot \ln \frac{r}{r_{0}}\right) \cdot Y}{RA^{\frac{3}{2}}} \cdot \sum a_{n}B^{2n-1}, \\
\text{где} & a_{1} &= \frac{3}{4}; \quad a_{n+1} = \frac{(4n+1)(4n+3)}{4n(4n+4)} \cdot a_{n}; \quad b_{1} &= \frac{3 \cdot 5}{2! \cdot 2^{2}}; \quad A+1+Y^{2}+Z^{2}, \\
& b_{n+1} &= \frac{(4n+3) \cdot (4n+5)}{(4n+4)^{2}} \cdot b_{n}; \quad Y &= \frac{Y}{R}; \quad B &= \frac{2Y}{1+Y^{2}+Z^{2}}; \quad Z &= \frac{z}{R}. \quad (10) \\
\text{При } z &= 0; \quad \upsilon_{z} &= \frac{\upsilon_{0} r \pi \left(1 + \frac{r_{0}}{2\lambda} \cdot \ln \frac{r}{r_{0}}\right)}{R \cdot A^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(1 + \sum b_{n} \cdot B^{2n}\right).
\end{aligned}$$

На рис. 6 значения  $\upsilon_z$ , рассчитанные по формуле (10) отнесенные к среднему значению  $\upsilon_z$  на участке 0 < y/R < 0.5 и отложены по оси ординат. По оси абсцисс отложена безразмерная координата Y = y/R. На этом рисунке нанесены также экспериментальные точки [11]. Из рис. 6 видно, что теоретическая кривая «вихревой модели» по характеру зависимости такая же, как и экспериментальная. Однако, при y/R > 1 наблюдается значительное количественное расхождение: теория дает скорости на периферии вихря в 2 – 3 раза меньше.

Применение «вихревой модели» к расчету поля скоростей турбулентной струи. Полагая, что осесимметричная нагретая струя продуктов сгорания мететрона может быть представлена суперпозицией вихревых макроструктур в формах кольцевых вихрей, а также, что источник струи создает кольцевые вихри с одинаковой циркуляцией, можно рассматривать любое сечение активного участка струи совокупностью концентрических кольцевых вихрей. В рамках этого предложения был проведен численный расчет сложения скоростей десяти соосных вихрей, вихревые линии которых находятся в одной плоскости, а радиусы вихревых линий представляют ряд значений R = An, где A – постоянная, а n – номер вихря. Вертикальная скорость  $\upsilon'_z$  в турбулентной струе на неко-



*Рис. 6.* Сравнительное распределение относительных скоростей



**Рис.** 7. Сравнение данных «вихревой модели» с распределением скоростей в осесимметричной струе (по Толмину)

тором расстоянии *r* от оси, может быть определена как сумма проекций  $\vec{v}_{\lambda}$  от ряда кольцевых тороидальных вихрей. Для ее определения необходимо найти сумму ряда, каждый член которого вычисляется в соответствии с формулой (9). Суммарная циркуляция вихрей  $\Gamma_{\Sigma}$  может быть найдена, исходя из знания начальных параметров струи. Такой расчет был произведен в сравнении с экспериментальными результатами, полученными в работе для вихревых колец малого диаметра [11].

Задача определения распределения скоростей в тороидальном вихре сводится к решению эллиптических интегралов 1 и 2 рода с получением конечной расчетной формулы:

$$\upsilon_{z} = \frac{\Gamma(2+5Y^{2}+Y^{4})}{4R(1+Y^{2})^{5/2}(1-Y^{2})}.$$

На рис. 7 приведено сравнение результатов суммирования распределения скоростей для десяти вихрей с распределением скоростей в осесимметричной струе по Толмину (сплошная кривая) в обозначениях источника [9] и в формате графика. Из рис.7 видно, что проведенный расчет дал близкие к прогнозируемым результаты.

#### Выводы:

- 1. Кольцевые вихри могут рассматриваться, как элементы струйной конвекции, а осесимметричные струи – как суперпозиция достаточно большего их числа.
- Знание траектории вихря и его вертикальной скорости позволяет определять вертикальный профиль скорости ветра без использования шаровзондов.

#### Литература:

 Винниченко Н.К., Пинус Н.З., Шметер С.М., Шур Г.Н. Турбулентность в свободной атмосфере. – Л: Гидрометеоиздат. – 1968. – 335 с.

- Биркгоф Г., Сарантонелло Э. Струи, следы и каверны / Пер. с англ. Под ред. Г.Ю. Степанова. – М.: Мир, 1964. – 468 с.
- Мазин Й.П., Шметер С.М. Облака, строение и физика образования. Л.: Гидрометеоиздат. 1983. – 279 с.
- Кузнецов А. А., Конопасов Н. Г. Экспериментальное моделирование факелов горящих газовых и нефтяных скважин. Тепловые установки метеотрон II и III // Инженерная физика. 2008. № 3. С. 20 24.
- Кузнецов А.А. Экспериментальное исследование динамической структуры вертикального факела пламени при работе метеотрона III // Физика аэродисперсных систем. – Украина. Одесса: ОНУ. 2008. – Вып. 45. – С. 55 – 66.
- Кузнецов А.А., Конопасов Н.Г. Экспериментальные исследования кольцевых вихрей продуктов сгорания в свободной атмосфере // Физика аэродисперсных систем. – Одесса. Украина. ОНУ. 2005. – № 42. – С. 100 – 106.
- Конопасов Н. Г., Кузнецов А. А., Кунин В. Н. Экспериментальное исследование структуры и взаимодействия вихревых колец в свободной атмосфере // Физико-математические основы индустрии наносистем и материалов. Труды ВлГУ. Владимир. 2010. – Вып. 7. – С. 45 – 49.
- Кузнецов А.А. Динамическая структура вихревых колец // Дисперсные системы. Одесса: ОНУ. 2008. С. 243 – 244.
- 9. Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй. М.: Физматгиз. 1960. 715 с.
- 10. Кузнецов А.А. Взаимодействие вихревых колец // Дисперсные системы. Одесса: ОНУ. 2008. С. 244 245.
- 11. Кунин В.Н., Конопасов Н.Г., Пак К.И. и др. Эксперименты по получению устойчивых тороидальных плазменных образований при атмосферном давлении. Вопросы низкотемпературной плазмы и магнитогидродинамики. – Рязань: РРТИ. 1978. – С. 4 – 37.
- 12. *Maxworthy T*. The structure and stability of vortex rings // J. Fluid Mech. 1972. V. 51, Pt 1. P. 15–32.

## *Kuznetsov A.A., Konopasov N.G.* «Vortex model» of submerged axisymmetric heated jet

#### SUMMARY

On the basis of experimental works with small and large vortex rings «the vortex model» is proposed to the submerged axisymmetric heated jet as to superposition of vortex macrostructures. The basis for an estimation of «vortex model» vertical speeds distribution is developed and results are given in comparison with known models of speeds distribution in axisymmetric gas jets.

## *Кузнецов А.А., Конопасов Н.Г.* Вихрова модель затопленного вісесиметричного нагрітого струменя

#### АНОТАЦІЯ

На основі експериментальних робіт з малими і крупними вихровими кільцями запропонована «вихрова модель» затопленого вісесиметричного нагрітого струменя, як суперпозиції вихрових макроструктур. Розроблено розрахункову базу для оцінки розподілу вертикальних швидкостей «вихрової моделі» і приведено результати порівняно з відомими моделями розподілу швидкостей в симетричних газових струменях.

# ФИЗИКА АЭРОЗОЛЕЙ

УДК: 621.791; 533.9

## Вишняков В. И., Киро С. А., Эннан А. А.

Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, г. Одесса

## Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. П. Формирование слоистых структур.

Рассмотрен процесс конденсации многокомпонентной парогазовой смеси в плазме сварочного факела на примере совместной конденсации паров железа и кремния. Показано, что конденсация каждого из веществ вызывает изменение концентрации электронов в ионизированной среде и, соответственно, изменение зарядов первичных частиц и формирующихся зародышей, что оказывает обратное воздействие на процесс конденсации. Продемонстрирована возможность конденсации паров кремния на зародышах железа и описан механизм образования слоистых частиц.

Введение. Как известно, процессы дуговой сварки плавлением сопровождаются образованием токсичных аэродисперсных частиц (0.005 – 20 мкм) – твердой составляющей сварочного аэрозоля (TCCA), представляющую опасность для здоровья сварщиков, а также рабочих смежных профессий, находящихся в тех же производственных помещениях. Улучшение условий труда этой категории рабочих является важной социальной задачей. Исследования в этом направлении ведутся в основном путем сопоставления биологической активности TCCA и ее элементного состава, установления факторов, влияющих на интенсивность выделений TCCA[1]. Разнообразие размеров, форм и химических составов частиц TCCA [1-6] при этом не учитываются, хотя этот факт важен для токсикологии, так как в легких человека частицы TCCA разных размеров осаждаются с различной эффективностью, а биологическая активность TCCA, как и других малорастворимых веществ, зависит от реакционной способности, удельной поверхности ингаляционных частиц.

Согласно данным современных физико-химических исследований [1-6] частицы ТССА образуются в результате:

- конденсации паров металлов и других веществ, входящих в состав сварочных и свариваемых материалов за пределами высокотемпературной зоны дугового разряда – первичные частицы размером менее 0.1 мкм;
- b. дезинтеграции (разбрызгивания) сварочных материалов частицы дезинтеграции размером более 0.5...1мкм. Причинами выброса частиц микронных размеров из зоны сварки являются: локальное взрывообразное выделение газов в объёме металла, вызванное металлургическими реакциями и приводящее к выбросу частиц металла из капель или, что бывает реже из сварочной ванны [7]; взрывное разрушение перемычки между отрывающейся каплей и

© Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А., 2012

электродом в результате резкого увеличения плотности тока [8];

 коагуляции преимущественно первичных частиц – агломераты размером более 0.1мкм в виде цепочек и кластеров различной плотности.

При сварке штучными электродами в зоне дыхания сварщика преобладают частицы второго и третьего типов – до 99% массы ТССА [5]. Большинство первичных частиц имеет неоднородную структуру (состоит из ядра и оболочки) [1, Ядро частиц с неоднородной структурой обогащено соединениями железа и марганца, а оболочка содержит соединения кремния, кальция, калия, натрия и фтора (при наличии этих веществ в покрытии электрода). Такая неоднородность строения большинства первичных частиц, связанная с избирательностью процесса конденсации многокомпонентного пара, отличает ТССА от других промышленных аэрозолей. Химический состав частиц дезинтеграции существенно отличается – они содержат, главным образом, железо или компоненты шлакового расплава [2]. Образующиеся в процессе сварки газы, например фтористые соединения HF, SiF<sub>4</sub>, сорбируются поверхностью частиц, захватываются агломератами [1]. Таким образом, для определения биологической активности ТССА необходимо иметь сведения не только об их химическом и дисперсном составе, но также и о структуре первичных частиц. Поэтому, изучению структуры первичных частиц ТССА в последнее время уделяют большое внимание.

Настоящая работа посвящена построению физической модели конденсации многокомпонентного пара. На примере совместной конденсации паров железа и кремния рассмотрен механизм образования слоистых первичных частиц TCCA.

I. Основные положения теории нуклеации в плазме. Формирование ТССА происходит в остывающей парогазовой смеси. Парогазовая смесь возникает в результате смешения потока паров, образующихся при испарении сварочных и свариваемых материалов, с окружающим воздухом [9]. В процессе остывание парогазовой смеси происходит увеличение пересыщения конденсирующихся веществ  $S = P/P_{sat}$ , где P – давление пара конденсирующегося вещества, *P<sub>sat</sub>* – давление насыщенного пара. Среда, в которой происходит формирование ТССА, насыщена ионами и свободными электронами, которые образуются за счет ударной ионизации атомов щелочных металлов (вкладом атомов других элементов можно пренебречь из-за высокого потенциала ионизации) и за счет термоэлектронной, фотоэлектронной и автоэлектронной эмиссии с поверхности частиц, т.е. представляет собой пылевую плазму. Взаимодействие зародышей со свободными электронами приводит к существенному изменению процесса нуклеации. Было показано [10, 11], что межфазное взаимодействие может приводить к образованию устойчивых зародышей в ненасыщенном паре конденсирующегося вещества (S < 1). Для описания работы F по образованию зародыша в плазме, было выведено следующее уравнение:

$$F = 4\pi r_n^2 \sigma \frac{r_n}{r_n + 2\delta} - \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \frac{\tilde{Z}_n^3}{3kTr_n^2} - Z_0 V_b - \frac{4}{3}\pi r_n^3 \frac{\rho kT}{m_M} \ln S - Z_n \left(W_n + \frac{3}{2}kT\right) + , \quad (1)$$

$$+ \begin{cases} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_n^2}{r_n} + \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_i}\right] & -\text{для проводника} \\ \frac{e^2(\epsilon - 1)}{8\pi\epsilon_0 \epsilon} \left[\frac{6}{5}\frac{Z_n^2}{(\epsilon - 1)r_n} + \frac{1}{r_n} - \frac{1}{r_i}\right] & -\text{для диэлектрика} \end{cases}$$

где  $r_n$  – радиус зародыша,  $r_i$  – радиус иона,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\rho$  – плотность конденсированной фазы,  $m_M$  – масса молекулы (атома) вещества зародыша, S – пересыщение пара,  $W_n$  – работа выхода электрона,  $V_b$  – потенциальный барьер на границе плазма-зародыш,  $Z_n$  – заряд зародыша,  $Z_0$  – заряд нейтрализованного фона:

$$Z_0 = \frac{n_0 - n_i}{n_d},\tag{2}$$

 $n_0$  – невозмущенная концентрация электронов,  $n_i$  – концентрация ионов,  $n_d$  – концентрация пылевых частиц. Заряд зародыша, как и заряд других конденсированных частиц, условно разбит на две части  $Z_n = Z_0 + \tilde{Z}_n$ . Одна часть, одина-ковая для всех частиц, нейтрализует заряд невозмущенной области газовой среды (2). Другая часть ( $\tilde{Z}_n$ ) определяет потенциальный барьер на границе плазме – частица:

$$\tilde{Z}_{n} = \frac{4\pi\varepsilon_{0}\sqrt{2kTr_{n}}}{\operatorname{sgn}(V_{b})e^{2}}\sqrt{\operatorname{exp}\frac{V_{b}}{kT} - \frac{V_{b}}{kT} - 1}$$
(3)

Межфазное взаимодействие оказывает влияние и на локальные концентрации в области пространственного заряда, сформированной у поверхности заряженных частиц. При этом оказывается [12, 13], что ионизационный баланс изменяется в поле частицы таким образом, что ионы распределяются пространственно однородно, то есть распределение Больцмана для ионов не выполняется и концентрация ионов, как в невозмущенной области плазмы, так и в поле частицы равна своему среднему значению  $n_i$ .

Равновесные зародыши радиусом  $r_{eq}$  формируются на ионах, причем зависимость  $F(r_n)$  принимает минимальное значение при  $r_n = r_{eq}$ . Для роста этих зародышей необходимо преодоление потенциального барьера активации  $E_{act}$ , который уменьшается с увеличением значения пересыщения S.

Критические зародыши радиусом  $r_{cr} > r_{eq}$  формируются в результате флуктуационного объединения атомов или молекул конденсирующегося вещества. Критическим в данном случае является размер, так как зависимость  $F(r_n)$  имеет максимум при  $r_n = r_{cr}$ . Поэтому, как увеличение, так и уменьшение размера сопровождается уменьшением работы  $F(r_n)$ . Однако уменьшение размера сопровождается испарением зародыша, тогда как увеличение – его ростом.

При некотором значении пересыщения конденсирующегося вещества происходит исчезновение активационного барьера, определяющего возможность роста равновесных зародышей. При этом радиусы равновесного и критического зародыша оказываются равны  $r_{ea} = r_{cr}$ .

Радиусы равновесного и критического зародышей определяются как корни уравнения

$$0 = 4\pi\sigma \frac{2r_{n} + 6\delta}{(r_{n} + 2\delta)^{2}} r_{n}^{2} - 4\pi r_{n}^{2} \frac{\rho kT}{m_{M}} \ln S - \left(\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon_{0}}\right)^{2} \frac{\tilde{Z}_{n}^{3}}{3kTr_{n}^{3}} - \left(W_{n} + \frac{3}{2}kT\right)\frac{\tilde{Z}_{n}}{r_{n}} + \left(\frac{e^{2}}{8\pi\varepsilon_{0}}\left[\frac{\tilde{Z}_{n}^{2} - Z_{0}^{2} + 1}{r_{n}^{2}}\right] - d_{IJ} \pi \operatorname{проводникa}\right) + \left\{\frac{e^{2}}{8\pi\varepsilon_{0}} \frac{6}{5\varepsilon}\left[\frac{\tilde{Z}_{n}^{2} - Z_{0}^{2} + 5(\varepsilon - 1)}{r_{n}^{2}}\right] - d_{IJ} \pi \operatorname{диэлектрикa}\right\}$$

Следует отметить, что радиус критического зародыша при гетерогенной конденсации совпадает с радиусом зародыша при гомогенной конденсации, то есть может быть вычислен с использованием более простых уравнений [14].

**II. Конденсация железа.** Исследование проведено на примере образования ТССА при сварке рутиловыми электродами углеродистых конструкционных сталей. Примем содержание железа, кремния и щелочных металлов в парах с долями  $g_{Fe} = 0.36$ ,  $g_{Si} = 0.04$   $g_K = 0.06$ ,  $g_{Na} = 0.03$  [2]; массовый расход паров конденсирующихся веществ из зоны дуги  $\delta m_0 = 10^{-2}$  г/с [9]; приведенную атомную массу потока паров  $\mu_0 = 26$  г/моль [11]. При этом парциальное давление компонентов парогазовой смеси определяется соотношением

$$P_i = \frac{\delta m_i / \mu_i}{\delta m_0 / \mu_0 + \delta m_{air} / \mu_{air}} P,$$
(5)

где  $\delta m_i -$ расход вещества *i*-того компонента, определяемый содержанием его в парах  $\delta m_i = g_i \delta m_0$ ,  $\mu_i$  – атомная масса *i*-того элемента,  $\mu_{air}$  – молекулярная масса воздуха;  $\delta m_{air}$  – массовая скорость увлечения (захвата) окружающего воздуха потоком паров;  $P = 1.01 \cdot 10^5 \Pi a$  – атмосферное давление. Массовая скорость увлечения окружающего воздуха потоком паров  $\delta m_{air}$  определяется текущей температурой парогазовой смеси Т, температурой окружающей среды  $T_{\infty} = 300$ К и температурой потока паров из зоны дуги  $T_0 = 3000$ К [11]:



**Рис.1** Зависимости работы  $F(r_n)$  для разных значений температуры.

$$\delta m_{air} = \frac{T_0 - T}{T - T_{\infty}} \delta m_0.$$
<sup>(6)</sup>

В рассматриваемых условиях пересыщение паров железа принимает значения  $S_{Fe} \ge 1$  при температуре  $T \le 2720$  K, но образование критических зародышей начинается только при температуре 2700 K и пересыщении  $S_{Fe} = 1.1$ . На рис.1 представлены зависимости  $F(r_n)$  для различных значений температуры. Весь диапазон температур, соответствующий образованию критических зародышей, составляет 2620-2700 K, что соответствует диапазону пересыщений  $2 \ge S \ge 1.1$ . При температуре 2620 K (S = 2) исчезает барьер активации роста равновесных зародышей и радиусы равновесных и критических зародышей совпадают. Дальнейшее уменьшение температуры приводит только к инициации роста уже сформированных зародышей.

