

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ И.И. МЕЧНИКОВА

Физика аэродисперсных систем

ВЫПУСК 50

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ СБОРНИК

Основан в 1969 г.

**О д е с с а
«Одесский национальный
университет»
2013**

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. физ.-мат. наук, проф.	Калинчак В.В.	(главный редактор)
д.р. физ.-мат. наук, проф.	Алтоиз Б.А.	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	Асланов С.К.	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	Ассовский И.Г.	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	Драган Г.С.	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	Гавдзик А.	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	Золотко А.Н.	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	Контуш С.М.	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	Копыт Н.Х.	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	Шевчук В.Г.	
канд. физ.-мат. наук	Вовчук Я.И.	
канд. физ.-мат. наук, доцент	Орловская С.Г.	(отв. секретарь)
канд. физ.-мат. наук, доцент	Черненко А.С.	(техн. секретарь)
	Каримова Ф.Ф.	(техн. секретарь)

Печатается по решению Ученого совета ОНУ
от 24 декабря 2013 г.

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»: www.fas-onu.net

E-mail: teplophys@onu.edu.ua, chernalex@ukr.net, svetor@rambler.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕПЛОМАССОБМЕН

Поповский А.Ю., Михайленко В.И.

Определение теплоты перехода ЭЖК фазы нитробензола в объёмную жидкость..... 5

Харченко С.В., Желіба Ю.О., Онїщенко В.П.

Термодинамічна теорія процесів випаровування. Математичне моделювання та апробація..... 12

Шут М.І., Рокицький М.О., Рокицька Г.В., Шут А.М., Левандовський В.В.

Фізико-механічні властивості полімерних композиційних матеріалів на основі пентапласту та дисперсного йодиду срібла..... 23

Журавлев А.С., Черненко А.С., Захария А.Н., Калинин В.В.

Определение температурных режимов нагрева графитовых элементов в ЭТ-атомизаторе 33

Doroshenko A., Guangming Chen, Shestopalov K., Khlieva O.

Heat and mass transfer at cooling of gases and liquids in ceramic evaporative cooler. Part I 43

ФИЗИКА ГОРЕНИЯ

Бойчук Л. В., Шевчук В.Г., Сидоров А.Е., Опарин А.С.

Ламинарное пламя в комбинированных газовзвесьях. Часть III. Методика экспериментальных исследований..... 54

Бойчук Л. В., Шевчук В.Г., Сидоров А.Е., Опарин А.С.

Ламинарное пламя в комбинированных газовзвесьях. Часть IV. Экспериментальные исследования в газовзвесьях $Al + Zr$; $Al + Mg$; $Al + Fe$ 62

Калинчук В.В., Зинченко Ю.А., Черненко А.С., Куземко Р.Д.

Влияние диаметра и температуры пористых углеродных частиц на высокотемпературную кинетику образования оксида углерода и углекислого газа..... 69

Головко В.В., Нимич А.В., Баронецкий В.К.

Распространение пламени по пленкам растворов высокомолекулярных соединений..... 86

<i>Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F., Kalinchak V.V.</i> Experimental study of hydrocarbon droplets combustion.....	92
--	----

ФИЗИКА АЭРОЗОЛЕЙ

<i>Вишняков В. И., Киро С. А., Эннан А. А.</i> Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. Часть III. Рост и коалесценция зародышей.....	97
<i>Вишняков В. И., Длубовский Р. М., Киро С. А., Опря М. В., Эннан А. А.</i> Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. Часть IV. Многокомпонентная конденсация.....	108

ПЕРСОНАЛИИ

<i>Золотко Андрей Никонович.....</i>	119
<i>Именной указатель</i>	121
<i>Правила для авторов.....</i>	122

УДК 539.2, 535.37, 541.18.

Поповский А.Ю., Михайленко В.И.

*Одесская национальная морская академия
E-mail: vim1939@rambler.ru*

Определение теплоты перехода ЭЖК фазы нитробензола в объёмную жидкость

В данной работе в рамках двухкомпонентной феноменологической модели ЭЖК, учитывающей 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, проведен расчёт температурной зависимости теплоты фазового перехода из ЭЖК в изотропную жидкость. Результаты расчёта сопоставлены с экспериментальными данными для пристенных слоёв нитробензола вблизи лиофильной подложки.

Ранее в работах авторов [1, 2] была предложена двухкомпонентная модель, описывающая эффекты надмолекулярного упорядочения в пристенных слоях немезогенных жидкостей вблизи поверхности твёрдой подложки. В основу ее положена гипотеза о динамическом равновесии в таких слоях (эпитропных жидких кристаллах –ЭЖК) мономеров (М) и димеров (Д) типа «сэндвичевой пары», в которых дипольные моменты молекул антипараллельны, а связь между молекулами в димере осуществляется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, поэтому при комнатных температурах такие димеры могут разрушаться. В предложенной модели учитываются следующие типы взаимодействий: диполь-дипольное взаимодействие между мономерами; ориентационное взаимодействие между парами М-М, М-Д и Д-Д; ориентационное взаимодействие между частицами жидкости и твёрдой подложкой.

В [3] в рамках численных расчетов по рекуррентным формулам рассчитывались зависимости таких характеристик жидкой прослойки, как параметры порядка мономеров S_1 и димеров S_2 , а также относительная концентрация мономеров p от расстояния до поверхности твердой подложки и температуры. При этом расчет приводит к двум принципиально отличающимся наборам решений, – одно из которых ($S_1 = 0, S_2 = 0, p = 1$) соответствует изотропной объемной фазе, а другое ($S_1 \neq 0, S_2 \neq 0, p = 0$) – ориентационно упорядоченной ЭЖК фазе. В рамках рассматриваемой модели свободная энергия системы представлялась в виде функции от параметров порядка S_1, S_2 и доли мономеров p : [4]

$$F_0(S_1, S_2, p) = \frac{F}{NkT} = \frac{p^2}{2} (A_{11}^0 + A_{11}^{(2)} S_1^2) + \frac{1}{2} \left(\frac{1-p}{2} \right)^2 (A_{22}^0 + A_{22}^{(2)} S_2^2) + \frac{p(1-p)}{2} (A_{12}^0 + A_{12}^{(2)} S_1 S_2) - \frac{1+p}{2} + C; \quad C = const. \quad (1)$$

Объемной фазе (решение $F(0,0,1)$) соответствует значение свободной энергии

$$F_0(0,0,1) = \frac{1}{2} A_{11}^0 - 1 + C,$$

а ориентационно упорядоченной фазе, соответственно:

$$F_0(S_1, S_2, 0) = \frac{1}{8} (A_{22}^0 + A_{22}^{(2)} S_2^2) - \frac{1}{2} + C,$$

где C – некоторая постоянная.

Фазовый переход между двумя состояниями происходит, когда свободная энергия $F_0(S_1, S_2, 0)$ становится меньше, чем $F(0,0,1)$.

Эффективные потенциалы дисперсионного и диполь-дипольного взаимодействия $A_{ij}^{0,2}$ в формуле (1) можно выразить через соответствующие коэффициенты в разложении потенциалов в ряд по полиномам Лежандра [5, 6] следующим образом:

$$\begin{aligned} A_{11}^0 &= J_{11}^0 / T + J_{es}^0 & A_{11}^{(2)} &= J_{11}^{(2)} / T + J_{es}^{(2)} \\ A_{12}^0 &= J_{12}^0 / T & A_{12}^{(2)} &= J_{12}^{(2)} / T \\ A_{22}^0 &= J_{22}^0 / T & A_{22}^{(2)} &= J_{22}^{(2)} / T \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь $J_{es}^{0,2}$ – коэффициенты, связанные с электростатическим (диполь-дипольным) взаимодействием между мономерами, а коэффициенты $A_{ij}^{0,2}$ ($i, j = 1, 2$) описывают дисперсионное взаимодействие между парами М-М, М-Д и Д-Д.

С помощью соотношений (2) выражения для свободной энергии можно представить в виде:

$$\begin{aligned} F(0,0,1) &= f(0,0,1)/T + g(0,0,1); \\ F(S_1, S_2, 0) &= f(S_1, S_2, 0)/T + g(S_1, S_2, 0), \end{aligned} \quad (3)$$

где:

$$\begin{aligned} f(0,0,1) &= \frac{1}{2} J_{11}^0; & g(0,0,1) &= J_{es}^0 - 1 + \lambda^* \\ f(S_1, S_2, 0) &= \frac{1}{8} (J_{22}^0 + J_{22}^{(2)} S_2^2); & g(S_1, S_2, 0) &= -\frac{1}{2} + \lambda^*. \end{aligned} \quad (4)$$

Следует отметить, что параметр $g(0,0,1)$ полностью определяется диполь-дипольным взаимодействием между мономерами, в то время как остальные параметры – дисперсионным взаимодействием между частицами жидкости.

Соотношения (3) и (4) позволяют записать выражение для скачка свободной энергии при фазовом переходе 1 рода:

$$\Delta F_0 = F_0(0,0,1) - F_0(S_1, S_2, 0) = \frac{1}{2} A_{11}^0 - \frac{1}{8} A_{22}^0 - \frac{1}{8} A_{22}^{(2)} S_2^2 - \frac{1}{2}.$$

Перейдём теперь к вычислению теплоты перехода из ЭЖК слоя немезогенной жидкости в изотропную (объёмную) фазу. Для этого воспользуемся известным соотношением Кирхгофа:

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_s - C_0, \quad (5)$$

где C_0 и C_s – молярные теплоёмкости изотропной объёмной и ориентационно упорядоченной ЭЖК фаз, а λ – молярная теплота плавления ЭЖК фазы.

Запишем выражение для свободной энергии в виде:

$$F = qTF_0, \quad (6)$$

где F_0 определяется формулой (1), а q является размерным множителем.

Поскольку энтропия Σ системы связана со свободной энергией известным соотношением – $\Sigma = \partial F / \partial T$, то выражение для внутренней энергии системы можно записать в виде:

$$U = F + T \cdot (\partial F / \partial T), \quad (7)$$

или с учетом (6):

$$U = 2qTF_0 + qT^2 \cdot (\partial F_0 / \partial T). \quad (8)$$

Соотношение (8) определяет значение внутренней энергии бесконечно тонкого слоя жидкости, удаленного от подложки на заданном расстоянии h . В то же время, очевидно, что на опыте может идти речь об определении величины различных характеристик пристенного слоя (и в т.ч. значения внутренней энергии) для определенной толщины. Этот слой является двухфазным. Одна часть его, непосредственно примыкающая к твёрдой подложке, является ориентационно упорядоченным ЭЖК состоянием, имеет толщину h и характеризуется значением свободной энергии $F_0(S_1, S_2, 0)$, а за ним следует слой изотропной жидкости со значением свободной энергии $F_0(0,0,1)$, как это схематически изображено на рис.1.

Для расчёта теплоты фазового перехода ЭЖК → изотропная жидкость выделим вблизи поверхности твёрдой подложки два слоя одинаковой толщины h : один из них, состоящий преимущественно из димеров, представляет собой ОУПС (ориентационно упорядоченный слой), а второй – изотропную жидкость, состоящую из мономеров. Исходя из этих соображений, объёмное значение внутренней энергии системы можно записать в виде

$$U = U(S_1, S_2, 0) + U(0,0,1), \quad (9)$$

где:

$$U(S_1, S_2, 0) = 2qT \int_0^h F_0(S_1, S_2, 0) dz + qT^2 \int_0^h \frac{\partial F_0(S_1, S_2, 0)}{\partial T} dz, \quad (10)$$

$$U(0,0,1) = 2qT \int_h^{2h} F_0(0,0,1) dz + qT^2 \int_h^{2h} \frac{\partial F_0(0,0,1)}{\partial T} dz.$$

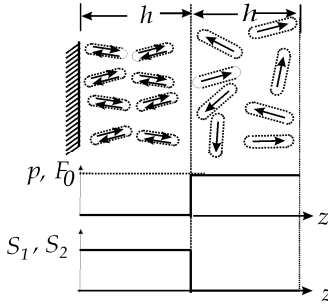


Рис.1. Расчётная модель двухфазного приповерхностного слоя немезогенной жидкости. Показаны зависимости $p(z)$, $S_1(z)$ и $S_2(z)$, $F_0(z)$.

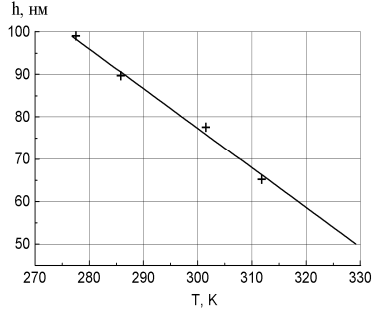


Рис.2. Зависимость равновесной толщины ЭЖК слоя нитробензола от температуры [7].

Характеристики пристенного слоя (S_1 , S_2 , F_0 , p) описываются ступенчатыми функциями Хевисайда, т.е. на интервале $[0, h]$ $F(S_1, S_2, 0) = const$, а на интервале $[h, 2h]$ $F(0, 0, 1) = const$, поэтому

$$\begin{cases} U(S_1, S_2, 0) = 2qThF_0(S_1, S_2, 0), \\ U(0, 0, 1) = 2qThF_0(0, 0, 1). \end{cases} \quad (11)$$

С повышением температуры происходит постепенное послойное «плавление» ЭЖК. При этом, однако, основные характеристики его (параметры порядка, относительная концентрация мономеров) остаются неизменными. Для нитробензола толщина ОУПС уменьшается по линейному закону [7], как показано на рис. 2.

$$h = a - bT, \quad (a = -0.935, b = 358). \quad (12)$$

С учётом (10) выражения (11) можно переписать в виде:

$$\begin{cases} U(S_1, S_2, 0) = 2qT(a - bT)F_0(S_1, S_2, 0) \\ U(0, 0, 1) = 2qT(a - bT)F_0(0, 0, 1) \end{cases} \quad (13)$$

Теперь с помощью (13) можно записать соотношения для молярных теплоёмкостей изотропной и ориентационно упорядоченной фаз:

$$C(0, 0, 1) = \frac{\partial U(0, 0, 1)}{\partial T}; \quad C(S_1, S_2, 0) = \frac{\partial U(S_1, S_2, 0)}{\partial T}. \quad (14)$$

Используя уравнение Кирхгофа (5), получим

$$\frac{d\lambda}{dT} = C(S_1, S_2, 0) - C(0, 0, 1) = \frac{\partial U(S_1, S_2, 0)}{\partial T} - \frac{\partial U(0, 0, 1)}{\partial T}, \quad (15)$$

$$\lambda(T) = U(S_1, S_2, 0) - U(0, 0, 1).$$

С учетом (14) после интегрирования получаем:

$$\lambda = -2qb[F_0(S_1, S_2, 0) + F_0(0, 0, 1)]T^2 + 2qa[F_0(S_1, S_2, 0) - F_0(0, 0, 1)]T. \quad (16)$$

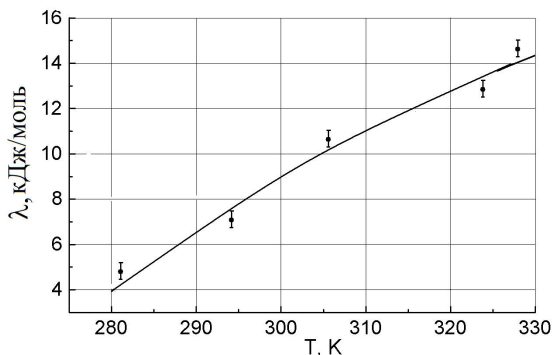


Рис.3. Зависимость теплоты перехода ЭЖК фазы нитробензола в объёмную жидкость от температуры. Сплошная линия – расчёт по формуле (20), точки – эксперимент [8].

Подставив значения $F_0(S_1, S_2, 0)$ и $F_0(0, 0, 1)$ из (4), получим окончательно

$$\lambda = d_2 T^2 + d_1 T + d_0, \quad (17)$$

где коэффициенты d_0 , d_1 и d_2 находятся из выражений (4).

Легко видеть, что квадратичная зависимость молярной теплоты перехода от температуры полностью определяется диполь-дипольным взаимодействием между мономерами. В то же время линейный член учитывает совместное действие диполь-дипольного и дисперсионного взаимодействий между частицами жидкости, а свободный член полностью определяется дисперсионным взаимодействием. Как отмечено в [5] величина дипольного момента молекул играет важную роль в изменении температуры фазового перехода НЖК→изотропная фаза. Это определяется изменением эффективного ориентационного взаимодействия между мономерами, что происходит благодаря изменению силы диполь-дипольного взаимодействия между ними.

Значения коэффициентов d_0 , d_1 и d_2 зависят от многих факторов и, в первую очередь, от значений коэффициентов разложения эффективных потенциалов дисперсионного и диполь-дипольного взаимодействий в ряд по полиномам Лежандра. Кроме того, свободная энергия определяется с точностью до произвольной постоянной, поэтому целесообразно рассматривать коэффициенты в выражении (18) как свободные параметры. Путём варьирования этих коэффициентов для пристенных слоёв нитробензола было найдено

$$\lambda(T) = -1.3 \cdot 10^{-2} T^2 + 0.99 T - 173. \quad (18)$$

Как видно из рис. 3 расчёты по формуле (18) находятся в хорошем согласии с экспериментом.

Заметим, что частицы жидкости находятся в существенно неоднородном ван-дер-ваальсовом поле, которое убывает по мере удаления от поверхности твёрдой подложки как $1/r^3$. Монотонное возрастание λ с ростом температуры можно объяснить тем, что при повышении температуры толщина ЭЖК слоя постепенно уменьшается. Это означает, что энергия взаимодействия димеров с

твёрдой подложкой возрастает и для их разрушения и последующего разупорядочения требуется всё большая и большая энергия.

Литература:

1. Кузнецова А.А., Михайленко В.И., Поповский А.Ю. Ориентационная упорядоченность приповерхностных слоёв нитробензола // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т.73. – С.596-600.
2. Михайленко В.И., Поповский А.Ю., Кузнецова А.А. Влияние твёрдой подложки на ориентационную упорядоченность и процесс ассоциатообразования в тонких прослойках растворов некоторых органических соединений // Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т. 73. – Вып. 4. – С. 443-446.
3. Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I. Properties of Wall- adjacent Epitropic Liquid Crystalline layers // Ukrainian Journal of Physics. – 2012. – Vol. 57, № 2. – P. 224-229.
4. Поповский А.Ю., Михайленко В.И. Особенности димерообразования в тонких пристенных слоях нитробензола. // Физика аэродисперсных систем. – 2012. – Вып. 49. – С.5-13.
5. Емельяненко А.В., Осипов М.А. Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. I. Статистическая теория // Кристаллография. – 2000.– Т.45.– С.549-557.
6. Емельяненко А.В., Осипов М.А. Переход из нематической фазы в изотропную в полярных жидких кристаллах. II. Роль дисперсионного взаимодействия // Кристаллография. – 2000.– Т.45.– С.558-572.
7. Дерягин Б.В., Поповский Ю.М. Термодинамическая характеристика фазового перехода: граничная фаза – объёмный нитробензол // Доклады Академии наук СССР. – 1967. – Т.175. – № 2. – С.385-386.
8. Popovskii Yu. M., Altoiz B.A. and Popovskii A.Yu. The structure of orientationally ordered boundary layers of liquids // Molecular Materials. – 1995. – V.95. – P.113-122.

Поповський О.Ю., Михайленко В.І.

Визначення теплоти переходу ЕРК-ї фази нітробензолу в об'ємну рідину

АНОТАЦІЯ

В рамках двохкомпонентної теорії пристінних шарів немезогенної рідини проведено розрахунок температурної залежності теплоти фазового переходу ЕРК→ізоτροпна рідина. Ця залежність носить квадратичний характер завдяки суттєвій ролі диполь-дипольної взаємодії між мономерами. На прикладі пристінних шарів нітробензолу поблизу ліофільної підкладки досягнуто добре узгодження теоретичних розрахунків з експериментом.

Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I.

Determination of heat of transition ELC – isotropic bulk liquid

SUMMARY

The temperature dependence of transition heat value ELC – isotropic bulk liquid was calculated in the framework of two-component theory of wall-adjacent layers of nonmesogenic liquids. This dependence is described by quadratic law because of dipole-dipole interaction between monomers. The experimental data for nitrobenzene layers near lyophilic substrate are in satisfactory agreement with the calculation results.

Харченко С.В., Желіба Ю.О., Онiщенко В.П.

Одеська національна академія харчових технологій
E-mail: ogah-intit@yandex.ua

Термодинамічна теорія процесів випаровування. Математичне моделювання та апробація.

Стаття присвячена математичному моделюванню процесів випаровування рідин з поверхні капілярно пористого тіла та сублімації твердих речовин в газове середовище довільного складу. Моделювання проходить у рамках висунутої авторами ізобарно-ізоентальпійної теорії протікання процесів випаровування. В основу методики покладено теоретично обґрунтовані рівняння стану з віральними коефіцієнтами.

Вступ. Процеси випаровування зустрічаються як у природі, так і в технологічних процесах. Вони визначають енергетичні та технічні характеристики обладнання, природні втрати сировини й продукції від усихання та мікробіологічного псування. Певна річ, що ці процеси викликають інтерес до більш детального вивчення. Емпіричні та дифузійні підходи моделювання цих процесів не можна вважати надійними. Тому актуальною залишається задача розробки єдиного термодинамічного та теоретично обґрунтованого підходу до моделювання тепловологісних процесів випаровування, який дозволить надійно прогнозувати температурні, енергетичні та масові ефекти під час випаровування [1].

Результати. Представлена математична модель базується на тому, що процес випаровування розглядається як ізобарно-ізоентальпійний [2]. Приймається, наприклад, що ентальпійні втрати змоченої кульки термометра за рахунок випаровування рідини у потік газу компенсуються притоком теплоти від газу, а саме газ вбирає в себе пару рідини в максимально можливій кількості, до досягнення відносної вологості рівної одиниці. Під вологим компонентом розуміємо речовину, якою насичується газове середовище у тепловологісному процесі.

Для опису газової суміші, що містить тільки один компонент, який терпить фазове перетворення рідина-газ (в заданому діапазоні температур), введемо такі її характеристики: барометричний (загальний) тиск газової суміші – P , (Па); температура – T , (К); концентрації компонент. Оскільки «волога» компонента тільки одна, достатньо поняття абсолютного вологовмісту d , (кг_{«вологи»}/кг_{«сух.ч.»}); молекулярні маси компонент μ (всього N найменувань); відносна вологість газової суміші (по N -ій компоненті суміші) $\varphi = \frac{P_N}{p(T)_N}$.

Термічне рівняння стану повинно дати взаємозв'язок між зазначеними характеристиками газової суміші. Якщо $G_{\text{сух}}$ – маса «сухої» частини газової суміші, а G_N – маса «вологої», то вологовміст d_N буде визначатись як відношення

$$d_N = \frac{G_N}{G_{\text{сyx}}}$$

Звідси виразимо масу «вологої» частини газової суміші: $G_N = d_N G_{\text{сyx}}$. Відповідна кількість молів кожного з компонент газовой суміші буде дорівнювати $N_k = \frac{G_k}{\mu_k}$, де $k = 1 \div (N-1)$ – компоненти «сухої» частини; μ_k – молекулярні маси компонент «сухої» частки газу.

Аналогічно можна записати вираз для кількості молів «вологого» компонента газовой суміші: $N_N = \frac{G_N}{\mu_N}$.

Через число молів компонент співвідношення між характеристиками газовой суміші з одним вологим компонентом в ідеально-газовому наближенні:

$$\frac{P_N \cdot V}{R \cdot T} = N_N = \frac{G_N}{\mu_N},$$

де V – загальний об'єм газовой суміші, м³.

Враховуючи, що $G_N = d_N G_{\text{сyx}}$, одержимо:

$$\frac{P_N \cdot V}{R \cdot T} = \frac{d_N \cdot G_{\text{сyx}}}{\mu_N}$$

З рівняння стану для «сухої» частини газовой суміші виразимо її масу:

$$G_{\text{сyx}} = \frac{P_{\text{сyx}} \cdot V \cdot \mu_{\text{сyx}}}{R \cdot T}$$

Об'єднуючи два останні вирази, отримаємо зв'язок між парціальними тисками «вологої» та «сухої» частин суміші:

$$P_N \cdot \mu_N = d_N \cdot P_{\text{сyx}} \cdot \mu_{\text{сyx}} \text{ або } P_N \cdot \mu_N = d_N \cdot (P - P_N) \cdot \mu_{\text{сyx}}$$

Тепер вологовміст можна визначити за формулою:

$$d_N = \frac{P_N \cdot \mu_N}{(P - P_N) \cdot \mu_{\text{сyx}}}$$

Якщо відносну вологість газовой суміші приблизно записати як $\varphi = \frac{P_N}{P_N^*(T)}$,

то одержимо:

$$d_N = \frac{P_N^*(T) \cdot \mu_N}{(P - \varphi \cdot P_N^*(T)) \cdot \mu_{\text{сyx}}} \quad (1)$$

Завдяки засвоєнню води в тепловологісному процесі повітря є об'єктом змінної маси. Саме це вимагає використовувати термодинамічний потенціал для відображення термодинамічних параметрів вологого повітря.

Зміну питомої ентальпії Δi вологовміщуючої газовой суміші в тепловологісному процесі можна подати у вигляді повного диференціалу:

$$\Delta i = \left(\frac{\partial i}{\partial T} \right)_{P,d} \Delta T + \left(\frac{\partial i}{\partial d} \right)_{P,T} \Delta d + \left(\frac{\partial i}{\partial P} \right)_{T,d} \Delta P,$$

звідки можна отримати вираз для зміни вологовмісту газової суміші:

$$\Delta d = \frac{\Delta i - \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_{\varphi,d} \cdot \Delta P - \left(\frac{\partial i}{\partial \varphi}\right)_{P,d} \cdot \Delta \varphi}{\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P,\varphi}}. \quad (2)$$

Вираз (2) справедливий, якщо питому ентальпію розглядати як функцію трьох незалежних змінних стану газової суміші температури T , тиску P та вологовмісту d . У разі, якщо ж ентальпію розглядати як функцію P , d та відносної вологості φ , то аналогічно можна записати:

$$\Delta d = \frac{\Delta i - \left(\frac{\partial i}{\partial p}\right)_{T,d} \cdot \Delta P - \left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_{P,d} \cdot \Delta T}{\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P,T}}. \quad (3)$$

Комбінуючи (2) та (3), одержимо вираз для Δd :

$$\Delta d = \frac{c_{\text{вол},n} \cdot \Delta T - \left(\frac{\partial i}{\partial \varphi}\right)_{P,d} \cdot \Delta \varphi - \left[\left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_{P,\varphi} - \left(\frac{\partial i}{\partial P}\right)_{T,d}\right] \cdot \Delta P}{\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P,\varphi} - i_{H_2O}(P,T)}, \quad (4)$$

де враховано, що $\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_{P,d} = c_{\text{вол},n}$ – питома теплоємність вологого повітря, а

$\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P,T} = i_{H_2O}(P,T)$ – питома ентальпія водяної пари. У такому разі розрахунок

Δd необхідно проводити через розрахунок температурних (ентальпійних) полів об'єктів.

Таким чином, розрахунок кількості вологи, що може засвоїти газове середовище в тепловологічному процесі, потребує розрахунку шести тепловологічних похідних ентальпії газових сумішей, дві з яких $c_{\text{вол},n}$, $i_{H_2O}(P,T)$ є традиційними в теорії кондиціонування повітря. У реальних технологічних умовах змінами загального барометричного тиску ΔP повітря здебільшого можна знехтувати, а з ним і двома похідними ентальпії по тиску. Тому для розрахунків кількості вологи, що засвоює газове середовище в тепловологічному процесі холодильних технологій достатньо знати дві похідні ентальпії $\left(\frac{\partial i}{\partial \varphi}\right)_{P,d}$ та $\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P,\varphi}$.

Вони, як і величини $c_{\text{вол},n}$, $i_{H_2O}(P,T)$ є термодинамічними функціями стану газових сумішей (повітря) і можуть бути розраховані при наявності рівняння стану в P – p – T – d зображенні ідеально-газових функцій компонент газової суміші.