Наше изучение конденсации в сварочном аэрозоле представляет собой стационарную задачу. Справедливость такого подхода определяется характерными временами отдельных процессов, таких как остывание парогазовой смеси, испарение капли зародыша, установление ионизационного и диффузионнодрейфового равновесия. Рассматриваемая система является пылевой плазмой атмосферного давления. В такой плазме время достижения ионизационного равновесия, которое определяет время зарядки конденсированных частиц, составляет  $10^{-6} - 10^{-7}$  секунды [12].

Образование зародышей происходит в свободномолекулярном режиме, поэтому изменение радиуса зародыша на 1 нм происходит за 10<sup>-6</sup> секунды. Время остывания парогазовой смеси происходит с темпом 1 К за 10<sup>-6</sup> секунды.

Таким образом, темп остывания парогазовой смеси совпадает с темпом образования и испарения зародыша, при этом темп установления равновесия в среде выше. Следовательно, оправдано применение стационарной модели. Равновесный зародыш представляет собой каплю, находящуюся в равновесии со



**Рис.2** Зависимости критического и равновесного радиусов зародышей железа от температуры

средой. Взаимодействие с окружающей средой удерживает зародыш от испарения. Поэтому изменение параметров среды влечет за собой изменение размера зародышей и их концентрации. Температурные зависимости радиусов равновесных и критических зародышей представлены на рис.2.

Из представленных расчетов следует, что рост зародышей начинается при радиусе, соответствующем критическому зародышу. В данном случае это 1.1 нанометра. Описание процесса роста является уже кинетической задачей, где управляющий параметр – количество вещества в паровой фазе. Исходное количество вещества, в данном случае – железа, мало изменяется в процессе нуклеации. В рассматриваемом случае к моменту начала роста израсходованным оказывается только 0.06% атомов железа. Таким образом, основное вещество расходуется во время роста частиц ТССА. Необходимо отметить, что одновременно с ростом зародышей происходит и образование новых зародышей. Поэтому конечный дисперсный состав ТССА следует ожидать полидисперсным.

**Ш.** Совместная конденсация железа и кремния. В состав паровой фазы рассматриваемого электрода кроме железа входит заметное количество кремния. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть совместную конденсацию этих двух веществ. При этом следует учитывать, что кремний являет-



температуры при совместной конденсации железа и кремния.

ся полупроводником, поэтому расчет конденсации кремния следует проводить с использованием уравнений для диэлектрика (нами принята диэлектрическая проницаемость кремния  $\varepsilon = 10$ ).

На рис.3 представлены температурные зависимости радиусов зародышей железа и кремния при их совместной конденсации. Присутствие зародышей кремния изменяет состояние плазмы, что приводит к изменению условий конденсации железа. Это выражается в уменьшении радиуса равновесных зародышей железа и смещении начала роста зародышей в область более низких температур на 20 К. Образование равновесных зародышей кремния начинается только при понижении температуры парогазовой смеси до 2650 К. Образование критических зародышей кремния не оказывает влияние на процесс конденсации железа ввиду низкой их концентрации.

**IV. Образование слоистых частиц.** Экспериментальные исследования ТССА выявили частицы, обладающие слоистой структурой [1, 9, 16]. Ядро таких частиц состоит из железа, а оболочка содержит элементы с более высоким давлением пара, например кремния. Предложенная нами физическая модель процесса конденсации позволяет описывать и такие процессы. Результаты компьютерного моделирование процесса представлены на рис.4.

В этом случае центрами конденсации кремния являются не ионы как при гетерогенной конденсации, а уже сформированные зародыши железа. Примечательно, что образование слоистых структур начинается при более низких температурах, чем ион-индуцированная конденсация кремния. Однако рост слоистых частиц начинается при более высоких температурах, чем рост собственно частиц кремния. Это означает, что в конечном составе TCCA должно быть значительное количество слоистых частиц, так как уже в начальный момент их роста они потребляют значительное количество кремния, и его концентрация в паровой фазе резко падает, что приводит к уменьшению количества зародышей собственно кремния.



**Рис.4** Зависимости равновесных радиусов зародышей от температуры при перекрестной конденсации кремния на железе.

Отметим, что конденсация любых других составляющих многокомпонентного пара приводит к уменьшению размеров зародышей железа. Это связано с изменением параметров окружающей среды. Рассмотрим этот вопрос более подробно. На рис.5 представлены температурные зависимости зарядового числа нейтрализованного фона, который определяет обмен электронами между зародышами и плазмой.

При конденсации железа концентрация зародышей падает с уменьшением температуры парогазовой смеси. Поэтому для поддержания электростатического баланса необходимо увеличение заряда отдельного зародыша и, соответственно, той части заряда  $Z_0$ , которая принимает участие в нейтрализации объемного заряда электронов, что сохраняет равновесие в системе [10, 11].

Когда в системе появляются зародыши кремния, общее число частиц возрастает, следовательно, для сохранения равновесия необходимо уменьшение заряда частиц и, соответственно, заряда нейтрализованного фона. Потому на-



Рис.5 Температурные зависимости заряда нейтрализованного фона:

1-конденсация железа;

- 2-совместная конденсация железа и кремния;
- 3 перекрестная конденсация кремния на железе

блюдается резкое снижение величины  $Z_0$  при температуре 2650 К, когда появляются зародыши кремния. Как следует из (4), значение  $Z_0$  оказывает значительное влияние на величину радиуса зародыша. Поэтому резкому изменению заряда нейтрализованного фона соответствует и резкое изменение радиуса зародыша.

Аналогичная картина наблюдается при образовании слоистых структур. Появление новых зародышей приводит к резкому уменьшению заряда нейтрализованного фона. Это вызывает изменение равновесных радиусов зародышей железа и кремния.

#### Заключение.

Таким образом, процесс конденсации многокомпонентной парогазовой смеси является самосогласованным. Конденсация отдельных составляющих вызывает изменение параметров окружающей среды, в частности изменение концентрации электронов и, соответственно, изменение зарядов формирующихся зародышей и частиц в рамках условия электронейтральности. Такое изменение состояния плазмы приводит к обратному воздействию на процесс конденсации. Поэтому описание многокомпонентной конденсации должно быть комплексным, учитывающим взаимное влияние отдельных конденсирующихся веществ.

Процесс конденсации паров кремния на зародышах или первичных частицах железа начинается при более высокой температуре, чем конденсация паров кремния на ионах. Это означает, что значительное число первичных частиц, содержащих кремний, имеют неоднородную (слоистую) структуру, в ядре присутствует железо, а в оболочке - кремний. Расчеты показывают, что размеры слоистых зародышей (следовательно, и первичных частиц) превышают размеры однородных структур, что существенно сказывается на ингаляционных свойствах частиц TCCA.

#### Литература:

- 1. *Voitkevich V.G.* Welding fumes: formation, properties and biological effects. Cambridge: Abington publ., 1995. 110p.
- Oprya M., Kiro S., Worobiec A., Horemans B., Darchuk L., Novakovic V., Ennan A., Van Grieken R. Size distribution and chemical properties of welding fumes of inhalable particles // Journal of Aerosol Science. – 2011. – V.45. – P.50-57.
- Kobayashi M., Maki S., Hashimoto Y., Suga T. Some considerations about formation mechanism of welding fumes // Welding in the World. 1978. V.16. P.238-249.
- Zimmer A.T.; Biswas P. Characterization of the aerosols resulting from arc welding processes // Journal of Aerosol Science. – 2001. – V.32, - P.993-1008.
- Sowards J.W., Lippold J.C., Dickinson D.W., Ramirez A.J. Characterization of welding fume from SMAW electrodes - part I // Welding Journal. – 2008. – V.81. – P.106-112.
- Jenkins N.T., Pierce W.M.G., Eagar T.W. Particle size distribution of gas metal and flux cored arc welding fumes// Welding Journal. – 2005. – V.84. – P.156-163.
- Ерохин А.А. Основы сварки плавлением. Физико-химические закономерности. М.: Машиностроение, 1973. – 448с.
- Фролов В.В., Волченко В.Н., Ямпольский М.В. Теория сварочных процессов М.: Высш. шк., 1988. – 559 с.

- Явдошин И.Р., Походня И.К. Образование сварочного аэрозоля при дуговой сварке плавлением и его гигиеническая оценка // Тр. І-ой Международной науч.-практ. конф. «Защита окружающей среды, здоровье, безопасность в сварочном производстве» – Одесса: Астропринт, 2002. – С.38-56.
- Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A. Heterogeneous ion-induced nucleation in thermal dusty plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2011. – V.44. – P.215201(1)-(7).
- Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 1.Конденсация ненасыщенных паров. // Физика аэродисперсных систем. – 2011. – Вып. 48. – С.91-105
- Vishnyakov V.I. Interaction of dust grains in strong collision plasmas: Diffusion pressure of nonequilibrium charge carriers // Phys. Plasmas. – 2005. – V.12. – P.103502(1)-(6).
- 13. *Vishnyakov V.I.* Electron and ion number densities in the space charge layer in thermal plasmas // Phys. Plasmas. 2006. V.13. P.033507(1)-(4).
- Vishnyakov V.I. Homogeneous nucleation in thermal dust-electron plasmas // Phys. Rev. E 2008. – V.78 – P.056406(1)-(5).
- Worobec A., Stefaniak E., Kiro S., Oprya M., Bekshaev A., Spolnik Z., Potgieter-Vermaak S.S., Ennan A., and Van Grieken R. Comprehensive microanalytical study of welding aerosols with x-ray and Raman based methods // X-ray spectrometry. – 2007. – V.36. – P.328-335.
- Sowards J.W., Ramirez A.J., Dickinson D.W., Lippold J.C. Characterization of welding fume from SMAW electrodes - part II // Welding Journal. – 2010. – V.89. – P.82-90.

## Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A.

#### Welding fumes formation. II. Formation of core-shell particles.

#### SUMMARY

A simultaneous condensation of iron and silicon vapors is considered as example of multicomponent gas-vapor mixture condensation in welding plasma. It is shown that each substance condensation causes the electron density change in the ionized medium. Corresponding changes of primary particles and nuclei charges affect the condensation process. The possibility of silicon vapor condensation on the iron nuclei is demonstrated and core-shell particles formation mechanism is described.

#### Вишняков В. І., Кіро С. А., Еннан А. А.

## Утворення твердої складової зварювального аерозолю. II. Формування шаруватих структур.

Розглянутий процес конденсації багатокомпонентної парогазової суміші в плазмі зварювального факела на прикладі сумісної конденсації парів заліза та кремнію. Показано, що конденсація кожної з речовин викликає зміну концентрації електронів в іонізованому середовищі і, відповідно, зміну зарядів первинних частинок і зародків, що формуються, що надає зворотну дію на процес конденсації. Продемонстрована можливість конденсації пари кремнію на зародках заліза і описаний механізм утворення шаруватих частинок.

#### Кузнецов А. А., Конопасов Н. Г., Кусков В. И.

Владимирский государственный университет, г. Владимир, ул. Горького 87. Россия.

#### О просветлении тумана тепловым излучением метеотрона

В сферически симметричном приближении рассматривается задача просветления тумана при взаимодействии тумана и теплового излучения от пламени тепловой установки метеотронного типа. Приведены основные характеристики теплового источника. На основе уравнения интенсивности для плоской волны в поглощающей среде и теории Ми создана расчетная модель. Проведена численная оценка процесса просветления тумана в приближении водности.

Метод рассеяния туманов с помощью искусственных тепловых источников известен давно [1], однако его эффективность с позиции увеличения дальности видимости L при оправданно низких затратах энергии так и не определена. Воздействие на конденсационные и дисперсионные аэрозоли с жидкими частицами шарообразной формы, называемые туманами [2], осуществляется в районах интенсивного применения транспортных средств: аэродромов, портов, участков шоссе. Применяемые искусственные тепловые источники, которые по выделяемой мощности могут влиять на локальный микроклимат, были названы метеотронами [3].

Конструкционные отличия разных установок метеотронного типа заключены, в основном, в системе тепловыделяющих элементов [1, 3 – 8]. При работе метеотрона V [7] авиационный керосин TC-1 сжигается в атмосфере с расходом 8,8 кг/с. Горение сильно турбулизированное, диффузионное, визуально бездымное. Пламя объемом около  $10^3$  м<sup>3</sup> и высотой до 12 м приподнято над по-



**Рис. 1.** Компьютерная версия фотографии пламени после 10 минут работы тепловой установки метеотрон V на стационарном режиме с давлением перед форсунками 10 МПа.

верхностью земли на высоту около 4 м (рис. 1). Расчетная тепловая мощность установки около 0.32<sup>109</sup> Вт. Давление перед форсунками установки до 25 МПа. Расход топлива на единицу площади тепловыделения 0,062 кг/с<sup>м<sup>2</sup></sup>. Реализуемые режимы работы: стационарный и переменный, с изменяющимся по задаваемому закону расходом топлива.

По распределению цвета в объеме пламени и во времени заметно, что распределение температуры неоднородно. В течение первых 5 - 10 минут работы тепловой установки метеотрон V на стационарном режиме с давлением перед форсунками 10 МПа верхушка пламени (начальное сечение струи) приобретает светло-желтый цвет и становится прозрачной, поэтому температуру здесь следует ожидать около (1900 -2100)K (при стехиометрическом значении 2300K). Другая крайняя граница температурного диапазона (1300 – 1600)K имеет цвет оттенков желтого и характеризует реакционную боковую область пламени, образованную пересечением факелов соседних форсунок.

Фундаментальное и прикладное применение метеотрона V обширно и разнообразно: создание экологически чистого пламени, исследование вихреобразования в факелах, динамических и когерентных структур струи, генерация и исследования физических полей, исследования по созданию локального микроклимата, и, в частности, уничтожению облачности, слоя инверсии и искусственному рассеянию тумана.

## Задача о просветлении тумана тепловым излучением.

Размеры капель воды в туманах колеблются в широких пределах от долей до нескольких десятков микрон. Режим испарения в подвижной и неподвижной среде, а также мелких и крупных капель может качественно различаться. Длительное время после начала нагревания средний размер капель не только не уменьшается, а, наоборот, растет. Мелкие капли испаряются быстрее, поэтому максимум функции распределения капель по размерам может сдвигаться в сторону крупных капель. Крупные капли могут взрывным образом распадаться на более мелкие, которые монотонно уменьшаются в размерах. При этом число капель и водность непрерывно убывают. Это должно определять монотонное увеличение дальности видимости в тумане сразу после начала его нагревания.

Задача просветления тумана рассматривается при взаимодействии теплового излучения от установки метеотронного типа с туманом. Уравнение переноса интенсивности для плоской волны в поглощающей среде имеет вид [9]

$$\frac{\partial I}{\partial x} + \frac{1}{c} \cdot \frac{\partial I}{\partial t} + \alpha_0^C I = 0, \qquad (1)$$

где *I* – интенсивность излучения, *c* – скорость света,  $\alpha_0^c$  – коэффициент ослабления среды, *x* – направление распространения. Вторым членом можно пренебречь, а  $\alpha_0^C = \alpha_0 + \alpha_M$ , где  $\alpha_0$  – коэффициент туманного ослабления,  $\alpha_M$  – коэффициент молекулярного ослабления. Если  $\alpha_M << \alpha_0$ , можно положить, что  $\alpha_0^C = \alpha_0$ .

Коэффициенты ослабления (ао) и поглощения (ап) тумана определены [10]:

$$\alpha_0 = N \int_0^\infty K_0(r, \lambda, m) \cdot f(r) \cdot \pi r^2 dr, \quad \alpha_{II} = N \int_0^\infty K_{II}(r, \lambda, m) \cdot f(r) \cdot \pi r^2 dr, \quad (2)$$

где N – концентрация частиц воды в тумане,  $\lambda$  – длина волны излучения, r – радиус капли, f(r) – функция распределения капель по размерам, которая для большинства туманов [1, 10]:

$$f(r) = \frac{1}{\Gamma(\mu+1)} \mu^{\mu+1} \cdot \frac{r^{\mu}}{r_{M}^{\mu+1}} \exp\left(-\mu \frac{r}{r_{M}}\right),$$
 (3)

где  $\mu = (0.3 \div 8)$  – параметр распределения;  $r_{_{H}} = (0.5 \div 10)$  мкм – наивероятнейший радиус;  $K_{_{II}}(r,\lambda,m)$ ,  $K_{_0}(r,\lambda,m)$  – факторы поглощения и ослабления, точные значения которых дает теория Ми [11, 12], рассматривающая рассеяние и поглощение излучения сферическими частицами. На основе этой теории для  $K_{_{II}}(r,\lambda,m)$ ,  $K_{_0}(r,\lambda,m)$  составлены таблицы [13], в которых приведены их значения для большого интервала радиусов капель.

При регулярном режиме испарения капли скорость изменения ее радиуса равна [13]

$$\frac{dr}{dt} = -\beta_T \frac{I \cdot K_{\Pi}(r)}{4L\rho},\tag{4}$$

где  $\beta_T$  – коэффициент, определяющий долю энергии, поглощенной каплей и расходуемой на испарение. Численные значения  $\beta_T$  для температур –20°С и 20°С равны 0.2 и 0.7, соответственно. L – удельная теплота испарения воды и  $\rho$  – плотность воды.

На основании закона сохранения  $n(x, y, z, r, t) = N \cdot f(x, y, z, r, t)$  для концентрации капель, и следуя (1), имеем

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(\dot{r}f) = 0 \tag{5}$$

Факторы ослабления  $K_0(r,\lambda,m)$  и поглощения  $K_{\Pi}(r,\lambda,m)$  для определенной длины волны и показателя преломления имеют характерную зависимость от радиуса капли тумана [14]. При малых значениях г при определении  $\alpha_0$  и  $\alpha_{\Pi}$  можно использовать мелкокапельное приближение:

$$K_0(r) = a_0 r, \ K_{\Pi}(r) = a_{\Pi} r.$$
 (6)

Подставляя (6) в (2), получаем выражения для коэффициента ослабления и поглощения  $\alpha_0 = \frac{3}{4}a_o \frac{C}{\rho}$ ,  $\alpha_{II} = \frac{3}{4}a_{II}\frac{C}{\rho}$ , где  $C = 1.33\pi\rho Nr^3$  – водность монодисперсного тумана.

Уравнение (5) с учетом (3), (4) можно преобразовать в виду:

$$\frac{dC}{dt} = -\left(\frac{3}{4}\frac{\beta_T}{L\rho} \cdot I \cdot a_{\Pi}\right) \cdot C \,.$$



**Рис. 3.** Зависимость спектральной плотности потока излучения абсолютно черного тела  $J_{1,0}$  от длины волны при средней и стехиометрической температуре горения.



**Рис.** 4. Графики осциллирующих функций  $a_0(\lambda)$  и  $a_{\Pi}(\lambda)$  [4]

Таким образом, задача просветления тумана тепловым излучением сводится к решению системы уравнений:

$$\frac{\partial I}{\partial x} + \alpha_0 I = 0; \qquad \frac{dC}{dt} = -\frac{3\beta_T \cdot I \cdot a_{II}}{4L\rho} \cdot C$$

Водность C(x,t) и интенсивность теплового излучения I(x,t) являются функциями расстояния x от источника излучения и времени t.

Оценка просветления тумана при работе метеотрона *V*. Проведем численную оценку процесса просветления тумана в приближении водности *C*. Объем сплошной горящей области очага пламени метеотрона составляет около  $10^3 \text{ м}^3$  с эквивалентным радиусом сферы не менее 6 м. При полном сгорании керосина TC1 тепловая мощность  $0.3 \cdot 10^9$  Вт. Интенсивность тепловыделения на поверхности рассматриваемой сферы  $I_0 \approx 5 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>2</sup> с учетом 7 % радиационных потерь [8]. Средняя температура пламени 1600 К [15]. В приближении абсолютно черного тела степень черноты составит 0.13.

На рис. 3 приведена функция спектральной плотности потока излучения для абсолютно черного тела, рассчитанная по формуле Планка [16]. Максимальной спектральной плотности потока излучения  $J_{\lambda max} = 135$  кВт/(м<sup>2</sup>мкм) абсолютно черного тела при температуре 1600 К соответствует длина волны  $\lambda_{max}$ 



Рис. 5. Графики зависимости времени просветления  $\tau_{np}$  от расстояния l до теплового источника для трех монодисперсных туманов для температуры окружающей среды  $20^{0}C(a) u - 20^{0}C(b)$ 

= 1.8 мкм. При стехиометрических условиях горения керосина в воздухе соответствующие величины равны:  $T_{cm} = 2300$  K [17],  $J_{\lambda max} = 830$  кВт/(м<sup>2</sup>мкм), волны  $\lambda_{max} = 1.26$  мкм.

Спектральную функцию интенсивности теплового излучения можно представить как монохроматическую функцию, параметры факторов ослабления и поглощения которой соответствовали бы определенным средним значениям:  $a_{0cp} = 0.18 \text{ мкm}^{-1}$  и  $a_{\Pi cp} = 0.08 \text{ мкm}^{-1}$  (рис. 4).

В качестве параметра просветления тумана выбрано время  $\tau_{np}$ , определяемое из условия  $I(x, \tau_{cp})/I_0(x) = 0.9$ . Здесь  $I(x, \tau_{cp})$  – интенсивность излучения при наличии тумана,  $I_0(1)$  – интенсивность излучения при отсутствии тумана.

Произведены расчеты для трех различных монодисперсных туманов, представляющих группу высокодисперсных аэрозолей с концентрацией частиц воды N = 100 см<sup>-3</sup> и средним радиусом капель r = 3, 5, 10 мкм для двух температур окружающей среды 20°С и –20°С. Начальные условия определялись в виде  $C(x,0) = C_0$ ,  $I(x = 6 \text{ м}, t) = I_0$ . На рис. 5, а представлены зависимости времени просветления туманов с концентрацией капель N = 100 и r = 3 мкм (кривая 1), r = 5 мкм (2) и r = 10 мкм (3) для температуры окружающей среды 20°С от расстояния до источника излучения, причем нуль соответствует центру сферы излучения. На рис. 56 приведены аналогичные кривые для температуры среды – 20°С.

На рис. 6, а показано относительное изменение водности тумана с N = 100 и r = 5 мкм в зависимости от времени в сечении x = 100 м для температуры окружающей среды 20°С (1) и –20°С (2). Соответствующие графики относительной дальности видимости рассчитаны по формуле  $L/L_0 = (C/C_0)^{-3/2}$  [1] и приведены на рис. 6b.

Рассматриваемый интервал времени 10 – 20 минут выбран неслучайно. В течение этого времени формируется вертикальная колонна нагретых продуктов сгорания и устанавливается устойчивое циркуляционное движение около установки [4, 6, 7]. Вертикальная струя от источника обретает закрутку. Расход окружающего воздуха в пламя и струю резко возрастает. Интенсивность горения



**Рис. 6.** Графики зависимости относительной водности тумана С/С<sub>0</sub> (а) и относительной дальности видимости L/L<sub>0</sub> (б) от времени т работы метеотрона на стационарном режиме.

возрастает. Очаг пламени теряет сплошность, распадаясь на отдельные удлиненные приподнятые форсуночные факелы. Прогретая область около тепловой установки сжимается. Устанавливается баланс между процессом переноса воздушных масс по горизонтали – стока в объем пламени и активный участок струи и процессом их радиационного прогрева. Эффект радиационного прогрева по горизонтали падает, а по вертикали растет. Вертикальная тепловая колонна начинает работать как компрессор, выкачивающий в вертикальном направлении воздух с испаренными каплями и ядрами конденсации. В таком случае начинает превалировать динамический метод рассеяния тумана [1] с интенсификацией процессов коагуляции в подвижной среде, оседанием частиц с радиусами более сотни микрон и увеличением прозрачности тумана. На значительном удалении от теплового источника направленные радиальные скорости движения среды невелики, поэтому дисперсная фаза движется со средой как единое целое. При таких условиях наблюдается стабилизация верхней границы дисперсной фазы с обретением плоской горизонтальной формы [2].

**Выводы**. Тепловое излучение пламени метеотрона может быть эффективно для просветления тумана с частицами до 10 мкм в области радиусом порядка 100 м за 10 минут работы метеотрона V при затратах около 4500 кг керосина TC1.

#### Литература:

- 1. Качурин Л. Г. Физические основы воздействия на атмосферные процессы. Л.: Гидрометеоиздат. 1973. – 365 с
- 2. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР. 1955. 353 с.
- 3. Дессенс А. Можем ли мы изменить климат? / пер. с франц. *под ред. Л.Г. Качурина.* Л.: Гидрометеоиздат, 1969. 119 с.
- Church C. R., Snow J. T., Dessens J. Intense Atmospheric Vortices Associated with a 1000-MW Fire. - Bull, of Amer. Meteorol. Soc., 1980. –V. 61. № 7. – P. 682-694.
- 5. Кирюхин Б.В., Красиков П.Н. Дождь и снег по воле человека. Л.: Гидрометеоиздат, 1963. 111с

- Скорер Р. Аэрогидродинамика окружающей среды: пер. с англ. под ред. А. Я. Прессмана. – М.: Мир, 1980. – С. 549
- Кузнецов А.А., Бухарова О.Д. Динамика макропроцессов в пламени и нагретой струе // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 1. С. 35 – 41.
- Кузнецов А.А. Тепловое излучение пламени метеотрона // Физика аэродисперсных систем. Украина. Одесса: ОНУ. 2007. Вып. 44. С. 85 91
- 9. Виноградова М.Б., Руденко О.В., Сухоруков А.П. Теория волн. М.: Наука. 1979. 384 с.
- 10.3уев В.Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М.: Сов. Радио, 1970. – 496 с.
- 11.Борн М., Вульф Э. Основы оптики. М.: Наука. 1973. 720 с.
- 12. Райст П. Аэрозоли. Введение в теорию: Пер. с англ. Под ред Б.Ф. Садовского.- М.: Мир, 1987. – 280 с.
- 13. Корытин А. В., Светогоров Д.Е., Седунов Ю.С., Семенов Л.П. Образование зон просветления в облаках и туманах. ДАН СССР. 1975. Т. 220, № 4. – С. 829 – 832.
- 14.3ельманович И.Л., Шифрин К.С. Таблицы по светорассеянию. Т.З. Л.: Гидрометеоиздат. 1968. 432 с.
- 15.*Кузнецов А.А.* Об «электронной температуре» пламени метеотрона // Инженерная физика. 2007. № 5. С. 12 15.
- 16. Теплотехника: Учеб. для вузов / В.Н. Луканин, М.Г. Шатров, Г.М. Камфер и др. М.: Высш. шк., 1999. 671 с.
- 17. Дубовкин Н. Ф. Справочник по теплофизическим свойствам углеводородных топлив и их продуктов сгорания. М.-Л: Госэнергоиздат. 1962. 288 с.

#### Kuznetsov A.A., Konopasov N.G., Kuskov V.I.

#### Fog clearing by meteotron thermal radiation

#### SUMMARY

Fog clearing by thermal radiation of meteotron type thermal installation is considered using spherical symmetric approach. The basic characteristics of a thermal radiation source are presented. A computational model is elaborated on the basis of flat wave intensity equation in absorbing media and Mie theory. The fog clearing process is estimated numerically in water content approximation.

#### Кузнецов А.А., Конопасов М. Г., Кусков В. І.

#### Про прояснення туману тепловим випромінюванням метеотрону

#### АНОТАЦІЯ

У сферично симетричному наближенні розглядається задача прояснення туману при взаємодії туману і теплового випромінювання від полум'я теплової установки метеотронного типу. Приведені основні характеристики теплового джерела. На основі рівняння інтенсивності для плоскої хвилі в поглинаючому середовищі і теорії Мі створена розрахункова модель. Проведена чисельна оцінка процесу просвітлення туману в наближенні водності.

# Копыт Н.Х., Турецкий А.Е., Чемересюк Г.Г., Чернова Е.А.

Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова

## Влияние гидростатического давления на процесс электрораспыления растворов

Получена экспериментальная зависимость электрического тока распыления раствора от гидростатического давления при электродиспергировании растворов в широком диапазоне изменений потенциалов распыления.

Для исследования процесса электрогидродинамического распыления жидкости была создана экспериментальная установка, блок-схема которой представлена на рис. 1. Установка состояла из распылительного сопла 1, соединенного гибкой трубкой с ёмкостью для распыляемой жидкости 2. В качестве сопел использовались заточенные на конус медицинские иглы. Ёмкость крепилась на препаратоводителе 3, который в свою очередь был закреплен на пластине 4 из диэлектрического материала. Пластину можно плавно перемещать по штанге 5, меняя тем самым в широких пределах величину гидростатического давления на торце сопла. Более точную корректировку давления производили при помощи препаратоводителя 3. Металлический диск 6, являющийся противоэлектродом по отношению к распылительному соплу, был прикреплен к стержню 7 из диэлектрического материала. Диск установлен на препаратоводителе 8, что позволяло с большой точностью и в относительно широких пределах менять длину межэлектродного промежутка сопло – противоэлектрод. Для визуального наблюдения за процессом электродиспергирования жидкости межэлектродный промежуток освещался при помощи осветителя 9, фотографировали процесс фотоаппаратом 10. За поведением мениска жидкости на торце сопла в процессе распыления можно было наблюдать при помощи оптического микроскопа (на рисунке не показан). Аэрозольный режим распыления создавали подачей на сопло электрического потенциала от источника высоких напряжений 11. В зависимости от физико-химических свойств распыляемой жидкости, величины гидростатического давления на конце сопла и расстояния между соплом и противоэлектродом величина приложенного напряжения могла составлять 2-10 кВ. Величину напряжения контролировали киловольтметром, полярность на сопле задавали переключателем П<sub>1</sub>. Протекающий через межэлектродный промежуток в режиме диспергирования электрический ток создавал на сопротивлении  $R_{_{MM}}$  падение напряжения, величину которого регистрировали при помощи измерителя малых токов 12 и микроамперметра 13. Для защиты от электрических помех генератор аэрозоля помещался в заземленный металлический корпус. С помощью данной экспериментальной установки можно было измерять не только вольтамперные характеристики, но и некоторые другие, на-



**Рис.** 1. Схема экспериментальной установки по изучению процесса электрогидродинамического распыления жидкости.

пример зависимости электрического тока распыления от величины гидростатического давления на торце сопла.

Исследовались некоторые особенности электрораспыления спиртового раствора, содержащего ионы кадмия и серы. Раствор использовался для получения полупроводниковых пленок сульфида кадмия методом электропульверизационного пиролиза [1]. Поставщиком ионов в раствор в нашем случае являлись хлористый кадмий и тиомочевина, взятые в концентрации 0.01-0.06 моль/литр. Растворы такой молярности используются для нанесения пульверизационными методами пленок различных соединений. Динамика образования факела униполярно заряженных капель при электродиспергировании раствора, характер их осаждения под действием электрических сил на подложке, температура последней в конечном итоге влияют на формирование микрорельефа и структурно-чувствительных характеристик пленок сульфида кадмия. Было установлено [2], что основными факторами, определяющими характер генерирования аэрозоля, являются коэффициент поверхностного натяжения и электропроводность раствора, электрический потенциал распыления и массовый расход жидкости через распылительный капилляр. Расход в свою очередь зависит не только от выбранного потенциала распыления, но и от величины задаваемого на торце капилляра гидростатического давления.


**Puc.2.** Зависимость тока диспергирования раствора от величины гидростатического давления в распылительном капилляре. Кривые 1–4 измерены при следующих электрических потенциалах:

1 — 2.8 кВ, 2 — 2.9 кВ, 3 — 3.0 кВ, 4 — 3.1 кВ.

Расстояние между капилляром и подложкой — 0.01м, концентрация раствора 0.02 моль/литр.

Зависимости электрического тока распыления спиртового раствора хлористого кадмия (CdCl<sub>2</sub>) и тиомочевины ((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS) от давления жидкости в распылительной системе представлены на рис. 2.

Измерения проводились в широком диапазоне изменения давлений – от отрицательных значений (уровень жидкости в отсутствие электрического поля находится ниже торца распылительного капилляра) до положительных (жидкость стекает по капилляру). Кривые измерены при нескольких фиксированных электропотенциалах распыления, выбранных из области существования стабильного факела аэрозольных частиц. Каждому потенциалу соответствует определенный интервал давлений, в котором наблюдается устойчивый режим генерации капель (участки *a*,*b* на кривых 1-4). Характерно, что с ростом электрического потенциала на капилляре область существования оптимального факела аэрозоля сдвигается в сторону меньших давлений жидкости в системе. Данный сдвиг может быть объяснен, если учесть, что основным условием процесса распыления любой жидкости является выполнение следующего неравенства:  $P_q + P_h > P_\eta$  где  $P_q, P_h, P_\eta$  – давления на вершине мениска жидкости, обусловленные, соответственно, силами электрического поля, гидростатического давления и поверхностного натяжения [2]. Наблюдаемый на кривых 1-4 начальный рост тока распыления обусловлен возрастанием суммарного электрического заряда аэрозольного факела за счет увеличения частоты генерации капель с вершины жидкого острия [3]. В области положительных давлений на зависимостях I =*I(P)* имеет место некоторый спад тока распыления. Это объясняется тем, что величина гидростатического давления на вершине мениска жидкости становится преобладающей по сравнению с давлением, вызванным силами электрического поля ( $P_h > P_a$ ). При этом в результате сглаживания формы мениска падает



**Рис.3.** Соотношение электрических потенциалов и гидростатических давлений, обеспечивающих стабильность процесса электрораспыления раствора.

напряженность электрического поля в области его вершины, что приводит к ухудшению условий диспергирования. В эксперименте данному случаю соответствует сильное стекание избыточной жидкости по капилляру, нарушение стабильности процесса электрораспыления и, как следствие, образование отдельных струй жидкости на фоне аэрозольного факела.

Попутно отметим, что зависимости I(P), измеренные при распылении спиртовых растворов других молярных концентраций, практически повторяют ход кривых рис. 2. Это представляется вполне закономерным, поскольку экспериментально было установлено, что растворение в спирте солей хлорида кадмия и тиомочевины (диапазон рабочих концентраций от 0.01 до 0.06 моль/л) не приводит к значительным изменениям электропроводности и коэффициента поверхностного натяжения жидкости раствора. А именно эти два важнейших параметра в первую очередь определяют характер распыления жидкости. Если представить экспериментальные данные рис. 2 в иной иллюстративной форме (Рис. 3), то область, ограниченная отрезками *аа* и *bb*, будет наглядно определять те комбинации электрических полей и гидростатических давлений, при которых реализуется стабильный режим диспергирования раствора.

Таким образом, задавая изначально тот или иной потенциал распыления, можно однозначно определить требуемый интервал давлений, такой, который соответствовал бы условиям формирования оптимального факела аэрозоля. И наоборот, задав величину гидростатического давления можно быстро определить и необходимый потенциал распыления раствора.

#### Литература:

- 1.*Turetsky A.Ye.* Production of semiconductor films by means of electrospray with pyrolysis // J. Aerosol Sci. 1999. V.30. S.1. P. 689-690.
- 2. *Турецкий А.Е., Таволжанский В.М., Липатов Г.Н., Чернова Е.А.* Особенности электродиспергирования спиртовых и водных растворов при получении методом пиролиза пленок сульфида кадмия // Фотоэлектроника. – 2000. – Вып. 9. – С. 100-102.
- 3.*Latham J.* Theoretical and experimental studies of the instability of drops and pair of drops subjected to electrical forces // Planetary electrodynamics. 1969. V.1. P. 3454-358.

# Копит М.Х., Турецький О.Є., Чемересюк Г.Г., Чернова О.О.

# Вплив гідростатичного тиску на процес електророзпилу розчинів.

### АНОТАЦІЯ

Отримано експериментальну залежність електричного струму розпилення розчинів від гідростатичного тиску у при електродиспергуванні розчинів у широкому діапазоні зміну потенціалів розпилення.

# Kopyt N. Kh. Turetsky A.Ye., Chemeresyuk G.G., Chernova E.A.

# Effect of hydrostatic pressure on the process of electrospray of solutions

#### SUMMARY

The electric current of the solutions spray is defined experimentally depending on the hydrostatic pressure during electrodispersion in wide range of spaying potentials. УДК: 621.762

# Лялин Л.А., Семенов К.И., Копыт Н.Х.

ПНИЛ ФАС, Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

# Формирование нанодисперсной к-фазы вокруг нагретой металлической частицы и кинетика электрообмена в такой системе

Представлены результаты электронно-микроскопических исследований конденсированной дисперсной фазы, окружающей высокотемпературную металлическую частицу. Получена зависимость концентрации конденсированной дисперсной фазы от температуры частицы. Установлена зависимость концентрации электронов в конденсированной дисперсной фазе. Получено уравнение термоэмиссионной зарядки металлической частицы. Найдена зависимость равновесного заряда металлической частицы, окружённой конденсированной дисперсной фазой от температуры частицы в положительной и отрицательной области. Получена зависимость заряда металлической частицы от времени при постоянной температуре.