Знайдемо тепловологісні похідні ентальпії газової суміші з одним «вологим» компонентом в ідеально-газовому наближенні. Найбільш складний для

розрахунку тепловолігнісний процес – випаровування якоїсь рідини, чи її конденсація у вологому повітрі, п'ятикомпонентної суміші ($N_2+O_2+CO_2+Ar+H_2O$). Можна ці гази пронумерувати в подальшому чисельному алгоритмі: $N_2 - k = 1$; $O_2 - k = 2$; $CO_2 - k = 3$; $Ar - k = 4$; $H_2O - k = 5$.

Якщо зміни температури такої газової суміші не супроводжуються конденсацією H_2O , то питому ентальпію цієї суміші можна записати як:

$$i_0(P, T, d) = \sum_{k=1}^4 \frac{m_k}{(1+d) \cdot \sum_{j=1}^4 m_j} \cdot i_{0k}(T) + \frac{d}{1+d} \cdot i_N(T), \quad (5)$$

де індекси k, j відносяться до компонент «сухої» частини, індекс N – до «вологої» частини; $m_k, k=1 \div 4$ – маси компонент сухої частини ($\sum_{k=1}^4 m_k = 1$, кг); індекс o – ідеальний газ.

Оскільки в (5) незалежних змінних три, то часткові похідні ентальпії мають сенс при постійних значеннях "інших" двох змінних, зокрема, похідна $\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_{P,d}$ буде мати сенс питомої ізобарної теплоємності газової суміші:

$$c_P^0 = \left(\frac{\partial i_0(P, T, d)}{\partial T}\right)_{P,T} = \sum_{k=1}^4 \frac{m_k}{(1+d) \cdot \sum_{j=1}^4 m_j} \cdot c_{Pk}^0(T) + \frac{d}{1+d} \cdot c_{PN}^0(T). \quad (6)$$

Представляє в подальшому інтерес похідна $\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P,T}$, яка вже має «тепловолігнісний» характер:

$$\left(\frac{\partial i_0}{\partial d}\right)_{P,T} = \sum_{k=1}^4 \frac{m_k}{(1+d)^2 \cdot \sum_{j=1}^4 m_j} \cdot i_0(T) + \frac{d}{(1+d)^2} \cdot i_N(T) \quad (7)$$

Для визначення похідних $\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P,\varphi}$ та $\left(\frac{\partial i}{\partial \varphi}\right)_{P,d}$ проведемо аналіз тепловолігнісних процесів в термінах незалежних змінних P, d, φ .

Похідні $\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P,\varphi}$ і $\left(\frac{\partial i}{\partial \varphi}\right)_{P,d}$ визначимо з (5):

$$\left(\frac{\partial i_0(P, T, \varphi)}{\partial d}\right)_{P,\varphi} = \left(\frac{\partial i_0(P, T, \varphi)}{\partial T}\right)_{P,d} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial d}\right)_{P,\varphi} + \left(\frac{\partial i_0(P, d, \varphi)}{\partial d}\right)_{P,T},$$

$$\left(\frac{\partial i_0(P, T, d)}{\partial \varphi}\right)_{P,d} = \left(\frac{\partial i_0(P, T, \varphi)}{\partial T}\right)_{P,d} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_{P,d}.$$

З урахуванням (6) вони приймуть остаточні вирази:

$$\left(\frac{\partial i_0(P, T, d)}{\partial d}\right)_{P, \varphi} = c_p^0(P, T, d) \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial d}\right)_{P, \varphi} - \sum_{k=1}^4 \frac{m_k}{(1+d)^2 \cdot \sum_{j=1}^4 m_j} \cdot i_0(T) + \frac{d}{(1+d)^2} \cdot i_N(T), \quad (8)$$

$$\left(\frac{\partial i_0(P, T, d)}{\partial \varphi}\right)_{P, d} = \sum_{k=1}^4 \frac{m_k}{(1+d) \cdot \sum_{j=1}^4 m_j} \cdot c_{pk}^0(T) \cdot \left(\frac{dT}{d\varphi}\right)_{P, d} + \frac{d}{1+d} \cdot c_{pN}^0(T) \cdot \left(\frac{dT}{d\varphi}\right)_{P, d}. \quad (9)$$

Розрахунок тепловологісних похідних ентальпії (8, 9) потребує виразів для $\left(\frac{\partial T}{\partial d}\right)_{P, \varphi}$ та $\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_{P, d}$. Ці похідні можна отримати диференціюванням (1) по d і φ .

В результаті отримаємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial d}\right)_{P, \varphi} = \frac{(P - \varphi \cdot P_N^*(T))^2 \cdot \mu_{\text{вх}}}{P \cdot \varphi \cdot \mu_N \cdot \frac{dP_N^*(T)}{dT}},$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_{P, d} = (-1) \cdot \frac{P_N^*(T)}{\varphi \cdot \frac{dP_N^*(T)}{dT}}.$$

Якщо співвідношення (2) і (3) розглянути в рамках ізобарно-ізоентальпійного ($\Delta P = 0$, $\Delta i = 0$) процесу, то можна записати, відповідно:

$$\Delta d = -\frac{\left(\frac{\partial i}{\partial \varphi}\right)_{P, d} \cdot \Delta \varphi}{\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P, \varphi}}, \quad \Delta d = -\frac{\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_{P, d} \cdot \Delta T}{\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P, T}}. \quad (10)$$

Звідси знаходимо диференціальне співвідношення для зміни температури повітря зі зміною його відносної вологості в ізобарно-ізоентальпійному тепловологісному процесі. З виразів (10) відносно Δd отримаємо:

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta \varphi}\right)_{P, i} = -\frac{\left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P, T} \cdot \left(\frac{\partial i}{\partial \varphi}\right)_{P, d}}{\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_{P, d} \cdot \left(\frac{\partial i}{\partial d}\right)_{P, \varphi}}. \quad (11)$$

Апробацію моделі можна легко провести інтегруючи праву частину (11) по φ від його початкового значення, характерного для довкілля, наприклад, психрометра, до максимально можливого 1. Інтегрування проводилось чисельним методом. У результаті такого інтегрування ми одержимо значення ΔT підохолодження кульки мокрого термометра відносно сухого за рахунок випаровування води з кульки мокрого термометра.

Таким чином, в ідеально-газовому наближенні ми маємо можливість розраховувати всі чотири необхідні тепловологісні похідні, для розрахунку дифе-

ренціального співвідношення змін температури повітря зі зміною його відносної вологості в ізобарно-ізоентальпійному тепловологісному процесі.

Крім того, аналізуючи рівняння (11) можна зробити висновок, що в ньому немає ніяких величин, що потребують використання коефіцієнта масовіддачі з поверхні випаровування, не використовується традиційна для таких задач аксіома Дальтона. Вираз (11) не потребує знання кількості повітря, що омиває поверхню випаровування за одиницю часу, чи величини поверхні випаровування води. Все це звертає увагу на недифузійний характер тепловологісного процесу, який наприклад розглядається в холодильних технологіях.

Класичним загальноприйнятним експериментом є визначення різниці температур сухого та мокрого термометрів у залежності від стану атмосфери, в якій вони знаходяться. Якщо незалежним способом виміряти барометричний тиск, то вимірювання різниці температур сухого та мокрого термометрів дозволяє розрахувати значення відносної вологості чи вологовмісту атмосферного повітря. В основу такого розрахунку покладено емпіричні вирази, що апроксимують експериментальні дані по тиску насиченої пари в повітрі в залежності від барометричного тиску, температури та відносної вологості, з урахуванням коефіцієнта Пойтінга.

Для апробації розглянутої термодинамічної теорії тепловологісних процесів виникає питання – «чи може ця теорія описати закономірності формування різниці температур сухого та мокрого термометрів без апроксимації експериментальних даних, базуючись на рівнянні стану вологого повітря та водяної пари?» Позитивна відповідь на це може бути сформульована, якщо гіпотетично вважати процес взаємодії повітря з кулькою мокрого термометру ізоентальпійним процесом. Крім того, цей тепловологісний процес є ще й ізобарним.

Експериментальні дані щодо різниці температур термометрів при тисках, менших 1 атм, будуть основою для апробації можливостей експериментального стенду при таких параметрах стану газового середовища. Кінцевий результат апробації розробленої теорії полягає у вимірюванні різниці температур та співставлення експериментальних та розрахункових даних з випаровування рідин, відмінних від води у повітря та інші гази.

Для дослідження та виміру різниці температур сухого та мокрого термометрів при випаровуванні (сублімації) робочої речовини в потік газу, що його омиває, був обладнаний експериментальний стенд. Під час проектування стенда була поставлена задача реалізувати ізобарно-ізоентальпійний процес випаровування аналогічно до аспіраційного психрометра. Принципова схема стенда зображена на рис. 1. Вимірювальний робочий простір це скляний ковпак 1, який встановлюється на металеву пластину 6. Конструкція робочого простору дозволяє змінювати тиск від атмосферного і нижче. Гранічна межа тиску в робочому просторі визначається якістю монтажу та тиском насиченої пари мастила вакуумного насоса при робочій температурі (в експерименті досягались значення 0.13 бар) Для зниження тиску та організації циркуляції газу через робочий простір використовувався вакуумний насос 12 та два вентиля – «тонкого» регулювання 16, для зміни витрати циркулюючого газу та «грубого» регулювання 9, для зміни рівня вакууму. Робоча речовина (газ) подається через трубку 8, яка

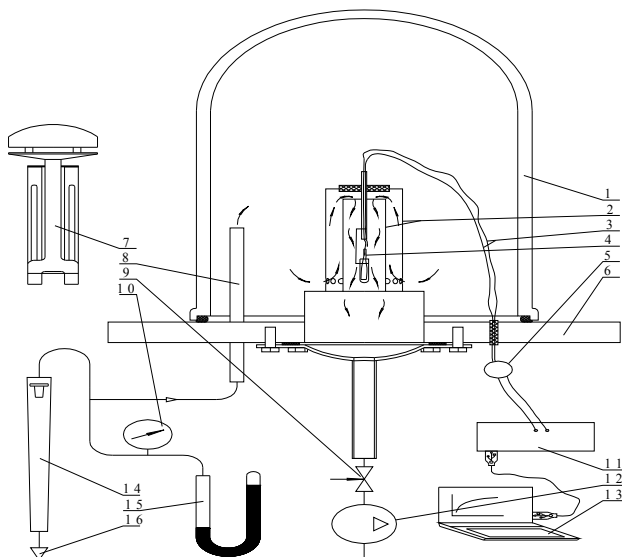


Рис. 1. Принципова схема експериментального стенду.

введена через вакуумне ущільнення, до робочого простору. Між вентилям 16 і трубкою 8 підключений вимірювач об'ємної витрати робочої речовини, рота-метр 14. До робочого простору підключений зразковий манометр 10 для орієнтовного виміру тиску. Точний вимір проводиться інспекторським ртутним барометром 15, в діапазоні від 10 до 1013 мбар та з похибкою 5 мбар. У середині робочого простору розміщений вимірювальний осередок 4 з досліджуваною речовиною, яка екранована двома циліндрами 2, що виконані з дзеркальної нержавіючої сталі. Між циліндрами утворюється кільцевий зазор, який примушує рухатись робочу речовину лабіринтним шляхом, що додатково створює умови для термічної стабілізації потоку газу. У разі дослідження рідкої речовини (вода, чотирьоххлористий вуглець) використовувалась батистова тканина, якою обгортався «мокрый» термометр (термопара). Якщо досліджувалась тверда речовина, наприклад нафталін, тоді він наплавлявся безпосередньо на спай термомпари. В потоці газу, що омиває робочу речовину, встановлена «суха» термопара для вимірювання його температури. Для більш точного виміру різниці температур додатково використовувалась диференціальна термопара. В якості вимірювачів температури використовувались мідь-константанові термоелектричні датчики температури 3. До вимірювального комплексу 11 термопари були підключені через перемикач 5. Схема включення з індивідуальним холодним спаєм, який термостатований у термостаті з льодом. Вимірювальний комплекс підключався до комп'ютера 13. Для виміру початкової абсолютної вологості повітря при атмосферному тиску використовувався аспіраційний психрометр із електромотором 7.

Розроблений стенд та методики дозволили провести ряд досліджень розчинності різних речовин (вода, чотирихлористий вуглець, нафталін) у різні газові середовища (атмосферне повітря, двоокис вуглецю, азот).

Апробація термодинамічної теорії тепловологісних процесів проводилася шляхом співставлення власних експериментальних і розрахованих за наведеною вище методикою даних.

Порівняння розрахункових та експериментальних даних при різних умовах випаровування та різних комбінаціях речовин та газових середовищ наведено в табл. 1-5.

Індекс «а» відповідає параметрам атмосферного повітря на вході до робочого осередку, «Е» – експериментальні дані, «роз» – розрахункові дані, t_c , t_m – температури сухого та мокрого термометрів відповідно, Δt – різниця температур між сухим та мокрим термометрами, ϕ – відносна вологість атмосферного повітря.

Висновки. На базі отриманих чисельних експериментальних даних по розчинності різних речовин у газове середовище різного складу проведено апробацію приведених співвідношень для прогнозування характеристик тепловологісних процесів випаровування рідини з поверхні капілярно-пористого тіла. Для підвищення впевненості в роботоспроможності математичної моделі зроблено співставлення стандартизованих даних по випаровуванню води в атмосферне повітря з розрахунковими за нашою методикою, які отримані для тих же умов. Для проведення необхідних обчислень нами розроблено відповідні розрахункові процедури на алгоритмічній мові Turbo-Pascal. Проведені експерименти в широкому діапазоні тисків, температур та комбінацій речовин і газових середовищ, в яке проходило випаровування, дають змогу комплексно провести апробацію поданої термодинамічної моделі. Експериментальні та розрахункові дані добре корелюють між собою. Ці результати ще раз свідчать про ефективність запропонованої термодинамічної теорії тепловологісних процесів, та правильність обраних припущень при розрахунках та визначенні умов проведення експерименту.

Можна сміливо зробити висновок, що ізобарно-ізоентальпійний підхід до моделювання тепловологісних процесів випаровування є фундаментальним і теоретично обґрунтованим.

Література:

1. *Онiщенко В.П., Желiба Ю.О., Харченко С.В., Онiщенко М.В.* Експериментальне дослідження розчинності в газове середовище довільного складу // Холодильная техника и технология. – 2012. – № 137. – С. 57-62.
2. *Онiщенко В.П., Желiба Ю.О., Харченко С.В.* Математичне моделювання тепловологісних процесів випаровування // Харчова наука і технологія. – 2013. – №1. – С. 97-100.

Таблиця 1. Порівняння розрахункових та експериментальних даних по випаровуванню води в атмосферне повітря при різних тисках.

P^E , мбар	t_c^a , °C	t_m^a , °C	φ^a	t_c^E , °C	t_m^E , °C	φ^E	Δt^E , °C	Δt^{p03} , °C
989.00	34.2	22.4	0.325	32.73	24.49	0.317	8.24	9.87
894.50	34.2	22.4	0.325	32.60	23.41	0.287	9.19	12.94
795.00	34.2	22.4	0.325	32.49	22.14	0.255	10.35	14.17
730.60	34.2	22.4	0.325	32.39	21.19	0.234	11.20	15.09
698.65	34.2	22.4	0.325	32.35	20.52	0.224	11.83	15.56
597.50	34.6	22.6	0.321	32.22	18.65	0.189	13.57	17.34
472.00	34.6	22.6	0.321	31.97	15.99	0.15	15.98	19.83
405.80	33.6	22.2	0.336	31.85	14.36	0.135	17.49	21.24
338.65	34.4	22.6	0.328	31.66	12.22	0.11	19.43	23.31
274.00	34.4	22.6	0.328	31.48	10.27	0.089	21.20	25.6
193.00	34.4	23.0	0.346	31.18	6.64	0.066	24.54	29.4
129.00	34.4	23.0	0.346	30.70	2.43	0.044	28.27	33.18

Таблиця 2. Порівняння розрахункових та експериментальних даних при випаровуванні води в середовище азоту при різних тисках.

Р. мбар	T_c , °C	T_m , °C	Δt^E , °C	Δt^{p03} , °C
836	23.35	10.14	13.72	14.52
843	23.37	10.16	13.74	14.53
697	23.19	8.69	15.05	15.87
524	22.95	6.63	16.74	17.46
541	23	6.74	16.68	17.51
400	22.91	4.57	18.36	19.11
132	21.45	-4.66	26.23	27.07

Таблиця 3. Порівняння розрахункових та експериментальних даних при випаровуванні чотирьоххлористого вуглецю в середовище двоокису вуглецю при різних тисках (CCL_4 в CO_2).

Р. мбар	T_c , °C	T_m , °C	Δt^E , °C	Δt^{p03} , °C
962	22.859	8.9	13.95	15.75
962	22.96	8.8	14.16	16.16
801	22.879	7.22	15.65	17.55
799	22.782	7.1	15.67	17.62
690	22.96	7.6	15.36	17.23
696	22.906	6.18	16.72	18.61
698.6	22.906	6.93	15.98	17.88
468.5	22.825	4.49	18.33	20.33
470	22.879	4.65	18.23	20.53
473.5	22.852	4.63	18.22	20.17
331.5	22.69	2.04	20.65	22.75
335	22.74	2.05	20.68	22.81
198	22.5	-1.42	23.92	26.10

Таблиця 4. Порівняння розрахункових та експериментальних даних при випаровуванні чотирьоххлористого вуглецю в середовищі азоту при різних тисках (CCL_4 в N_2).

Р, мбар	$T_c, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$	$\Delta t^E, ^\circ C$	$\Delta t^{poz}, ^\circ C$
920	16.08	3.77	12.31	14.11
675	15.73	1.94	13.80	15.80
564.25	15.76	0.83	14.93	16.88
465	15.46	-0.73	16.20	18.10
342.5	15.16	-2.83	18.00	20.10

Таблиця 5. Порівняння розрахункових та експериментальних даних при випаровуванні нафталіну в середовищі двоокису вуглецю при різних тисках ($C_{10}H_8$ в CO_2).

Р, мбар	$T_c, ^\circ C$	$T_m, ^\circ C$	$\Delta t^E, ^\circ C$	$\Delta t^{poz}, ^\circ C$
80	39.28	34.41	4.87	6.00
80	39.3	34.49	4.81	6.13
77.5	39.15	34.38	4.77	6.17
78.5	39.4	34.70	4.70	6.18
162.5	40.81	34.73	6.08	4.15
161.6	40.81	34.73	6.08	4.21
290	42.47	39.84	2.63	3.15
287	42.14	39.82	2.32	3.02
426	43.86	42.02	1.84	2.16
434.5	43.78	42.08	1.70	2.30
625	45.83	43.53	2.30	1.87
634	45.54	43.53	2.01	1.95

Харченко С.В., Желиба Ю.А., Онищенко В.П.

**Термодинамическая теория процессов испарения.
Математическое моделирование и апробация.**

АННОТАЦИЯ

Статья посвящена математическому моделированию процессов испарения жидкостей с поверхности капиллярно-пористого тела и сублимации твёрдых веществ в газовую среду произвольного состава. Моделирование проходит в рамках предложенной авторами изобарно-изотальной теории протекания процессов испарения. В основу методики положены теоретически обоснованные уравнения состояния с вириальными коэффициентами.

Kharchenko S.V., Zheliba Y.A., Onistchenko V.P.

**Thermodynamic theory for evaporation processes.
Mathematical modeling and verification.**

SUMMARY

This paper presents the mathematical modeling of liquid evaporation processes from the capillary-porous solid surface and solids sublimation into gaseous medium of arbitrary composition. The authors proposed to describe evaporation processes in terms of the Isobaric-Isenthalpic Theory Framework. The equations of state with virial coefficients are suggested as groundwork of the method.

Шут М.І., Рокицький М.О., Рокицька Г.В., Шут А.М.*, Левандовський В.В.

Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова, Київ

**Київський національний університет технологій та дизайну, Київ*

E-mail: maksal@bigmir.net

Фізико-механічні властивості полімерних композиційних матеріалів на основі пентапласту та дисперсного йодиду срібла

Ультразвуковим методом проведені експериментальні дослідження фізико-механічних властивостей і структури полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) системи пентапласт – дисперсний йодид срібла (AgI) з фазовим переходом діелектрик-суперіонік. Результати обговорюються із використанням запропонованої фізичної моделі та модельних уявлень динаміки зміни надмолекулярної структури, поглинання ультразвуку від розміру структурних неоднорідностей в залежності від вмісту наповнювача. Встановлено значне підвищення поглинання ультразвуку ПКМ, що містять 20-60 % (об.) наповнювача.

Розробка новітніх матеріалів і технологій є одним із перспективних напрямів розвитку фундаментальних та прикладних досліджень. У зв'язку з цим актуальним є створення нових функціональних матеріалів типу діелектрик - суперіонік із фазовими переходами в експлуатаційному температурному інтервалі, що мають властивості інтенсивного поглинання ультразвуку у мегагерцовому діапазоні.

У роботі [1] повідомлялось про розробку нових ПКМ на основі стійкого до дії розчинників, теплостійкого та технологічного при переробці у виробі пентапласту і дисперсного суперіоніка йодиду срібла з фазовим переходом типу діелектрик – суперіонік при 420 К.

ПКМ оптимального складу виразно проявляють властивості як полімерної матриці так і наповнювача, і мають високі показники фізико-механічних характеристик. Концентраційна залежність густини системи пентапласт – дисперсний йодид срібла [2], визначеної методом гідростатичного зважування, характеризується монотонним зростанням (рис. 1), що, більш за все, пов'язано із збільшенням вмісту наповнювача (AgI) з більшою густиною. Значення густини в межах похибок вимірювань співпадають з розрахунковими. Пористість усіх зразків ПКМ, що визначалась як різниця між значеннями густини, одержаних за даними гідростатичного зважування та розрахованими за правилом сумішей, залежить від вмісту наповнювача та не перевищує 1% (рис. 1), що забезпечує ефективний захист композитів системи від атмосферних впливів та дії агресивних середовищ.

Структура і властивості полімерів, здатних до кристалізації, можуть значно змінюватись у залежності від режиму приготування зразків. У зв'язку з цим, необхідним є одержання зразків із однорідною за об'ємом і однаковою для кожного методу дослідження структурою. Тому зразки готувались методом тер-

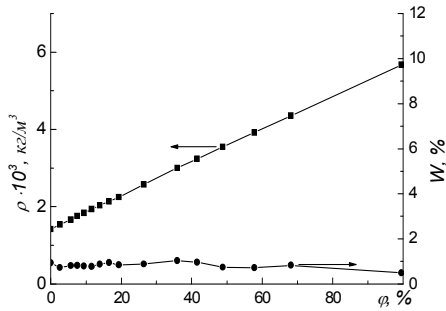


Рис. 1. Концентраційні залежності густини ρ і пористості W системи пентапласт – AgI.

мічного пресування в однакових баротермічних і часових (p - T - t) умовах за програмою, що дозволяє в автоматичному режимі відтворювати задані умови [3]. Зразки готували з порошкоподібного пентапласту промислового виробництва марки БП. Вихідний порошок диспергували механічним способом із наступним фракціонуванням із використанням лабораторних сит марки УКС-СЛ-200 з діаметром комірок 50 та 40 мкм. Перед пресуванням порошок пентапласту витримували протягом 24 годин за температури 50 °С для видалення летких низькомолекулярних домішок. Зразки готували у наступному (p - T - t) режимі: нагрівання зі швидкістю 3.5 К/хв, витримка при 483 К протягом 15 хв. під тиском 20 МПа, охолодження з розплаву з швидкістю 0.5 К/хв, що відповідає оптимальним технологічним умовам переробки композиту з урахуванням властивостей як наповнювача, так і полімерної матриці [4]. З отриманих блоків готували циліндричні зразки для дослідження швидкості поширення та поглинання ультразвуку діаметром 20 мм і висотою 6 ÷ 7 мм.

Дослідження фізико-механічних властивостей ПКМ проводили імпульсним фазовим методом при кімнатній температурі. Для реалізації імпульсного фазового методу використовували вимірювач швидкості та поглинання ультразвуку “УС-12-ИМ”, ультразвукові випромінювач та приймач із буферними стержнями. За показами значень швидкості поширення та коефіцієнту поглинання ультразвуку обчислювали хвильовий опір (χ), модуль пружності (E') та тангенс кута механічних втрат ($tg\delta$).

Хвильовий опір визначали з співвідношення

$$\chi = \rho \cdot c, \quad (1)$$

де χ – хвильовий опір; ρ – густина досліджуваного зразка; c – швидкість поширення ультразвуку. Модуль пружності – за співвідношенням:

$$E' = \rho \cdot c^2. \quad (2)$$

Тангенс кута механічних втрат [5]

$$tg\delta = 0.231 \frac{c \cdot \alpha}{\pi \cdot \nu}, \quad (3)$$

де α – коефіцієнт поглинання ультразвуку; ν – частота ультразвуку.

Відносна похибка при дослідженні акустичних властивостей становила: швидкості ультразвуку $\varepsilon \leq 0.5 \div 1 \%$; поглинання – $4 \div 5 \%$.

Концентраційні залежності швидкості поширення ультразвуку, коефіцієнта поглинання, “стрибка” коефіцієнта поглинання ультразвуку ПКМ за зміни частоти представлені на рис. 2 (а - в). Розраховані за цими даними концентраційні залежності дійсної складової комплексного модуля пружності та тангенсу кута механічних втрат на частотах: 1 – 5 МГц, 2 – 7,5 МГц, 3 – 10 МГц представлені на рис. 2 (г, д). На рис. 2 (ж) наведені дані розрахунку відношення α/β модифікацій та ступеня кристалічності пентапласту, що входить до складу композитів системи пентапласт – AgI. З метою отримання інформації про динаміку зміни розмірів структурних неоднорідностей системи проводили вимірювання швидкості поширення та коефіцієнта поглинання ультразвуку на частотах 1 – 5 МГц, 2 – 7,5 МГц, 3 – 10 МГц, (рис. 2 (а - в)). Зміну розмірів неоднорідностей оцінювали за поглинанням ультразвуку в залежності від частоти та за “стрибками” поглинання ультразвуку за зміни частоти: 1 – 5-7.5 %, 2 – 7.5-10 %, 3 – 5-10 %. Значення “стрибків” поглинання розраховувались як різниця між значеннями поглинання на частотах 5 та 7.5 МГц, 7.5 та 10 МГц і 5 та 10 МГц.

Із рис. 2 (а) видно, що залежність швидкості поширення ультразвуку від вмісту наповнювача в системі пентапласт-AgI можна розбити на три характерні ділянки. За малого вмісту наповнювача (0 – 10 %) спостерігається відносно незначне зменшення швидкості ультразвуку. Причому, інтенсивність зменшення зростає з підвищенням частоти ультразвуку. Друга ділянка 10 – 30% відповідає інтенсивному падінню швидкості поширення ультразвуку. При цьому спостерігається інверсія зміни значень швидкості від частоти. Тобто, мінімальне значення швидкості має місце для найвищої частоти 10 МГц і, навпаки, найбільше – для найнижчої частоти 5 МГц. Третя ділянка 30 – 100% відповідає поступовому збільшенню швидкості ультразвуку. Причому, як видно з рис. 2 (а), швидкість ультразвуку для всіх концентрацій AgI фактично є меншою від її значення для чистих пентапласту і йодиду срібла.

На концентраційних залежностях поглинання ультразвуку системи пентапласт-AgI також можна виділити три характерні ділянки. Для малих концентрацій AgI має місце швидке зростання поглинання. На проміжних концентраціях поглинання практично не змінюється зі збільшенням вмісту AgI. На третій ділянці за великого вмісту наповнювача ($\varphi > 60 \%$) спостерігається стрімке зменшення поглинання. Таким чином, характерним для композитів системи є значне зростання поглинання ультразвуку в порівнянні з вихідними складовими – як з полімером так і з наповнювачем, яке пов'язане, більш за все, зі змінами структури полімерної матриці.