Ряд современных наукоемких технологий, таких как сварка, диспергирование металлов, горение металлизированных топлив, процессы в пылевой плазме и др., сопровождаются образованием высокотемпературных металлических частиц (ВМЧ). Одним из параметров, характеризующих частицу при взаимодействии с окружающей средой, является электрический заряд частицы, образующийся, в частности как в результате термоэмиссии с самой частицы, так и термоэмиссии с окружающей её конденсированной дисперсной фазы (к-фазы). Как показывают экспериментальные исследования [1-6], к-фаза образуется вблизи нагретых частиц металлов, и состоит из мелкодисперсных частиц оксидов этих металлов размером 10-1000 Å (рис. 1). Наличие электрического заряда на ВМЧ влияет на процесс массообмена при горении металлизированных топ-



**Рис. 1.** Фотография частиц к-фазы, осажденной на подложку (получена с использованием электронного просвечивающего микроскопа).

лив, а также на процесс коагуляции в высокотемпературных дисперсных системах [7], что в свою очередь влияет на полноту сгорания частиц топлива. К-фаза может быть источником нанодисперсных порошков для использования в технологических процессах.

Исследование таких систем ведется интенсивно, тем не менее, достаточно полного представления об электрофизических процессах, протекающих в них нет.

Процесс термоэмиссионной зарядки сферической металлической частицы идет при высокой температуре частицы, которую в дальнейшем будем обозначать как  $T_1$ . При таких условиях на некотором расстоянии от поверхности ВМЧ возникает к-фаза, состоящая из продуктов конденсации вещества частицы (рис. 1). При испарении металла ВМЧ, к-фаза может образовываться на молекулах окиси (закиси) металла. В частности, было выяснено, что при испарении ВМЧ меди, тантала, молибдена, вольфрама образующаяся к-фаза состоит соответственно из молекул Cu<sub>2</sub>O, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>2</sub> [1, 6]. Максимальную температуру устойчивого состояния оксидов металлов обозначим как Т<sub>2</sub>. Оксид соответствующего металла существует при температуре  $T_2 \ge T$ . При температуре  $T > T_2$ оксид распадается. Если температура испаряющейся частицы  $T_1 > T_2$  то к-фаза образуется на некотором расстоянии от её поверхности. Для нахождения этого расстояния использовалась модель точечного источника с заданной мощностью тепловыделения, движущегося с постоянной скоростью v [8]. Расчеты показали [9], что для ВМЧ меди, тантала, молибдена, вольфрама при  $T_1 = 2500$  К расстояние от поверхности ВМЧ до границы образования к-фазы составляет 25-120 мкм.

В работах [10-15] рассмотрен процесс термоионизации частиц, когда  $kT_1 >> e\phi$ , где  $\phi$  – потенциал частицы. Экспериментальные данные термоэмиссионной зарядки сравнительно крупных ВМЧ меди r = 117 мкм, тантала r = 185 мкм, представленные в работах [4, 6], свидетельствуют что при температуре ВМЧ порядка  $10^3$  К их заряд составляет  $Q \sim 10^{-13}$  Кл. При таких условиях выполняется соотношение  $e\phi > kT_1$ , где  $\phi = \frac{Q}{4\pi\varepsilon_0 r}$ . Это позволяет считать электростатиче-

ское поле ВМЧ в процессе ее термоэмиссионной зарядки доминирующим.

Если работа выхода электрона с ВМЧ  $A_1$  больше работы выхода с к-фазы  $A_2$ , ВМЧ может получить отрицательный заряд потому, что поток отрицательного заряда из к-фазы на ВМЧ больше потока электронов с ВМЧ [16-19].

Уравнение термоэмиссионной зарядки сферической ВМЧ радиусом *r*, окруженной нанодисперсной к-фазой в области ее отрицательного заряда имеет вид [20]

$$\frac{dQ}{dt} = \pi r^2 e n_e \overline{v_e} \left[ 1 - \frac{e l_1}{4\pi k T_2 \varepsilon_0 r^2} \left( Q^{1/2} - \frac{r e^{1/2}}{2l_1} \right)^2 \right] - 4\pi r^2 A T_1^2 \exp\left(\frac{\Delta A_1 - A_1}{k T_1}\right).$$
(1)

Первый член в правой части (1) представляет собой поток заряда электронов из к-фазы на поверхность ВМЧ. Выражение в квадратных скобках определяет торможение потока электронов из к-фазы к поверхности ВМЧ внутри кинетической зоны ВМЧ. Торможение электронов обусловлено наличием потенциального барьера внутри кинетической зоны ВМЧ, несущей отрицательный заряд. Второй член соответственно поток электронов с поверхности ВМЧ. Здесь A – постоянная Ричардсона-Дешмана,  $\overline{v_e} = (8kT_2/\pi m_e)^{1/2}$  – средняя скорость теплового движения электронов,  $l = (l_0/T_0)T_1$  – ширина кинетической зоны ВМЧ,  $l_0$  – ширина кинетической зоны при  $T_0 = 300$ К,  $n_e$  – концентрация электронов на границе образования к-фазы, e – заряд электрона,  $A_1$  – работа выхода электрона с поверхности ВМЧ. Уменьшение работы выхода электрона  $\Delta A_1$  с поверхности металлической частицы, несущей отрицательный заряд, обусловлено эффектом Шоттки [21]. Если предположить, что электростатическое поле в непосредственной близости от поверхности ВМЧ однородно, то в соответствии с данными работы [21]

$$\Delta A_1 = 2Eex_{\rm m} \tag{2}$$

Здесь  $E = Q/4\pi\varepsilon_0 r^2$  – напряжённость электростатического поля на поверхности частицы,  $x_m$  – координата максимума потенциального барьера, обусловленного суперпозицией электростатического поля частицы и поля зеркального отображения заряда электрона [21]

$$x_m = \sqrt{\frac{e}{16\pi\varepsilon_0 E}} \,. \tag{3}$$

Подставляя E и  $x_{\rm m}$  в выражение (2) , получим значение  $\Delta A_1$  в явном виде

$$\Delta A_1 = \frac{Q^{1/2} e^{3/2}}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{4}$$

Уравнение зарядового равновесия ВМЧ с окружающей её нанодисперсной к-фазой можно получить из (1), полагая dQ/dt = 0 [17]

$$\pi r^{2} e n_{e} \overline{v_{e}} \left[ 1 - \frac{e l_{1}}{4\pi k T_{2} \varepsilon_{0} r^{2}} \left( Q^{1/2} - \frac{r e^{1/2}}{2 l_{1}} \right)^{2} \right] = 4\pi r^{2} A T_{1}^{2} e x p \left( \frac{Q^{1/2} e^{3/2}}{4\pi k T_{1} \varepsilon_{0} r} - \frac{A_{1}}{k T_{1}} \right).$$
(5)

Для отрицательного заряда ВМЧ, величина которого удовлетворяет неравенству  $0 \le Q \le er^2 /4l_1^2$ , потенциальный барьер внутри кинетической зоны отсутствует [17] и уравнение (5) упрощается

$$\pi r^2 e n_e \overline{v_e} = 4\pi r^2 A T_1^2 e x p \left( \frac{Q^{1/2} e^{3/2}}{4\pi k T_1 \varepsilon_0 r} - \frac{A_1}{k T_1} \right).$$
(6)

Из уравнения (6) получим зависимость величины равновесного отрицательного заряда ВМЧ в указанной выше области от ее температуры *T*<sub>1</sub>.

$$Q = \left[\frac{4\pi\varepsilon_0 rkT_1}{e^{3/2}} ln \frac{en_e v_e exp(A_1/kT_1)}{4AT_1}\right]^2.$$
 (7)

После того, как температура ВМЧ  $T_1$  опустится до значения  $T_2$ , к-фаза образуется непосредственно у поверхности ВМЧ. В уравнении (5) вместо  $T_2$  будет фигурировать  $T_1$ .

$$\pi r^{2} en_{e} \overline{v_{e}} \left[ 1 - \frac{el_{1}}{4\pi k T_{1} \varepsilon_{0} r^{2}} \left( Q^{1/2} - \frac{r e^{1/2}}{2l_{1}} \right)^{2} \right] = 4\pi r^{2} A T_{1}^{2} exp \left( \frac{Q^{1/2} e^{3/2}}{4\pi k T_{1} \varepsilon_{0} r} - \frac{A_{1}}{k T_{1}} \right), \quad (8)$$

где  $\overline{v_e} = (8kT_1/\pi m_e)^{1/2}$ .

Если работа выхода электрона с поверхности ВМЧ  $A_1$  меньше работы выхода электрона с окружающей ее к-фазы  $A_2$ , ВМЧ будет заряжаться положительно. Работа выхода электрона с поверхности ВМЧ увеличивается на величину работы кулоновского поля положительного заряда, [16 - 19]. Уравнение термоэмиссионной зарядки ВМЧ, окружённой нанодисперсной к-фазой, в положительной области имеет вид [20]

$$\frac{dQ}{dt} = 4\pi r^2 A T_1^2 exp\left(-\frac{A_1 + \frac{Qe}{4\pi\varepsilon_0 r}}{kT_1}\right) - \pi r^2 n_e e \overline{v_e}.$$
(9)

Первый член в правой части (9) определяет поток электронов с поверхности ВМЧ, второй член, соответственно, поток электронов из к-фазы на поверхность ВМЧ. Уравнение зарядового равновесия ВМЧ с окружающей её нанодис-

персной к-фазой получим из (9), полагая  $\frac{dQ}{dt} = 0$  $4\pi r^2 A T_1^2 exp\left(-\frac{A_1 + \frac{Qe}{4\pi\varepsilon_0 r}}{kT_1}\right) = \pi r^2 n_e e \overline{v_e}$ . (10)

Из уравнения (10) получим зависимость величины положительного заряда ВМЧ от ее температуры  $T_1$ 

$$Q = \frac{4\pi\varepsilon_0 rkT_1}{e} ln \frac{4AT_1^2}{n_e e v_e} - \frac{4\pi\varepsilon_0 rA_1}{e}.$$
 (11)

Интегрируя уравнение (9) при постоянной температуре ВМЧ  $T_1$ , с начальными условиями t = 0, Q = 0, получаем зависимость величины положительного заряда ВМЧ от времени

$$t = \frac{4kT_1\varepsilon_0}{re^2 n_e v_e} \ln \frac{4AT_1^2 \exp\left(-\frac{A_1}{kT_1}\right) - en_e v_e}{4AT_1^2 \exp\left(-\frac{A_1}{kT_1}\right) - en_e v_e} \exp\left(\frac{Qe}{4\pi kT_1\varepsilon_0 r}\right).$$
 (12)

Следует учесть, что при температуре ВМЧ  $T_1 > T_2$  в выражениях (11) и (12)  $\overline{v_e} = (8kT_2/\pi m_e)^{1/2}$ . При остывании ВМЧ и выполнении условия  $T_1 \leq T_2$  $\overline{v_e} = (8kT_1/\pi m_e)^{1/2}$ .

В ранее исследованном процессе термоэмиссионной зарядки ВМЧ [1, 4] предполагалось, что объемная концентрация электронов в к-фазе находится в состоянии насыщенного электронного газа. Такое предположение оправдано

при условии  $kT_2/(e^2/4\pi\epsilon_0 r_{\rm kf}) > 1/2\pi$  [22]. Здесь  $r_{\rm kf}$  – характерный размер частицы к-фазы. В наших условиях такая ситуация возможна при характерном размере  $r_{\rm kf}$  порядка  $10^2 - 10^3$  нм. Концентрация электронов в к-фазе в этом случае не зависит от концентрации частиц к-фазы, а зависит только от ее температуры. Результаты электронномикроскопического исследования к-фазы, связанной с получаемыми нами ВМЧ, вызывают необходимость рассмотрения другого крайнего случай термоионизации нанодисперсной к-фазы с характерным значением  $r_{\rm kf} \sim 10$  Å, см. рис.1. В этом случае  $kT/(e^2/4\pi\epsilon_0 r_{\rm kf}) \sim 1/2\pi$ . Следует также учесть, что длина свободного пробега электрона  $l_e$  значительно превышает характерный размер частиц к-фазы, т.е.  $l_e >> r_{\rm kf}$ . В соответствии с работами [22, 23] в этой ситуации концентрация электронов в к-фазе зависит от концентрации частиц к-фазы.

Примем следующую схему образования к-фазы в окрестности ВМЧ. Пары металла, возникающие у поверхности ВМЧ, в результате диффузии движутся в холодную область. При температуре  $T \le T_2$  вследствие конденсации паров металла и взаимодействия атомов металла с кислородом образуется к-фаза. Предположим, в соответствии с работой [23], что большая часть атомов металла связана в частицах к-фазы, так что плотность свободных атомов металла мала по сравнению с плотностью связанных атомов. Это условие отвечает интенсивному процессу конденсации в к-фазе.

Основываясь на данных работы [23], будем считать, что частица к-фазы среднего размера содержит примерно N = 1000 молекул оксида металла. Характерный размер частиц определяется радиусом равновеликого по массе шара, т.е.  $r_{\rm kf} = r_w N^{1/3}$ . Здесь  $r_w = (3\mu/4\pi\rho)^{1/3}$  радиус Вигнера-Зейтца,  $\mu$  – масса молекулы оксида,  $\rho$  – макроскопическая плотность оксида. Расчеты показывают, что характерный размер частиц к-фазы Cu<sub>2</sub>O и Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> соответственно составляют 2.12<sup>•</sup>10<sup>-9</sup> м и 2.72<sup>•</sup>10<sup>-9</sup> м. Эти данные находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментально определенными размерами частиц к-фазы и результатами работы [17] (см. рис.1).

Зависимость концентрации частиц к-фазы у поверхности ВМЧ от ее температуры  $T_1$  в интервале  $T_{\rm kip} \ge T_1 \ge T_{\rm plav}$  найдем с использованием уравнения Клапейрона-Клаузиуса [24, 25]

$$n_{\rm kf} = \frac{P_{\rm atm}}{kZNT_{\rm l}} exp \frac{L}{R} \left( \frac{1}{T_{\rm kip}} - \frac{1}{T_{\rm l}} \right). \tag{13}$$

При температуре частицы *T*<sub>1</sub>< *T*<sub>plav</sub> аналогичная зависимость имеет вид

$$n_{\rm kf} = \frac{P_{\rm plav}}{kZNT_{\rm l}} exp \frac{L + \Delta L}{R} \left( \frac{1}{T_{\rm plav}} - \frac{1}{T_{\rm l}} \right).$$
(14)

Здесь  $T_{\text{plav}}$  и  $T_{\text{kip}}$  – соответственно температура плавления и кипения металла,  $P_{\text{atm}}$  и  $P_{\text{plav}}$  – соответственно нормальное атмосферное давление и давление насыщенных паров металла при температуре плавления, L и  $\Delta L$  – соответственно молярная теплота парообразования при температуре кипения и молярная теплота плавления металла, R – универсальная газовая постоянная, Z – количество атомов металла в одной молекуле оксида металла. Соотношение между кон-

центрациями заряженных и нейтральных частиц в к-фазе определяется уравнением Саха [23]

$$n_e n_i / n_n = 2 \left( 2\pi m_e kT / h^2 \right)^{3/2} exp(-A_2 / kT), \qquad (15)$$

где  $n_e$ ,  $n_i$ ,  $n_n$  – соответственно концентрации электронов, положительно заряженных и нейтральных частиц в к-фазе,  $m_e$  – масса электрона, h – постоянная Планка,  $A_2$  – работа выхода электрона с частицы к-фазы. В монографии [26] показано, что работа выхода с поверхности малой частицы (кластера) больше работы выхода с плоской поверхности вещества на величину  $\Delta A = (3/8)(e^{2}/4\pi\epsilon_0 r_{\rm kf})$ , поэтому в нашей ситуации  $A_2 = A_{\infty} + (3/8)(e^{2}/4\pi\epsilon_0 r_{\rm kf})$ , где  $A_{\infty}$  – работа выхода с плоской поверхности вещества, что  $n_e = n_i$  и  $n_n = n_{\rm kf}$  -  $n_e$  получим расчетную зависимость концентрации электронов в к-фазе от температуры T [24, 25]:

$$n_e = -\frac{f(T)}{2} + \left[\frac{f^2(T)}{4} + f(T)n_{\rm kf}\right]^{1/2}.$$
 (16)

Здесь

$$f(T) = 2(2\pi m_e kT/h^2)^{3/2} \exp(-A_2/kT).$$
(17)

При температуре ВМЧ  $T_1 > T_2$  к-фаза, состоящая из оксида металла, образуется на некотором расстоянии от поверхности ВМЧ. Ионизационный процесс на границе образования к-фазы идёт при постоянной температуре  $T_2$ . Выражение (17) остается постоянной величиной

$$f(T_2) = 2(2\pi m_e kT_2 / h^2)^{3/2} \exp(-A_2 / kT_2).$$

Уравнение для концентрации электронов с учетом (16) в этом случае примет вид

$$n_e = -\frac{f(T_2)}{2} + \left[\frac{f^2(T_2)}{4} + f(T_2)n_{\rm kf}\right]^{1/2}.$$
 (18)

Анализ выражения (18) показывает, что уменьшение концентрации электронов на границе образования к-фазы в данной ситуации происходит за счет уменьшения концентрации к-фазы с понижением температуры ВМЧ  $T_1$  в соответствии с выражениями (13) и (14). С дальнейшим понижением температуры ВМЧ при условии  $T_1 \leq T_2$  оксид металла образуется непосредственно у поверхности ВМЧ. В этой ситуации выражение (17) будет функцией температуры ВМЧ  $T_1$ :

$$f(T_1) = 2(2\pi m_e kT_1 / h^2)^{3/2} \exp(-A_1 / kT_1).$$

Уравнение, определяющее концентрацию электронов у поверхности ВМЧ примет вид



Рис. 2. Экспериментальные (черные прямоугольники) и расчетные (сплошная линия) зависимости равновесного заряда на сферической частице меди.



**Рис. 3.** Экспериментальные (черные прямоугольники) и расчетные (сплошная линия) зависимости равновесного заряда на сферической частице тантала.

$$n_e = -\frac{f(T_1)}{2} + \left[\frac{f^2(T_1)}{4} + f(T_1)n_{\rm kf}\right]^{1/2} .$$
(19)

Уменьшение концентрации электронов в к-фазе с понижением температуры  $T_1$  определяется уменьшением  $n_{kf}$  в соответствии с (13) и (14), а также уменьшением величины  $f(T_1)$ , определяющей интенсивность термоионизационного процесса в к-фазе.

Численное решение системы уравнений (5), (7), (8), (11), (13), (14), (18), (19) определяет расчетную зависимость величины равновесного заряда ВМЧ от ее температуры  $T_1$ , как в области отрицательного заряда так в области положительного заряда. На рис. 2 представлены экспериментальные (черные прямоугольники) и расчетные (сплошная линия) зависимости равновесного заряда на сферической частице расплава меди радиусом 117 мкм, окруженной к-фазой состоящей из Cu<sub>2</sub>O  $r_{\rm kf} = 2.12 \cdot 10^{-9}$ м от ее температуры  $T_1$ . Здесь  $T_2 = 2073$  К,  $A_1 = 5.5$  эВ,  $A_2 = 5.16$  эВ. На рис. 3 представлены аналогичные зависимости для сферической частицы тантала радиусом 185 мкм, окруженной к-фазой, состоящей из Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,  $r_{\rm kf} = 2.72 \cdot 10^{-9}$  м от ее температуры  $T_1$ . Здесь  $T_2 = 1743$  К,  $A_1 = 4.13$  эВ,  $A_2 = 4.85$  эВ. Расчетные зависимости заряда ВМЧ от ее температуры ограничены температурой кипения ВМЧ. Для меди и тантала эта температура соответственно составляет 2873 К и 5573 К.

К причинам, обуславливающим неточность расчетов, необходимо отнести следующее: условный выбор среднего размера кластеров, составляющих кфазу, а также ширины кинетической зоны ВМЧ, сложный состав к-фазы. Кфаза частицы тантала кроме  $Ta_2O_5$  содержит  $TaO_2$  и TaO, к-фаза ВМЧ меди кроме оксида  $Cu_2O$  содержит оксид CuO.

Экспериментальное определение заряда ВМЧ представляет собой сложную техническую задачу, которая содержит методические ошибки [4]. Учитывая многопараметричность рассмотренной задачи, соотношение между экспериментальными и расчетными результатами можно считать удовлетворительным.



**Рис.** 4. Зависимость величины отрицательного заряда ВМЧ меди R = 117 мкм, окруженной к-фазой Cu<sub>2</sub>O от времени при T<sub>1</sub>: 1 – 2200 K, 2 – 1800 K, 3 – 1600 K, 4 – 1400 K.

Экспериментальные исследование термоэмиссионной зарядки ВМЧ [4] вызывают необходимость оценки соответствия экспериментально определенного заряда ВМЧ его равновесному значению. Для этой оценки рассмотрим кинетику процесса термоэмиссионной зарядки ВМЧ при постоянной температуре  $T_1$ . Ключевым уравнением, определяющим зависимость величины отрицательного заряда ВМЧ от времени является уравнение (1). Следует отметить, что при остывании ВМЧ и выполнении условия  $T_2 > T_1$ , к-фаза образуется непосредственно у поверхности ВМЧ. В этом случае в (1) вместо  $T_2$  будет фигурировать  $T_1$ , скорость электронов будет определяться при температуре  $T_1$   $\overline{v_e} = (8kT_1/\pi m_e)^{1/2}$ . Уравнение термоэмиссионной зарядки ВМЧ примет вид

$$\frac{dQ}{dt} = \pi r^2 e n_e \overline{v_e} \left[ 1 - \frac{e l_1}{4\pi k T_1 \varepsilon_0 r^2} \left( Q^{1/2} - \frac{r e^{1/2}}{2l_1} \right)^2 \right] - 4\pi r^2 F A T_1^2 \exp\left(\frac{\Delta A_1 - A_1}{k T_1}\right). \quad (20)$$

Решение системы уравнений (1), (20), (13), (14), (18) и (19) определяет расчетную зависимость величины отрицательного заряда ВМЧ от времени при постоянной температуре ВМЧ. На рис. 4 представлены расчетные зависимости величины отрицательного заряда ВМЧ меди, окруженной к-фазой Cu<sub>2</sub>O при различных температурах  $T_1$  от времени t.

Решение системы уравнений (12), (13), (14), (18), (19) определяет расчетную зависимость величины положительного заряда ВМЧ от времени при постоянной температуре  $T_1$ . На рис. 5 представлены расчетные зависимости величины положительного заряда ВМЧ тантала окруженной к-фазой Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при различных температурах ВМЧ  $T_1$  от времени t.



**Рис. 5.** Зависимость величины положительного заряда ВМЧ тантала R = 185 мкм, окруженной к-фазой  $Ta_2O_5$  от времени при  $T_1$ : 1 - 3000 K, 2 - 2500 K, 3 - 2200 K, 4 - 2000 K.

Теоретическое исследование кинетики термоэмиссионной зарядки ВМЧ меди показало, что время т накопления 95% равновесного заряда ВМЧ при температурах  $T_1$  2200 K, 1800 K, 1600 K соответственно составило 4.6·10<sup>-9</sup> с, 3.7·10<sup>-7</sup> с, 10<sup>-5</sup> с. При температуре  $T_1$  = 1400 K время т накопления 91% равновесного заряда той же ВМЧ составляет 6·10<sup>-4</sup> с. Аналогичное исследование для ВМЧ тантала показало, что время т накопления 95% равновесного заряда ВМЧ при температурах  $T_1$  = 3000 K, 2500 K, 2200 K соответственно составило 1.4·10<sup>-8</sup> с, 4.2·10<sup>-7</sup> с, 3.3·10<sup>-5</sup> с. При температуре 2000 K время т накопления 85% равновесного заряда составило 2.4·10<sup>-4</sup> с.

На рис. 6 представлены экспериментальные зависимости температуры ВМЧ меди и тантала при атмосферном давлении воздуха от времени движения в поле силы тяжести. На рис. 7 представлены зависимости темпа охлаждения от времени для тех же ВМЧ, полученные из предыдущих зависимостей методом графического дифференцирования.

Понижение температуры ВМЧ за время релаксации заряда т найдем, зная темп охлаждения ВМЧ  $\Delta T_1 = |(dT_1/dt)|$ т. Для ВМЧ меди при  $T_1 = 2200$ К, 1800 К, 1600 К, 1400 К  $\Delta T_1$  соответственно составляет 4·10<sup>-5</sup> К, 2.2·10<sup>-3</sup> К, 5.2·10<sup>-2</sup> К, 0.9К. Для ВМЧ тантала при  $T_1$  3000 К, 2500 К, 2200 К, 2000 К  $\Delta T_1$  соответственно составляет 1.8·10<sup>-4</sup> К, 1.2·10<sup>-3</sup> К, 0.26 К, 1.8 К. Проведенные оценки показывают, что за время релаксации заряда т для ВМЧ меди при  $T_1 > 1400$  К и тантала при  $T_1 > 2000$  К их температура практически не меняется. Это позволяет считать процесс термоэмиссионной зарядки ВМЧ в данных условиях квазистационарным, а экспериментально определяемые заряды ВМЧ [4, 17] при температурах, удовлетворяющих приведенным выше условиям, практически равновесными.



Рис. 6. Экспериментальные зависимости температуры ВМЧ меди и тантала.



Рис. 7. Зависимости темпа охлаждения от времени ВМЧ: 1 – меди, 2 – тантала.

Полученные результаты могут быть использованы в исследованиях процессов электрообмена в аэродисперсных системах при высоких температурах.

#### Литература:

- Lyalin L.A., Semenov K.I., Kalinchak V.V., Koput N.Kh. Thermoemission charging of sedimenting spherical metal particles. Dusty Plasmas in Application. International Conference on the Physics Dusty and Combustion Plasmas. – Odessa, Ukraine. 2004. – P. 167-171.
- Lyalin L.A., Semenov K.I., Kalinchak V.V., Kopyt N.Kh. Thermoemission charging of metal particles surrounded with condensed disperse phase// Ukrainian journal of physics. – 2005. V50. – P.157-161.
- Semenov K.I., Lyalin L.A., Kalinchak V.V., Kopyt N.Kh. Experimental method of determination of thermoemission charge of particles. International Conference on the Physics of Dusty plasmas and applications. 26-29 August. Odessa. Ukraine, 2007. – P. 128-129.
- Semenov K.I., Lyalin L.A., Kalinchak V.V., Kopyt N.Kh., Chernenko A.S. Experimental research of thermoemission charging of metal particles // Ukrainian journal of physics. – 2008. – №11. – С. 1073 - 1079.
- Семенов К.И., Лялин Л.А., Калинчак В.В., Черненко А.С., Копыт Н.Х. Электрофизические параметры конденсированной дисперсной фазы, окружающей высокотемпературную металлическую частицу. Часть І. Эксперимент // Тез. докл. XX11-ой науч. конф. стран СНГ «Дисперсные системы», 18-22 сент. 2006г., Одесса, Украина-Одесса: Астро-

принт, 2006. - С. 294 - 295.

- 6. Лялин Л.А., Семенов К.И., Калинчак В.В., Швец А.И., Копыт М.Х. Электрофизические параметры высокотемпературных металлических частиц // Физика аэродисперсных систем. 2009. Вып. 46. С. 150-159.
- 7. Олейников М.А., Манкелевич Ю.А., Рахимова Т.В. Скорость коагуляции пылевых частиц в низкотемпературной плазме // Журнал технической физики. – 2003. – № 73, вып. 10. – С. 51-60.
- 8. *Tong N.T., Bird G.A.* The thermal force in low Density Limit// J. Golloid Int. 1971. Vol. 35, №3. P. 403 408.
- Лялин Л.А., Семенов К.И., Копыт Н.Х. Особенности образования конденсированной дисперсной фазы в системе с центральным нагретым металлическим ядром // Труды пятой Российской национальной конференции по тепломассообмену в восьми томах. Национальный комитет РАН по тепло и массообмену. Московский энергетический институт (технический университет). – С. 282-284.
- 10. Самуйлов Е.В. О константе равновесной ионизации частиц // Теплофизика высоких температур. 1965. Т. 3. №2. С. 216-222.
- 11. Лукьянов Г.А. Ионизация в разреженной низкотемпературной плазме при наличии твердой фазы и примеси щелочного металла // Теплофизика высоких температур. – 1976. – Т. 14, №3. – С. 462-468.
- 12. Драган Г.С. Определение концентрации электронов в высокотемпературной дисперсной среде // Физика аэродисперсных систем. – 1982. – Вып. 21. – С. 74-77.
- 13. Драган Г.С., Мальгота А.А., Чесноков М.Н. Теоретическое исследование ионизации в двухфазной равновесной среде // Физика аэродисперсных систем. – 1982. – Вып. 21. – С. 77-80.
- 14. Вишняков В.И., Драган Г.С., Флорко А.В. Образование отрицательно заряженных частиц в термоэмиссионной плазме // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2008. – Т. 133, №. 1. – С. 215-219.
- Vishnyakov V.I., Dragan G.S. Thermoemission (dust-electron) plasmas. Theory of neutralizing charging // Physical Rev. E74036404. – 2006. – P. 036404-1 – 036404-4.
- 16. Lyalin L.A., Semenov K.I., Kopyt N.Kh. The electromass-exchange of the central warmed nucleus with a nanodisperse phase surrounding it. Dusty plasmas and applications. 3<sup>nd</sup> International Conference on the Physics of Dusty plasmas and applications. Proceedings. Odessa. Ukraine, 2010. P. 84-87.
- 17. Lyalin L.A., Semenov K.I., Semenov A.K., Kalinchak V.V., Kopyt N.Kh. The temperature dependence of an equilibrium thermoemitting charge of a metallic particle surrounded with a nanodisperse condensed phase // Ukrainian journal of physics. 2011. №11. P.1295-1299.
- Chernenko O.S., Kalinchak V.V., Mandel O.V., Lyalin L.A., Semenov K.I. Heat exchange and charging of metallic particles surrounded by condensed phase of its oxide / Dusty plasmas and applications. 3<sup>nd</sup> International Conference on the Physics of Dusty plasmas and applications. Proceedings. Odessa. Ukraine, 2010. – P. 9-12.
- Chernenko O.S., Semenov K.I., Lyalin L.A., Kalinchak V.V., Mandel O.V. Heat exchange and charging of metallic particles surrounded by condensed dispersed phase of its oxide // Ukrainian journal of physics. – 2011, №12. – C. 1265-1269.
- 20. Лялин Л.А., Семенов К.И., Копыт Н.Х. Кинетика термоэмиссионной зарядки нагретой металлической частицы, окруженной нанодисперсной конденсированной фазой // «Волновая электрогидродинамика проводящей жидкости. Долгоживущие плазменные образования и малоизученные формы естественных электрических разрядов в атмосфере». IX Международная конференция. 01-04 июля 2011г Ярославль, ЯрГУ им. П.Г. Демидова. Материалы конференции. С. 110-113.
- 21. Шимони К. Физическая электроника. Пер. с нем.- М. Энергия. 1977. 607с.
- 22. Аршинов А.А., Мусин А.К. Равновесная ионизация частиц// Доклады АН СССР. 1958. -

T. 120, №4. – C. 747-751.

- Смирнов Б.М. Кластерная плазма // Успехи физических наук. 2000. Т. 170, №5. С. 495-534.
- Lyalin L.A., Semenov K.I., Kopyt N.Kh. Modern problems of chemical and radiation physics. Moscow, Chernogolovka. 2009. P. 49 - 53.
- 25. Лялин Л.А., Семенов К.И., Копыт Н.Х. Образование ионизированной конденсированной дисперсной фазы вокруг высокотемпературной металлической частицы // Космический вызов 21 века. Химическая и радиационная физика. Москва, 2011. С. 89-98.
- 26. Петров Ю.М. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1987. 336 с.

# Лялін Л.А., Семенов К.І., Копит М.Х.

# Формування нанодисперсної к-фази навколо нагрітої металевої частки і кінетика електрообміну в такій системі

#### АНОТАЦІЯ

Представлено результати електронно-мікроскопічних досліджень конденсованої дисперсної фази, що оточує високотемпературну металеву частинку. Отримана залежність концентрації конденсованої дисперсної фази від температури частинки. Отримана залежність концентрації електронів в конденсованої дисперсній фазі. Отримано рівняння термоемісійної зарядки металевої частинки. Отримана залежність рівноважного заряду металевої частинки, яка оточена конденсованою дисперсною фазою від температури частинки в позитивної і негативної області. Отримана залежність заряду металевої частинки від часу при постійній температурі.

# Lyalin L.A., Semenov K.I., Kopyt N.H.

# Formation of nanodisperse k-phase near the heated metal particle and electron exchange kinetics in this system

### SUMMARY

The images of condensed disperse phase around hot metal particles are obtained using transmission electron microscope. The condensed disperse phase concentration as function of the particle temperature is derived as well as the electrons concentration. A metal particle thermoemission charging equation is developed. An equilibrium charge of a metal particle surrounded by condensed disperse phase as function of the particle temperature is obtained. The metal particle charge history at constant temperature is determined.

# Семенов К.И., Копыт Н.Х.

ПНИЛ ФАС, Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,

# Влияние диффузионно-дрейфовой неустойчивости границы образования к-фазы у поверхности нагретой макрочастицы на её заряд

Рассмотрено влияние диффузионно-дрейфовой неустойчивости границы образования к-фазы вблизи нагретой металлической макрочастицы на эволюцию её термоэмиссионного заряда. Показано, что смещение наночастиц к-фазы за время релаксации заряда макрочастицы не приводит к существенной ошибке в его расчёте.

При горении металлизированных топлив, сварке, ионизационном противодействии радарному обнаружению летательных аппаратов и др. процессах присутствует такой объект, как нагретая до высоких температур частица металла. Задача оптимизации таких процессов, в частности, связана с дальнейшим изучением эволюции нагретых частиц.

В работах [1, 2] предложена модель термоэмиссионной зарядки в системе кфаза – нагретая макрочастиц металла. Важным параметром при электрообмене в такой системе является расстояние от границы образования к-фазы до поверхности макрочастицы. Образующиеся наночастицы к-фазы смещаются в результате дрейфа в электрическом поле заряженной макрочастицы, в результате концентрационной диффузии и в результате термодиффузии. В одной из экспериментальных работ [3] приведены результаты исследований движения наночастиц к-фазы вблизи нагретой частицы магния и показано, что такое движение приводит к возникновению зоны накопления наночастиц и к разделению зоны горения и зоны накопления.

Также перемещение границы к-фазы может внести систематическую ошибку в расчёт равновесного электрического заряда нагретой макрочастицы [1], поэтому представляет интерес оценка её смещения за время релаксации электрического заряда макрочастицы.

Расстояние  $\Delta z_{\text{diff}}$ , на которое кластер удаляется за время релаксации заряда т от границы образования к-фазы против направления градиента температуры под действием концентрационной диффузии и термодиффузии можно оценить через поток частиц  $\Gamma$ 

где

$$\Delta z_{\rm diff} \sim \Gamma \,\tau \,/\,n_1\,,\tag{1}$$

$$\Gamma = -D_{N} \frac{dc}{dx} + n_{1} \frac{D_{T}}{T} \frac{dT}{dx} \quad .$$
<sup>(2)</sup>

 $D_N$  – коэффициент диффузии в буферном газе для кластера, содержащего N молекул, c – относительная концентрация наночастиц,  $c = n_1 / \sum n_i$ ,  $n_1$  – концентрация наночастиц в к-фазе [4],  $\sum n_i$  – сумма концентраций всех компонент к-фазы (молекулы газа, наночастицы), T – температура на границе образования к-фазы.