На концентраційних залежностях “стрибка” коефіцієнта поглинання ультразвуку (рис. 2 (в)) можна виділити чотири ділянки. За малого вмісту AgI (0 – 10%) спостерігається зростання значення “стрибка” поглинання ($\Delta\alpha$) зі збіль-

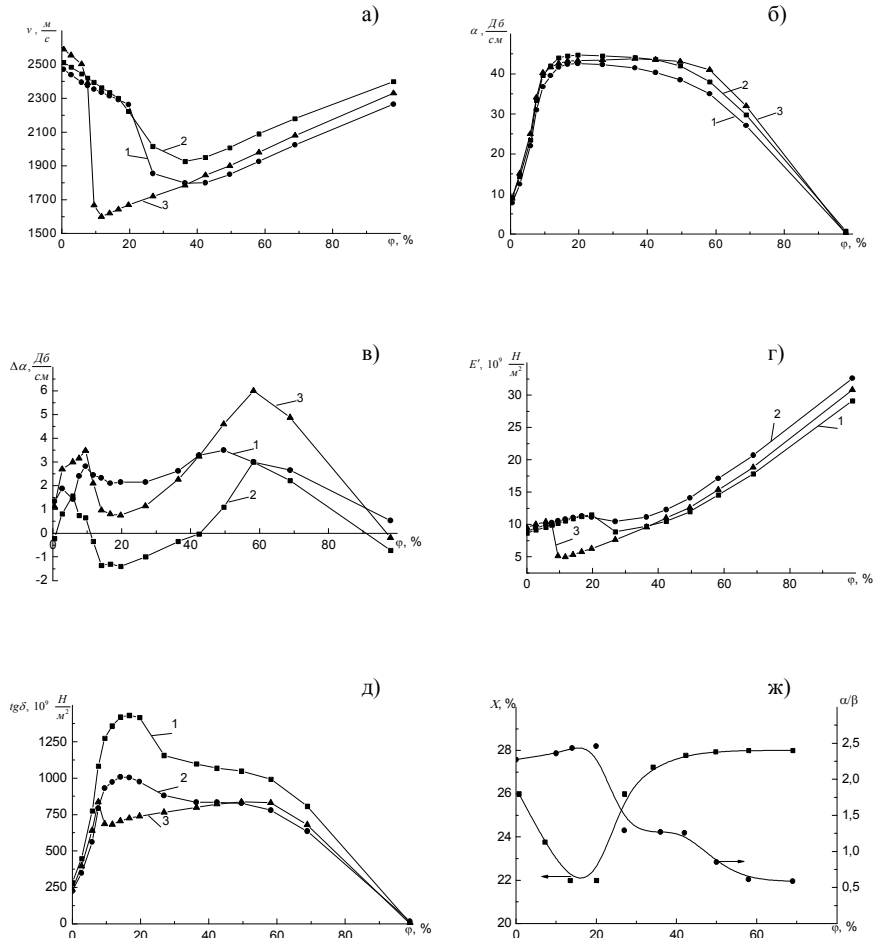


Рис. 2. Концентраційні залежності:

а) швидкості поширення ультразвуку;

б) коефіцієнта поглинання на частотах: 1 – 5 МГц, 2 – 7.5 МГц, 3 – 10 МГц;

в) “стрибка” коефіцієнта поглинання ультразвуку при зміні частоти:

1 – 5 ÷ 7.5 МГц, 2 – 7.5 ÷ 10 МГц, 3 – 5 ÷ 10 МГц;

г) дійсної складової комплексного модуля пружності; д) тангенсу кута механічних втрат на частотах: 1 – 5 МГц, 2 – 7.5 МГц, 3 – 10 МГц;

ж) ступеня кристалічності та співвідношення α/β модифікації в композитах системи пентапласт – йодид срібла.

шенням вмісту наповнювача. Для концентрацій, що відповідають інтервалу 10 – 20 %, відбувається значне зниження величини “стрибка”, що залежить від зміни частоти. Третя ділянка, з вмістом 20 – 60 % AgI супроводжується значним зростанням величини “стрибка” коефіцієнта поглинання. Четверта ($\varphi > 60$ %) характеризується зниженням значення “стрибка” поглинання за зміни частоти.

Як видно з рис. 2 (г, д), концентраційні залежності динамічного модуля пружності (E') та тангенса кута механічних втрат ($tg\delta$) мають схожий характер змін на частотах 5 та 7.5 МГц. На концентраційних залежностях величин E' та $tg\delta$ на частоті 10 МГц спостерігається зменшення числових значень в області низьких концентрацій. При цьому в інтервалі концентрацій 0 – 20 % (0 – 10 % на частоті 10 МГц) значення E' зростають, а починаючи з 20 % (10 % на частоті 10 МГц) і до 30%, дещо спадають з наступним інтенсивним зростанням до значень E' , що відповідають чистому AgI.

Концентраційні залежності тангенса кута механічних втрат $tg\delta = f(\varphi)$ в інтервалі 0 – 20 % (0 – 10 % на частоті 10 МГц) характеризуються інтенсивним зростанням значень $tg\delta$. Як видно, з рис. 2 (д), починаючи з 20 % (10 % на частоті 10 МГц) залежності $tg\delta$ характеризуються поступовим зменшенням значень. Така загальна тенденція до зменшення значень $tg\delta$ в області вмісту 30 (10 % на частоті 10 МГц) – 60 % AgI на частоті 5 МГц характеризується пониженням інтенсивності зміни $tg\delta$. На частоті 7,5 % для величини $tg\delta$ характерним є вихід на деяке “плато” та сталість значень. На частоті 10 МГц – характерним є незначне зростання із наступним зменшенням величини $tg\delta$ до деякого мінімального значення, характерного для чистого AgI (рис. 2 (д)).

Спільний аналіз концентраційних залежностей швидкості, поглинання та “стрибка” поглинання ультразвуку дозволяє, в певній мірі, пояснити динаміку зміни структури та розмірів структурних неоднорідностей системи пентапласт – AgI. Оскільки значення швидкості ультразвуку для всіх концентрацій практично є значно нижчими, ніж для окремо взятих полімерної матриці і наповнювача, можна зробити висновок, що при поєднанні в композиті складових із близькою швидкістю поширення ультразвуку має місце значне зниження пружності композиту в порівнянні з компонентами. Очевидно, це може відбуватись за рахунок значної зміни структури складових системи.

Характер концентраційної залежності зміни коефіцієнта поглинання протилежний змінам швидкості: ділянки залежності, на яких швидкість спадає, відповідають стрімкому зростанню поглинання і навпаки. При концентраціях від 20% до 40% швидкість поширення та поглинання ультразвуку залишаються практично незмінними, що свідчить про зміни у структурі композиту і зрівноваження у цьому концентраційному інтервалі властивих композиту двох конкурентних факторів. Очевидно, що зміни у структурі, які ведуть до збільшення поглинання переважають при малому вмісті AgI, що добре узгоджується з результатами рентгеноструктурних досліджень (рис. 2 (ж)). І навпаки, зміни у структурі, які ведуть до зменшення поглинання, переважають при великих концентраціях ($\varphi \geq 40\%$).

Додаткову інформацію дають залежності “стрибка” коефіцієнта поглинання від частоти, що, більш за все, свідчать про зміну розмірів неоднорідностей структури. Для малих концентрацій збільшення вмісту наповнювача відповідає зменшенню відстані між окремими частинками AgI, оточених поверхневим шаром пентапласту. Розміри неоднорідностей в цьому випадку, найбільш ймовірно, відповідають розмірам частинок AgI оточених поверхневим шаром полімеру у матриці пентапласту, що знаходиться у вільному стані. Зростання розміру неоднорідностей в цьому випадку можливе, більш за все, лише за рахунок коагуляції частинок AgI при збільшенні його вмісту.

Збільшення вмісту наповнювача до 20% супроводжується зменшенням значень “стрибка” поглинання, а отже ймовірно, і зменшенням розміру неоднорідностей структури композиту, що, зокрема, можна пояснити перекриттям поверхневих шарів пентапласту навколо частинок AgI у суцільній матриці полімеру. Очевидно, при цих концентраціях весь полімер знаходиться в поверхневих шарах навколо частинок наповнювача.

На третій ділянці зростання значення “стрибка” поглинання пентапласт знаходиться вже в суцільній матриці AgI; розміри неоднорідностей визначаються розмірами частинок пентапласту. Враховуючи, що пентапласт кристалізується достатньо повільно, температурний максимум швидкості кристалізації зміщується нижче температури суперіонного переходу в AgI (420 K). Тому, при суперіонному переході AgI, якому відповідає стрімке розширення наповнювача, матриця AgI очевидно “локально стискає” окремі зони пентапласту, в яких продовжується кристалізація. У цьому випадку пентапласт аморфізується, оскільки локальне збільшення тиску призводить до локального пониження температури. Така аморфізація пентапласту, на наш погляд, і спричинює падіння швидкості та зростання поглинання ультразвуку.

Зменшення значень “стрибка” поглинання в четвертій зоні, тобто при великих концентраціях AgI викликано без сумніву зменшенням загального вмісту пентапласту, а отже відповідно, зменшенням розміру неоднорідностей.

Додавання 20% AgI до пентапласту призводить до зростання відношення об’ємної частки кристалічної α -модифікації до об’ємної частки кристалічної β -модифікації на 8% у відношенні до чистого пентапласту. Це супроводжується зменшенням розміру кристалітів β -модифікації і пониженням ступеня кристалічності композиту на 4%, найбільш ймовірно, через втрату частки β -кристалітів в об’ємі полімера (рис. 2 (ж)).

При збільшенні концентрації наповнювача до 70 % спостерігалася аномальна залежність ступеня кристалічності від ϕ . Це свідчить про складний характер впливу AgI на процеси кристалізації полімерної матриці. Очевидно йодид срібла активно впливає на процеси структуроутворення у пентапласті. Область концентрацій від 20% до 70% можна умовно розділити на дві: першу – від 20% до 40% і другу – від 40% до 70%. У першій області, виступаючи в ролі ініціаторів зародків структуроутворення, частинки AgI одночасно стерично обмежують рухливість ланцюгів макромолекул поблизу своєї поверхні [6]. Цей процес можна порівняти із зростанням в’язкості середовища. В таких умовах ріст криста-

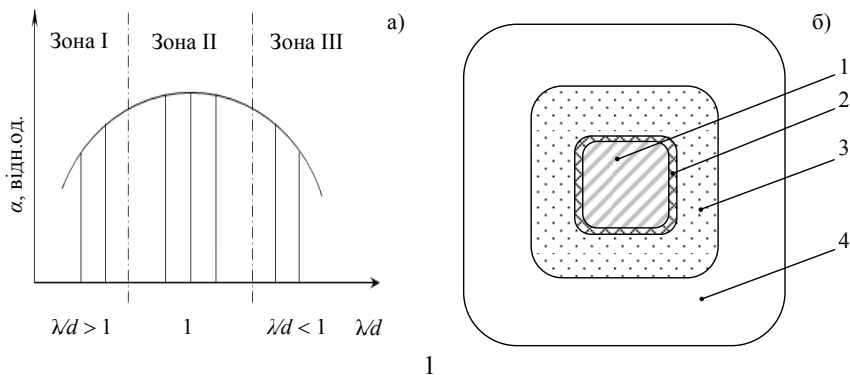


Рис. 3. а). Схематичне зображення залежності поглинання ультразвукових хвиль (α) від співвідношення довжини хвилі і розміру неоднорідностей (α/β); б). Схематичне зображення структурних компонентів у наповнених полімерах: 1 – частинка наповнювача; 2 – полімер в стані пристиного до наповнювача шару; 3 – перехідні граничні шари полімеру; 4 – полімер в об’ємі з властивостями, близькими до полімеру у вільному стані

літів α -модифікації значно утруднюється, що супроводжується формуванням β -модифікації з параметрами $a = 0.685$ нм, $b = 1.142$ нм, $c = 0.475$ нм, $\beta = 109^\circ 48'$, одночасним зменшенням співвідношення α/β на 50% і поступовим зростанням розмірів кристалітів β -форми та ступеня кристалічності. При збільшенні частки наповнювача вище 40% очевидно наступає “насичення” матриці наповнювачем, яке корелює з порогом перколяції визначеним із електрофізичних досліджень [7], і проявляється в “пригнічуючій дії” надлишкової активності частинок AgI на процес кристалізації пентапласту. Як видно з рис. 2 (ж) згадані процеси супроводжуються зниженням інтенсивності зростання ступеня кристалічності матриці і подальшим зменшенням відношення α/β модифікацій при рості середніх розмірів кристалітів β -форми.

Закономірності поглинання ультразвуку зі зміною вмісту компонентів, пов’язані з наявністю різних типів розсіювання ультразвукових хвиль на неоднорідностях структури полімерного композита. Перехід від одного до іншого типу розсіювання відбувається за зміни співвідношень ефективного розміру неоднорідності та довжини хвилі, що поширюється. У зв’язку з цим розрізняють релєвське, стохастичне та дифузне розсіювання.

На рис. 3 (а) схематично зображено залежність зміни поглинання ультразвукових хвиль від співвідношення довжини хвилі і розміру неоднорідності (λ/d).

Зона I відповідає релєвському розсіюванню, коли $\lambda/d > 1$. За таких умов хвиля ніби обминає перешкоду, продовжуючи своє поширення у попередньому напрямі. Перешкода здатна відбити лише частину хвилі. Поглинання зростає в міру наближення довжини хвилі до розміру неоднорідності ($\lambda/d \rightarrow 1$). Зона III відповідає зоні дифузного розсіювання. Воно має місце за малих значень вели-

чини λ/d , тобто, коли $\lambda/d < 1$. За таких умов хвиля не може обминути перешкоду. Вона ніби відбивається від чергової неоднорідності, хаотично (дифузно), змінюючи свій напрям, доки не згасне. Поглинання зростає в міру наближення довжини хвилі до розміру структурної неоднорідності ($\lambda/d \rightarrow 1$) (рис. 3 (а)). Проміжним між дифузним та релеївським розсіюваннями є розсіювання в зоні II – стохастичне розсіювання. Очевидно, стохастичне розсіювання найбільш ефективне, оскільки, хвиля розсіюється на перешкоді ($\lambda/d \approx 1$) в декількох незалежних напрямках. Надалі кожна з них теж зазнає розсіяння, натрапляючи на чергову перешкоду.

Характерно, що коефіцієнт поглинання композитів значно перевищує показники їх складових компонентів, що очевидно пов'язано з розсіюванням ультразвукових хвиль на структурних неоднорідностях системи. З рис. 2 (в), видно, що композити системи пентапласт - AgI виявляються досить чутливими до зміни частоти ультразвукових хвиль і характеризуються деяким збільшенням поглинання і величини “стрибків” поглинання при збільшенні частоти. Це може свідчити про співрозмірність структурних неоднорідностей композитів з характерними для області релеївського розсіювання розмірами. Так, при збільшенні вмісту наповнювача до 10% зростає кількість неоднорідностей типу частинка наповнювача (1) (рис. 3 (б)) з пристінним (2) та перехідними граничними (3) шарами полімеру, що знаходяться в середовищі полімерної матриці (4) з вихідною надмолекулярною структурою. Це призводить до зростання розсіювання ультразвукових хвиль і, отже, коефіцієнта поглинання α . Подальше збільшення вмісту наповнювача від $\phi = 10\%$ до 20% веде до зменшення складової – полімер у вільному стані (4) і стрибкоподібного зменшення розміру структурних неоднорідностей, що утворюються частинками наповнювача (1) із пристінним шаром (2) оточеними перехідними граничними шарами полімеру (3). Ймовірно, саме цим обумовлене зменшення величини “стрибків” поглинання $\Delta\alpha$ композитів, що містять до 20% AgI. Подальше зростання величини “стрибків” поглинання при збільшенні вмісту AgI до 60% найбільш ймовірно пов'язане із збільшенням кількості структурних неоднорідностей. За вмісту наповнювача $\phi > 60\%$ система стрибком переходить до стану, що характеризується не двома, а одним типом неоднорідностей меншого розміру, тобто частинками AgI (1), що знаходяться в матриці полімеру з жорсткою структурою пристінного шару (2). Спочатку це призводить до стрибкоподібного зменшення величини коефіцієнтів α і $\Delta\alpha$ в області релеївського розсіювання. Надалі, при збільшенні концентрації до 100% процес поглинання ще більше послаблюється за рахунок зростання вкладу в розсіювання складової дифузного типу ($\lambda/d < 1$), що пов'язано з утворенням стеричних контактів між частинками AgI та, відповідно, зростанням розміру неоднорідностей.

Враховуючи практичну відсутність у композитах пор, компонентами структурної моделі можна вважати (рис. 4): частинки дисперсного наповнювача (1); полімер в стані пристінного до наповнювача шару (2); перехідні граничні шари полімеру (3); полімер в об'ємі з властивостями, близькими до полімеру у вільному стані (4).

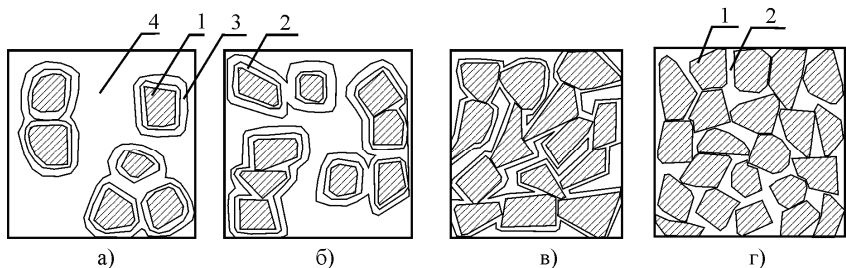


Рис. 4. Структурна модель полімерного композиту з активно взаємодіючими компонентами: а) – з) зміна структури композиту із ростом концентрації; а), б) – дисперсний наповнювач (1), оточений полімером у пристінному (2) та перехідних граничних шарах (3), знаходиться в полімерній матриці з властивостями, близькими до полімеру у вільному стані (4); в) – дисперсний наповнювач (1), оточений полімером у пристінному (2) шарі, знаходиться в полімерній матриці з властивостями перехідних граничних шарів; з) – дисперсний наповнювач (1) знаходиться в полімерній матриці, що перебуває у стані пристінного шару.

При низьких та середніх концентраціях наповнювача полімер у складі композиту представлений трьома складовими. По мірі збільшення концентрації наповнювача, відносна (до загального об'єму полімеру) кількість полімеру у перехідних граничних та пристінному шарах прямує до 1. Таким чином, реалізується такий склад композиту, при якому вся полімерна матриця між дисперсними частинками AgI перебуває у станах (3) та (2) ($20 \leq \phi < 60\%$), а потім, при концентрації 60%, у стані (2).

Література:

1. Рокицький М.О. Теплофізичні та електрофізичні властивості матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла: автореф. дис. канд. фіз.-мат. наук: спец. 01.04.14 “Теплофізика та молекулярна фізика” / Рокицький Максим Олександрович. – Одеса, 2009. – 20с.
2. Rokits'kyi M.A., Gorbyk P.P., Levandovs'kyi V.V., Makhno S.M., Kondratenko O.V., Shut N.I. Electrophysical properties of polymer composites penton – silver iodide system in SF-region // Functional Materials, Kharkov. – 2007. – № 1. – P. 125-129.
3. Рокицький М.О., Кирилов Д.В., Янчевський Л.К., Левандовський В.В. Технологія та пристрій для приготування термопластичних ПКМ методом пресування // Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки. – Київ: НПУ. – 2004. – № 5. – С. 58-62.
4. Мулин Ю.А., Ярцев И.К., Пекур А.Х., Богданов В.П. Наполненный пентапласт // Пластические массы. – 1972. – №2. – С. 63-67.
5. Перепечко И.И. Введение в физику полимеров. – М.: Химия, 1978. – 312с.
6. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. – К.: Наукова думка, 1980. – 260с.
7. Рокицький М.О., Шут М.І., Левандовський В.В., Мазуренко Р.В. Електрофізичні властивості матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та

*Шут Н.И., Рокицкий М.А.,
Рокицкая Г.В., Шут А.Н., Левандовский В.В.*

**Физико-механические свойства полимерных композиционных материалов
на основе пентапласта и дисперсного йодида серебра**

АННОТАЦИЯ

Ультразвуковым методом проведены экспериментальные исследования физико-механических свойств и структуры полимерных композиционных материалов (ПКМ) системы пентапласт – дисперсный иодид серебра (AgI) с фазовым переходом диэлектрик-суперионик. Результаты обсуждаются с привлечением предложенной физической модели и модельных представлений динамики изменения надмолекулярной структуры, поглощения ультразвука от размера структурных неоднородностей в зависимости от содержания наполнителя. Установлено значительное повышение поглощения ультразвука ПКМ, содержащих 20-60 % (об.) наполнителя.

*Shut M.I., Rokitskiy M.A.,
Rokitskaya G.V., Shut A.M., Levandovskiy V.B.*

**Physical and mechanical properties of polymer composites based
on penton and disperse silver iodide**

SUMMARY

Experimental researches of the physical and mechanical properties and structure of penton – disperse silver iodide (AgI) polymer composite materials (PCM) with a dielectric-superionic phase transition using ultrasound method have been carried out.

The results are discussed in terms of the proposed physical model and the model representation of the supramolecular structure dynamics changes and the ultrasound absorption dependences on the size of the structural inhomogeneities, depending on the filler content. The significant increase of PCM ultrasound absorption is detected with the filler concentration about 20-60 % (vol.).

Журавлев А.С., Черненко А.С., Захария А.Н., Калинин В.В.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
E-mail: aleksandr_juravl@rambler.ru*

Определение температурных режимов нагрева графитовых элементов в ЭТ-атомизаторе

Исследована экспериментально и моделирована динамика нагрева графитовой печи, платформы Львова и графитовой “втулки-фильтра”, используемых при программированном нагреве проб в ЭТ-атомизаторах. Сравнение с импульсами абсорбции свинца и кадмия показало, что ее начало связано с достижением определенной температуры поверхности, на которую нанесена проба, независимо от используемого элемента: печи либо “втулки-фильтра”.

Обращает на себя внимание разнообразие используемых операционных параметров программированного нагрева ЭТ–атомизаторов при испарении Pb, Cd и Ni с поверхности графитовой трубчатой печи и платформы Львова.

Выбор оптимальных параметров нагрева достаточно разнообразен и зависит от конструкционных особенностей атомизаторов, а также от способов испарения анализируемых образцов [1-6]. Авторами работ [7, 8] были проведены ряд экспериментов, и выполнены расчёты по обоснованию и оптимизации температурных условий нагрева атомизатора в индивидуальных условиях. Однако на сегодняшний день выбор температурного режима отечественного атомизатора графитовая “втулка-фильтр” еще не обоснован.

Таким образом, цель данной работы заключается в обосновании и изучении условий программированного нагрева системы графитовая печь – платформа – “втулка-фильтр” отечественного производства в конкретных условиях.

Эксперимент.

Для получения экспериментальных зависимостей скоростей разогрева атомизатора при невысоких температурах для системы графитовая печь – платформа – “втулка-фильтр” (рис.1) использовали термопару ПП-10 со свободными концами с диаметром королька $d \approx 1$ мм.

Выше 1600 К для измерения температуры использовали метод яркостной пирометрии на длине волны 650 нм. Для коэффициента спектральной излучательной способности графита использовали значение $\epsilon(650 \text{ нм}) = 0.8$.

Геометрические параметры и массы изучаемых элементов представлены в табл.1. Печь помещается внутрь массивного толстого графитового цилиндрического зажима с внутренним диаметром $d_0 = 9.75$ мм, так что они образуют концентрические цилиндры (касаются между собой лишь в основаниях печи). По внешней части печи продувается аргон комнатной температуры, с общим объемным расходом $V_t = 40$ л/час. Внутри печи аргон неподвижный. За время проведения экспериментов температура стенок зажима практически не меня-

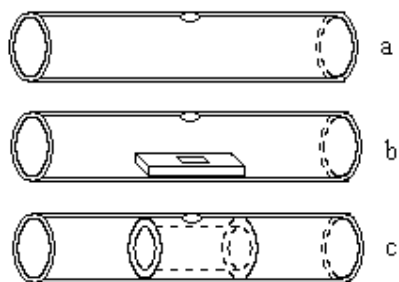


Рис.1 Различные способы нагрева пробы для испарения:

- a) графитовая печь;
- b) графитовая платформа Львова в полости печи;
- c) графитовая втулка внутри печи.

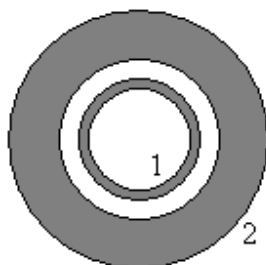


Рис. 2 Расположение печи (1) относительно массивного графитового зажима (2).

Таблица 1. Параметры изучаемых элементов.

	Графитовая печь	Графитовая платформа	Графитовая втулка
Масса, г	$m_1 = 0.993$	$m_2 = 0.096$	$m_3 = 0.170$
Геометрические размеры, мм	$L_1 = 28.0,$ $d_1 = 7.8, d_2 = 6.0$	$L_2 = 15.0,$ $a = 4.0, b = 1.0$	$L_3 = 11.0, d_2 = 6.0,$ $d_3 = 4.0, d_4 = 5.0$

Таблица 2. Максимальная температура (K) элементов в зависимости от тока.

	I, A	57	80	103	132	154	182	220
Печь		895	1130	1320	1520	1770	2020	2380
Платформа		875	1085	1250	1470	1725	—	—
Втулка		825	990	1175	1425	1635	—	—

лась. Поэтому температуру зажима можем считать постоянной.

Сила тока нагрева измерялась с помощью токоизмерительных клещей. Измерения температур при заданном режиме нагрева печи показали, что установившиеся температуры печи, подложки и втулки существенно различаются (табл. 2).

Физико-математическое моделирование.

1) Нагрев печи. С помощью термомпары измеряли температуру внутренней стенки печи (рис. 3). Для теоретического обоснования нагрева печи воспользуемся следующей моделью. Температура печи T_{w1} изменяется вследствие джоулевого нагрева электрическим током \dot{Q}_{j1} , теплообмена с аргоном молекулярно-конвективным путем на внешней \dot{Q}_{g1} и внутренней \dot{Q}_{g2} стенках графитовой печи, а также теплообмена излучением со стенками графитового зажима \dot{Q}_{w1} . Таким образом, изменение температуры печи представим в виде:

$$cm_1 \frac{dT_{w1}}{dt} = \dot{Q}_{j1} - \dot{Q}_{g1} - \dot{Q}_{w1}, \quad T_{w1}(t=0) = T_b, \quad (1)$$

где T_b – начальная температура стенки, К, c – удельная теплоемкость графита:

$$c = c_{\max} (1 - \exp(-0.0016 \cdot T)), \quad c_{\max} = 2230 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}).$$

Мощность нагрева током определяется законом Джоуля-Ленца:

$$\dot{Q}_{j1} = \frac{4I^2 \rho L_1}{\pi(d_1^2 - d_2^2)}, \quad \rho = \rho_0 (1 + \gamma(T - 273)),$$

где I – сила тока, А; ρ – удельное сопротивление материала печи (графита), Ом·м, $\rho_0 = 786 \cdot 10^{-8}$ Ом·м – удельное сопротивление графита при 273 К, $\gamma = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ – температурный коэффициент.

Тепловой поток от нагретой печи T_{w1} к более холодному потоку аргона T_g , который обдувает внешнюю сторону печи, и к неподвижному аргону внутри печи определим согласно закону Ньютона-Рихмана:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{g1} &= \alpha_1 S_1 (T_{w1} - T_g), \quad \dot{Q}_{g2} = \alpha_2 S_2 (T_{w1} - T_g) \\ \alpha_1 &= \frac{\lambda_g \text{Nu}_1}{d_1}, \quad \alpha_2 = \frac{\lambda_g \text{Nu}_2}{d_2}, \quad S_1 = \pi d_1 L_1, \quad S_2 = \pi d_2 L_1, \end{aligned}$$

где α_1, α_2 – средний коэффициент теплообмена печи с аргоном через внешнюю S_1 и внутреннюю S_2 поверхность, соответственно, Вт/(м²К); λ_g – теплопроводность обдувающего газа, Вт/(м·К).