© Семенов К.И., Копыт Н.Х., 2012

Буферным газом в данном случае является воздух. Зависимость коэффициента диффузии от количества молекул в кластере имеет вид [4]

$$D_N = \frac{D_0}{N^{2/3}} , (3)$$

где в приближении Чепмена-Энскога [5]

$$D_0 = \frac{3}{8\sqrt{2\pi}r_w^2 N_B} \sqrt{\frac{kT}{\mu_B}}$$
(4)

Здесь  $\mu_{\rm B}$  – масса буферного газа;  $N_{\rm B} = P_{\rm atm}/kT$  плотность молекул буферного газа, где  $P_{\rm atm}$  – нормальное атмосферное давление. Если  $T_1 > T_2$ , то к-фаза образуется на некотором расстоянии от поверхности макрочастицы. Под *T* в выражении (4) следует понимать максимальную температуру устойчивого состояния к-фазы  $T_2$ , в этом случае

$$D_0 = \frac{3}{8\sqrt{2\pi}r_W^2 N_B} \sqrt{\frac{kT_2}{\mu_B}} \,.$$
(5)

Здесь  $N_B = P_{atm}/kT_2$ . После падения температуры макрочастицы и выполнения условия  $T_1 \le T_2$  в выражении (4) будет фигурировать  $T_1$ :

$$D_0 = \frac{3}{8\sqrt{2\pi}r_w^2 N_B} \sqrt{\frac{kT_1}{\mu_B}},$$
 (6)

где  $N_B = P_{atm}/kT_1$ . Коэффициент термодиффузии для наночастиц к-фазы можно вычислить из соотношения [6]

$$D_{\tau} \approx \frac{45}{256\pi n^2 \sigma_{22}^2 \Omega_{22}^{(2,2)*}} \sqrt{\frac{kT}{\pi m_{12}}} \frac{1}{(R_{_N} + A_{_C}) R_{_N}^{_2}} \phi_{_1}, \qquad (7)$$

где  $\sigma_{22}$  – параметры потенциала Ленарда–Джонса взаимодействия молекул несущего газа,  $\Omega_{22}^{(2,2)*}$  – так называемые  $\Omega$ -интегралы [7],  $m_{12}$  – приведенная масса,  $m_{12} = m_1 m_2/(m_1+m_2)$ ,  $m_1$  – масса наночастицы,  $m_2$  – масса молекулы газа (здесь – усреднённая),  $R_N$  – радиус наночастицы,  $A_c$  – функция, зависящая от параметров взаимодействия наночастица – молекула и температуры несущего газа [8],  $\varphi_1$  – объёмная доля наночастиц в газовзвеси. Совместное решение уравнений (1) – (7) и, для оценки градиента температуры, (16) позволяет оценить величину диффузионного смещения наночастицы. Постоянство температуры  $T_1$  либо  $T_2$  при которых определен  $D_N$  гарантирует завышенное значение величины z.

Скорость дрейфового перемещения кластера под действием электростатического поля макрочастицы определяется известным соотношением

$$V_{dr} = UE, \qquad (8)$$

где *U* – подвижность кластера. Коэффициенты диффузии и подвижности связаны соотношением

$$U = D_N \frac{e}{kT}.$$
(9)

Дрейфовое перемещение кластера за время релаксации макрочастицы может быть определено как

$$\Delta z_{dr} = U E \tau \quad . \tag{10}$$

Если температура макрочастицы  $T_1$  больше  $T_2$ , к-фаза образуется на некотором расстоянии от поверхности макрочастицы. Граница образования к-фазы имеет форму сферы, центр которой совпадает с центром макрочастицы, а её радиус  $R_{\rm kf}$ . На расстоянии от центра макрочастицы превосходящем  $R_{\rm kf}$ , к-фаза существует, на расстоянии меньшем  $R_{\rm kf}$ , соответственно, разрушается. В выражении для напряжённости электростатического поля макрочастицы, фигурирующего в (10), в этом случае следует использовать  $R_{\rm kf}$ .

Для оценки величины  $R_{kf}$  воспользуемся выражением [9], определяющим зависимость температуры T от расстояния  $R_i$  до точечного источника с мощностью тепловыделения q, движущегося со скоростью v

$$T = \frac{q}{4\pi\lambda R} \exp\left(-\frac{\nu R}{2\chi}\right) + T_{\infty}.$$
 (11)

Здесь  $\lambda$  – теплопроводность воздуха. Эта величина определялась при средней температуре поверхности частицы  $T_1$  и окружающей воздушной среды на бесконечности  $T_{\infty} = 300$  К. Использовалось известное выражение  $\lambda_0 = (\overline{T}/273)^{3/2}$  [11], где  $\overline{T} = (T_1 + T_{\infty})/2$ ,  $\lambda_0$  – теплопроводность воздуха при  $T_0 = 273$  К. Температуропроводность воздуха  $\chi = \lambda/\rho c_p$ , где  $c_p$  – удельная теплоёмкость воздуха при постоянном атмосферном давлении. Плотность воздуха  $\rho = \rho_0(T_0/T)$  определялась в предположении изобаричности процесса, где  $\rho_0$  – плотность воздуха при температуре 273 К. Полагая в выражении (11) радиальную координату  $R_1$  равной радиусу макрочастицы r, найдём температуру поверхности частицы  $T_1$ 

$$T_1 = \frac{q}{4\pi\lambda R} \exp\left(-\frac{\upsilon R}{2\chi}\right) + T_{\infty}.$$
 (12)

Подставляя в (11) расстояние от центра макрочастицы до границы образования КДФ  $R_{\rm kf}$ , получим температуру границы КДФ  $T_2$ 

$$T_2 = \frac{q}{4\pi\lambda R_{\rm kf}} \exp\left(-\frac{\nu R_{\rm kf}}{2\chi}\right) + T_{\infty}.$$
 (13)

Из уравнений (12) и (13) получим выражение

$$\frac{(T_1 - T_2)}{(T_2 - T_\infty)} \frac{r}{R_{kf}} = \exp \frac{v}{2\chi} \left( R_{kf} - r \right).$$
(14)

В условиях нашего эксперимента показатель экспоненты в правой части выражения (4) порядка  $\sim 10^{-2}$ . Поэтому уравнение (14) может быть представлено как

$$(T_1 - T_\infty)r = (T_2 - T_\infty)R_{\rm kf}.$$
<sup>(15)</sup>

Отсюда

$$R_{\rm kf} = \frac{(T_1 - T_{\infty})r}{(T_2 - T_{\infty})}.$$
 (16)

С учётом (10) и (14) дрейфовое перемещение кластера в электростатическом поле макрочастицы при условии  $T_1$  больше  $T_2$  за время релаксации заряда макрочастицы примет вид

$$\Delta z_{dr} = \frac{UQ}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R_{\rm kf}^2} \tau \,. \tag{17}$$

Если температура макрочастицы падает и выполняется условие  $T_1 \leq T_2$ , кфаза образуется непосредственно у поверхности макрочастицы. Из уравнения (16) следует, что  $R_{\rm kf} = r$ . В выражении для дрейфового перемещения кластера в электростатическом поле макрочастицы будет фигурировать r.

$$\Delta z_{dr} = \frac{UQ}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2}\tau.$$
 (18)

Результирующее перемещение кластера от границы образования к-фазы, обусловленное как диффузией, так и дрейфом, оценим аддитивным образом, с использованием уравнения (1), (18).

$$\Delta z = \Delta z_{diff} + \Delta z_{dr}.$$
 (19)

Решение вышеприведённых уравнений позволяет оценить смещение кластера от границы образования к-фазы за время релаксации заряда макрочастицы, как при положительном, так и при отрицательном заряде макрочастицы.

Макрочастица тантала, окружённая к-фазой Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, заряжается положительно [1, 2]. Кластер Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> имеет единичный элементарный положительный заряд, поэтому как диффузионное, так и дрейфовое смещение кластера направлено от поверхности макрочастицы. Расстояние от поверхности макрочастицы до границы образования к-фазы  $\Delta R_{\rm kf} = R_{\rm kf} - r$  определено с использованием (16).

$$\Delta R_{\rm kf} = r \frac{(T_1 - T_2)}{(T_2 - T_{\infty})}.$$
 (20)

Смещение кластеров Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (19) от границы образования к-фазы при температуре образования к-фазы  $T_1 = 3000$  К и  $T_1 = 2500$  К за время т накопления макрочастицей 0.98 равновесного заряда, соответственно, составило  $\Delta z = 4.5 \cdot 10^{-7}$  м –  $10^{-6}$ м (при  $T_1 = 3000$  К  $\Delta z_{diff}/\Delta z_{dr} \approx 2$ ). При температуре  $T_1 = 2200$  К за время накопления 0.8 равновесного заряда кластер сместится на  $\Delta z = 3.6 \cdot 10^{-6}$  м (при  $T_1 = 2200$  К  $\Delta z_{diff}/\Delta z_{dr} \approx 0.7$ ). Эти смещения составляют от 0.3% до 6% от величины  $\Delta R_{kf}$  (20) и не могут существенно повлиять на точность приведённой выше расчётной схемы, определяющей величину заряда макрочастицы, представленной уравнениями [1]. При температуре макрочастицы Та  $T_1 \leq 2000$  К за время накопления  $\tau = 0.8$  равновесного заряда кластер сместиться от границы к-фазы на расстояние порядка  $\Delta R_{kf}$ . При таких условиях концентрация к-фазы у границы ее образования может быть меньше значения определяемого уравнением (19). Соответственно уменьшается и концентрация электронов в сравнении с расчётным значением [1]. Выражение, определяющее величину положительного заряда макрочастицы тантала [1], может дать ее заниженное значение.

Макрочастица меди, окружённая к-фазой Cu<sub>2</sub>O, заряжается отрицательно. Кластер Cu<sub>2</sub>O, как и в предыдущей ситуации, имеет один элементарный положительный заряд. В этом случае диффузионное дрейфовое смещение кластера направлено противоположно

$$\Delta z = \Delta z_{diff} - \Delta z_{dr} \,. \tag{21}$$

Оценка с использованием выражения (21) показывает, что при температуре макрочастицы меди 1800 К  $\leq T_1 \leq 2800$  К диффузионное смещение кластера Cu<sub>2</sub>O от границы образования к-фазы превышает дрейфовое смещение. Эти величины порядка  $10^{-9}$ м –  $10^{-6}$  м (при  $T_1 = 1800$  К  $\Delta z_{diff} / \Delta z_{dr} \approx 0.6$ ). Результирующее смещение кластера (21) за время накопления макрочастицей меди 0.98 -0.95 равновесного заряда при температуре макрочастицы 2200 K  $\leq T_1 \leq$  2800 K  $\Delta z = 10^{-7} \text{ M} - 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  (при  $T_1 = 2800 \text{ K} \Delta z_{\text{diff}} / \Delta z_{\text{dr}} \approx 1.3$ ). Эти смещения составляют 0.24% – 3% от величины  $\Delta R_{\rm kf}$ , что составляет 0.085% величины радиуса макрочастицы меди. Таким образом, за время релаксации отрицательного заряда макрочастицы меди при 1800 К  $\leq T_1 \leq 2800$  К результирующее смещение кластера Си<sub>2</sub>О от границы образования к-фазы составляет незначительную долю характерных размеров системы макрочастица – граница образования к-фазы и не может существенно повлиять на точность определения заряда макрочастицы в [1]. При температуре макрочастицы меди  $T_1 \le 1600$  К дрейфовое смещение кластера превышает диффузионное смещение, так что результирующее смещение направлено к поверхность макрочастицы 1600К  $\Delta z \sim 30.10^{-6} - 12.10^{-6}$  м одного порядка с радиусом макрочастицы. Концентрация к-фазы у поверхности макрочастицы может быть больше ее значения, определяемого уравнением (19). Концентрации электронов у поверхности макрочастицы увеличивается в сравнении с её расчётным значением [1]. Уравнение в [1], определяющее величину равновесного отрицательного заряда макрочастицы, может дать её заниженное значение.

#### Литература:

- 1.*Chernenko O.S., Semenov K.I., Lyalin L.A., Kalinchak V.V., Mandel O.V.* Heat exchange and charging of metallic particles surrounded by condensed dispersed phase of its oxide// Ukrainian journal of physics. 2011. №11. P. 1265 1269.
- 2.Lyalin L.A., Semenov K.I., Semenov A.K., Kalinchak V.V., Kopyt N.Kh. The temperature dependence of an equilibrium thermoemitting charge of a metallic particle surrounded with a nanodisperse condensed phase// Ukrainian journal of physics. 2011. №11. P.1295-1299.
- 3.Корнилов В.Н., Шошин Ю.Л., Альтман И.С., Семенов К.И. Экспериментальное исследование структуры зоны горения и радиационных теплопотерь одиночных частиц магния реагирующих при естественной и вынужденной конвекции // Физика аэродисперсных систем. 2002. №39. С.109-121.
- 4.Лялин Л.А., Семенов К.И., Копыт Н.Х. Образование ионизированной конденсированной дисперсной фазы вокруг высокотемпературной металлической частицы // Химическая и радиационная физика. Под ред. А. А. Берлина, И. Г. Ассовского. Т. 4. Сер. Космический вызов XXI века. – С. 89-98.
- 5.*Смирнов Б.М.* Кластерная плазма // Успехи физических наук. 2000. Т. 170. №5. С. 495-534.
- 6.Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. О термодиффузии наночастиц в газах // Журнал технической физики. 2010. Т. 80, №. 8. С. 49-52.
- 7. *Ферцигер Дж., Капер Г.М.* Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир, 1976. 554 с.

8. Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 1. Кинетическая теория. – Новосибирск: НГАСУ, 2004. – 320 с.

9. Шубин Ф.В. Тепловые процессы при сварке / конспект лекций. – Под ред. В.М. Качалова. – М.: Моск.энерг.ин-т, 1985. – 44 с.

### Семенов К.І., Копит М.Х.

### Вплив дифузійно-дрейфової нестійкості межі утворення к- фази у поверхні нагрітої макрочастинки на її заряд.

#### АНОТАЦІЯ

Розглянуто вплив дифузійний дрейфовій нестійкості межи утворення к-фази навколо нагрітої металевої макрочастинки на еволюцію її термоемісійного заряду. Показано, що зсув к-фази наночастинок за час релаксації заряду макрочастинки не приводить до істотної помилки в його розрахунку.

### Semenov K.I., Kopyt M.H. Influence of diffusive-drift instability of k- phase formation boundary near hot macroparticle on its charge

#### SUMMARY

Diffusive-drift instability of k- phase formation boundary near hot macroparticle influence on its thermoemission charge evolution is studied. It is shown that k-phase displacement during charge relaxation time doesn't affect on charge calculated value.

### Semenov K.I.

PNDL FAS, Odessa I.I. Mechnikov national university, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082.

# Study of charge and temperature of copper particles, produced in the gasplasma generator. II. Calculation of the charge.

The charge of copper particles, obtained in the gas-plasma generator is calculated. It is shown that the experimentally measured charge equals to sum of a particle charge and emitted electrons remaining near a particle surface.

The experimental data on the electric charge of hot copper particles are presented in the first part [1]. When calculating the charge, it is obviously necessary to consider the parameters of the surrounding medium, which determines the particle charge along with thermomission.

After interception from the wire the drop of copper under action of the surface tension gets spherical shape and is moving in plasma of the jet of the air-propane flame. For such flame the dependences on temperature and concentration of the ions is known, see Fig. 1, thus the Debye radius  $\lambda_D$  can calculated, which at the flame front is of the order of tenths of a micrometer, which is significantly higher than the mean free path  $\lambda_{i(e)}$  of the charged particles in the flame,  $\lambda_D >> \lambda_{i(e)}$ . This gives reason to use the theory of particles charging in the diffusion regime [3]. Charge of the particle is defined by the electron  $I_e$  and ion  $I_i$  flows on its surface, and the thermoemissional one from the surface of  $I_{th}$  [4]:

 $I_i + I_{th} = I_e, \tag{1}$ 

where:

$$I_i = 4\pi r^2 \left[ n_i \mu_i \frac{d\varphi}{dr} + D_i \frac{dn_i}{dr} \right], \tag{2}$$

$$I_e = 4\pi r^2 \left[ n_e \mu_e \frac{d\phi}{dr} + D_e \frac{dn_e}{dr} \right],\tag{3}$$

$$I_{ih} = 4\pi A (RT_s)^2 \exp\left(-\frac{W}{kT_s}\right) \cdot \begin{cases} 1, & \phi_s < 0, \\ \left(1 + \frac{e\phi_s}{kT_s}\right) \exp\left(-\frac{e\phi_s}{kT_s}\right), & \phi_s > 0. \end{cases}$$
(4)

Where: A - constant, for pure metal it is equal to  $6 \cdot 10^5 - 10^6 \text{ A}/(\text{m}^2 \text{ K}^2)$ ; k - Boltzmann constant; r - radial coordinate,  $n_i$  and  $n_e - \text{respectively concentration of}$  the ions and the electrons;  $\mu_i$  and  $\mu_e - \text{respectively mobility of the ions and the electrons}$ ;  $D_i$  and  $D_e - \text{diffusion coefficients of the ions and the electrons}$ , respectively;  $\varphi = \varphi(r) - \text{the electric potential of the particles}$ ;  $T_s - \text{temperature of the particle surface}$ ;  $\varphi_s - \text{electric potential in the vicinity of the particle; } e - \text{electron charge}$ ; W - work function of the particles from the surface (for copper about 4.55 eV); R - radius of the



particle; h – Planck's constant. Equations (1) and (2), (3) and (4) are supplemented by the Poisson equation

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} e(n_i - n_e)$$
<sup>(5)</sup>

and boundary conditions

$$\varphi(R) = \varphi_{\rm S}, \quad \varphi(\infty) = 0; \qquad (6)$$
  
$$n_{\rm i}(R) = n_{\rm e}(R) = 0, \quad n_{\rm i}(\infty) = n_{\rm e}(\infty) = n_0,$$

where  $\varepsilon$  and  $\varepsilon_0$  – dielectric permittivity and dielectric constant, respectively.

Furthermore, by motion of the particles in the air, the particle charge is defined similarly. Thermionic emission current is given by (4). As a result of the thermoemission, around the particle the space charge with the density  $\rho = \rho(r) = e \cdot n_e(r)$ .

At the surface of the particle electrons with spatial density ne cause a current to the particle surface  $I_{ha} = 4\pi R^2 j_h$ , with density

$$j_b = \frac{n_e v_e e}{4}.\tag{7}$$

The electron velocity  $v_e$  is given by

$$v_e = \sqrt{\frac{8kT_s}{\pi m_e}},$$
(8)

where  $m_e$  – electron mass. In equilibrium, the currents of electrons from the surface and the surface of the particle are equal

$$I_{th} = I_{ba}.$$
 (9a)

Dependence of the potential  $\boldsymbol{\phi}$  on the distance from the particle is described by the Poisson equation

$$\Delta \phi = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \rho \,. \tag{9b}$$

In case of the equilibrium distribution, the electron density near the particle  $\rho(r)$  is determined by the Boltzmann equation



*Fig. 2.* Calculated dependence of the charge density of the radial coordinate (a) and calculated dependence of the air temperature around the copper particle (b).

$$\rho = C \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right). \tag{10}$$

C - coefficient, which can be calculated from the boundary conditions

$$C = \rho_0 \exp\left(-\frac{e\varphi_s}{kT}\right),\tag{11}$$

where  $\rho_0$  – the charge density at the surface of the particles, the temperature of the surrounding gas T = T(r). The boundary conditions for the electric potential for the convenience of calculation, can be selected [5]

$$\varphi\Big|_{r=R} = 0, \qquad (12)$$

$$\varphi\Big|_{r=\infty} = \frac{q}{R} - \int \frac{\rho(r)}{r} dV, \qquad (13)$$

where q – the charge of the particle. In (13) the integral is taken with respect to the volume around the particle. Additional condition of charge preservation

$$q = \int \rho(r) dV, \qquad (14)$$

where the integral is taken with respect to the volume around the particle.

The solution of the system of equations (1) - (6) and (7) - (14) showed that the charge of the particle in the flame has a lower value than in the air. This is explained by the presence of free electrons in the plasma with higher mobility than the ions, and create an additional stream of charge on the particle surface [6], which is shown by equations (1) and (9).

One outcome of the solutions of equations (7) - (14) is the value of a positive charge of the copper particle with a surface temperature of 1475 K in air (equal to  $4 \cdot 10^{-17}$  Cl), which up to experimental error corresponds to the measured value of the charge. In the calculation of the charge, the data on determining of the temperature field of a hot particle from [7] were used. Another result is the distribution of the electron density as a function of the radial coordinate, as shown in Fig. 2. Electron density at the surface of the particles was  $1.04 \cdot 10^5$  cm<sup>-3</sup>.

Obviously, by capturing the heated particle by the measuring device [1], in a Faraday cup the particle enters with its electronic "cloud". Herewith, the total charge



**Fig. 3.** Qualitative understanding of the evolution of the particle charge in different environments.

of the particle and its "cloud." is measured. Since the electrons of the "cloud", leaving the surface of the particles, make it positive charged (in absolute value, which is equal to the total electron charge of the "cloud"), it would be expected that the charge of the particle is zero. So it would be by moving in vacuum, where all the emitted electrons with termination of the thermoemission would return to the surface of the particle, as well as in the gas phase without presence of convection and particle motion in regard to the gas medium. The relative motion of the gas medium and the particle leads to loss of the electrons of the "cloud" of the particle, so that the meter is captured the particle with a positive charge due to all of the emitted electrons, and the negative charge of the rest of the "cloud". I.e., not true charge of the particle but the total charge of the particle and the rest of the emitted electrons is measured. Obviously, this charge will depend on the relative velocity of the particle and the gas environment. Based on these ideas in Fig. 3 the evolution of the charge of the moving heated particle is presented. The total charge of the particle and the "cloud" the motion in the air, curve 1, and in vacuum, curve 2, respectively, would be approached asymptotically to a positive, line 3, and zero values (after crossing boundary between the plasma - gas medium line 4), as the temperature drops particles, curve 5. The two curves of the charge on the left from the line 4 show that the charge of the particle by motion in the plasma of the flame can be either positive or negative, depending on the degree of ionization of the flame, parameters of the material of the particle.

Thus, an assessment of the charge of the heated copper particle in the air was carried out. For the particle with the temperature of 1475 K the charge is equal to  $4 \cdot 10^{-17}$  Cl. Herewith, the electron density at the surface of the particle was  $1.04 \cdot 10^5$  cm<sup>-3</sup>. The analysis of the charge transfer processes showed that the experimentally measured charge is not a true charge of the particle (charge, which is localized on the surface of the particle), but is a net charge of the particle and the residue of emitted electrons from the particle carried along with it.

#### **References:**

 Семенов К.И. Исследование температуры и заряда частиц меди, получаемых в газоплазменном генераторе. Часть І. Эксперимент// Физика аэродисперсных систем. 2008. Вып. 45. С. 110-115.

- Лоутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения. / Пер. с англ. Под общ. ред. В.А. Попова. – М., «Энергия», 1976. – 296 с.
- Фортов В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А., Молотков В.И., Петров О.Ф. Пылевая плазма // Успехи физических наук. – 2004. – Т. 174, №5. – С. 495 – 544.
- 4. Sodha M S, Guha S // Adv. Plasma Phys. 1971. P. 4 219.
- 5. *Karasev V.V. at al.* Formation of charged aggregates of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by combustion of aluminum droplets in air // Combustion and Flame. 2004. V. 138. P. 40 54.
- 6. Козлов О.В. Электрический зонд в плазме. М.: Атомиздат, 1969. 293 с.
- 7. Малай Н.В., Щукин Е.Р., Стукалов А.А., Рязанов К.С. К вопросу о гравитационном движении неравномерно нагретой твёрдой частицы в газообразной среде // Журнал технической физики. 2010. Т. 80, №. 3. С. 49 54.

### Семенов К.І.

### Вплив дифузійно-дрейфової нестійкості межі утворення к- фази у поверхні нагрітої макрочастинки на її заряд. П. Розрахунок заряду.

### АНОТАЦІЯ

Приведено розрахунок заряду частинок міді, отриманих в газоплазмовому генераторі. Показано, що експериментально вимірюваний заряд не є дійсним зарядом частки, а є сумарним зарядом частки і залишку емітованих електронів.

### Семенов К.И.

### Исследование температуры и заряда частиц меди, получаемых в газоплазменном генераторе. П. Расчет заряда.

#### АННОТАЦИЯ

Приведен расчет заряда частиц меди, полученных в газо-плазменном генераторе. Показано, что экспериментально измеренный заряд является суммой зарядов частицы и остатка эмитированных электронов вблизи её поверхности.

# Chizhov M.V.<sup>1</sup>, Marenkov V.I.<sup>2</sup>, Eingorn M.V.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Thermophysics, <sup>2</sup>Department of Theoretical Physics, Physics Faculty, Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

# Negative ion formation under stationary working mode of cylindrical ionic loudspeaker:anode weak isolation limit

In this paper we consider stationary mode of the ionic loudspeaker with cylindrical geometry. The formulas for the total number and number density of negative ions created are obtained. It is assumed that the leakage of the electric charge is due to weak isolation of the anode. The estimate for the acoustic pressure level is given.

#### Introduction.

The majority of the modern acoustic systems and other devices used for the sound generation suffer from a number of disadvantages. Among them are high cost of high-quality generators and low efficiency. The later factor limits the size of the device with the growth of the acoustic power. In particular, these disadvantages are inherent to common loudspeakers [1].

Such drawbacks are absent at least partly in "ionic loudspeaker", which has been constructed by M.V. Chizhov. In this paper we consider the configuration of cylindrical geometry for this sound generator. Such configuration happens to be very effective for the sound generation (see Fig. 1).

The anode is a cylindrical shape conducting grid with the radius R covered with some material of high resistivity. We will consider the weak isolation condition for the anode. In such a case the accumulation of the charges occurs close to its surface. Thus a grid cell size is big enough for charges penetrate almost freely with subsequent recombination. Also the width of the covering layer should be small. We ne-



Fig. 1. Ionic loudspeaker of cylindrical geometry (side and front views).

glect the influence of the anode surface roughness. This allows to neglect additional corona effects which produce the positive ions.

The cathode is a set of conducting needles placed regularly along vertical axis with small distance between them. In calculations we substitute it by the coaxial (with respect to anode) cylinder of small radius  $a \ll R$ . Such device operates in the following way. The potentials 0 and U > 0 are applied to cathode and anode correspondingly. The polarization of the nitrogen  $N_2$  and the oxygen  $O_2$  molecules in the air occurs. They become polarized with the corresponding induced dipole moment and additional potential energy due to applied electric field. Due to electric field non-uniformity these molecules are subjected to the force directed towards the cathode (needles). The oxygen molecule captures the electron on the surface due to a high affinity [2, 3]. As a result near the cathode the negative ions  $O_2^-$  are produced. This is one of the typical mechanism charge leakage from the sharp end. Other reactions can be ignored for simplification.

If the applied voltage U is constant then the corresponding electric current occurs. Reaching the electrode surface the ions either release their charges or leave the system which in general is not closed. If the alternating voltage is applied additionally, then the oscillating motion occurs. These oscillations are transferred to the neutral molecules  $N_2$  and  $O_2$  due to collisions. The molecules collective synchronized motion generates the sound.

This study is aimed at calculating the number density of the negative ion within the loudspeaker under stationary operation mode (U = const). At first we calculate the potential and the strength of the corresponding electric field without charge leakage account. Then we take into consideration this effect as the first order smallness. As a result we obtain the formulas for the number density and the total number of the negative ions. The acoustic pressure is estimated too.

#### Electric field in the absence of charge leakage.

We begin with the calculation of the potential  $\varphi$  and the electric field **E** distributions neglecting the charge leakage (zeroth order approximation). For the geometry considered these distributions are well known (see e.g. [4]) and are given by:

$$\varphi = U \frac{\ln \frac{r}{a}}{\ln \frac{R}{a}}, \quad E_r = -\frac{d\varphi}{dr} = -\frac{U}{r \ln \frac{R}{a}} = -E < 0, \quad (1)$$

where  $E_r$  is the radial component of the electric field **E** and *E* its absolute value.:

$$E = |\mathbf{E}| = |E_r| = \frac{U}{r \ln \frac{R}{a}}.$$
(2)

The potential  $\varphi$  (1) obeys the Laplace equation

$$\Delta \varphi = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \psi^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d\varphi}{dr} \right) = 0,$$
(3)

where the cylindrical coordinates  $(r, \psi, z)$  are used and the corresponding symmetry is taken into account. The boundary conditions are as follows:

$$\varphi(a) = 0, \quad \varphi(R) = U. \tag{4}$$

Note that we consider on the region between electrodes. The electric field strength at the cathode r = a according to (2) is

$$E_{surface} = \frac{U}{a \ln \frac{R}{a}}.$$
 5)

The value  $E_{surface}$  can be very high if the radius *a* is small enough and therefore the charge leakage should be taken into account in this case.

Note that expressions (1), (2), (5) are valid also for the alternating voltage U which smoothly varies with time t. For example, they are applicable for the sound frequencies.

# The account of charge leakage in the first order approximation.

Let's take into consideration the charge leakage in the stationary mode. We designate the number density of the negative  $O_2^-$  ions as  $n_i$ . The continuity equation is:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} - k_i \nabla \left( n_i \nabla \varphi \right) = \frac{\partial n_i}{\partial t} - k_i \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( n_i r \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = 0, \qquad (6)$$

where  $k_i$  stands for the ions mobility and is about  $1.4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ . The equation (6) is obtained by using the standard continuity equation

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \mathbf{j}_i = 0.$$
<sup>(7)</sup>

with account common definitions  $\mathbf{j}_i = n_i \mathbf{v}_i$  is  $\mathbf{v}_i = k_i \mathbf{E} = -k_i \nabla \phi$  for the current density and the mobility  $k_i$ .

In the zeroth order approximation the ions are absent and the potential  $\varphi$  and the strength *E* are given by (1), (2), we can derive from (6) in the first order on  $n_i$ 

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} - \frac{k_i U}{\ln \frac{R}{a}} \frac{1}{r} \frac{\partial n_i}{\partial r} = 0, \qquad (8)$$

In stationary mode  $\frac{\partial n_i}{\partial t} = 0$  and from (8) we get

$$\frac{\partial n_i}{\partial r} = 0, \quad n_i = \text{const},$$
(9)

i.e. the number density is constant. In order to determine its value we need to set the corresponding boundary condition at r = a. For this we should analyze the charge leakage mechanism. The additional potential energy of the oxygen molecule equals  $W = -\varepsilon_0 \alpha E^2/2$ , where  $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  F/m<sup>-1</sup> is the electrostatic constant  $\alpha$  is the polarizability which is about  $1.56 \cdot 10^{-30}$  m<sup>3</sup>. The corresponding radial force is

$$F_r = -\frac{dW}{dr} = \varepsilon_0 \alpha E \frac{dE}{dr} = -\frac{\varepsilon_0 \alpha U^2}{r^3 \ln^2 \frac{R}{q}} < 0, \qquad (10)$$

here we use the first order approximation and the expression (2). The radial velocity of the molecule (the mass  $m = 5.31 \cdot 10^{-26}$  kg) can be estimated based on the energy conservation law:

$$\frac{mv_r^2}{2} + W = \frac{mv_r^2}{2} - \frac{\varepsilon_0 \alpha E^2}{2} = \text{const}.$$
 (11)

We neglect the changes in the partial densities and the pressures of nitrogen  $N_2$  and oxygen  $O_2$  under the field influence. Therefore the density *n* of the oxygen molecules  $O_2$  is assumed to be constant with the value  $5.25 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . The constant in the right hand side of (11) can be determined from the condition  $rv_r = \text{const}$ , derived from the continuity equation. It equals to zero. By substitution (2) into (11), with account of (1) results we get

$$v_r = -\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \alpha}{m}} E = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \alpha}{m}} E_r = -\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \alpha}{m}} \frac{U}{r \ln \frac{R}{a}} < 0, \quad v_r \Big|_{r=a} = -\sqrt{\frac{\varepsilon_0 \alpha}{m}} \frac{U}{a \ln \frac{R}{a}}.$$
 (12)

Note that in SI units the factor  $\sqrt{\varepsilon_0 \alpha/m}$  in (12) formally can be considered as the mobility for the polarized molecules and it is approximately  $1.61 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .

On the cathode surface (r = a) the absolute value of the current density of the negative ions  $O_2^-$  is proportional to the value of neutral molecules  $O_2$  density. Yet it is proportional to the total charge accumulated by cathode. The latter value is proportional to  $S_{surface}E_{surface}$ , where  $S_{surface} = 2\pi al - is$  the total area of the inner cylinder, l is its height. Therefore we can write up to some factor:

$$n_i k_i E_{surface} \sim n(-v_r) \Big|_{r=a} S_{surface} E_{surface}.$$
<sup>(13)</sup>

Note that (13) can be written more appropriate by introduction of some Boltzman type factor which accounts for the probability of the electronic output with subsequent attachment to the molecule  $O_2$ . Substituting (5) and (12) into (13) up to some factor we obtain

$$n_i \sim S_{surface} E_{surface} \sim \frac{lU}{\ln \frac{R}{a}}.$$
 (14)

To get more exact expression one can change  $S_{surface}$  by some effective area  $S_{effective}$  for all emitters (needles). For the system shown in Fig. 1, we use the following values: R = 1.82 cm, a = 0.02 cm, l = 24 cm,  $S_{effective} \approx \pi a^2 \cdot 230 \approx 0.29$  cm<sup>2</sup> (where 230 – is the number of needles).

Therefore  $S_{\text{effective}}/(2\pi al) \approx a \cdot 230/(2l) \approx 0.10$ . Finally instead of (14) we will use the following expression

$$n_i \sim S_{effective} E_{surface} = \frac{S_{effective} U}{a \ln \frac{R}{a}}.$$
(15)

Thus in stationary mode in the first approximation of ions number their density is constant and given by (15). The total number of  $O_2^-$  ions is

$$N_i = \pi \left( R^2 - a^2 \right) ln_i \sim \frac{\left( R^2 - a^2 \right) lS_{effective} U}{a \ln \frac{R}{a}}.$$
 (16)

Note that (16) is valid for the coaxial cylindrical electrodes. In a case they are not full cylinders (as shown in Fig. 1) then the additional factor  $\psi_0/(2\pi)$ , appears where  $\psi_0$  is the corresponding angle (for the system considered  $\psi_0 = \pi$ ). So instead of (16) we will use the formula

$$N_i \sim \frac{\Psi_0 \left(R^2 - a^2\right) l S_{effective} U}{a \ln \frac{R}{a}}.$$
 (17)

To estimate the acoustic pressure p under alternating field with the amplitude  $E_0$ it is sufficient the value  $N_i e E_0$  (total force) divide by the value  $\psi_0 R l$  (surface area). Taking into account (17) we obtain

$$p = \frac{N_i e E_0}{\Psi_0 R l} \sim \frac{\left(R^2 - a^2\right) S_{effective} U E_0}{R a \ln \frac{R}{a}}.$$
 (18)

Corresponding sound pressure level (SPL) in decibels is

$$SPL = 20 \lg \frac{p}{p_0} = 20 \lg \left[ \frac{\left(R^2 - a^2\right) S_{effective} UE_0}{p_0 Ra \ln \frac{R}{a}} \right] + \text{const}, \qquad (19)$$

where  $p_0 = 2 \cdot 10^{-5}$  Pa. The determination of factors in expressions (13)-(18) and therefore the constant in (19) is complicated. To estimate the number density  $n_i$  and total number  $N_i$  of the negative ions and the SPL it is sufficient to use the volt-ampere characteristic (VAC) which is shown in Fig. 2.

For current values shown in VAC the charge density and the total number of ions are  $n_i \sim 10^{15+16}$  m<sup>-3</sup> and  $N_i \sim 10^{11+12}$  correspondingly. If we take the amplitude  $E_0 \sim 10^{4+5}$  V/m of the alternating signal we obtain *SPL* ~ 70 decibels.

# Exact calculation of a charge leakage.

In this section we describe how to account the charge leakage exactly. We start with equation (6) which in stationary mode gives

$$n_i r \frac{d\phi}{dr} = C_1, \qquad (20)$$



Fig. 2. VAC for the loudspeaker of cylindrical geometry

where  $C_1 > 0$  is the integration constant. Instead of the Laplace equation (3) the Poisson equation should be used

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{d\varphi}{dr}\right) = -\frac{e}{\varepsilon_0}n_i.$$
(21)

From (20) the combination  $r \frac{d\phi}{dr}$  is determined and its substitution into (21)

yields

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(\frac{C_1}{n_i}\right) = -\frac{e}{\varepsilon_0}n_i, \quad \frac{C_1}{n_i^3}\frac{dn_i}{dr} = \frac{e}{\varepsilon_0}r, \quad n_i = \sqrt{\frac{C_1}{C_2 - \frac{e}{\varepsilon_0}r^2}}, \quad (22)$$

where  $C_2 > 0$  is the second integration constant. Substituting (22) into (20) we obtain

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{1}{r} \sqrt{C_1 \left(C_2 - \frac{e}{\varepsilon_0} r^2\right)},$$

$$\varphi = \sqrt{C_1 \left(C_2 - \frac{e}{\varepsilon_0} r^2\right)} - \sqrt{C_1 C_2} \ln \left(\frac{\sqrt{C_2} + \sqrt{C_2 - \frac{e}{\varepsilon_0} r^2}}{\sqrt{\frac{e}{\varepsilon_0} r}}\right) + C_3, \quad (23)$$

where  $C_3$  is the third integration constant. The constants  $C_1, C_2, C_3$  can be found from boundary conditions (4) and the relation  $n_i \sim S_{surface} E_{surface}$ .

# **Discussion.**

We obtain approximate expressions (15) and (17) for the density and the total number of the negative ions in ionic sound generator of cylindrical geometry in stationary mode. We obtain the corresponding sound pressure level (19) and estimate its value.

#### **References:**

1. *McLachlan N.W.* Loud speakers. Theory, performance, testing and design. – Oxford: The Clarendon Press, 1934. – 399 p.

- Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / под ред. акад. Кондратьева. М: Наука, 1974. – 351 с.
- 3. Таблицы физических величин: справочник // под ред. акад. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
- 4. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Том III. Электричество. М.: Физматлит, 2004. 656с.

# Чижов М.В., Маренков В.И., Эйнгорн М.В.

# Образование отрицательных ионов при стационарном режиме работы цилиндрического ионного громкоговорителя: предельный случай проницаемой изоляции анода

### АННОТАЦИЯ

В данной статье получены формулы для плотности и полного количества отрицательных ионов, которые образуются в ионном громкоговорителе цилиндрической формы при стационарном режиме его работы. Предполагается, что стекание электрического заряда происходит при слабой изоляции анода. Произведена численная оценка соответствующего уровня звукового давления.