Незначительность естественной конвекции внутри печи позволяет считать $\text{Nu}_2 = 0.5$. При определении числа Нуссельта Nu_1 , зависящего от числа Рейнольдса, предполагалось, что общий поток равномерно распределяется во внешней области по отношению к графитовой печи. В результате, скорость по-

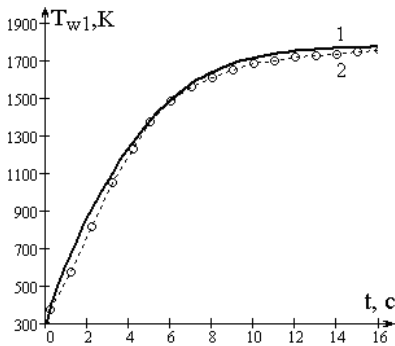


Рис.3. Зависимости температуры печи T_{w1} от времени при режиме нагрева ($I = 144 \text{ A}$).
1) расчет температуры печи по (1);
2) экспериментальные данные.

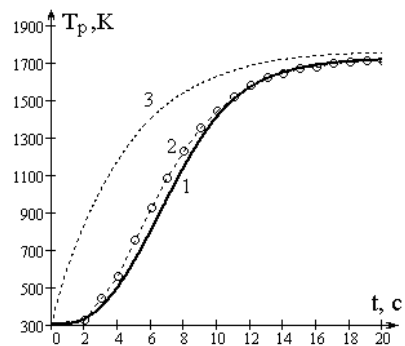


Рис.4. Зависимости температуры подложки T_p от времени при режиме нагрева ($I = 144 \text{ A}$).
1) расчет температуры подложки T_p по (3),
2) экспериментальные данные по температуре платформы Львова,
3) расчет температуры печи T_{w2} по (2).

тока считается одинаковой и равной $u = \frac{4V_i}{\pi(d_0^2 - d_1^2)} = 0.5 \text{ м/с}$. Число Рейнольдса $Re < 1000$ и Pr – критерий Прандтля (для аргона 0.7). Таким образом,

$$Nu_1 = 4.36 \left(1 + 0.032 \frac{2d_1}{L} Re Pr^{5/6} \right)^{2/5}, \quad Re = \frac{ud_1}{\nu_g}.$$

Теплопроводность λ_g и кинематическая вязкость ν_g аргона рассчитываются по формулам:

$$\lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_{w1} + T_g}{2 \cdot 273} \right)^{0.75}, \quad \nu_g = \nu_{g0} \left(\frac{T_{w1} + T_g}{2 \cdot 300} \right)^{1.75},$$

$$\lambda_{g0} = 17.7 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/(м·К)}, \quad \nu_{g0} = 22.9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}.$$

Теплообмен излучением между нагретой печью T_{w1} и зажимом печи T_{w0} определяется законами Кирхгофа и Стефана-Больцмана

$$\dot{Q}_{w1} = \varepsilon \sigma S_1 (T_{w1}^4 - T_{w0}^4),$$

где $\varepsilon = 0.8$ – коэффициент интегральной излучательной способности графита, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$ – коэффициент Стефана-Больцмана.

Численные расчеты по модели (1) удовлетворительно описывают экспериментальные результаты при нагреве печи (рис. 3). Следует также отметить, что при температурах печи выше 1500 К роль теплообмена с аргоном составляет менее 10% всех теплотерь печи. Основную роль, естественно, играет излучение.

б) Нагрев платформы Львова (подложки). Температуру поверхности дозирочной полости платформы Львова измеряли с помощью термопары (рис.4). По визуальным наблюдениям температура платформы в начальный момент времени возрастала значительно медленней, чем печи.

Температура подложки T_p описывается в работе [7]. Недостатком такого подхода является использование приближенной аппроксимации временной зависимости температуры печи с подстановкой максимальной температуры печи.

Температура печи определяется процессами джоулевого нагрева Q_{j1} , молекулярно-конвективного теплообмена с аргоном на поверхности внутренней Q_{g2} и внешней Q_{g1} стенок графитовой печи, теплообмена излучением со стенками зажима печи Q_{w1} и с платформой Q_{w2} . Таким образом, уравнение для температуры печи запишем в виде:

$$cm_1 \frac{dT_{w2}}{dt} = \dot{Q}_{j1} - \dot{Q}_{g1} - \dot{Q}_{g2} - \dot{Q}_{w1} - \dot{Q}_{w2}, \quad T_{w2}(t=0) = T_b. \quad (2)$$

$$\dot{Q}_{w2} = \varepsilon \sigma S_p (T_{w2}^4 - T_p^4).$$

Именно за счет теплового потока излучением от печи к подложке \dot{Q}_{w2} осуществляется нагрев платформы T_p при наличии молекулярно-конвективной теплоотдачи к холодному аргону (T_g) Q_{gp} :

$$cm_2 \frac{dT_p}{dt} = \dot{Q}_{w2} - \dot{Q}_{gp}, \quad T_p(t=0) = T_b, \quad (3)$$

$$\dot{Q}_{gp} = \alpha_p S_p (T_p - T_g), \quad \alpha_p = \frac{\lambda_g \text{Nu}_p}{a}, \quad S_p = 2(ab + aL_2 + bL_2),$$

где S_p – площадь боковой поверхности платформы, T_g – температура аргона, T_{w2} – температура стенки печи, T_p – температура подложки (платформы).

Критерий Нуссельта для теплообмена платформы при естественной конвекции определяется через критерии Грасгофа Gr и Прандтля Pr:

$$\text{Nu}_p = 0.54(\text{Gr} \cdot \text{Pr})^{0.25}, \quad \text{Gr} = \frac{1}{273} \frac{gb^3(T_p - T_g)}{v_g^2},$$

где g – ускорение свободного падения.

Расчёты показали, что теплообмен платформы с аргоном играет незначительную роль.

Результаты расчетов по модели (2) и (3) удовлетворительно описывают экспериментальную зависимость температуры платформы от времени (рис.4).

в) Нагрев втулки. Температуру внутренней стороны втулки измеряли термопарой (рис.6). Предположим, что температуры внешней и внутренней поверхности втулки равны.

Изучение нагрева “втулки-фильтра” проведено в работе [8], где использовалась графитовая “втулка-фильтр”, плотно прилегающая к внутренней поверхности печи по всей длине. Однако в нашем случае графитовая “втулка-фильтр” расположена лишь в центральной части печи.

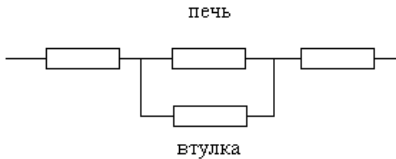


Рис.5. Электрическая схема печь-втулка.

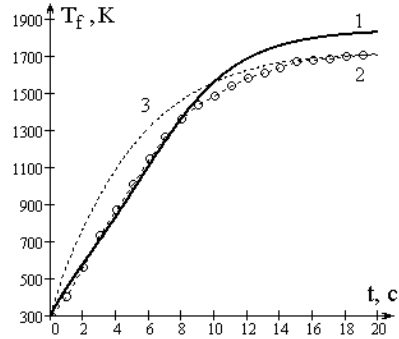


Рис.6. Зависимости температуры "втулки-фильтра" T_f от времени при режиме нагрева $I = 144$ А.

- 1) расчет температуры "втулки-фильтра" по (5),
- 2) экспериментальные данные по температуре "втулки-фильтра",
- 3) расчет температуры T_{w3} печи по (4).

Втулка, соединенная с печью, при пропускании электрического тока представляет собой параллельное сопротивление к части печи (рис. 5).

Мощности нагрева электрическим током печи и втулки, соответственно, определяются:

$$\dot{Q}_{j3} = \frac{4I^2\rho(L_1 - L_3)}{\pi(d_1^2 - d_2^2)} + \frac{4I^2\rho L_3}{\pi} \left[\frac{1}{d_1^2 - d_2^2} \cdot \left(1 + \frac{d_4^2 - d_3^2}{d_1^2 - d_2^2} \right)^{-2} \right],$$

$$\dot{Q}_{if} = \frac{4I^2\rho L_3}{\pi} \left[\frac{1}{d_4^2 - d_3^2} \cdot \left(1 + \frac{d_1^2 - d_2^2}{d_4^2 - d_3^2} \right)^{-2} \right].$$

Температура печи изменяется в результате: нагрева электрическим током \dot{Q}_{j3} , молекулярно-конвективного теплообмена с аргоном на внутренней (не закрытой втулкой) \dot{Q}_{g3} и внешней стенках графитовой печи \dot{Q}_{g1} , теплообмена излучением со стенками графитового зажима \dot{Q}_{w1} и с втулкой \dot{Q}_{w3} . Таким образом, изменение температуры печи представим в виде:

$$cm_1 \frac{dT_{w3}}{dt} = \dot{Q}_{j3} - \dot{Q}_{g1} - \dot{Q}_{g3} - \dot{Q}_{w1} - \dot{Q}_{w3}, \quad T_{w3}(t=0) = T_b, \quad (4)$$

$$\dot{Q}_{w3} = (S_{v1} + 2S_{v2})\varepsilon\sigma(T_{w3}^4 - T_f^4), \quad \dot{Q}_{g3} = \alpha_2 S_3 (T_{w1} - T_g),$$

$$S_3 = \pi d_2 (L_1 - L_3), \quad S_{v1} = \pi d_3 L_3, \quad S_{v2} = \frac{\pi}{4} (d_2^2 - d_3^2).$$

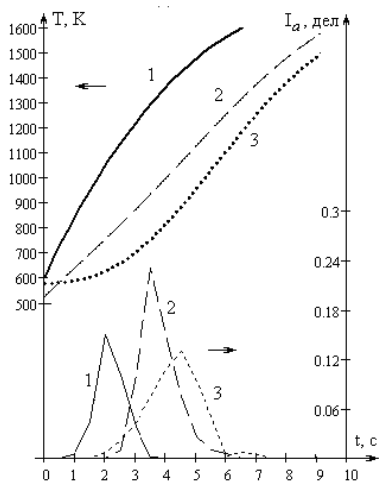


Рис. 7. Расчетные термограммы и экспериментальные импульсы абсорбции кадмия Cd при нагреве $I = 144 \text{ A}$ ($T_w = 293 \text{ K}$)

- 1) печь ($T_b = T_g = 600 \text{ K}$);
- 2) втулка ($T_b = T_g = 580 \text{ K}$),
- 3) платформа ($T_b = T_g = 525 \text{ K}$).

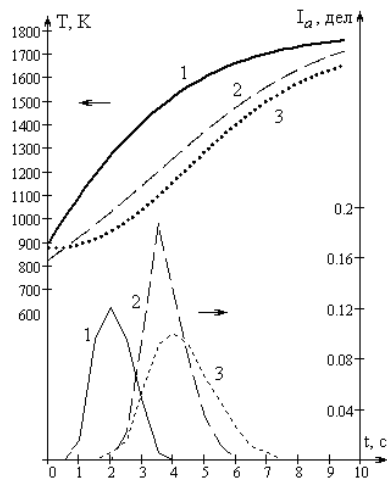


Рис. 8. Расчетные термограммы и экспериментальные импульсы абсорбции свинца Pb при нагреве $I = 144 \text{ A}$ ($T_w = 293 \text{ K}$)

- 1) печь ($T_b = T_g = 900 \text{ K}$);
- 2) втулка ($T_b = T_g = 875 \text{ K}$),
- 3) платформа ($T_b = T_g = 825 \text{ K}$).

Здесь S_3 – площадь внутренней поверхности печи, не контактирующей с втулкой, S_{v1} – площадь внешней боковой поверхности втулки, S_{v2} – площадь основания втулки, T_g – температура потока аргона, T_{w3} – температура стенки печи, T_f – температура втулки.

Изменение температуры втулки преимущественно осуществляется за счет резистивного нагрева \dot{Q}_{jf} , теплового излучения от нагретой печи \dot{Q}_{w3} и теплообмена с аргоном \dot{Q}_{gf} :

$$cm_3 \frac{dT_f}{dt} = \dot{Q}_{jf} + \dot{Q}_{w3} - \dot{Q}_{gf}, \quad T_f(t=0) = T_b, \quad (5)$$

$$\dot{Q}_{gf} = \alpha_f S_{v1} (T_f - T_g), \quad \alpha_f = \frac{\lambda_g \text{Nu}_f}{d_3}, \quad \text{Nu}_f = 0.5.$$

Сравнение временных зависимостей температуры “втулки-фильтра”, рассчитанных по модели (4) и (5), с экспериментальными данными показывает удовлетворительное согласование на стадии разогрева (рис. 6).

Анализ результатов.

На рис. 7 – 8 представлены термограммы печи, платформы и “втулки-фильтра” совместно с импульсами абсорбции Cd и Pb, соответственно. Рассмотрим, как выбор нагрева пробы влияет на импульсы абсорбции некоторых

Таблица 3. Экспериментальные и литературные данные температур начала абсорбции Cd, Pb и Ni для стенки печи

Элемент	T , расчет	T , данные [9]
Cd	730±25	710, 720, 820, 850
Pb	1005±20	1000, 1040, 1050, 1070

элементов. Аналит помещался на внутреннюю поверхность печи, подложку или на внешнюю поверхность втулки. Предполагается, что температура пробы равна температуре подложки.

Путем ступенчатого нагрева из пробы удалялась вода и другие легколетучие жидкости. Предварительный нагрев пробы ограничивался температурой, выше которой атомы элемента начинали покидать поверхность в большом количестве. Так для кадмия ($T_{кин} = 998$ К) предварительный нагрев не превышал 623 К, для свинца ($T_{кин} = 2020$ К) – 923 К.

Затем происходил быстрый нагрев пробы до 1670 К для Cd, Pb и 2570 К для Ni. Через некоторое время элемент превращается в атомный пар и поступает в просвечиваемую аналитическую зону атомизатора, где и происходит поглощение света с длиной волны абсорбции данного элемента. Уменьшение фототока на приемнике преобразуется в импульс абсорбции I_a – отношение исходного непоглощенного светового потока к прошедшему после поглощения.

Анализ показал, что полученные температуры начала абсорбции Pb и Cd хорошо согласуются с литературными данными (табл. 3). Быстрее всего происходит абсорбция при использовании отдельно печи, позднее всего – при использовании платформы Львова.

При испарении с графитовой “втулки-фильтра” атомы определяемого элемента диффундируют через пористую графитовую перегородку в аналитическую зону. Равенство температур, при которых начинается абсорбция, говорит о том, что за время предварительного нагрева атомы успевают продиффундировать. Оценим время диффузии указанных элементов, используя закон Эйнштейна–Смолуховского:

$$t_D = \frac{((d_4 - d_3)/2)^2}{2D_a}.$$

Коэффициент диффузии атомов через стенку втулки (МПП-6, пористость 30%) оценим через коэффициент диффузии паров металла в воздухе и пористость графита:

$$D_a = D_{ag} \cdot \phi^2.$$

Оценки показали, что время диффузии через внутреннюю толщину втулки (0.5мм) имеет порядок 10^{-2} с, что мало в сравнении с рассматриваемыми временами.

Как было ранее отмечено в работе [9], для никеля наблюдается несоответствие температур начала атомизации при испарении с поверхности стенки печи и графитовой “втулки-фильтра”, вызванное образованием промежуточных соединений Ni_xCu при диффузии никеля через графитовый слой.

Выводы.

Обсуждены температурные условия нагрева на стадии атомизации Pb и Cd для системы графитовая печь – платформа – “втулка-фильтр”.

Показана хорошая сходимость экспериментальных и теоретических данных температур начала атомизации Pb и Cd. Рассчитано время диффузии Pb и Cd в аналитическую зону через графитовую перегородку “втулки-фильтра”.

Литература:

1. *Karadjova I., Girousi S., Iliadou E. and Stratis I.* Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni and Pb in Milk, Cheese and Chocolate // *Microchimica Acta.* – 2000. – V.134. – №.3-4. – P.185-191.
2. *Bermejo-Barrera P., Barciela-Alonso M. C., Moreda-Piñeiro J., González-Sixto C., Bermejo-Barrera A.* Determination of trace metals (As, Cd, Hg, Pb and Sn) in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium as a chemical modifier // *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy.* – 1996. – V.51. – P.1235-1244.
3. *George C. Y. Chan, W. T. Chan.* Determination of lead in a chloride matrix by atomic absorption spectrometry using electrothermal vaporization and capacitively coupled plasma atomization // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 1998. – V.13. – P.209-214.
4. *Danuta Baralkiewicz.* Fast determination of lead in lake sediment samples using electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry samples introduction // *Talanta.* – 2002. – V.56. – P.105-114.
5. *Canatrio C. M., Katskov D. A.* Direct determination of Cd and Pb in edible oils by atomic absorption spectrometry with transverse heated filter atomizer // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* – 2005. – V.20. – P. 1386-1388.
6. *Tatiana D. Saint’Pierre, Tatiane de A. Maranhão, Vera L. Frescura and Adilson J. Curtius.* Determination of Cd and Pb in fuel ethanol by filter furnace electrothermal atomic absorption spectrometry // *Quim. Nova.* – 2008. – V.31(7). – P.1626-1630.
7. *Пелиева Л. А., Лакуза З.В., Бухашова З.Г.* Оптимизация температурных условий системы графитовая трубчатая печь – платформа // *Журнал аналитической химии.* – 1985. – Том X, Вып. 10. – С. 1790-1796.
8. *Katskov D.A., Marais P.J.J.G., Katkovnik V.J., Tittarelli P.* Adaptation of the filter furnace atomizer for atomic absorption determination of less volatile metals // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 1997. – V.52, Issues 9–10. – P. 1377–1394.
9. *Кацков Д.А., Орлов Н.А.* Атомно-абсорбционный анализ геологических образцов. Электротермическая атомизация / Апатиты, 1989. – 108 с.

Журавлев О.С., Черненко О.С., Захарія О.Н., Калінчак В.В.

Визначення температурних режимів нагріву графітових елементів в ЕТ-атомізаторі

АНОТАЦІЯ

Експериментально досліджено і побудовані моделі нагріву графітової печі, платформи Львова і графітової “втулки-фільтра”, що використовуються при програмованому нагріванні проб в ЕТ-атомізаторах. Порівняння з імпульсами абсорбції свинцю і кадмію показало, що її початок пов'язаний з досягненням певної температури поверхні, на яку нанесена проба, незалежно від використовуваного елемента: або печі, або “втулки-фільтра”.

Guravlev A.S., Chernenko A.S., Zaharia A.N., Kalinchak V.V.

Validation of temperature conditions in graphite furnace – platform – bushing filter system of ET atomizer

SUMMARY

The heating of graphite furnace, Lvov's platform and bushing-filter is studied experimentally and modeled theoretically. Comparison of substrate temperature history and transient signals of adsorption (Pb and Cd) allows us to draw a conclusion that adsorption signal arises when a substrate temperature rise up to certain value.

Doroshenko A.¹, Guangming Chen², Shestopalov K.^{1,2}, Khlieva O.¹

¹ Odessa National Academy of Food Technologies, Odessa,

² Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, China

khliyev@ukr.net

Heat and mass transfer at cooling of gases and liquids in ceramic evaporative cooler. Part I

In this part of paper, a method for the determination of the efficiency and limitations of the evaporative cooling process is presented. Ceramic is employed as a packing material in the evaporative equipment. It is shown that the experimental efficiency of the ceramic packing is 10-20% higher as compared to packings made from aluminum foil and multichannel polycarbonate plates because of the absence of traditional liquid film on the packing surface, and due to the absolute wettability of the ceramic packing.

1. Introduction. Evaporative cooling is efficient for dry and hot climate conditions (when the humidity ratio of the ambient air $x_a < 12 \dots 14 \text{ g kg}^{-1}$). The development of the indirect evaporative coolers is of particular interest because the air flow is cooled without contact with water, meaning that the humidity ratio of the handled air is unchanged. The application of a heat-driven absorption cycle, which consists of the preliminary dehumidification of the air followed by its further use for evaporative cooling, is the basis for the creation of alternative solar refrigeration and air conditioning systems (RACS).

The wide practical application of desiccant-evaporative cooling methods in modern solar cooling and heating systems requires solutions to the following problems: selection of working fluids (desiccants) that provide high absorption capacity and show minimum adverse effect on structural materials; creation of effective heating circuits for desiccant regeneration, which is essential to the development of high quality solar collectors, which can provide the required temperature level for regeneration; the decrease of the energy inputs for transport of the working fluids (flows of air, water, and desiccant). The development of desiccant-evaporative systems can remove climatic limitations for the application of evaporative methods of cooling and significantly enhance energy and ecology characteristics of alternative RACSs.

The number of studies dedicated to investigating the capabilities of the open absorption cycle with regard to cooling and air conditioning continuously increases because such systems are easy to design, feature simple operation, and enjoy high reliability and durability [1, 2].

One of the most important considerations for such systems is the process of coupled heat and mass transfer in the packing of the appropriate device: absorber, desorber (for the systems with desiccant regeneration in desorber), direct evaporative cooler (DEC), indirect evaporative cooler (IEC), and cooling tower (CTW). As stated in paper [3], the packing can vary in structure (structured and random) and material

(metal, plastic, paper, cotton, ceramics, etc.). The problem of film distribution on the packing surface (the problem of maximum wettability) is of great importance because the dry part of the packing is eliminated from the heat and mass exchange process, resulting in a decreasing in device efficiency. Nozzles and other devices can be used to ensure uniform distribution of liquid and total wetting of the packing.

To avoid these problems, porous materials (ceramics) were proposed as materials for packing elements for evaporative cooling. Recently, much theoretical and experimental research has been performed to study the application of porous materials for cooling purposes [3-9].

The main objective of this research is the development of constituent devices, based on ceramic modules, for innovative, high-performance solar-driven desiccant-evaporative systems with direct desiccant regeneration in the solar collector-regenerator. Such systems are intended for commercial application in different domestic and industrial cooling, refrigeration, and air conditioning systems.

2. Efficiency and natural limitations of evaporative cooling. Traditionally, the wet bulb air temperature at the entrance of the evaporative device t_{wb}^1 is considered as a natural limit for water cooling. At the exit from the device, the saturation condition of the air with the temperature of entering water for cooling t_w^1 (the air at the exit with enthalpy h_a^{2*}) is considered as a limitation. The efficiency of the water cooling in the CTW can be characterized by the value of E_w , which is determined from the ratio of the actual rejected heat from water to the ideal one when the water temperature at the exit of the evaporative device $t_w^2 = t_{wb}^1$:

$$E_w = \frac{t_w^1 - t_w^2}{t_w^1 - t_{wb}^1}. \quad (1)$$

It is obvious that $E_w = \Delta/\Delta_{id}$, where $\Delta = t_w^1 - t_w^2$, is the range of the cooling. The terms “the degree of water cooling” or “water cooling efficiency” were used for the value of E_w [10]. The value of E_w characterizes only one part of the process in the device. The efficiency of the air condition changes can be determined by the value of E_a , which is the ratio of the heat carried out from the device by the air to the maximum heat determined from $h_a^2 = h_a^{2*}$:

$$E_a = \frac{h_a^2 - h_a^1}{h_a^{2*} - h_a^1}, \quad (2)$$

where h_a^1, h_a^2 – air enthalpy at the entrance and at the exit of the evaporative device.

By analogy with E_w , the value of E_a is named “the efficiency of the air” in the device. It is obvious that at given E_w , the higher the air efficiency, the lower the energy consumption of the ventilator of the cooler, and the lower the specific energy input.

The following assumptions are made:

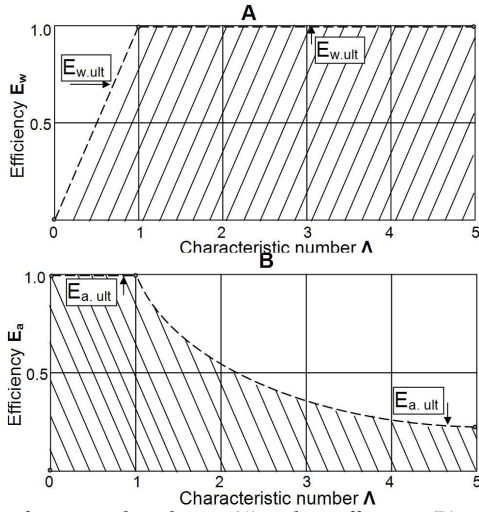


Fig. 1. Ultimate value of water cooling degree (A) and air efficiency (B) in an evaporative cooler.

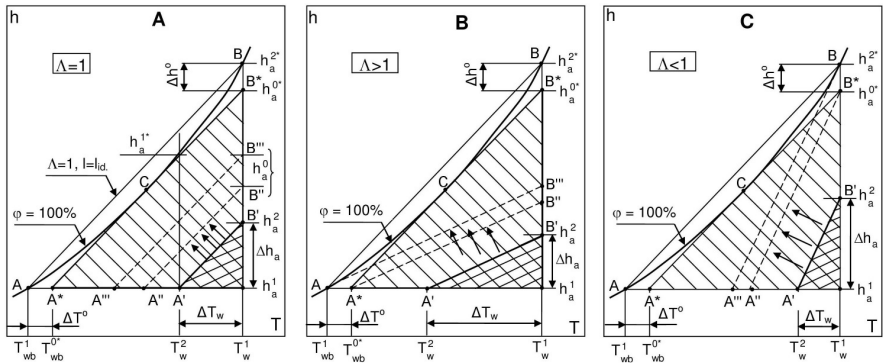


Fig. 2. Limitations of evaporative cooling of water and the degree of air efficiency

$$E_w = f \left(l = \frac{G_a}{G_w}, t_w^1, t_{wb}^1 \right), \quad (3)$$

$$E_a = f \left(l = \frac{G_a}{G_w}, t_w^1, t_{wb}^1 \right). \quad (4)$$

where l – relative flow rate; G_a, G_w – air and water mass flow rate, kg s^{-1} .

Service conditions of the evaporative cooler are characterized by the characteristic number Λ [1]:

$$\Lambda = \frac{l}{l_{id}}. \quad (5)$$

Additional explanation of the parameter Λ is given below.

The variations for E_w and E_a are shown in Fig. 1 for the ultimate values of theoretical curves that can be considered for any type of the packing [10]. The dashed sector represents the possible values of the process efficiencies. It can be seen that the increase of the relative air flow l results in the increase of E_w and decrease of E_a . The lower values of air efficiency correspond to the higher values of the water cooling degree. E_w and E_a are independent from the mode of the l behavior (by the variation of air flow or water flow).

The real limiting values of the water cooling and air heating, besides the values of t_{wb}^1 and t_w^2 , are determined by the ratio of $l = G_a / G_w$. The working process line is A^*B^* in Fig. 2. In any cross-section of the device, the temperature of water is higher than the air wet bulb temperature. The state when these temperatures are equal is located on the saturation line. The position when the working line touches the saturation line is its ultimate value. In this point of tangency, the difference $h_a^* - h_a$ becomes zero. The typical positions of the working line in the field of the wet air diagram are discussed below.