### Чижов М.В., Маренков В.І., Ейнгорн М.В.

# Утворення негативних іонів при стаціонарному режимі роботи циліндричного іонного гучномовця: граничний випадок проникаючої ізоляції анода.

#### АНОТАЦІЯ

У даній статті отримано формули для густини та інтегральної кількості негативних іонів, які утворюються в іонному гучномовці циліндричної форми при стаціонарному режимі його роботи. Передбачається, що стікання електричного заряду відбувається при слабкій ізоляції анода. Здійснена чисельна оцінка відповідного рівня звукового тиску.

# УДК 621.315.592

# Турецкий А.Е., Чернова Е.А., Копыт Н.Х.

Одесский национальный университет им. И.И.Мечникова

### Исследование электродинамического распыления жидкостей

Получены экспериментальные зависимости вольтамперных характеристик нескольких жидкостей для процесса электрогидродинамического распыления. Определены режимы стабильного монодисперсного распыления.

Анализ экспериментальных исследований процесса электродиспергирования жидкостей показывает, что насчитывается около 16 факторов, оказывающих влияние на процесс диспергирования, основными из которых являются коэффициент поверхностного натяжения, электропроводность, приложенное напряжение, давление жидкости в капилляре. Из-за большого числа параметров и сложных связей между ними, задача по нахождению оптимальных условий электродинамического распыления при которых реализуется стабильный режим генерирования монодисперсных капель, представляется достаточно трудной и не может носить универсальный характер, а может быть получена для конкретной распыляемой жидкости.

Механизм электродиспергирования выглядит следующим образом. В отсутствии электрического поля на торце капилляра формируется выпуклый мениск жидкости, размер и форма которого зависят от величины гидростатического и лапласовского давления. Если к жидкости приложить высокое постоянное напряжение, то электрические силы нарушают равновесное состояние мениска и он превращается в конус, на конце которого увеличивается напряженность электрического поля. Удлинения конуса продолжаются до тех пор, пока не возникнут условия для нарушения устойчивости его формы, т.е. не начнется процесс диспергирования жидкости.

В процессе электродиспергирования фактически осуществляется перенос жидким аэрозолем электрического заряда через межэлектродный промежуток капилляр-противоэлектрод. Таким образом, в цепи будет протекать электрический ток. Величина тока зависит как от величины распыляемого потенциала на капилляре, гидростатического давления в системе, так и от свойств распыляемой жидкости. Анализируя особенности токопереноса при электродиспергировании различных жидкостей либо растворов солей на их основе, можно определять степень пригодности их для использования в разных практических областях, например, в сельском хозяйстве, медицине, полупроводниковой промышленности, при получении нановолокон [1,2] и т.п. Характер токопереноса изучался путем измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) процесса распыления таких жидкостей, как дистиллированная вода, этиловый спирт, глицерин, а также водно-глицериновых и спиртоглицериновых растворов.



Рис.1. Вольтамперная характеристика процесса распыления 1 – этиловый спирт; 2 – 90% этилового спирта +10% глицерина; 3 – глицерин; 4 – 70% воды + 30% глицерина; 5 – вода

Результаты измерения ВАХ некоторых жидкостей представлены на рисунке 1.Точка «а» соответствует начальному потенциалу распыления. Участок bc кривой 1 соответствует интервалу напряжений, в котором наблюдается стабильный процесс электродиспергирования этилового спирта практически в монодисперсном режиме. Аэрозольный факел хорошо развит, устойчив, дисперсность частиц порядка 5-10 мкм. С ростом электрического поля наблюдается нарушение стабильности работы генератора аэрозоля и переход к крупнодисперсному режиму образования капель разного размера.

Диспергирование воды (участок bc на кривой 5) происходит в резко выраженном полидисперсном нестабильном режиме с образованием крупных капель и отдельных струй. При этом следует обратить внимание на тот факт, что распыление воды становится возможным только при достижении больших, чем в случае диспергирования спирта, электрических полей. Однако при таких полях в области вершины жидкого мениска возникает интенсивный коронный разряд, который препятствует возрастанию напряженности поля на жидкостном острие. Это и является причиной нарушения стабильности процесса распыления. Существование коронного разряда при распылении воды обнаруживалось нами по характерному звуковому фону и по наблюдаемому в микроскоп свечению в области жидкого острия. Неодинаковый характер образования аэрозоля из воды и этилового спирта, а также различные начальные электрические потенциалы распыления этих жидкостей непосредственно обусловлены различием величин их электропроводностей и особенно коэффициентов поверхностного натяжения.

Известно, что глицерин ( $C_3H_8O_3$ ) относится к группе тяжелых спиртов и может в бесконечных пропорциях растворяться в воде и спирте. Так как при

введении глицерина в распыляемую жидкость меняются ее физико-химические свойства, то это в свою очередь должно привести и к изменению характера процесса диспергирования. ВАХ процесса распыления глицерина представлена на кривой 3, рисунка 1. Видно, что диспергирование происходит в области электрических полей больших, чем при распылении спирта, но меньших, чем в случае использования воды. При напряжениях, соответствующих участку bc на кривой 3 наблюдается хорошо сформированный однородный факел аэрозоля радужной окраски, что свидетельствует о монодисперсном характере распыления глицерина. Особо следует отметить очень высокую, по сравнению со спиртом, стабильность процесса диспергирования глицерина. Это явление наблюдается в случае монодисперсного распада весьма вязких жидкостей с низкой упругостью паров и определяется стабилизирующей ролью вязкости, увеличивающей длину жидкого острия на торце распылительного капилляра. При постоянных значениях гидростатического давления и электрического потенциала распыления режим генерирования аэрозоля и форма факела остаются неизменными на протяжении многих часов эксперимента. В области высоких напряжений (за пределами участка bc) периодически наблюдается затухание процесса монодиспергирования вплоть до исчезновения факела. Это обусловлено тем, что при увеличении потенциала распыления из-за очень большой вязкости глицерина нарушается непрерывность поступления жидкости к торцу капилляра. Кроме того, при V > 5.5 кВ уже становится возможным возникновение коронного разряда в области жидкостного острия. В условиях существования разряда напряженность электрического поля, стимулирующего процесс распыления, резко падает и образование аэрозоля прекращается.

Проведены исследования электрораспыления спиртоглицериновых (кривая 2) и водно-глицериновых смесей (кривая 4). Установлено, что добавление к спирту глицерина существенно стабилизирует процесс генерирования аэрозоля, повышает дисперсность частиц в факеле. При этом образование монодисперсного аэрозоля происходит в более широком интервале напряжений, чем это имело место при распылении чистого этилового спирта. Аналогично ведет себя смесь воды и глицерина.

Условие нарушения устойчивости поверхности жидкости на вершине мениска может быть записано в виде неравенства

$$P_O + P_h > P_\sigma \tag{1}$$

где  $P_Q = \varepsilon_0 E^2 / 2\chi^2$  – давление на острие мениска, обусловленное силами электрического поля,  $P_h = hdg$  – гидростатическое давление столба жидкости на конце конуса,  $P_\sigma = 2\sigma a/b^2$  – давление на жидком острие, обусловленное силами поверхностного натяжения,  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума, E – напряженность электрического поля, при которой происходит стабильная генерация аэрозоля, h – высота столба жидкости, d – плотность жидкости, g – ускорение свободного падения,  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения, a,b,c – параметры, которые могут быть определены из геометрических соображений


Рис.2. Зависимость потенциала распыления от поверхностного натяжения: 1 - этиловый спирт, 2- глицерин, 3- вода 70% + глицерин 30%, 4 – вода.

в случае аппроксимации формы жидкого мениска полуэллипсоидом вращения: *а* и *b* – большая и малая полуоси эллипсоида, соответственно,

$$\chi = \frac{1 - L^2}{2L^3} \left( \ln \frac{1 + L}{1 - L} - 2L \right)$$
(2)

коэффициент деполяризации эллипсоида относительно оси, совпадающей с направлением распыления,  $L = \sqrt{\left[1 - (b/a)^2\right]}$  – эксцентриситет эллипсоида. Условие (1) примет вид [3]:

$$\frac{\varepsilon_0 E_0^2}{2\chi^2} + \rho g h \ge \frac{2\sigma a}{b^2} \tag{3}$$

Из неравенства (3) следует, что чем выше коэффициент поверхностного натяжения жидкости, тем при больших электрических полях может быть достигнут режим стабильной генерации аэрозоля с высокой степенью дисперсности частиц.

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость потенциала монодисперсного распыления от поверхностного натяжения, полученная на основе данных рис.1.

Данная зависимость подтверждает тот факт, что для распыления жидкостей с большим поверхностным натяжением необходимо приложить большее напряжение.

В работе [4] показано, что характер изменения формы капли на конце капилляра сильно зависит от проводимости жидкости. Такие свойства жидкости, как вязкость компенсируются повышением гидростатического давления в системе.

Анализ полученных зависимостей свидетельствует о существовании корреляции между начальными потенциалами распыления и величинами коэффициентов поверхностного натяжения и электропроводности данных жидкостей.

#### Литература

- 1. Bronski S., Blasinska A. Electrospinning of liquid jets// 21<sup>st</sup> International Congres of Theoretical and Applied Mechanics, Warsaw, Aug.15-21, 2004. – p.67.
- Yarin A.L., Koombhorgse S., Reneker D.M. Taylor cone and jetting from liquid droplets I electrospinning of nanofibers// J. Appl. Phys. 2001. – V.90, № 9. – P.4836-4846.
- 3. *Бураев Т.К., Верещагин И.П.* Физические процессы при распылении жидкости в электрическом поле// Известия АН СССР. Энергетика и транспорт. – 1971. – №5. – С. 70-79.
- 4. *Бураев Т.К., Верещагин И.П., Пашин Н.М.* Исследование процесса распыления жидкостей в электрическом поле // Сб. Сильные электрические поля в технологических процессах. М.: Энергия. 1979. № 3. С. 87 105.

## Турецький О.С., Чернова О.О., Копит М.Х.

#### Дослідження електродинамічного розпилення рідин

#### АНОТАЦІЯ

Отримані експериментальні залежності вольт-амперних характеристик декілька рідин для процесу електродинамічного розпилювання. Визначені режими стабільного монодисперсного розпилювання.

## Turetsky A.E., Chernova E.A., Kopyt N. Kh.

## Investigation of electrodynamic spraying of liquids

#### SUMMARY

Experimental volt-ampere characteristics of some liquids are obtained in the electrodynamic spraying process. The stable monodisperse spraying modes are determined.

### ПЕРСОНАЛИИ

## КОНТУШ СЕРГЕЙ МИХАЙЛОВИЧ



Сергей Михайлович Контуш родился 16 октября 1937 г. в Льгове Курской области в семье физиков и математиков. Отец Михаил Семенович окончил физико-математический факультет Одесского университета и преподавал физику в Орловском пединституте. Его мать Ирина Николаевна изучала математику в том же институте и затем преподавала математику в средней школе.

Сергей Михайлович окончил физико-математический факультет Одесского университета в 1959 г. В 1966 г. защитил кандидатскую диссертацию, а в 1989 г. – докторскую диссертацию, посвященную изучению свойств аэрозолей с помощью генераторов монодисперсных аэрозолей.

С 1959 г. творческая деятельность С.М. Контуша связана с Одесским университетом. Он работал сначала лаборантом проблемной лаборатории физики аэродисперсных систем (до 1960), потом обучался в аспирантуре кафедры теплофизики (1960 – 1963). С 1963 до 1985 г. работал ассистентом, старшим преподавателем, доцентом кафедры теплофизики. В 1985 г. стал заведующим НИЛ-1, а в 1989 г. – профессором кафедры теплофизики ОГУ.

С 1991 года С.М. Контуш занимает должность заведующего кафедрой теплофизики Одесской академии холода. В тоже время не прекращает поддерживать научные связи с кафедрой теплофизики. Ряд студентов защищают курсовые и дипломные работы под совместным руководством проф. Контуша С.М. и заведующим кафедрой теплофизики ОНУ проф. Калинчаком В.В..

В 2011 году Сергей Михайлович вновь занимает должность профессора кафедры теплофизики ОНУ имени И.И. Мечникова. Совместно с фирмой ООО Новатек-электро продолжает заниматься созданием автоматизированных систем определения дисперсности порошков и запыленности воздушных масс.

С.М. Контуш принадлежит к научной школе физики аэрозолей, основанной в конце 50-х гг. профессором ОГУ В.А. Федосеевым.

# ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

## A

Алтоиз Б.А. 49

## Б

Бойчук Л.В. 67, 78

## B

Васютинский С.Ю. 14 Вишняков В.И. 90

### Г

Глауберман М.А. 14 Голубцов В.В. 27

### Д

Данько В.П. 14 Дорошенко А.В. 14

## 3

Золотко А.Н. 67, 78

## К

Калиниченко Л.Ф. 27 Калинчак В.В. 31, 39, 54 Калугин В.В. 31, 39 Киро С.А. 90 Кондратьев Е.Н. 67, 78 Конопасов Н.Г. 82, 100 Контуш С.М. 147 Копыт Н.Х. 27, 107, 112, 127, 142 Кузнецов А.А. 82, 100 Кусков В.И. 100

#### Л

Лялин Л.А. 112

#### М

Маренков В.И. 135 Михайленко В.И. 5

#### Π

Поляковская Н.А. 49 Поповский А.Ю. 5

### С

Савин С.Н. 49 Семенов К.И. 112, 124, 130 Скоржевский А.В. 49

## Т

Терлецкая Л.Л. 27 Турецкий А.Е. 107, 142

## Ч

Чемересюк Г.Г. 107 Черненко А.С. 31, 39, 54 Чернова Е.А. 107, 142 Чижов М.В. 135

### Ш

Шевчук В.Г. 67, 78

## Э

Эйнгорн М.В. 135 Эннан А.А. 90

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ СТАТЕЙ

1. В сборнике публикуются статьи с оригинальными результатами научных исследований по тематике:

- испарение, конденсация, коагуляция и электрическая зарядка аэрозолей, механизмы их образования и переноса;

- горение аэродисперсных систем;

- тепломассообмен и газодинамические явления в дисперсных системах при фазовых и химических превращениях;

- низкотемпературная плазма с конденсированной дисперсной фазой.

2. Статьи с результатами исследований, выполненными в организациях, подаются с разрешением этой организации на публикацию и сопроводительным письмом. Рукопись подписывается авторами (автором). На отдельном листе необходимо указать фамилию, имя, отчество, место работы, должность, контактные телефоны и адреса (электронный и почтовый).

3. Текст статей представляется в двух экземплярах на украинском, русском или английском языке с двумя аннотациями на двух (из трех указанных) языках, отличных от языка оригинала статьи и электронным файлом на дискете. Файл создается в Word и должен содержать текст статьи, аннотацию и рисунки. Название файла образуется от фамилии первого автора.

4. Статьи проходят научное рецензирование. В случае отрицательной рецензии статья или присылается на доработку или отклоняется.

#### Оформление статьи

Материал статьи должен быть изложен в следующей последовательности: 1) номер *УДК*;

2) инициалы и фамилии авторов;

 название организации (й), представляющей (их) статью (если организаций больше, чем одна, после фамилии каждого автора ставится знак сноски (\*), а ниже указываются все организации, названия городов;

4) название статьи;

5) аннотация;

6) текст статьи;

7) литература;

8) аннотации на 2-х упомянутых выше языках, отличных от языка оригинала статьи, с фамилиями и инициалами авторов и названием статьи.

Объем статьи, включая рисунки, литературу, аннотации, не должен превышать 10 страниц текста, напечатанного на компьютере через 1 интервал (с размером букв 14 pt). Поля: левое – 20 мм, правое 20 мм, вверху 20 мм, внизу 20 мм. Название статьи, фамилии авторов и название организаций печатаются буквами, размером 14 pt с межстрочным расстоянием между УДК, названием статьи и фамилиями авторов 1.5 интервала.

<u>Таблицы.</u> Таблицы нумеруют только в том случае, если их больше одной. Отступ до таблицы и после нее - 2 интервала. При необходимости таблицы могут иметь заголовок и примечание. <u>Иллюстрации.</u> Иллюстрации выполняются по ходу изложения текста статьи по мере их упоминания в тексте в PCX – формате или другом распространенном формате. Под рисунком печатается соответствующая подпись. Надписи, загромождающие рисунок, заменять цифровыми или буквенными обозначениями и переносить в текст статьи или в подписи под рисунком. Все обозначения на рисунке должны соответствовать обозначениям в тексте. Нумерацию кривых на рисунке вести сверху вниз, слева направо. Размер рисунка должен быть не менее 50 ×50 мм и не более 100×100 мм.

<u>Литература</u>. После текста статьи через 2 интервала печатается список литературных источников, используемых в статье, на языке оригинала по образцу:

#### Книги:

- 1. Бабий В.И., Куваев Ю.Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. М.: Энергоатомиздат, 1986. 206с.
- 2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // В.В, Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др. // под ред. Померанцева. Л.: Энергоатомиздат, 1986. 312с.

#### Статьи:

- а. Асланов С.К., Копейка П.И. Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // Физика аэродисперсных систем. 1971. Вып. 5. С.92-100.
- b. Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г. Спектральные исследования горения частицы магния // Физика горения и взрыва. – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.
- с. *Калинчак В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки. – 1999. – Т.4, вип. 4. – С.12-16.
- d. Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V. Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // Physica A. 2001. V.298. P. 237-254.

#### Тезисы:

- Стручаев А.И., Стручаев Н.И. Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент. 2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл. – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.
- Suslov A.V., Semenov K.I. Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // Abstr. Of 14<sup>th</sup> Annual meeting of the American Association for aerosol research. – Pittsburgh, USA. – 1995. – P.37.

<u>Аннотация</u>, предшествующая тексту статьи, пишется на языке статьи одним абзацем, размером букв 12 pt, объемом 6-10 строк. <u>Аннотации</u> на других языках к тексту статьи печатаются после списка литературы. Аннотациям предшествуют фамилии и инициалы авторов и название статьи. После слова "AHOTAЦIЯ" или "SUMMARY" с абзаца печатается текст аннотации. Наукове видання

# ФІЗИКА АЄРОДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Випуск 49

Міжвідомчий науковий збірник

Російською, українською та англійською мовами

Головний редактор В.В. Калінчак

Підписано до друку 20.02.2013. Формат 60х84/16. Умов.-друк. арк.. 11/0. Тираж 100 прим.

Надруковано з готового оригінал-макету.

Видавництво Одеського національного університету імені І.І. Мечникова, вул. Єлісаветинська, 12, м. Одеса, 65082, Україна Тел.: (048) 723 28 39