In Fig. 2B the case is shown when the l is high. The increase of exchange surface results in parallel movement of the working line A^*B^* to the saturation line. The location AB''' (area $F = \infty$) is ultimate (in the lower section of the device the factor vanishes). The water can be cooled until t_{wb}^1 ($t_{wb}^1 = t_w^2$), and in the lower section of the device the conditions of the equilibrium are performed. The limit of the air heating, which is determined by h_a^0 , is lower than the value of h_a^{2*} (point B^*), it is determined by the temperature of the water entering the evaporative cooler:

$$E_w^0 = \frac{t_w^1 - t_w^2}{t_w^1 - t_{wb}^1} = E_w, \quad (6)$$

$$E_a^0 = \frac{h_a^2 - h_a^1}{h_a^0 - h_a^1} > E_a. \quad (7)$$

When the l is low (Fig. 2C), the tangency point of the ultimate position of the working line and the saturation line is located in the upper section of the device. The water can be cooled up to the temperature determined by the ultimate line $A''B$ ($t_{wb}^0 > t_{wb}^1$), and in the upper section the conditions of the equilibrium are fulfilled:

$$E_w^0 = \frac{t_w^1 - t_w^2}{t_w^1 - t_{wb}^{0*}} > E_w, \quad (8)$$

$$E_a^0 = \frac{h_a^2 - h_a^1}{h_a^{2*} - h_a^1} = E_a. \quad (9)$$

In Fig. 2A the case is shown in which the tangency point C of the working line ultimate position with the saturation line ($F = \infty$) is located between points A and B. Here at both ends of the device, the conditions are different from equilibrium:

$$E_w^0 = \frac{t_w^1 - t_w^2}{t_w^1 - t_{wb}^{0*}} > E_w, \quad (10)$$

$$E_a^0 = \frac{h_a^2 - h_a^1}{h_a^{0*} - h_a^1} > E_a, \quad (11)$$

$$E_w^0 = E_a^0. \quad (12)$$

Depending on the value of l , the equilibrium state can take place at either the topping or bottoming end of the cooler. The equilibrium state at both ends cannot occur simultaneously – this can be explained by the curvature of the saturation line. In general cases, the new values of the limitation for the evaporating process of cooling are determined from Equations (13) and (14):

$$t_{wb}^0 = f\left(t_w^1, t_{wb}^1, l = \frac{G_a}{G_w}\right), \quad (13)$$

$$h_a^0 = f\left(t_w^1, t_{wb}^1, l = \frac{G_a}{G_w}\right). \quad (14)$$

Thermodynamic equilibrium at the entrance and exit of the CTW corresponds to the “ideal” model of the counter flow device ($F = \infty$). The essence of the model is determined as follows: the optimal process in CTW is the process in which the departing cooled water and the fresh air entering the CTW, as well as the exhaust air and entering warm water, reach thermodynamic equilibrium at the steady-state heat and mass transfer process. The boundary conditions for the bottom of the device are $t_w^2 = t_{wb}^1$; for the top $t_a^2 = t_w^1$; relative humidity $\varphi_a^2 = 100\%$ ($h_a^2 = h_a^{2*}$, point B in Fig. 2).

For the adiabatic process for counter flow conditions (recirculation of water through the cooler without outside heat load), the equations of heat balance are:

$$G_a h_a^1 + G_w^1 c_w t_w^1 = G_a h_a^2 + G_w^2 c_w t_w^2, \quad (15)$$

$$G_a h_a^1 + G_w^1 h_w^1 = G_a h_a^2 + G_w^2 h_w^2. \quad (16)$$

where c_w – constant pressure specific heat, $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$; G_w^1, G_w^2 – water mass flow rate at the entrance and at the exit of the evaporative device, kg s^{-1} ; h_w^1, h_w^2 – water enthalpy at the entrance and at the exit of the evaporative device.

The equation of mass balance is:

$$G_a (x_a^2 - x_a^1) = G_w^1 - G_w^2, \quad (17)$$

where x_a^1, x_a^2 – moisture content of air at the entrance and at the exit of the evaporative device, g kg⁻¹.

Thus:

$$l^1 = \frac{G_a}{G_w^1} = \frac{c_w(t_w^1 - t_w^2)}{(h_a^2 - h_a^1) - c_w t_w^2(x_a^2 - x_a^1)}, \quad (18)$$

$$l^1 = \frac{G_a}{G_w^1} = \frac{h_w^1 - h_w^2}{(h_a^2 - h_a^1) - h_w^2(x_a^2 - x_a^1)}, \quad (19)$$

where $l^1 = \frac{G_a}{G_w^1}$ is a relative air flow. For such a model:

$$l_{id} = \left(\frac{G_a}{G_w^1} \right)_{id} = \frac{c_w(t_w^1 - t_{wb}^2)}{(h_a^{2*} - h_a^1) - c_w t_{wb}^2(x_a^{0*} - x_a^1)}, \quad (20)$$

where l_{id} is a relative minimal air flow. When $l = l_{id}$ and $F = \infty$, both ends of the CTW achieve equilibrium condition. From Equation (20), it follows that $l_{id} = f(t_w^1, t_a^1, x_a^1)$; thus the value of l_{id} is determined by three independent parameters.

The limiting value of E_w , which corresponds to the condition $F = \infty$, can be found from:

$$l^2 = \frac{G_a}{G_w^2} = \frac{c_w(t_w^1 - t_w^2)}{(h_a^2 - h_a^1) - c_w t_w^1(x_a^2 - x_a^1)}, \quad (21)$$

$$l_{id}^2 = \left(\frac{G_a}{G_w^2} \right)_{id} = \frac{c_w(t_w^1 - t_w^2)}{(h_a^{2*} - h_a^1) - c_w t_w^1(x_a^{0*} - x_a^1)}, \quad (22)$$

$$E_w = \frac{t_w^1 - t_w^2}{t_w^1 - t_{wb}^2} = \frac{(h_a^2 - h_a^1) - c_w t_w^1(x_a^2 - x_a^1)}{(h_a^{2*} - h_a^1) - c_w t_w^1(x_a^{0*} - x_a^1)}, \quad (23)$$

$E_w \lim \cong \Lambda$, when $\Lambda \leq 1$ and $E_w \lim = 1$, when $\Lambda \geq 1$.

Description of the process in the CTW by the degree of cooling is not enough. It can be supposed the existence of the relation $E_a = f(\Lambda)$. Thus:

$$\Delta t_w = t_w^1 - t_w^2 = (h_a^1 - h_a^2)l = (h_a^{1*} - h_a^{2*})l_{id}, \quad (24)$$

$$\frac{h_a^{1*} - h_a^{2*}}{h_a^2 - h_a^1} \cong \Lambda, \quad (25)$$

$$\frac{E_w}{E_a} = \frac{h_a^{1*} - h_a^{2*}}{h_a^{1*} - h_a^1} \frac{h_a^1 - h_a^2}{h_a^2 - h_a^1} = \frac{h_a^{1*} - h_a^{2*}}{h_a^2 - h_a^1}, \quad (26)$$

$$\frac{E_w}{E_a} \cong \Lambda. \quad (27)$$

Equation (27) is approximative. The received relation allows the determination of the limiting values of water cooling degree and the efficiency of air in the cooler:

$$E_a \lim = \lim_{F \rightarrow \infty} E_a = 1.0, \text{ when } \Lambda \leq 1.0;$$

$$E_{w\lim} = \lim_{F \rightarrow \infty} E_w \cong \Lambda, \text{ when } \Lambda \leq 1.0;$$

$$E_{a\lim} = \lim_{F \rightarrow \infty} E_a \cong \frac{1}{\Lambda}, \text{ when } \Lambda \geq 1.0;$$

$$E_{w\lim} = \lim_{F \rightarrow \infty} E_w = 1, \text{ when } \Lambda \geq 1.0.$$

In the research study of Doroshenko [10], the empirical formulas useful for practical application are suggested for the determination of the process efficiency values in CTW:

$$E_w = c (1 - e^{-1.1 \Lambda}), \quad (28)$$

$$E_a = c (1 - e^{-1.1 \Lambda}) \Lambda^{-1}. \quad (29)$$

where c is determined experimentally depending on the material of the packing.

3. Experimental study of the heat and mass transfer processes in evaporative coolers. A test rig was built for experimental investigations of the evaporative coolers' working characteristics. A schematic diagram and photograph of the test rig are shown in Fig 3. The test rig provides the opportunity of studying the working processes in CTW and DEC, as well as in IEC. The ambient air after heat and humidity handling (heating in the air heater 1 and moistening through the bypass line 7 by the air flow leaving the evaporative cooler) through ventilator 2 enters the working chamber 3, where the evaporative cooler module is installed. The variable speed motor of the ventilator allows for regulation of the air flow rate in the device. The temperature of the air is regulated in the channel electric heating coil 1, where it can reach 70 °C. The main part of the test rig, where the evaporative cooler module is located, is made with an inspection window (detachable cap) fabricated from thick-walled transparent plexiglass. Dimensions of the chamber are 460×400×180mm; throughput performance of the full air flow is up to 3500 m³ h⁻¹. Air flow meter 6 and air flow regulators 8 and 9 are installed in the air line.

Circulation of the water through the evaporative cooler module is organized by water pump 13 with regulated flow rate. The water flow rate is measured by RS-type flow meter 10. The water through the discharge line enters distribution chamber 4, from which it comes for packing sprinkling. The constructive embodiment of all HMTE is unified (CTW, DEC, IEC). They all are constructed as cross-flow devices in which vertical multichannel plates from ceramic porous material (CPM) are utilized as a main element of the packing. Water chamber 11 consists of five pockets. This provides differential measurement of water flow rate and the latching of its lengthwise surging by air flow. All of the pipelines are thermally isolated. Temperature and relative humidity of the air are measured before and after the working chamber (mercurial thermometers and RTD sensors 17 and 18). K-type thermocouples are used for temperature measurement around the cycle, along with a multichannel measuring converter.

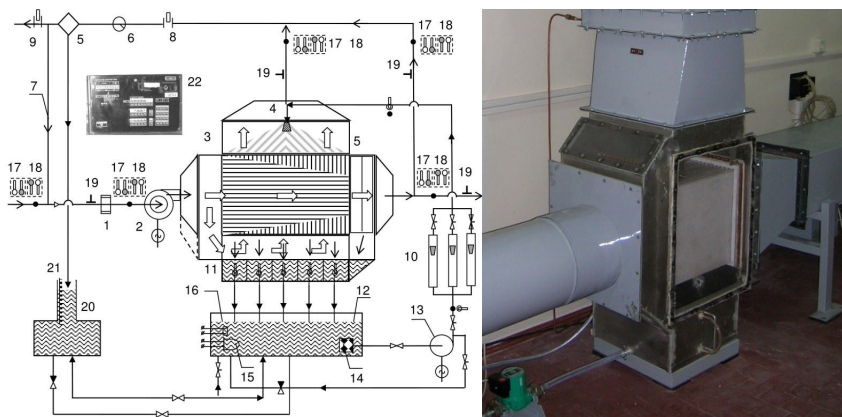


Fig. 3. Schematic diagram and photograph of the test rig for the investigation of the cross-flow heat and mass transfer devices for direct and indirect evaporative cooling of water and air. 1 – electric heater; 2 – ventilator; 3 – working chamber; 4 – liquid distributor; 5 – spray separator; 6 – air flow meter; 7 – recirculating line; 8, 9 – air flow regulator; 10 – water flow meters; 11 – sectional measurer of the liquid flow rate; 12 – water tank; 13 – water pump; 14 – filter; 15 – water heater; 16 – water temperature regulator; 17, 18 – mercury thermometer and RTD sensor; 19 – pressure gauge; 20 – tank for the measurement of liquid retention; 21 – scale bar; 22 – control box.

The test rig provides the experimental investigations of designed evaporative coolers with the packing made from equidistantly located CPM plates with ribbing, which create multichannel regular packing. Previously, the experimental research of evaporative cooling in lengthways-corrugated elements made from aluminum foil paper and multichannel polymeric structures was conducted at the Odessa State Academy of Refrigeration [10, 11]. The value of the equivalent diameter of the channels was varied in the range of 15...20mm; the constructive surface of the packing in a volume unit was varied in the range of 170...200 m² m⁻³. Obtained recommendations along with the results of the studies of Doroshenko [10, 11], were used in the manufacturing of the evaporative cooler modules made from CPM. The working range of air velocity in the channels of the packing was varied in the range of 1.0...7.0 m s⁻¹. The value of the ratio of air and water was $l = G_a / G_w \approx 1.0$ for the evaporative coolers of water, and the water sprinkling density was $q_w = 5...18$ m³ m² h⁻¹.

Measurement accuracy of the main data is determined by the accuracy of the devices, and it was calculated for each experiment (for the heat balance the accuracy was about 12%).

The following findings were drawn from the experiment. The increase of water flow rate G_w from “dry” regime to the value of the water sprinkling density of $q_w = 10$ m³ m⁻² h⁻¹ did not result in an appreciable increase of pressure drop when air passes through the “wet” part of the IEC packing. This was explained by a practical absence of liquid film on the surface of the packing. The traditional phenomenon of flooding (evacuation of liquid from the packing of the device by air flow and the decreasing of

the device capacity up to zero) for the cross-flow scheme is fully absent up to the value of $v_a < 8-10 \text{ m s}^{-1}$; phenomenon of lengthways drifting of liquid, resulting in its unfavorable distribution in the volume of the packing and removal from the layer, is also fully absent – which can be explained by absence of liquid film on the surface of the packing as well. The transition to a cross-flow scheme provides the decrease of Δp , and consequently the decrease of rated power inputs compared to counter-flow mode, and also provides the possibility of further increase of the capacity. Besides, when several devices are located in one cooling unit, the cross-flow linear mode is an optimal solution for the arrangement of the devices.

The liquid retardation in the layer of the packing substantively provides high value of the heat and mass transfer surface, and thus it results in acceptable efficiency of the evaporative cooling process. The accumulation of the liquid in the volume of the ceramic packing takes place practically instantly and in such a way that the total surface for heat and mass transfer is formed. A circulating method was used in the study for the determination of the liquid retardation in the layer of the packing, based on the principle of conservation of the liquid while working in a closed circuit [1].

The liquid is pumped to the device from the calibrated tank (12-20) and it drains into it. The difference between the levels of the liquid before activation of the device and when the device is operated is proportional to the retention of the packing layer. During the operation, the level of the liquid was changed due to liquid evacuation and evaporation. Developed methodology allowed these ingredients to be taken into account to determine full liquid retardation.

For IEC during the experiment, the ratio of the primary and secondary air flows was $l_{IEC} = G_p/G_s = 1.0$. Thermal efficiency of the IEC for primary and secondary air flows is determined from:

$$E_p = \frac{t_p^1 - t_p^2}{t_p^1 - t^0}, E_s = \frac{t_s^1 - t_s^2}{t_s^1 - t^0}, \quad (30)$$

where t^0 is the air wet bulb temperature at the entrance of the device similar to DEC, but it is 1.5...2.0°C higher because of thermal conductivity of the dividing wall and inner heat flux from primary to secondary air flow.

On average, the value of E_p is in the range of 0.6...0.9, which is substantially higher than the values of the process efficiency for the film-type packing composed from multichannel polycarbonate plates $E_p = 0.55-0.75$ [1]. This is determined by the value of liquid retardation. According to Fig. 5A, the efficiency of the process E_p decreases as the moisture content of the ambient air increases. The efficiency of the primary air flow process improves when the temperature of the air at the entrance of the device is increased (Fig. 5B). Thermal efficiency of the IEC for secondary air flow is 10-15% higher on average as compared to the efficiency for the primary air flow. Consequently, the working range of the value of l_{IEC} can be increased.

The results of water cooling during the evaporative process in CTW are shown in Fig. 4, where the efficiency of the process (the water cooling degree) is the function of the characteristic number $\Lambda = l / l_{id}$, where $l = G_a / G_w$ (the value of l_{id} corresponds to the ideal design of the water cooler and is determined by t_w^1 and t_{wb}^1).

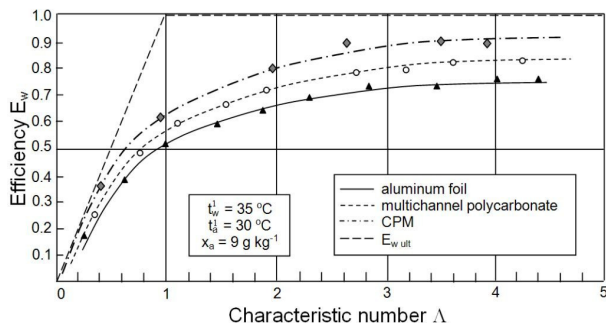


Fig. 4. Efficiency of the water cooling process in CTW.

The value of the flow ratio was $l \approx 1.0$; the density of sprinkling was $q_w = 5 \dots 18 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. It can be seen from Fig. 4 that the efficiency of packing made from CPM is 10–20% higher compared to previously received experimental results for packing constructed of aluminum foil and multichannel polycarbonate plates. The results received in application to the process of evaporative cooling can be described by the Equations (28) – (29).

The following results will be presented in the second part of article:

- design and development of the evaporative equipment for solar desiccant cooling systems;
- the perspectives of solar liquid desiccant cooling systems, analysis of the results.

REFERENCES:

1. Дорошенко А.В., Глауберман М.А. Альтернативная энергетика. Солнечные системы теплоснабжения: монография. – Одесса: ОНУ, 2012. – 446 с
2. Xie, G., Wu, Q., Fa, X., Zhang, L., Bans, P. A novel lithium bromide absorption chiller with enhanced absorption pressure. // Applied Thermal Engineering. – 2012. – V. 38. – P.1-6.
3. Zhao, X., Liu, S., Riffat, S.B. Comparative study of heat and mass exchanging materials for indirect evaporative cooling systems. Building and Environment. – 2008. – V. 43. – P. 1902–1911.
4. Gomes, E.V., Martinez, F.J., Diez, F.V., Leyva, M.J., Martin, R.H., 2005. Description and experimental results of a semi-indirect ceramic evaporative cooler. // Int. Journal of Refrigeration. –2005. – V.28. – P. 654-662.
5. He, J., Hoyano, A. Experimental study of cooling effects of a passive evaporative cooling wall constructed of porous ceramics with high water soaking-up ability // Building and Environment. – 2010. – V. – 45. – P. 461–472.
6. Ibrahim, E., Shao, L., Riffat, S.B. Performance of porous ceramic evaporators for building cooling application. // Energy and Buildings. – 2003. – V. 35. – P. 941–949.
7. Martínez, F.J., Gómez, E.V., García, C.M., Requena, J.F., Gracia, L.M., Navarro, S.H, Guimaraes, A.C., Gil, J.M. Life cycle assessment of a semi-indirect ceramic evaporator-

- tive cooler vs. a heat pump in two climate areas of // Spain. Applied Energy. – 2011. – V. 88. – P. 914-921.
8. Pires, L., Silva, P.D., Gomes, J.P. Performance of textile and building materials for a particular evaporative cooling purpose. // Experimental Thermal and Fluid Science. – 2011. – V. 35. – P. – 670–675.
 9. Riffat, S.B., Zhu, J. Mathematical model of indirect evaporative cooler using porous ceramic and heat pipe. // Applied Thermal Engineering. –2004. – V. 24. – P. 457-470.
 10. Дорошенко А.В. Компактная теплообменная аппаратура для холодильной техники (теория, расчет, инженерная практика). Дисс. ... доктора технических наук. – Одесса, 1992. – 340 с.
 11. Дорошенко А.В., Горин А. Солнечные холодильные и кондиционирующие системы // Отопление, водоснабжение, вентиляция + кондиционеры. – 2005. – №1. – С. 67–72.
 12. Лавренченко Г., Дорошенко А. Разработка косвенно-испарительных воздухоохлаждателей для систем кондиционирования // Холодильная техника. – 1988. – №10. – С. 33-38.

Дорошенко А.В., Chen Guangming, Шестопалов К.А., Хлиева О.Я.

Теплообмен при охлаждении газов и жидкостей в испарительных охладителях с керамической насадкой. Часть I

АННОТАЦИЯ

В первой части работы представлена методика оценки эффективности процессов испарительного охлаждения. Рассматривается возможность использования керамических материалов для изготовления насадки испарительных охладителей. В работе показано, что экспериментально оцененная эффективность при использовании керамической насадки на 10-20% выше, чем при использовании насадки из алюминиевой фольги или многоканальных поликарбонатных панелей, что объясняется отсутствием традиционной пленки жидкости на поверхности насадки и полной смоченностью керамической насадки.

Дорошенко О.В., Chen Guangming, Шестопалов К.О., Хлиева О.Я.

Теплообмін при охолодженні газів ті рідин в випарювальних охолоджувачах з керамічною насадкою. Частина I

АНОТАЦІЯ

У першій частині роботи представлена методика оцінки ефективності процесів випарювального охолодження. Розглядається можливість використання керамічних матеріалів для виготовлення насадки випарювальних охолоджувачів. У роботі показано, що експериментально оцінена ефективність при використанні керамічної насадки на 10-20% вища, ніж при використанні насадки з алюмінієвої фольги або багатоканальних полікарбонатних панелей, що пояснюється відсутністю традиційної плівки рідини на поверхні насадки і повним змоченням керамічної насадки.

УДК 536.46

Бойчук Л. В., Шевчук В. Г., Сидоров А.Е., Опарин А.С.

*Институт горения и нетрадиционных технологий
Одесского национального университета им. И. И. Мечникова
E-mail: incomb@ukr.net*

Ламинарное пламя в комбинированных газозвесах Часть III. Методика экспериментальных исследований

Изложена методика экспериментальных исследований распространения пламени в газозвесах в вертикальных трубах, основанная на создании восходящих потоков взвеси. Проанализированы основные причины неустойчивости пламени и стадийности процесса распространения, зависящие от физико-химических параметров системы.

Введение. Актуальность исследований процессов распространения пламени в бинарных композициях типа $Al + Zr$; $Al + Mg$; $Al + Fe$; $Al + B$ и др. обусловлена широким спектром практического применения указанных веществ, вопросами пожаровзрывобезопасности, проблемами энергетического горения и т. п.

В энергетическом горении используется метод интенсификации трудновоспламеняющегося компонента с помощью легковоспламеняющегося. Такие исследования, проводимые для объемного режима горения на стадии воспламенения [1] и волнового горения [2] $Al + B$, крайне ограничены.

Метод газодисперсного синтеза (ГДС) оксидов в ламинарном дисперсном факеле [3] позволяет получать высококачественные оксиды любых металлов, для которых возможно создать стабилизированный ламинарный факел (например, Al , Fe , Zr , Ti и др.) При таком способе получения целевого продукта можно производить не только оксид данного металла, но и сложные многокомпонентные оксиды путем сжигания комбинированных исходных газозвесей.

Целью данных экспериментальных исследований является выявление области существования ламинарного режима распространения пламени в двухфракционных газозвесах, в которой возможно использование такой фундаментальной характеристики горения, как нормальная скорость пламени; выявление зависимости нормальной скорости от параметров двухфракционной газозвеси, таких как концентрация и процентное соотношение компонентов, что необходимо для установления области возможной стабилизации пламени; сравнительный анализ процессов распространения пламени в двухфракционных и монофракционных газозвесах, позволяющий выявить влияние химической природы горючего на условия стабилизации ламинарного режима распространения пламени.

Методика организации волнового горения газозвесей. При изучении процессов распространения пламени в газозвесах частиц твердых горючих принципиальное значение имеет выбор экспериментального метода исследования и методики определения нормальной скорости пламени. Широкое распространение в настоящее время получили следующие методы: метод бомбы постоянного объема [4], метод свободного пылевого облака [5], метод пылевой бунзеновской (или плоскопламенной) горелки и метод труб. Каждый из этих методов имеет свои достоинства и свои недостатки. Так, первый метод используется преимущественно для определения взрывных характеристик аэрозвесей ($P_{\max}, \frac{d\bar{P}}{dt}, \left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max}$), однако его использование затруднено для изучения ламинарного пламени в силу непостоянства давления в системе и значительной турбулизации смеси. Второй метод (также как и первый) может применяться только к порошкам, хорошо поддающимся дезагрегации. Его использование сопряжено со значительной неопределенностью в дисперсном составе горючего в облаке и большими погрешностями в определении концентрации. Метод горелки может использоваться только для газозвесей мелких частиц с диаметром менее 10 мкм (в силу расслоения двухфазного потока вследствие гравитационного осаждения частиц в восходящем потоке). Кроме этого, этот метод имеет ограничения, связанные с необходимостью стабилизации факела на устье горелки и, естественно, с условиями обеспечения ламинарного поля течения в двухфазной струе.

Что касается метода реакционных труб, то к его несомненным достоинствам следует отнести: возможность реализации двухфазного потока в широком интервале дисперсных характеристик порошка (особенно в случае нисходящих потоков); возможность организации процесса вдоль и против вектора силы тяжести, что позволяет изучать роль естественной конвекции и гравитационного осаждения порошка; возможность изучения переходных (в гидродинамическом отношении) режимов. Естественно, наличие стенок трубы существенно ограничивает возможность диагностики структуры факела оптико-спектральными методами по сравнению с методом горелки.

Настоящие исследования проводились на экспериментальной установке, блок-схема которой приведена на рис. 1. Реакционный сосуд представляет собой кварцевую трубу, закрепленную в металлическом каркасе, и устанавливается строго вертикально. Длина трубы 1 м, внутренний диаметр 0.036 м.

Блок системы подачи. Универсальных методов создания стационарных потоков газозвесей различных веществ в широком диапазоне концентраций и размеров частиц не существует. Известные методы [6] – шнековая подача с последующим распылом воздухом, аспирация порошка из кипящего слоя потоком пневмотранспорта, виброситовая подача – имеют ряд существенных недостатков. Шнековая подача из-за налипания мелкого порошка на шнек работает нестабильно и, к тому же, требует больших расходов воздуха для распыла порошка. Подача порошка из кипящего слоя сопровождается сепарацией частиц по

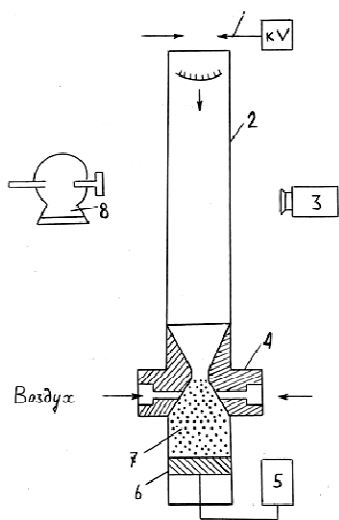


Рис.1. Общий вид установки.
 1 – блок поджига, 2 – труба, 3 – ФОР,
 4,5 – блок подачи и распыла, 6 – поршень,
 7 – порошок, 8 – кинокамера.

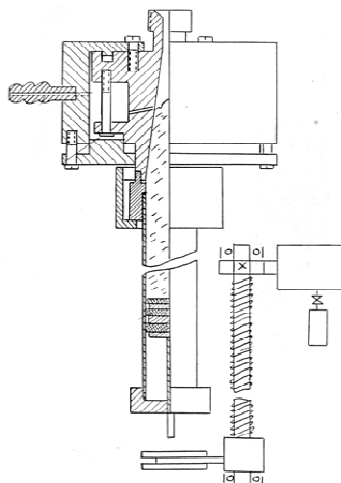


Рис.2 Схема блока системы подачи.

размерам и затрудняет регулировку массовой концентрации. Виброситовая подача позволяет создавать аэровзвеси в достаточно широком диапазоне концентраций ($B = 0.05 - 3 \text{ кг/м}^3$), однако ее использование становится невозможным для мелкодисперсных порошков ($d < 10 \text{ мкм}$) ввиду агломерации частиц.

Для создания стационарного однородного потока использовалась специальная система, состоящая из дозатора порошка поршневого типа и кольцевого распылителя (рис. 2). Система подачи устанавливалась в нижней части трубы. Регулирование массовой концентрации взвеси осуществлялось изменением с помощью электромеханической системы скорости подачи порошка в распылитель. Массовая концентрация твердой фазы во взвеси определялась методом фильтрации. Газовзвесь аспирировалась на фильтр, представляющий собой комбинацию фильтровальной ткани Петрянова и фильтра АФА, в течение 5-7 сек. Эффективность улавливания таким фильтром частиц размером более 1 мкм не ниже 95%. В течение 30 секунд проводилась серия из 5 измерений. Среднеквадратичная ошибка измерения массовой концентрации не превышала обычно 10%.

Поджиг взвеси осуществлялся у верхнего открытого конца трубы непрерывной электрической искрой мощностью 27 Вт, в случае борных смесей использовались также пропан-кислородное пламя, горячая аэровзвесь магния и алюминия. Пламя распространялось сверху вниз.

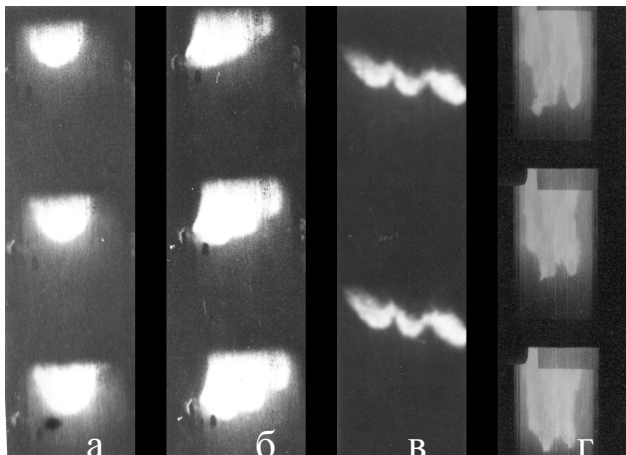


Рис. 3. Структура поверхности фронта пламени в аэрозелях
 а) ламинарное пламя
 б) трансформация фронта при переходе от ламинарного к
 вибрационному II типа
 в) вибрационное пламя II типа
 г) турбулентное пламя

Таблица. Дисперсные характеристики порошков (d_1 – среднеарифметический размер, мкм; d_2 – среднеквадратичный размер, мкм; d_3 – среднеобъемный размер, мкм; σ – среднеквадратичное отклонение, мкм).

Горючее	d_1 / σ	d_2 / σ	d_3 / σ
Al	6.00 / 0.14	6.72 / 0.15	7.56 / 0.15
Fe	4.93 / 0.04	5.28 / 0.05	5.73 / 0.07
Zn	3.79 / 0.24	4.28 / 0.46	5.57 / 0.7
B	6.18 / 0.09	6.83 / 0.11	7.67 / 0.18

Система регистрации процесса распространения пламени. Применяемая система регистрации позволяла одновременно следить как за динамикой процесса распространения пламени, так и за структурой фронта. Развитие процесса в динамике, наличие различных режимов распространения, области перехода из одного режима в другой регистрировались фотооптическим регистратором ФОР-2 с непрерывной протяжкой пленки. Форма фронта пламени определялась с помощью скоростной видеосъемки с частотой ~ 300 кадров/с.

Наличие двух регистрирующих устройств позволяло наиболее корректно определять значения видимых скоростей пламени (видимая скорость – скорость движения фронта пламени как целого по отношению к стенкам трубы). Нор-

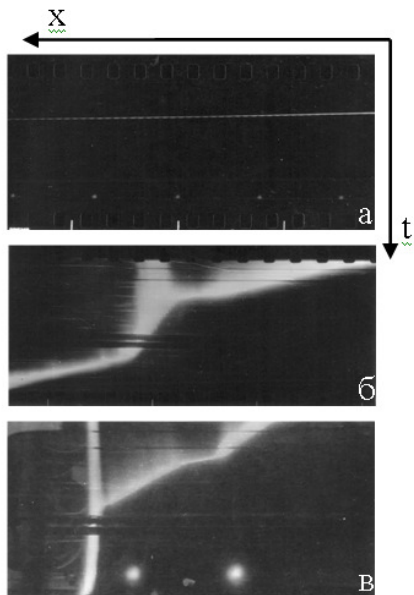


Рис. 4. Фоторегистрограммы распространения пламени в трубе.

мальные скорости пламени рассчитывались как $v_n = v_a / k$, где k – коэффициент трансформации, равный отношению площади поверхности пламени к площади сечения основания, который определялся по скоростной видеосъемке контрольного участка. В качестве контрольного участка выбирался участок ламинарного пламени, где поверхность фронта пламени близка к параболоиду вращения (рис. 3).

Сравнительный анализ распространения пламени в монозвесах Fe, Zr, Al, B. Общий характер развития процесса. В экспериментах использовались близкие по размерам фракции порошков железа, циркония, алюминия, бора с чистотой не хуже 98%.

В целом процесс распространения пламени в трубе носит сложный характер и может рассматриваться как каскад переходов: ламинарное пламя с формой поверхности близкой к параболоиду вращения, обращенному вершиной в исходную смесь – вибрационное пламя с сохраняющейся формой (I тип) и частотой колебаний $\nu \approx 100$ Гц, близкой к основной акустической моде – вибрационное пламя с волнообразованием на поверхности (II тип) – турбулентное пламя с характерной развитой структурой фронта (рис. 3). Протяженность и наличие стадий зависят от физико-химических свойств взвеси (состав, дисперсность, концентрация). Однако во всех случаях имеет место один из четырех типов развития процесса:

А. Ламинарный режим переходит в вибрационный (рис. 4а) (при низких концентрациях возможно гашение пламени в фазе возвратного течения смеси).

В. За участком ламинарного распространения пламени следует участок вибрационного горения, после которого пламя (в фазе прямого течения смеси) переходит в турбулентный режим, при этом сохраняются продольные колебания (рис.4б).

С. В зависимости от концентрации и типа горючего вблизи закрытого конца возможен обратный переход от вибрационного к ламинарному режиму горения с восстановлением формы пламени. Этот эффект имеет место для не слишком активных систем, для которых видимая скорость пламени на стадии турбулентного горения, меньше 3 м/с на последней четверти длины трубы.

Д. Режим, в котором имеет место двойной каскад – ламинарное пламя – вибрационное I типа – вибрационное II типа (ему соответствует полка на зависимости $x(t)$) – вибрационное I типа – вибрационное II типа – турбулентное пламя с видимой скоростью ~ 10 м/с (рис.4в).

В газовзвесьях алюминия и циркония в воздухе имели место все четыре типа развития процесса распространения пламени.

В медленно горящих аэрозвесьях частиц железа имел место только тип А с вибрационным режимом горения I типа. В бор-воздушных смесях инициировать процесс распространения не удалось, несмотря на то, что частицы бора сгорали на выходе из трубы в пламени поджигающего устройства.

В смесях алюминия и циркония с кислородом при парциальном давлении кислорода P_{O_2} выше 0.4 сразу же наблюдался интенсивный вибрационный режим горения с последующим переходом в турбулентный. Это делало невозможным определение нормальных скоростей пламени. В бор-кислородных смесях при $P_{O_2} = 0.4 \div 0.7$ устойчивое распространение пламени не реализовывалось. Имели место лишь отдельные фрагментарные попытки распространения пламени с последующим его загасанием. Для $P_{O_2} \geq 0.7$ процесс горения носит ламинарный характер с постоянной видимой скоростью и почти плоской ($K \leq 1.23 \pm 0.1$) формой фронта.

Единственным типом неустойчивости, проявляющимся в процессе распространения пламени в бор-кислородных смесях, является конвективная неустойчивость, проявляющаяся в периодическом изменении наклона поверхности пламени по отношению к стенкам трубы. Аналогичное явление имеет место и в аэрозвесьях железа. Период этих колебаний $T \sim 0.5$ с более чем на порядок превосходит период акустического резонанса трубы и, как и в газовых смесях, обусловлен периодическим формированием и отрывом конвективных вихрей в зоне продуктов сгорания. Действительно, необходимое условие вихреобразования в продуктах сгорания вблизи зоны горения $F_H = v_f^2 / gD > 0.04$ (где g – ускорение силы тяжести, D – диаметр трубы) оказывается выполнимым для бора и железа и невыполнимым для других горючих. По всей вероятности, реализуемые в трубах достаточно высокие значения нижнего концентрационного предела распространения пламени для борных смесей, являются конвективным пре-

делом. По этой же причине во всех случаях распространение пламени в борных смесях заканчивается гашением пламени приблизительно до половины трубы. Аналогичное явление имеет место и в аэровзвесах железа.

Выводы. Разработана экспериментальная методика исследования процессов распространения пламени в вертикальных трубах, основанная на создании дезагрегированных восходящих потоков газозвеси с поджигом у верхнего открытого конца трубы с одновременной регистрацией видимой скорости и формы пламени.

Показано, что для всех исследованных аэровзвесей частиц *Al, Mg, Zr, Fe, B* процесс распространения пламени в целом носит нестационарный характер и может рассматриваться как каскад переходов: ламинарное пламя – вибрационное пламя с сохраняющейся формой (I тип) – вибрационное пламя с волнообразованием на поверхности (II тип) – турбулентное пламя с развитой структурой фронта. Протяженность и наличие стадий зависят от физико-химических свойств взвеси.

Литература:

1. *Золотко А.Н., Мацко А.М., Полищук Д.И., Буйновский С.Н.* Воспламенение двухкомпонентной газозвеси частиц металлов // *Физика горения и взрыва.* – 1980. – Т. 16, №1. – С. 23-26.
2. *Шевчук В.Г., Бойчук Л.В., Швец А.И.* Распространение пламени в двухфракционных газозвесах алюминия и бора // *Физика горения и взрыва.* – 2002. – Т. 22, № 6. – С. 51-54.
3. *Золотко А.Н., Вовчук Я.И., Полетаев Н.И., Флорко А.В.* Синтез наноксидов в двухфазных ламинарных пламенах // *Физика горения и взрыва.* – 1996. – Т. 32. – С. 24-33.
4. *Недин В.В., Нейков О.Д., Алексеев А.Г.* О сравнительных исследованиях характеристик взрываемости газозвесей порошков. Предупреждение внезапных воспламенений порошков и взрывов газодисперсных систем. – Киев: Наукова думка. – 1975. – С 92-101.
5. *Шевчук В.Г., Кондратьев Е.Н., Безродных А.К.* Динамика большого очага горения в аэровзвесах металлических частиц. // *Физика аэродисперсных систем.* – 1986. – Вып. 20. – С. 81-86.
6. *Тодес О.М., Ионушас К.К., Гольцикер А.Д.* О выборе экспериментального метода изучения концентрационных пределов скорости распространения пламени в аэровзвесах // *Горючесть веществ и химические средства пожаротушения.* М. – 1976. – Вып. 3. – С. 67-72.

Бойчук Л. В. , Шевчук В. Г., Сидоров О.Е., Опарін А.С.

**Ламінарне полум'я в комбінованому газозавису.
III. Методика експериментальних досліджень.**

АНОТАЦІЯ

Викладена методика експериментальних досліджень розповсюдження полум'я в газозавису у вертикальних трубах. Проаналізовані основні причини нестійкості полум'я та стадійності процесу розповсюдження в залежності від фізико-хімічних параметрів системи.

Boychuk L. V., Shevchuk V. G., Sidorov O.E. Oparin A.S.

**The Laminar flame in combined dusts.
III. Experimental method.**

SUMMARY

The experimental studies of dust flame propagation in vertical tubes with ignition at the upper end is described in details. Main causes of flame instability and the multi stage flame propagation process depending on the physicochemical parameters of the system are analyzed.

Бойчук Л. В., Шевчук В. Г., Сидоров А.Е., Опарин А.С.

*Институт горения и нетрадиционных технологий
Одесского национального университета им. И. И. Мечникова
E-mail: incomb@ukr.net*

**Ламинарное пламя в комбинированных газозвзвях
Часть IV. Экспериментальные исследования в газозвзвях
 $Al + Zr$; $Al + Mg$; $Al + Fe$.**

Экспериментально исследованы зависимости нормальной скорости распространения пламени в бинарных газозвзвях частиц $Al + Zr$; $Al + Mg$; $Al + Fe$ в зависимости от общей концентрации и компонентного состава. Опыты проводились по методике полукрытых вертикальных труб, основанной на создании дезагрегированных восходящих потоков газозвзвешей. Сопоставление с развитой ранее теоретической моделью подтверждают неаддитивный (по компонентам) характер скорости пламени.

Экспериментальные исследования проводились по методике вертикальных труб, изложенной в части III настоящей работы, для изучения ламинарного пламени в двухкомпонентных газозвзвях частиц металлов. Исходная двухкомпонентная смесь создавалась путем перемешивания компонентов в заданном процентном соотношении.

На рис. 1-3 представлены результаты экспериментальных исследований в виде зависимости нормальной скорости пламени от суммарной концентрации взвеси для двухкомпонентных газозвзвешей:

$$\begin{aligned} Al + Zr \quad (Al - d_1 = 6 \text{ мкм}, Zr - d_1 = 4.79 \text{ мкм}); \\ Al + Mg \quad (Al - d_1 = 14.5 \text{ мкм}, Mg - d_1 = 7 \text{ мкм}); \\ Al + Fe \quad (Al - d_1 = 6 \text{ мкм}, Fe - d_1 = 4.93 \text{ мкм}). \end{aligned}$$

Процентное содержание компонентов варьировалось для каждого типа взвеси. Нормальная скорость определялась следующим образом: экспериментально измерялась видимая скорость пламени и отношение поверхности пламени к площади его основания $S_{нов}/S_{осн}$ с последующим пересчетом (на основании уравнения неразрывности) $v_n = v_g S_{осн}/S_{нов}$. Для этого из данной серии опытов отбирались те, для которых форма пламени была симметричной и представляла собой параболоид вращения. Определяемая таким образом площадь поверхности пламени отличалась не более, чем на 5% от значений, полученных численным интегрированием поверхности вращения линии, огибающей проекцию фронта пламени. Среднеквадратичная ошибка измерений нормальной скорости пламени не превышала 15% по 5-7 опытам в одинаковых условиях. Погрешность в определении концентрации горючего во взвеси, определяемой методом аспирации твердой фазы из восходящего потока взвеси на фильтр по результатам 5 измерений в пределах одного опыта непосредственно перед зажиганием, не превышала 10%.

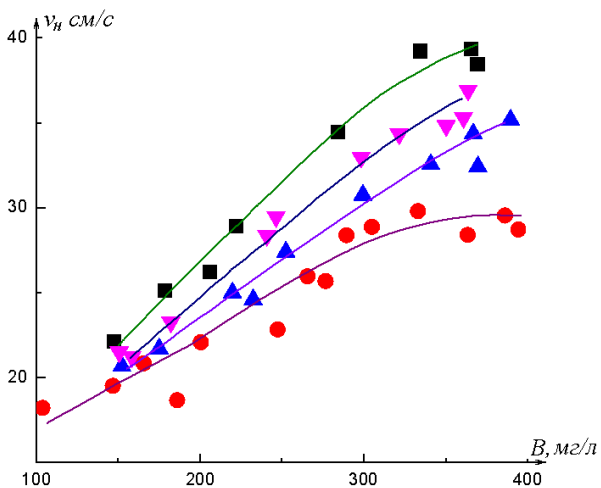


Рис.1. Зависимость нормальной скорости пламени от концентрации горючего в двухкомпонентной газозвеси Al – Zr.
 ■ – 100% Zr; ▼ – 50% Al + 50% Zr;
 ▲ – 25% Zr + 75% Al; ● – 100% Al.

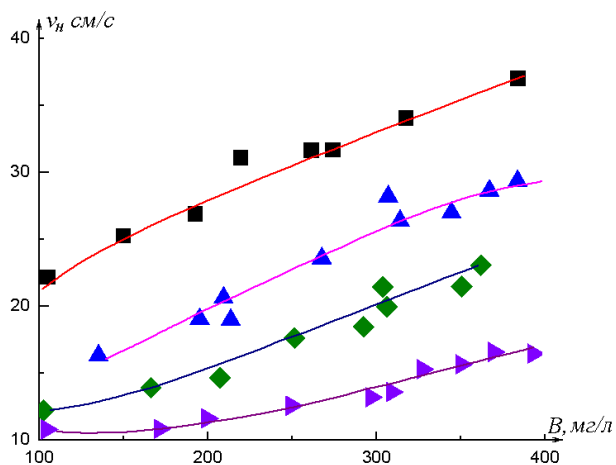


Рис.2. Зависимость нормальной скорости пламени от концентрации горючего в двухкомпонентной газозвеси Al – Mg.
 ■ – 100% Mg; ▼ – 50% Al + 50% Mg;
 ◆ – 25% Mg + 75% Al; ► – 100% Al.

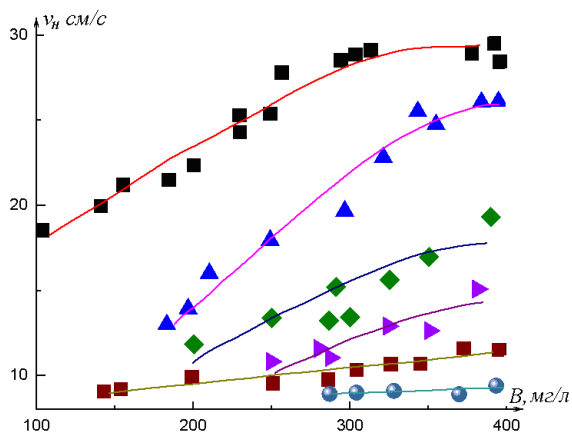


Рис.3. Зависимость нормальной скорости пламени от концентрации горючего в двухкомпонентной газозвеси $Al - Fe$.

- – 100% Al ; ▲ – 75% Al + 25% Fe ; ◆ – 50% Fe + 50% Al ;
- – 100% Fe ; ◆ – 90% Fe + 10% Al .

Как видно из графиков, в исследованном диапазоне параметров независимо от процентного соотношения компонентов для двухкомпонентных газозвесей, так же как и для монофракций, скорость пламени растет с ростом суммарной концентрации взвеси.

Влияние активного компонента на процесс распространения пламени по двухкомпонентной взвеси, в отличие от режимов, имеющих место при самовоспламенении [1], неоднозначно и зависит не только от суммарной концентрации горючего (общей калорийности взвеси), теплофизических характеристик компонентов, составляющих взвесь (тепловые эффекты сгорания, температуры воспламенения, времени горения и т.д.), но и от его относительной доли (процентного содержания) во взвеси.

При высоких суммарных концентрациях взвеси для двухкомпонентных взвесей $Al + Zr$; $Al + Mg$; $Al + Fe$ распространение пламени наблюдается во всем диапазоне изменения состава смеси. Однако в зависимости от тепловых эффектов сгорания компонентов, составляющих двухкомпонентную взвесь, влияние доли активного компонента на процесс распространения пламени проявляется по разному. Так для взвесей $Al + Zr$; $Al + Mg$ при небольших добавках (~5÷10%) высокоскоростного компонента к низкоскоростному скорость пламени по двухкомпонентной газозвеси несколько возрастает. Иная картина имеет место для взвеси $Al + Fe$, низкоскоростной компонент которой железо, отличается крайне низким тепловым эффектом сгорания ($Q = 1780$ кал/г при образовании высшего оксида железа Fe_2O_3). Здесь небольшие добавки (5-10%) высокоскоростного алюминия не только не увеличивают скорость пламени двухкомпонентной взвеси $Al + Fe$, но, наоборот, приводят к ее снижению (причина данного явления будет обсуждена ниже). При увеличении доли высокоскорост-

ного алюминия в смеси, начиная с 20-25%, зависимость скорости пламени от процентного соотношения компонентов для алюминий-железной взвеси становится такой же, как для взвесей $Al + Zr$; $Al + Mg$ – с увеличением доли активного компонента в смеси скорость пламени возрастает.

В области низких суммарных концентраций добавка низкоскоростного компонента к активному приводит к возрастанию нижнего концентрационного предела распространения пламени по двухкомпонентной взвеси по сравнению с монофракциями компонентов. При этом, чем меньше доля активного компонента, тем выше НКП распространения пламени по смеси.

С уменьшением суммарной концентрации взвеси сужается диапазон изменения состава смеси, в котором наблюдается распространение пламени. Так для двухкомпонентной взвеси $Al + Fe$, при суммарной концентрации $B = 250$ мг/л распространение пламени происходит в диапазоне 25% Al / 75% Fe – 100% Al при уменьшении концентрации до 200 мг/л этот диапазон сужается до 50% Al / 50% Fe – 100% Al . При суммарной концентрации взвеси ниже 170 мг/л в трубах распространение пламени по двухкомпонентной взвеси $Al + Fe$ любого состава инициировать не удается.

Проведем анализ горения алюмо-железной газозвеси с помощью предложенной в предыдущей части модели распространения пламени по двухкомпонентной газозвеси [2] и сопоставим результаты расчета с экспериментальными данными. Если представлять расчетные данные по скорости пламени в относительных единицах, то в качестве входных параметров горения необходимо задать только отношение температур самовоспламенения одиночных частиц $(T_{si1} - T_0) / (T_{si2} - T_0)$ и отношение времен горения частиц – параметр $p = \tau_{q1} / \tau_{q2}$. Температуру самовоспламенения частиц алюминия будем полагать равной температуре плавления защитной окисной пленки Al_2O_3 – 2300 К. Для определения температуры самовоспламенения одиночных частиц железа были проведены специальные эксперименты по воспламенению газозвеси частиц железа. Эксперименты проводились по методике и на установке, которые детально описаны в [1]. Полученная экспериментально зависимость температуры воспламенения газозвеси от концентрации экстраполировалась на нулевую концентрацию твердой фазы. Определенная таким образом температура самовоспламенения одиночных частиц железа составила 1050 К. Данные по временам горения частиц железа в литературе отсутствуют. Поэтому будем приближенно полагать, что отношение времен горения частиц алюминия и железа такое, как если бы их горение лимитировалось диффузией кислорода к поверхности частиц с образованием вблизи поверхности сразу конечных окислов – Al_2O_3 и Fe_2O_3 . Тогда параметр $p = d_{Al}^2 \rho_{Al} \gamma_{Fe} / d_{Fe}^2 \rho_{Fe} \gamma_{Al}$, где γ_{Fe} и γ_{Al} – стехиометрические коэффициенты соответствующих реакций окисления, приближенно равен единице.

На рис.4 представлены результаты расчета зависимостей скорости пламени от соотношения компонентов в алюмо-железной газозвеси при двух фиксированных значениях полной массовой концентрации горючего: 300 мг/л (кривая 1)

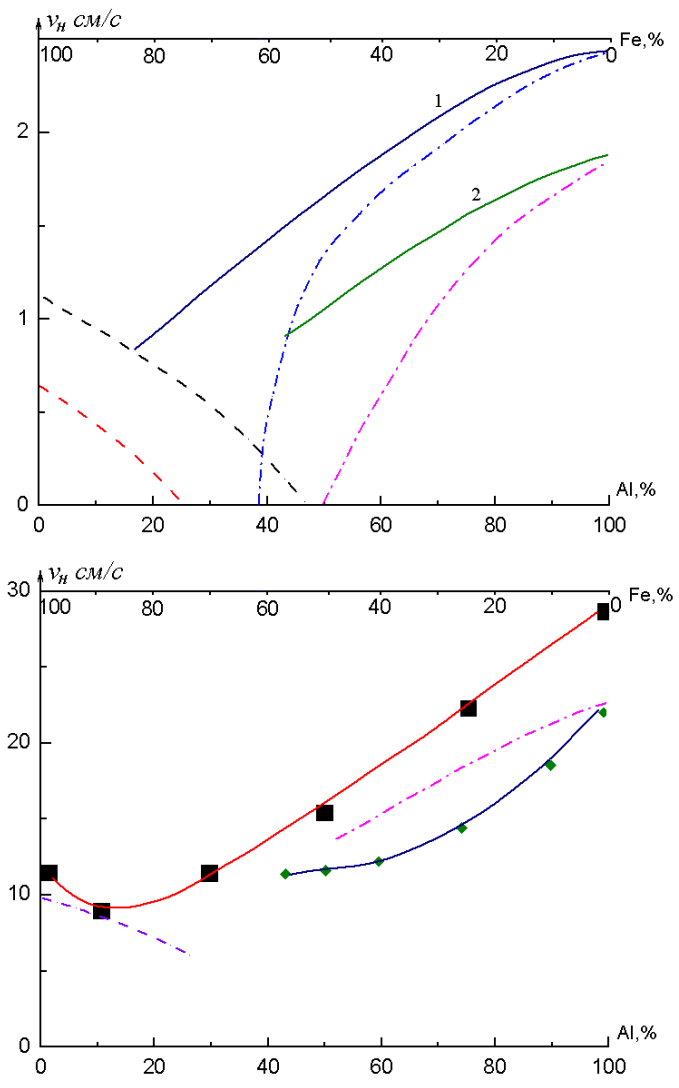


Рис. 4. Зависимость нормальной скорости пламени от состава двухкомпонентной газовой смеси Al/Fe
 а – расчет; б – эксперимент; 1 – $B = 300$ мг/л; 2 – $B = 200$ мг/л;
 - - - - Al / инертное в-во; - - - - Fe / инертное в-во.

и 200 мг/л (кривая 2). Там же представлены расчетные значения скорости пламени по газовзвеси железа, если алюминий заменить инертным компонентом железо (штрих-пунктирная кривая). Как видно из рисунка, существование объединенного фронта горения алюминия и железа (режимы управления, слияния и переходной) возможно в ограниченном диапазоне изменения состава взвеси. При полной концентрации горючего 200 мг/л объединенный фронт существует в диапазоне изменения состава $100\% Al - 55\% Al / 45\% Fe$, а при увеличении полной концентрации горючего до 300 мг/л этот диапазон расширяется до $100\% Al - 30\% Al / 70\% Fe$. При этом для взвеси с концентрацией горючего 200 мг/л между областью, где существует объединенный фронт горения, и областью, где возможно горение только монофракции железа (алюминий играет роль балласта), наблюдается разрыв, т.е. существует диапазон изменения состава взвеси, в котором распространение пламени невозможно ни в одном из режимов. В то же время при полной концентрации горючего 300 мг/л эти области перекрываются, т.е. при изменении состава возможен непрерывный переход от переходного режима через режим управления к режиму отрыва, режиму с возможным индукционным горением газовзвеси алюминия. Причем, если в режиме управления скорость пламени падает с уменьшением содержания алюминия, то в режиме отрыва скорость пламени определяется только горением железа и с уменьшением содержания алюминия растет, т.к. во фронте пламени он выполняет роль инертного стока тепла. Таким образом, минимум скорости пламени на экспериментальной кривой 1 объясняется тем, что по обе стороны минимума горение осуществляется в различных режимах. Этот предсказанный теоретической моделью факт подтверждается проведенными спектральными исследованиями. В области составов, расположенных справа от минимума на спектрограммах излучения стабилизированного на сопле стационарного факела в диапазоне длин волн $\lambda = 4600 \sim 5500 \text{ \AA}$ отчетливо наблюдается система полос $AlO - V^2\Sigma - X^2\Sigma$, что свидетельствует об интенсивном реагировании частиц алюминия. При содержании алюминия менее 30% в спектре излучения пламени молекулярные полосы AlO отсутствуют. Отсутствие молекулярных полос и низкие ($\sim 1700 \div 1800 \text{ K}$) температуры зоны горения свидетельствуют об отсутствии в этой области воспламенения и горения алюминия.

Выводы.

Таким образом, результаты экспериментов подтверждают сделанный ранее на основе результатов расчета по модели вывод о том, что скорость пламени в двухкомпонентной взвеси не является аддитивной величиной скоростей распространения пламени в моновзвесах компонентов. Поэтому прогнозирование величины и характера поведения скорости пламени в двухкомпонентной газовзвеси не может основываться только на информации о скоростях горения моновзвесей. В то время как наблюдаемое хорошее согласование результатов расчета с экспериментом свидетельствует о том, что предложенная простая модель горения двухкомпонентной взвеси позволяет качественно верно предсказать структуру волны горения и поведение скорости пламени при изменении состава.

ва, пользуясь при этом минимальной информацией – отношением тепловых эффектов, температур воспламенения и времен горения одиночных частиц используемых компонентов.

Литература:

1. Золотко А. Н., Мацко А. М., Полищук Д. И., Буйновский С. Н. Воспламенение двухкомпонентных газозвесей частиц металлов // Физика горения и взрыва. – 1980. – Т. 16, №1. – С. 23-26.
2. Бойчук Л. В., Шевчук В. Г., Сидоров А. Е., Опарин А. С. Ламинарное пламя в комбинированных газозвесах. Часть III. Методика экспериментальных исследований // Физика аэродисперсных систем. – 2013. – № 50. – С. 54-61.

Бойчук Л.В. , Шевчук В.Г., Сидоров А.Е., Опарин А. С.

Ламінарне полум'я в комбінованому газозавису. Часть IV. Экспериментальні дослідження в газозавису $Al + Zr$; $Al + Mg$; $Al + Fe$

АНОТАЦІЯ

Експериментально досліджені залежності нормальної швидкості розповсюдження полум'я в бінарному газозавису частинок $Al + Zr$; $Al + Mg$; $Al + Fe$ в залежності від загальної концентрації та компонентного складу. Досліди проводились за методикою напіввідкритих вертикальних труб, заснованій на створенні дезагрегованого потоку газозавису. Зіставлення з раніше розвинутою теоретичною моделлю підтверджує неадитивний (по компонентах) характер швидкості полум'я.

Boychuk L.V., Shevchuk V.G., Sidorov O.E. Oparin A.S.

The laminar flame in combined dusts. Part IV. Experimental investigations of $Al + Zr$; $Al + Mg$; $Al + Fe$ dusts.

SUMMARY

Normal flame propagation velocity is studied experimentally in binary suspensions of particles ($Al + Zr$; $Al + Mg$; $Al + Fe$) depending on the total concentration and composition. The experiments are fulfilled by use method of half-open vertical tubes, based on disaggregated particles- gas upward flow. The earlier developed model predictions compared with experimental data proves non-additivity of mixture flame velocity.

Калинчак В.В.¹, Зинченко Ю.А.², Черненко А.С.¹, Куземко Р.Д.³

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

²ПАО «ММК им. Ильича», г. Мариуполь

³Запорожский государственный технический университет, г. Мариуполь

E-mail: chernalex@ukr.net

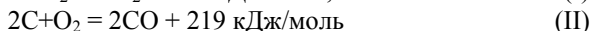
Влияние диаметра и температуры пористых углеродных частиц на высокотемпературную кинетику образования оксида углерода и углекислого газа.

С учётом стефановского потока и внутреннего реагирования проводится анализ скоростей параллельных химических реакций углерода с кислородом $C + O_2 = CO_2$, $2C + O_2 = 2CO$ и последовательной реакции углерода с диоксидом углерода $C + CO_2 = 2CO$ при различных температурах и диаметрах пористых углеродных частиц. Показана роль каждой из реакций и состав газообразных продуктов при различных температурах и диаметрах частицы на ее внешней поверхности и внутри пор.

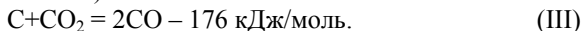
Внедрение технологии вдувания пылеугольного топлива (ПУТ) в горн доменных печей в настоящее время стало наиболее приоритетным направлением в современной металлургии. Крайне важным является не только разработка теории транспорта пылеугольного топлива в высокоплотном потоке, но и построение теории горения пылеугольного топлива в специфических условиях фурменного очага доменной печи. Целевым продуктом в фурменном очаге является угарный газ, образование которого необходимо для восстановления железа из руды.

В работе [1] обращается внимание на существующие две проблемы в теории горения углерода. Первая из них касается определения скорости горения частицы в зависимости от условий окружающей среды. Вторая – определение состава продуктов гетерогенной реакции углерода с кислородом, которыми могут быть монооксид и диоксид углерода.

Согласно классическим представлениям образование монооксида и диоксида углерода происходит в результате параллельных химических реакций углерода с кислородом



и последовательной реакции газификации углерода диоксидом углерода (реакция восстановления углекислого газа)



Именно реакция (III) становится основной в образовании газов в фурменном очаге после израсходования кислорода в дутье.

Согласно адсорбционно-ударному механизму [2, 3] скорости данных реакций должны быть прямо пропорциональны концентрациям газообразных компонентов, вступающих в реакцию. Это подтверждается экспериментальными данными по зависимости скорости выгорания углерода от температуры частицы при высоких температурах [4]. Несмотря на это, ряд исследователей принимают дробный порядок реакций для удовлетворительного описания экспериментальных данных [1, 3].

Диаметр и температура частицы определяют роль каждой из гетерогенных реакций, где в процессах массообмена и химических реакций пористых углеродных частиц с газами. Для этого вводятся числа Семенова:

$$Se_i = d \frac{k_{0i} \exp(-E_i / RT)}{D \cdot Nu}.$$

С увеличением температуры и диаметра частицы число Семенова увеличивается. Для чисел Семенова $Se_i > 10$ скорость химической реакции лимитируется процессами массопереноса компонент, т.е. реакции протекают в диффузионной области.

Роль гомогенной реакции $CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2$ (IV) определяется также числом Семенова $Se_4 = d \frac{\sqrt{k_4 D}}{D \cdot Nu}$. При характерных температурах топочных процессов число Семенова $Se_4 < 0.4$. Это говорит о негорящем пограничном слое, и гомогенной реакцией (IV) можно пренебречь при анализе скорости горения частиц и соотношения оксида углерода и углекислого газа.

Поэтому целью данной работы является анализ скоростей выгорания углеродных частиц, скоростей образования угарного и углекислого газов и определение роли гетерогенных реакций при различных температурах и диаметрах углеродной частицы с учетом протекания реакции восстановления диоксида углерода внутри пор.

1. Кинетика химических реакций на поверхности частицы углерода.

При определении суммарной скорости химического преобразования углеродной частицы в результате химических реакций $C + O_2 = CO_2$ (I), $2C + O_2 = 2CO$ (II) и $C + CO_2 = 2CO$ (III), и плотности химического тепловыделения необходимо рассмотреть процессы массопереноса, которые происходят на поверхности углеродной частицы и внутри нее на поверхности пор.

По определению скорость химической реакции по исходному компоненту (i) или продукту реакции (j) – это скорость уменьшения или увеличения, соответственно, массы исходного вещества или продукта реакции, приходящейся на единицу внешней поверхности частицы:

$$W_i = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_i}{\partial t}, \quad W_j = \frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_j}{\partial t}.$$

В частности, скорости реагирования углеродной частицы по кислороду, угарному газу, двуокиси углероду и углероду определяются выражениями:

$$W_{O_2} = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{O_2}}{\partial t}, W_{CO} = \frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{CO}}{\partial t}, W_{CO_2} = \frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_{CO_2}}{\partial t}, W_C = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial m_C}{\partial t}.$$

Связь между соответствующими скоростями по другим газообразным компонентам определяют из уравнений химических реакций на основе закона сохранения массы:

$$(W_C)_I = \frac{M_C}{M_{O_2}} (W_{O_2})_I, (W_C)_{II} = \frac{2M_C}{M_{O_2}} (W_{O_2})_{II}, (W_{CO_2})_I = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} (W_{O_2})_I, \\ (W_{CO})_{II} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} (W_{O_2})_{II}, (W_C)_{III} = \frac{M_C}{M_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III}, (W_{CO})_{III} = \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III}.$$

Здесь M_C , M_{O_2} , M_{CO_2} , M_{CO} – молярные массы углерода, кислорода, углекислого и угарного газов.

Согласно теории столкновений и закону действующих масс скорости гетерогенных химических реакций (I) – (III) по активному компоненту (газообразному веществу, находящемуся в недостатке) пропорциональны концентрации активного компонента и увеличиваются с ростом температуры по закону Аррениуса

$$(W_{O_2})_{I,s} = k_1 \rho_{gs} Z_{O_2,s}, \quad (W_{O_2})_{II,s} = k_2 \rho_{gs} Z_{O_2,s}, \quad (W_{CO_2})_{III,s} = k_3 \rho_{gs} Z_{CO_2,s}, \quad (1) \\ k_i = k_{0i} \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right], \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0},$$

где $(W_{O_2})_{I,s}$, $(W_{O_2})_{II,s}$, $(W_{CO_2})_{III,s}$ – скорости химических реакций по кислороду и углекислому газу в реакциях (I) – (III) на поверхности частицы, кг/(м²с); ρ_{gs} – плотность газа на поверхности частицы, кг/м³; k_1, k_2, k_3 – константы скоростей химических реакции (I) – (III), м/с; k_{0i} – предэкспоненты констант скоростей химических реакции (I) – (III), м/с; E_i – энергии активации скоростей химических реакции (I) – (III), Дж/моль; T – температура частицы, К; $Z_{O_2,s}$, $Z_{CO_2,s}$ – относительные массовые концентрации кислорода и углекислого газа на поверхности частицы, P – давление газа, Па; ($P_0 = 0.1$ МПа), R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Обработка экспериментальных данных по кинетике взаимодействия углерода с газами в полулогарифмических координатах Аррениуса показывает, что линии зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры по мере роста температуры сходятся в одной точке, которая получила название полюса [3]. Введение полюса, в котором сходятся линии констант скорости реакций, позволило связать между собой энергию активации E и предэкспоненциальный множитель k_0 .

$$k_{0i} = k_* \exp\left[\frac{E_i}{RT_*}\right].$$

Это дает возможность выразить константу скорости реакции, зная только энергию активации, через координаты полюса k_* и T_* по формуле

$$k_i = k_* \exp \left[-\frac{E_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_*} \right) \right].$$

Одним из вариантов такого полюса может быть полюс, предложенный Шестаковым [3] с координатами: $k_* = 100$ м/с и $T_* = 2600$ К.

Исследования Вулиса и Померанцева [3] показывают, что между значениями энергии активации разных реакций углерода с O_2 и CO_2 для одного и того же кокса существует определенная связь. На основании анализа многочисленных данных можно принять следующие соотношения между значениями энергии активации разных реакций:

$$\frac{E_{2C+O_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 1.1, \quad \frac{E_{C+CO_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 2.2.$$

Таким образом, зная энергию активации химической реакции углерода с кислородом, идущей с образованием углекислого газа, можно легко получить константы других реакций.

Химическая реакция (III) из-за большой энергии активации и относительно малой концентрации CO_2 на поверхности частицы может вносить существенный вклад только при довольно высоких температурах.

Суммарную скорость химического реагирования углеродной частицы по кислороду, углекислому газу и угарному газу, соответственно, представим как сумму скоростей реакций на внешней поверхности частицы и пор внутри нее:

$$\begin{aligned} W_{O_2} &= (W_{O_2})_{I,s} + (W_{O_2})_{I,v} + (W_{O_2})_{II,s} + (W_{O_2})_{II,v}, \\ W_{CO_2} &= (W_{CO_2})_{I,s} + (W_{CO_2})_{I,v} - (W_{CO_2})_{III,s} - (W_{CO_2})_{III,v}, \\ W_{CO} &= (W_{CO})_{II,s} + (W_{CO})_{II,v} + (W_{CO})_{III,s} + (W_{CO})_{III,v}. \end{aligned}$$

Кинетика реакций внутри частицы определяется удельной поверхностью пор и средней концентрацией кислорода и углекислого газа по частице

$$\begin{aligned} (W_{O_2})_{I,v} &= \frac{F_v d}{6} k_1 \rho_{gs} \langle Z_{O_2} \rangle_v, & (W_{O_2})_{II,v} &= \frac{F_v d}{6} k_2 \rho_{gs} \langle Z_{O_2} \rangle_v, & (2) \\ (W_{CO_2})_{I,v} &= \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{F_v d}{6} k_1 \rho_{gs} \langle Z_{O_2} \rangle_v, & (W_{CO_2})_{III,v} &= \frac{F_v d}{6} k_3 \rho_{gs} \langle Z_{CO_2} \rangle_v, \\ (W_{CO})_{II,v} &= \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{F_v d}{6} k_2 \rho_{gs} \langle Z_{O_2} \rangle_v, & (W_{CO})_{III,v} &= \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} \frac{F_v d}{6} k_3 \rho_{gs} \langle Z_{CO_2} \rangle_v, & (3) \end{aligned}$$

где $\frac{F_v d}{6} = \frac{\sum_i N_i S_i}{S}$ – отношение поверхности всех пор к внешней поверхности частицы, N_i – число пор с поверхностью S_i , F_v – удельная поверхность пор, то есть общая поверхность пор в единице объема частицы, $\langle Z_{O_2} \rangle_v$, $\langle Z_{CO_2} \rangle_v$ – среднее значение концентрации кислорода и углекислого газа по объему частицы.

Зависимость концентрации кислорода внутри частицы от радиальной координаты несложно найти из решения задачи диффузии при наличии химических реакций (I) и (II) внутри частицы:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_{gs} D_v \frac{\partial Z_{O_2}}{\partial r} \right) - (k_1 + k_2) \rho_{gs} F_v Z_{O_2} = 0,$$

с граничными условиями $Z_{O_2}(r = r_s) = Z_{O_2,s}$: $r^2 \frac{\partial Z_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$.

Решение представим в виде:

$$Z_{O_2} = Z_{O_2,s} \frac{r_s}{r} \frac{sh \left(Se_v \frac{r}{r_s} \right)}{sh Se_v}, \quad Se_v = \sqrt{\frac{(k_1 + k_2) r_s^2 F_v}{D_v}} = \frac{r_s}{h}, \quad h = \sqrt{\frac{D_v}{(k_1 + k_2) F_v}}.$$

Среднее значение концентрации кислорода в объеме пор найдем из условия полного реагирования кислорода, который проник вглубь частицы:

$$(W_{O_2})_{I,v} + (W_{O_2})_{II,v} = D_v \rho_{gs} \frac{\partial Z_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r_s-0} = (k_1 + k_2) \rho_{gs} \frac{F_v d}{6} \langle Z_{O_2} \rangle_v.$$

Отсюда

$$\langle Z_{O_2} \rangle_v = Z_{O_2,s} \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \frac{6}{F_v d}, \quad k_v = \frac{D_v}{r_s} (Se_v \operatorname{cth} Se_v - 1), \quad (4)$$

где k_v – эффективная константа внутреннего реагирования кислорода с углеродом; м/с, r , r_s – радиальная координата и радиус внешней поверхности частицы, м; Se_v – внутренний критерий Семенова, определяющий отношение скорости реагирования кислорода внутри пор к его массопереносу; D_v – коэффициент внутренней диффузии, м²/с, h – глубина реакционной зоны внутреннего реагирования, м, F_v – удельная поверхность пор, м⁻¹.

Аналогичным образом найдём среднюю по объёму относительную концентрацию углекислого газа из решения уравнения диффузии при наличии химических реакций (I) и (III) внутри частицы:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \rho_{gs} D_v \frac{\partial Z_{CO_2}}{\partial r} \right) + \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} F_v k_1 \rho_{gs} Z_{O_2} - F_v k_3 \rho_{gs} Z_{CO_2} = 0$$

с граничными условиями: $r^2 \frac{\partial Z_{CO_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$, $Z_{CO_2}(r = r_s) = Z_{CO_2,s}$.

Решение данной задачи позволяет определить профиль концентрации углекислого газа внутри частицы:

$$Z_{CO_2} = Z_{CO_2,s} \frac{r_s}{r} \frac{sh(Se_{v3} r/r_s)}{sh(Se_{v3})} + \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \frac{k_1 r_s^2 F_v}{D_v} \frac{r_s}{r} \left(\frac{sh(Se_v r/r_s)}{sh Se_v} - \frac{sh(Se_{v3} r/r_s)}{sh(Se_{v3})} \right) \frac{Z_{O_2,s}}{(Se_{v3}^2 - Se_v^2)},$$

$$Se_{v3} = \sqrt{\frac{k_3 r_s^2 F_v}{D_v}}, \quad h_3 = \sqrt{\frac{D_v}{k_3 F_v}}.$$

Среднее значение концентрации углекислого газа в объеме пор найдем как:

$$\langle Z_{CO_2} \rangle_v = \frac{3 \int_0^{r_s} Z_{CO_2}(r) 4\pi r^2 dr}{4\pi r_s^3}.$$

В результате получим

$$\langle Z_{CO_2} \rangle_v = Z_{CO_2,s} \frac{k_{v3}}{k_3} \frac{6}{F_v d} + \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} a_{v3} \frac{6}{F_v d} Z_{O_2,s}, \quad (5)$$

$$k_{v3} = \frac{D_v}{r_s} (Se_{v3} cth Se_{v3} - 1), \quad a_{v3} = \frac{k_1 d^2 F_v}{4D_v} \frac{1}{(Se_{v3}^2 - Se_v^2)} \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} - \frac{k_{v3}}{k_3} \right).$$

Первое слагаемое в (5) определяет его потребление в реакции (III), второе – появление в качестве продукта реакции (I).

Таким образом, с учетом (1), (2) и (4) суммарная скорость реагирования по кислороду приобретает вид:

$$W_{O_2} = (k_1 + k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s}.$$

Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы по углероду на основе формул (1) – (5):

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \left(1 + \frac{k_{v3}}{k_3} \right) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} + \frac{M_C}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}. \quad (6)$$

Суммарная скорость химического реагирования углеродной частицы определяется суммой скоростей химического реагирования на внешней поверхности и внутри пор:

$$W_C = -\frac{1}{\pi d^2} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho \pi d^3}{6} \right) = -\frac{1}{2} \rho \frac{\partial d}{\partial t} - \frac{1}{6} d \frac{\partial \rho}{\partial t} = W_{C,s} + W_{C,v}. \quad (7)$$

Первое слагаемое (7) учитывает реагирование на внешней поверхности углеродной частицы, которое приводит к уменьшению ее диаметра. Второе слагаемое (7) учитывает внутреннее реагирование на поверхности пор, которое приводит к уменьшению плотности частицы.

Уменьшение диаметра частицы обусловлено химическими реакциями (I), (II) и (III) на ее внешней поверхности:

$$-\frac{1}{2} \rho \frac{\partial d}{\partial t} = W_{C,s}, \quad d(t=0) = d_b; \quad (8)$$

$$W_{C,s} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left[(W_{O_2})_{I,s} + 2(W_{O_2})_{II,s} \right] + \frac{M_C}{M_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III,s};$$

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \rho_{gs} Z_{CO_2,s}.$$

Скорость химического преобразования углерода на поверхности пор в газообразные компоненты определяется как:

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left[(W_{O_2})_{I,v} + 2(W_{O_2})_{II,v} \right] + \frac{M_C}{M_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III,v},$$

Используя (2) – (5), получим

$$W_{C,v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Z_{CO_2,s}.$$

Таким образом, уменьшение плотности частицы со временем происходит согласно закону

$$-\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho}{\partial t} = W_{C,v}, \quad \rho(t=0) = \rho_b. \quad (9)$$

Коэффициент внутренней диффузии и удельная поверхность пор выражается через порозность частицы

$$D_v = m^2 \cdot D_g, \quad D_g = D_{g0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n+1} \frac{P_0}{P}, \quad m = 1 - \frac{\rho}{\rho_{real}},$$

$$\frac{F_v}{F_{v0}} = \frac{m(1-m)}{m_b(1-m_b)} = \left(\frac{1-\rho/\rho_{real}}{1-\rho_b/\rho_{real}} \right) \cdot \frac{\rho}{\rho_{real}},$$

где D_{g0} – коэффициент диффузии кислорода в воздухе при температуре T_0 , m^2/c ; m – порозность частицы, F_{v0} и m_0 – начальная удельная поверхность пор и порозность; ρ_{real} – плотность сплошного вещества частицы.

Для определения значений концентраций у поверхности (индекс s) через соответствующие значения концентраций вдали от частицы (индекс 0) необходимо рассмотреть задачу диффузии в газовой фазе.

2. Массоперенос в газе у поверхности частицы углерода. С появлением на поверхности частицы новых масс газообразных продуктов химических реакций (I) – (III), возникает стефановское течение – дополнительные массовый и тепловой потоки, направленные от поверхности частицы. При этом суммарный поток инертного компонента (азота) в любой точке равен нулю. Теплообмен и химическое преобразование углеродных частиц в воздухе нужно рассматривать с учетом стефановского течения на их поверхностях. При химических реакциях на поверхности частицы потоки исходных веществ к поверхности и потоки продуктов реакций от поверхности связаны стехиометрическим соотношением. Сумма относительных концентраций газообразных компонентов в газовой смеси равна единице.

Для определения массовой скорости стефановского течения используются законы сохранения массы отдельного газообразного компонента у поверхности частицы:

$$\rho_{O_2} \rho_g (Z_{O_2,0} - Z_{O_2,s}) - U_s \rho_g Z_{O_2,s} = W_{O_2(I)} + W_{O_2(II)} = (k_1 + k_2 + k_v) \rho_{gs} Z_{O_2,s},$$

углекислого газа

$$\begin{aligned} & \beta_{CO_2} \rho_g (Z_{CO_2,s} - Z_{CO_2,0}) + U_s \rho_g Z_{CO_2,s} = W_{CO_2(I)} - W_{CO_2(III)} = \\ & = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Z_{O_2,s} - (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} - \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}, \end{aligned}$$

угарного газа

$$\begin{aligned} & \beta_{CO} \rho_g (Z_{CO,s} - Z_{CO,0}) + U_s \rho_g Z_{CO,s} = W_{CO(II)} + W_{CO(III)} = \\ & = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_2 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}, \end{aligned}$$

азота

$$\beta_{N_2} \rho_g (Z_{N_2,s} - Z_{N_2,0}) + U_s \rho_g Z_{N_2,s} = 0.$$

Предположим, что коэффициенты концентрационной диффузии компонент газовой смеси равны между собой

$$D_g = D_{O_2} = D_{CO_2} = D_{CO} = D_{N_2},$$

что приводит к равенству коэффициентов переноса

$$\beta = \beta_{O_2} = \beta_{CO_2} = \beta_{CO} = \beta_{N_2},$$

где $\beta = \frac{D_g Nu}{d_c}$ – коэффициент массопереноса кислорода к поверхности. Ис-

пользуем условие постоянства давления на поверхности частицы, которое эквивалентно $Z_{O_2} + Z_{CO_2} + Z_{CO} + Z_{N_2} = 1$. В результате получим, что массовая скорость стефановского течения (скорость переноса единицы массы газа) на поверхности частицы определяется химическим преобразованием твердой частицы в газообразные компоненты [6]:

$$\begin{aligned} U_s \rho_g = W_c = \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s} + \\ + \frac{M_c}{M_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} + \frac{M_c}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}. \end{aligned} \quad (10)$$

Стефановское течение направлено от частицы и определяется суммарной скоростью реагирования углерода.

Подстановка скорости стефановского течения в законы сохранения массы газообразных компонентов позволяет определить концентрации компонентов газа у поверхности частицы [6]:

кислорода O_2

$$Z_{O_2,s} = \frac{\beta}{\beta + (k_1 + k_2 + k_v + U_{s0})} Z_{O_2,0}, \quad (11)$$

углекислого газа CO_2

$$Z_{CO_2,s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \left(\frac{k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) - a_{v3} k_3}{\beta + U_{s0} + k_3 + k_{v3}} \right) Z_{O_2,s} + \frac{\beta}{(\beta + U_{s0} + k_3 + k_{v3})} Z_{CO_2,0}, \quad (12)$$

угарного газа CO

$$Z_{CO,s} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{k_2}{(\beta + U_{s0})} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) Z_{O_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} \left(\frac{k_3 + k_{v3}}{\beta + U_{s0}} \right) Z_{CO_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} \frac{k_3 a_{v3}}{(\beta + U_{s0})} Z_{O_2,s} + \frac{\beta}{\beta + U_{s0}} Z_{CO,0}, \quad (13)$$

азота N_2

$$Z_{N_2,s} = \frac{\beta}{\beta + U_{s0}} (1 - Z_{O_2,0} - Z_{CO_2,0} - Z_{CO,0}). \quad (14)$$

Здесь U_{s0} – скорость стефановского течения, найденная приближенно при подстановке в (10) выражений для концентраций кислорода и углекислого газа без учета стефановского течения:

$$U_{s0} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left((k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) + k_3 a_{v3} \right) \left(\frac{\beta}{\beta + k_1 + k_2 + k_v} \right) Z_{O_2,0} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \left(\frac{M_{CO_2}}{M_{C_2}} \frac{k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) - k_3 a_{v3}}{\beta + k_3 + k_{v3}} \left(\frac{\beta}{\beta + k_1 + k_2 + k_v} \right) Z_{O_2,0} + \left(\frac{\beta}{\beta + k_3 + k_{v3}} \right) Z_{CO_2,0} \right).$$

Уравнение (9) можно также записать в виде

$$Z_{O_2,s} = Z_{O_2,0} (1 + Se)^{-1},$$

$$Se = Se_1 + Se_2 + Se_{sv} + Se_{sf}, \quad Se_1 = \frac{k_1}{\beta}, \quad Se_2 = \frac{k_2}{\beta}, \quad Se_{sv} = \frac{k_v}{\beta}, \quad Se_{sf} = \frac{U_{s0}}{\beta}.$$

Здесь Se – общий критерий Семенова, который показывает роль кинетики реакций на поверхности и внутри углеродной частицы, стефановского течения относительно массопереноса окислителя в газе.

При $Se \ll 1$ концентрация кислорода на поверхности протекает в кинетической области. При $Se \gg 1$ концентрация кислорода на поверхности частицы зависит от диаметра $Z_{O_2,s} = Z_{O_2,0}/Se$, реакции протекают в диффузионной области. Число Нуссельта определяет интенсивность массообмена частицы с окружающим газом внутри приведенной пленки. Число Нуссельта является функцией числа Рейнольдса (по частице):

$$Nu = 2 + 0.16 Re_c^{2/3}, \quad Re_c = \frac{|w_c - w_g| d}{v_{gm}}.$$

Здесь w_c , w_g – скорости частицы и потока, м/с.

3. Анализ поверхностных концентраций газовых компонент при различных температурах и диаметрах частицы.

Рассмотрим влияние температуры частицы на поверхностные концентрации газообразных компонент и скорости реагирования углерода и кислорода, а также образования угарного и углекислого газов.

Качественное поведение температурных зависимостей поверхностных концентраций сходно для различных диаметров. С увеличением температуры концентрации кислорода монотонно уменьшается и приближается к нулевым значениям.

Расчеты проводились для антрацита АШ при следующих параметрах: $E_1 = 140.3 \cdot \text{кДж/моль}$, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $m = 0.1$. Для графита ЭГ-14: $E_1 = 167 \cdot \text{кДж/моль}$, $F_{v0} = 2 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$, $m = 0.2$. Постоянные величины $D_{g0} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$; $\rho_{g0} = 0.277 \text{ кг/м}^3$; $\lambda_{g0} = 0.0819 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ определялись для $T_0 = 1273 \text{ К}$. $n = 0.75$. Давление газовой смеси $P = 1 \text{ атм}$.

При низких температурах преимущественно протекают основные реакции (I) - (II) (рис. 1). Поэтому с ростом температуры на поверхности частицы растут практически в равных пропорциях концентрации продуктов этих реакций: CO и CO₂. При некоторой температуре частицы, которая зависит от диаметра, становится существенной эндотермическая гетерогенная химическая реакция восстановления углекислого газа. Концентрация углекислого газа с ростом температуры начинает резко уменьшаться, а концентрация угарного газа возрастать. Угарный газ начинает преобладать в продуктах реакции и при высоких температурах углекислый газ практически отсутствует у поверхности частицы.

Температура, при которой становится существенной третья реакция, монотонно уменьшается с ростом диаметра (табл. 1). На нее слабо влияют начальные концентрации кислорода, углекислого и угарного газов.

Таким образом, уже при температурах выше 2000 К для широкого диапазона размеров неподвижных частиц (в том числе и при движении в ламинарном потоке), применяемого в качестве пылеугольного топлива при подаче в фурменный очаг ($d > 10 \text{ мкм}$), требуется учет эндотермической гетерогенной реакции (III).

С ростом диаметра при заданной температуре частицы поверхностная концентрация кислорода падает. Концентрация углекислого газа возрастает быстрее, чем концентрация угарного газа. При увеличении температуры за счет эндотермической реакции (III) на зависимости поверхностной концентрации двуокиси углерода от диаметра частицы $Z_{\text{CO}_2,s}(d)$, как и на зависимости $Z_{\text{CO}_2,s}(T)$, наблюдается максимум, который смещается в область меньших диаметров с ростом температуры.

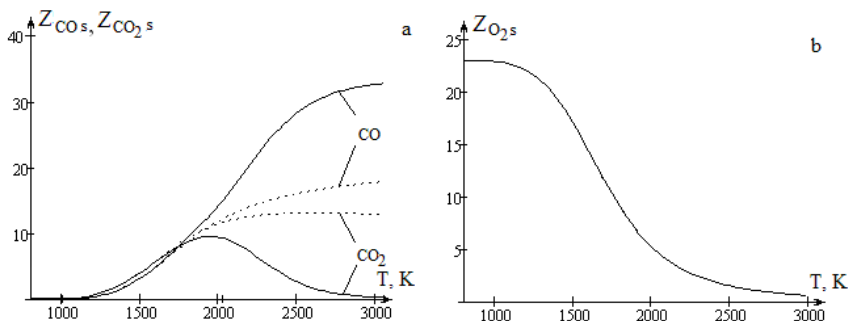


Рис. 1. Температурные зависимости поверхностных концентраций газообразных веществ для частицы кокса антрацита АШ диаметром 100 мкм.

а) угарного газа (13) и углекислого газа (12), б) кислорода (11).

Сплошная – учет реакций (I) - (III), пунктирная – учет реакций (I) - (II).

Табл.1 Температура активации химической реакции (III) при окислении частицы кокса антрацита АШ в воздухе.

d , мм	0.01	0.1	0.2	0.5	1	5	10
T , К для неподвижной частицы	2075	1725	1625	1525	1475	1325	1250

Табл. 2 Влияние температуры частицы T на ее диаметр d , соответствующий максимальной удельной скорости выгорания частицы W в ламинарном воздушном потоке ($w = 0.6$ м/с).

T , К	d , мкм	$W_c \cdot 10^2$, кг/(м ² с)
1000	1560	0.16
1100	600	0.37
1200	270	0.79
1300	130	1.58
1400	65	3.02

4. Анализ скоростей гетерогенных реакций при различных температурах и диаметрах углеродной частицы. Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы определяется формулой (6) Скорости убыли углеродного материала в каждой из реакций(I) и (III):

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

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

$$(W_C)_{III} = \frac{M_C}{M_{CO_2}} (W_{CO_2})_{III} = \frac{M_C}{M_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} + \frac{M_C}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}.$$

Суммарная скорость образования **угарного газа** в реакциях (I) и (III):

$$W_{CO} = (W_{CO})_{II} + (W_{CO})_{III} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_2 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s} +$$

$$+ \frac{2M_{CO}}{M_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} + \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s},$$

Суммарная скорость образования **углекислого газа** в реакции (I) и его поглощения в реакции (III)

$$W_{CO_2} = (W_{CO_2})_I - (W_{CO_2})_{III} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_1 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Z_{O_2,s} -$$

$$- (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Z_{CO_2,s} - \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Z_{O_2,s}.$$

Проведем анализ скоростей реакций при различных температурах и диаметрах. Рассмотрим два предельных случая [5].

Кинетическая область. При невысоких температурах и диаметрах частицы, для которых числа Семенова малы ($Se_v < 1$, $Se \ll 1$, $Se_3 \ll 1$) реализуется кинетическая область протекания химических реакций.

При этом константу внутреннего реагирования приближенно можно написать в виде (для $Se_v < 0.55$)

$$k_v = \frac{D_v}{r_s} (Se_v c_{th} Se_v - 1) \approx \frac{D_v}{r_s} \left(\frac{1 + \frac{Se_v^2}{2}}{1 + \frac{Se_v^2}{6}} - 1 \right) \approx \frac{D_v}{r_s} \frac{Se_v^2}{3} = (k_1 + k_2) \frac{F_v d}{6}.$$

Т.е. константа внутреннего реагирования линейно возрастает при увеличении диаметра.

Малость числа Семенова Se приводит к практически постоянной по координате концентрации кислорода $\langle Z_{O_2} \rangle_v \approx Z_{O_2,s} \approx Z_{O_2,0}$ и, следовательно

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{F_v d}{6} \right) \rho_{gs} Z_{O_2,0} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} k_3 \left(1 + \frac{F_v d}{6} \right) \rho_{gs} Z_{CO_2,0},$$

$$Z_{O_2,s} = Z_{O_2,0}, \quad Z_{CO_2,s} = Z_{CO_2,0}, \quad Z_{CO,s} = Z_{CO,0}, \quad Z_{N_2,s} = 1 - Z_{O_2,0} - Z_{CO_2,0} - Z_{CO,0}.$$

Видно, что при протекании реакций в кинетической области суммарная скорость W_C определяется внутренними реакциями и с ростом температуры увеличивается по аррениусовской зависимости, а с ростом диаметра частицы – по линейному закону, а также не зависит от относительной скорости движения частицы.

Диффузионная область. При высоких температурах и диаметрах частицы, для которых числа Семенова имеют значительную величину ($Se_v \gg 1$, $Se \gg 1$, $Se_3 = \frac{k_3}{\beta} \gg 1$).

Для $Se_v > 5$ имеем $\text{cth}Se_v \approx 1$. Итак, константа внутреннего реагирования в этом случае не зависит от диаметра частицы:

$$k_v = \frac{2D_v}{d} Se_v = \frac{2D_v}{d} \sqrt{\frac{(k_1 + k_2)F_v d^2}{4D_v}} = \sqrt{(k_1 + k_2)D_v F_v}.$$

Большое значение числа Семенова Se приводит к резкому понижению концентрации кислорода

$$Z_{O_2,s} = \frac{\beta}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})} Z_{O_2,0},$$

и углекислого газа

$$Z_{CO_2,s} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} \left(\frac{k_1}{k_3} \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) - a_{v3} \right) \frac{\beta}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})} Z_{O_2,0} + \frac{\beta}{k_3} Z_{CO_2,0}.$$

В результате простых преобразований суммарную скорость газификации углерода в диффузионной области можно описать следующим выражением

$$W_{Cd} = \frac{2M_C}{M_{O_2}} \beta \rho_g Z_{O_2,0} + \frac{M_C}{M_{CO_2}} \beta \rho_g Z_{CO_2,0}.$$

Таким образом, в диффузионной области скорость W_{Cd} не зависит от внутреннего реагирования. Это объясняется тем, что молекулы кислорода и углекислого газа, которые диффундируют к внешней поверхности частицы, там практически сразу реагируют с углеродом. Вглубь частицы кислород и углекислый газ фактически не проникают. Скорость убыли углерода уменьшается обратно пропорционально диаметру частицы.

На рис. 2 представлены температурные зависимости скорости химической реакции по углероду. Сравнение с экспериментальными данными окисления крупных сферических ($d = 15$ мм) частиц графита ЭГ-14 в воздухе при скорости потока 0.6 м/с (рис. 3), при которой наблюдалось равномерное их обтекание, позволяет судить об адекватности данной модели [4]. Качественное поведение слабо зависит от концентраций газообразных компонентов при наличии кислорода в газе.

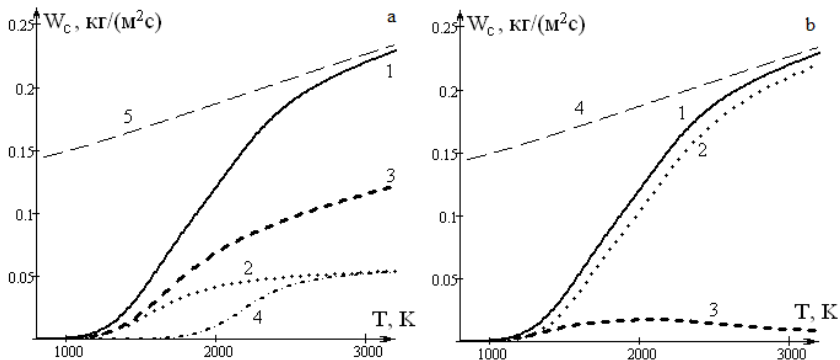


Рис. 2. Температурные зависимости скоростей реакции W_C для пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ ($d = 100$ мкм) в ламинарном воздушном потоке ($w = 0.6$ м/с): а) 1 – W_C , 2 – $(W_C)_I$, 3 – $(W_C)_{II}$, 4 – $(W_C)_{III}$, 5 – W_{Cd} ; б) 1 – W_C , 2 – $(W_C)_v$, 3 – $(W_C)_s$, 4 – W_{Cd} .

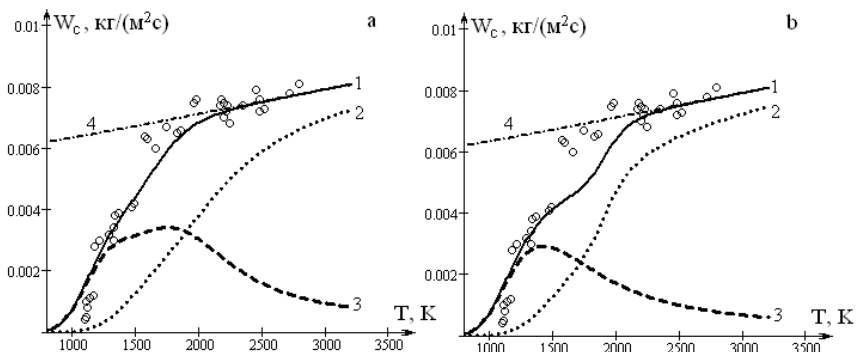


Рис. 3. Температурные зависимости скоростей химических реакций (1 – W_C , 2 – $W_{C,v}$, 3 – $W_{C,s}$, 4 – W_{Cd}) пористой частицы графита ЭГ-14 ($d = 15$ мм) в ламинарном воздушном потоке ($w = 0.6$ м/с): а) учет и б) без учета эндотермической реакции (III) внутри пор. о – эксперимент Головиной [4].

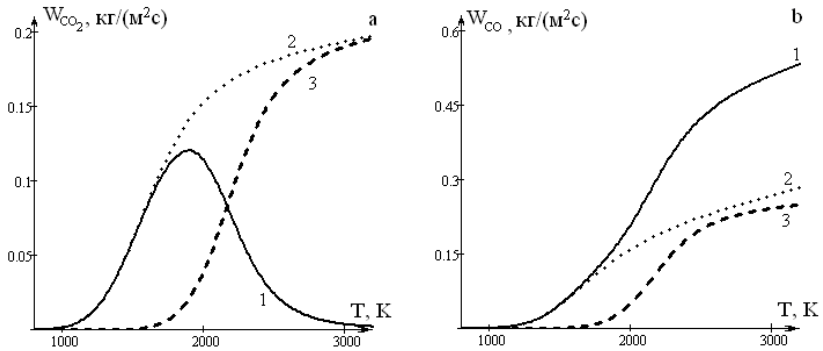


Рис. 4. Температурные зависимости скоростей реакции W_{CO_2} и W_{CO} для пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ ($d = 100$ мкм) в ламинарном воздушном потоке ($w = 0.6$ м/с): а) 1 – W_{CO_2} , 2 – $(W_{CO_2})_I$, 3 – $(W_{CO_2})_{III}$; б) 1 – W_{CO} , 2 – $(W_{CO})_{II}$, 3 – $(W_{CO})_{III}$.

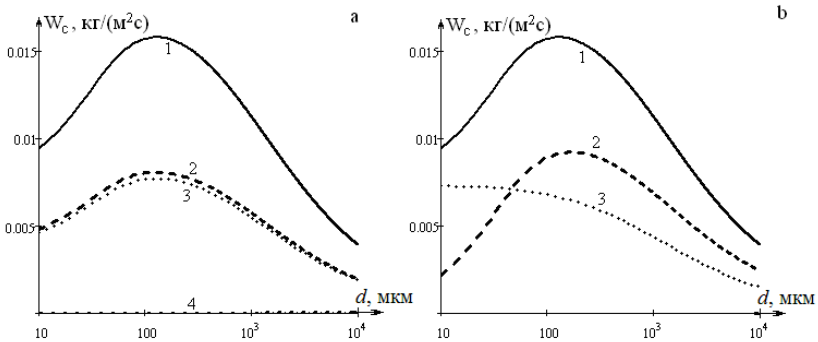


Рис. 5. Зависимости скоростей химических реакций W_C пористой углеродной частицы кокса антрацита АШ от ее диаметра в ламинарном воздушном потоке ($w = 0.6$ м/с), температура частицы $T = 1300$ К.

а) 1 – W_C , 2 – $(W_C)_I$, 3 – $(W_C)_{II}$, 4 – $(W_C)_{III}$; б) 1 – W_C , 2 – $(W_C)_V$, 3 – $(W_C)_S$.

Для реакции углерода с кислородом в диапазоне температур 1500 – 1900 К наблюдается небольшое уменьшение скорости взаимодействия O_2 с углеродом (рис. 3). При дальнейшем увеличении температуры скорость снова растет, а при $T > 1900$ К она слабо зависит от температуры: следовательно, существует четко выраженная диффузионная область в широком температурном интервале.

В кинетической области (рис. 2а) газификация углерода происходит практически с равными скоростями в основных гетерогенных реакциях (I) и (II). Причем, естественно, основная доля углерода преобразуется в порах. В переходной области скорость реакции (I) замедляется вследствие перехода в диффузионную область и начинает медленно уменьшаться с ростом температуры. При этом возрастает роль реакции (III) в газификации углерода. Основным газообразным продуктом реакций становится угарный газ. Роль реагирования внутри пор с ростом температуры частиц маленьких размеров становится несущественной (рис. 2б).

Для крупных частиц за счет повышения роли эндотермической реакции скорость реагирования углерода внутри пор слабо возрастает при повышении температуры в области от 1500 до 2000 К, что позволяет более точно объяснить экспериментальные данные (рис. 3).

Дополнительный анализ скоростей по газообразным компонентам показал, что при активации третьей реакции (при высоких температурах) скорости расходования кислорода в реакциях (I) и (II) становятся соизмеримыми. Аналогично, скорости образования угарного газа в реакциях (II) и (III) также становятся соизмеримыми (рис. 4).

Ранее указывалось, что в кинетической области (при низких температурах) скорость газификации углерода W_C возрастает с ростом диаметра за счет реагирования в порах. В диффузионной области протекания химических реакций (при высоких температурах) скорость W_C убывает с ростом диаметра. В промежуточной области для определенного диапазона размеров частиц иногда появляется максимум на зависимости $W_C(d)$ (рис.5) [5]. При увеличении температуры максимум сдвигается в область малых диаметров, при этом увеличивается роль химических реакций на внешней поверхности частицы (табл. 2).

Выводы:

Показано, что с уменьшением размера частицы и увеличением интенсивности массообмена, увеличивается значение температуры, выше которой необходимо учитывать реакцию восстановления углекислого газа в кислородной зоне ферменного очага.

При характерных температурах высокотемпературного окисления частиц пылеугольного топлива определяющую роль играет именно реакция окисления углерода до угарного газа. В результате основным газообразным компонентом у поверхности частицы становится угарный газ.

Реагирование углерода с углекислым газом внутри пор позволяет объяснить расхождение с экспериментальными данными по окислению графитовой частицы в интервале температур от 1500 до 2000 К.

Максимум на зависимости удельной скорости выгорания углеродной частицы от диаметра объясняется переходом режима реакций из кинетической во внешнюю диффузионную область.

Литература:

1. *Гремячкин В.М.* О кинетике гетерогенных реакций углерода с кислородом при горении пористых частиц углерода в кислороде // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т.42, № 3. – С.11-22.
2. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 491 с.
3. Основы практической теории горения: [учебное пособие для вузов] / под. ред. *В. В. Померанцева*. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986. – 312 с.
4. Высокотемпературное горение и газификация углерода / под ред. *Е.С. Головиной*. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 176 с.
5. *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.
6. *Калинчак В.В.* Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и тепломассообмена углеродных частиц с газами // Инженерно-физический журнал. – 2001. – Т. 74. № 2. – С. 51.

Калинчак В.В., Зинченко Ю.А., Черненко А.С., Куземко Р.Д.

Вплив діаметра і температури поруватих вуглецевих частинок на вискотемпературну кінетику утворення оксиду вуглецю і вуглекислого газу.

АНОТАЦІЯ

З урахуванням стефанівської течії і внутрішнього реагування проаналізовано швидкості паралельних хімічних реакцій вуглецю з киснем $C + O_2 = CO_2$, $2C + O_2 = 2CO$, і послідовної реакції вуглецю з діоксидом вуглецю $C + CO_2 = 2CO$. Показано роль кожної із реакцій і склад газових продуктів при різних температурах і діаметрах частинки.

Kalinchak V.V., Zinchenko Y.A., Chernenko A.S., Kuzemko R.D.

Influence of diameter and temperature of porous carbon particles on high temperature kinetics of carbon oxide and dioxide formation

SUMMARY

Effect of particle diameter, gas temperature and intensity of mass exchange on gasification rate with account of the parallel chemical reactions of an oxygen with carbon following by reaction of carbon dioxide with carbon on the surface and in the pores is fulfilled considering the Stefan's flow. The effect of each reaction on the gaseous products at different temperatures and carbon particle diameters are clarified.

Головко В.В., Нимич А.В., Баронецкий В.К.

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
vbaronet@ukr.net

Распространение пламени по пленкам растворов высокомолекулярных соединений

Исследовано влияние диаметра подложки, концентрации ПММА в азидоэтаноле и толщины пленки раствора на скорость распространения пламени и температуру инертной подложки. Обнаружено, что повышение концентрации полимера в растворе приводит к снижению скорости распространения пламени. Это связано с затратами тепла для обеспечения протекания эндотермической реакции разложения ПММА. Показано, что скорость пламени по пленкам растворов полимера определяется не только тепловым состоянием слоевой системы, но и кинетикой химических реакций разложения компонентов смесового топлива.

Органические азиды, способные гореть с высокой скоростью в отсутствие внешнего окислителя, представляют интерес при разработке новых типов ракетных топлив и метательных зарядов. Для стабилизации горения органических азидов и обеспечения технологичности топлива применяют различные полимеры: полиуретан, клетчатка, полиметилметакрилат (ПММА) и др., образующие растворы высокомолекулярных соединений (ВМС) [1], [2]. С целью повышения скорости горения топлив используют теплопроводящие элементы (ТЭ) из материалов с высокой теплопроводностью [3]. Горение таких модифицированных топлив практически не изучено.

Целью настоящей работы было выяснение особенностей распространения волн горения по пленкам растворов ПММА в азидоэтаноле (АЭ), нанесенных на медные проволоки (подложки). Исследовалось влияние диаметра ТЭ, концентрации ПММА в растворе и толщины пленки топлива на скорость распространения пламени и температуру инертной подложки.

Эксперименты проводились на установке и по методике, приведенных в работах [4], [5]. Физико-химические свойства полиметилметакрилата и азидоэтанола приведены в таблице.

Таблица. Физико-химические свойства компонентов раствора.

Горючее	$\mu, 10^3 \frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$	$\rho, 10^3 \frac{\text{КГ}}{\text{М}^3}$	$T_p, \text{К}$	$k_0, \text{с}^{-1}$	$E, \frac{\text{КДЖ}}{\text{МОЛЬ}}$	$Q_p, \frac{\text{МДЖ}}{\text{КГ}}$	$Q_{\text{сг}}, \frac{\text{МДЖ}}{\text{КГ}}$
АЭ	87.1	1.14	450	$8 \cdot 10^{13}$	158.4	2.1	9.2
ПММА	10^6	1.19	473	$6 \cdot 10^8$	113.1	1.6	25

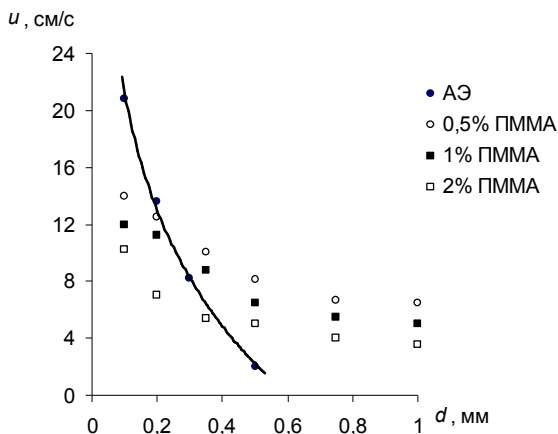


Рис. 1. Зависимость скорости распространения пламени от диаметра проволок для растворов с различным содержанием ПММА.

Обратимся к результатам экспериментов по влиянию диаметра подложки на скорость распространения пламени по пленкам топлива с различным содержанием полимера. Известно [4], что при распространении пламени сверху вниз по пленкам горючего на металлических подложках тепло от факела пламени передается опосредованно теплопроводностью по металлической подложке, прогревая топливо и обеспечивая стационарное горение. Поэтому качественная картина распространения пламени по пленкам растворов полимеров практически одинакова. При зажигании топлива внешним пламенем наблюдалось стационарное распространение пламени с постоянной скоростью. На рис. 1 приведены зависимости скорости пламени от диаметра подложки для исследуемых растворов при постоянной толщине пленки топлива ($\Delta r \approx 150$ мкм).

Видно, что скорость пламени уменьшается с увеличением диаметра проволоки. Аналогичные зависимости наблюдались и для других горючих, например, пленок спиртов, горящих на металлических проволоках [5]. Такое поведение скорости распространения пламени можно объяснить тем, что тепло подводимое от факела к проволоке $Q_1 \sim d$, а тепло, необходимое для нагрева проволоки $- Q_2 \sim d^2$. Следовательно, с увеличением диаметра проволоки большее количество тепла рассеивается в массе проволоки, соответственно, меньше тепла передается пленке топлива. Это приводит к уменьшению температуры пленки, что способствует снижению скорости пламени. При распространении пламени по пленкам растворов полимера зависимости скорости пламени от диаметра проволок подобны, причем, начиная с диаметра подложки 0,4 мм, скорость пламени почти не меняется с увеличением диаметра. Примерно такая же слабая зависимость скорости пламени от диаметра наблюдалась и при распростране-

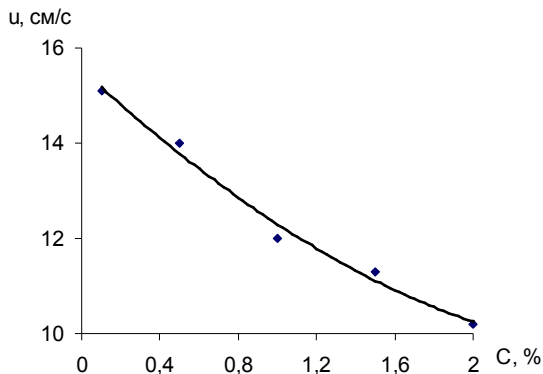


Рис. 2. Зависимость скорости распространения пламени от концентрации полимера в растворе $d = 0.1$ мм.

нии пламени по пленкам чистого ПММА на медных проволоках [6], однако по абсолютной величине скорости горения пленок растворов полимера на порядок выше. Иная картина наблюдается при распространении пламени по тонким пленкам азидоэтанола ($\Delta r \approx 20$ мкм) (рис. 1). Видим, что скорость пламени резко уменьшается с увеличением диаметра и на диаметре проволоочки 0.5 мм горение прекращается. Столь резкая зависимость скорости пламени от диаметра подложки для пленок азидоэтанола и слабая при горении пленок полимера и его растворов связаны с механизмами горения АЭ и ПММА.

Так, азидоэтанол горит в кинетическом режиме, т. е. скорость горения определяется кинетикой экзотермического разложения азидной группы N_3 с энергией активации $E_1 = 158.4$ кДж/моль. Горение ПММА протекает в диффузионном режиме. Однако лимитирующим процессом является эндотермическая реакция разложения с энергией активации $E_2 = 113$ кДж/моль [7]. Поскольку $E_1 > E_2$, то чувствительность скорости распространения пламени по пленкам АЭ к изменению температуры пленки выше, чем при распространении пламени по пленкам чистого ПММА и его растворов. Как видим, не только условия теплообмена факела пламени с подложкой определяют вид зависимости $u(d)$, но и кинетика химических реакций разложения компонентов топлива.

Обсудим теперь влияние концентрации полимера в растворе на скорость распространения пламени. Как показывают результаты экспериментов (рис. 1 и рис. 2), увеличение концентрации полимера в растворе приводит к снижению скорости распространения пламени.

Однако, начиная с концентрации ПММА 0.5 %, характер зависимости $u(d)$ существенно отличается от зависимости $u(d)$ для пленок чистого АЭ. Очевидно, с повышением содержания ПММА в топливе, имеет место переход к параллельному протеканию реакций разложения АЭ и полиметилметакрилата, поскольку температуры разложения этих горючих близки. Здесь уместно вспом-

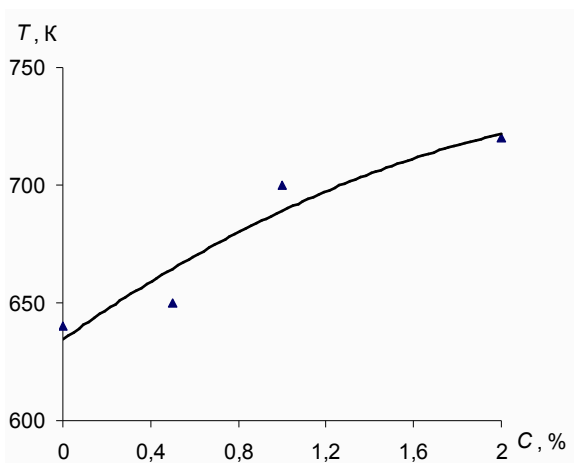


Рис. 3. Зависимость температуры подложки от концентрации полимера. $d = 0.5$ мм

нить, что реакция термического разложения ПММА эндотермическая и требует затрат тепла, сравнимых с теплотой экзотермического разложения АЭ. В результате разложения ПММА образуется смесь горючих газов, способных сгорать в воздухе, образуя диффузионное пламя с температурой ~ 1700 К [7]. По-видимому, с увеличением концентрации полимера в растворе необходимо учитывать как потери тепла на разложение ПММА, так и тепловыделение за счет диффузионного горения газообразных продуктов термического разложения.

С повышением концентрации полимера в растворе, повышается температура и увеличивается поверхность диффузионного факела [8]. Как следствие, возрастает и температура подложки (рис. 3), однако, незначительно. Это приводит к расширению диапазона устойчивого горения растворов полимера по сравнению с основным компонентом топлив – азидоэтанолом, а также более слабой зависимости скорости распространения пламени от диаметра проволок, чем при горении пленок чистого АЭ.

Вместе с тем, повышение концентрации ПММА в растворе, с одной стороны увеличивает температуру подложки (той части проволоки, которая находится в факеле пламени) (рис. 3), а с другой – скорость распространения пламени уменьшается (рис. 2). Это возможно лишь в том случае, если основная доля тепла, получаемого проволокой в результате теплообмена с факелом пламени, затрачивается на обеспечение эндотермической реакции разложения ПММА, а не на нагрев подложки и пленки топлива. Отсюда и слабая зависимость скорости распространения пламени по пленкам растворов ПММА от диаметра проволок. Действительно, тепловой эффект эндотермического разложения ПММА ~ 1.6 МДж/кг более чем на порядок превосходит теплотраты на нагрев подложки до температуры порядка 600 К. Это подтверждается и результатами экспериментов по влиянию толщины пленки раствора полимера на скорость пла-

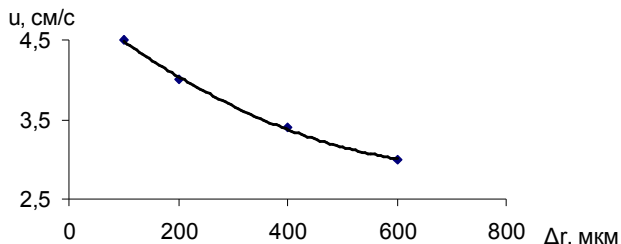


Рис. 4. Зависимость скорости распространения пламени от толщины слоя топлива.
 $d = 0.5$ мм, $C = 20\%$ ПММА

мени (рис. 4). Как видно из рисунка, скорость распространения пламени уменьшается с увеличением толщины пленки, поскольку для разложения большей массы ПММА требуется и большее количество теплоты.

Полученный результат хорошо согласуется с данными Н.Н. Бахмана по горению пленок ПММА на медных проволоках [6].

Таким образом, скорость распространения пламени по пленкам растворов полимера определяется как тепловым состоянием подложки и пленки топлива, так и кинетикой химических реакций, определяющих тепловыделение в волне горения на различных стадиях химического преобразования конденсированного топлива.

Литература:

1. *Сергеев В.В., Кожух М.С.* О горении 1,3 диазидпропанола-2 // *Физика горения и взрыва*. – 1975. – Т. 11, № 3. – С. 403-412.
2. *Головко В.В., Копейка А.К., Флорко А.В.* Горение азидэтанола, загущенного полимерами // *Сб. Химическая и радиационная физика*. – 2011. – Т. 4. – С. 214-220. / (Космический вызов XXI века). – 632 с.
3. *Рыбанин С.С., Соболев С.Л.* Скорость и пределы горения конденсированного вещества при теплообмене с инертной средой. – 1998, Черноголовка // *Препринт РАН ОНХФ*. – № 993.
4. *Коржавин А.А., Бунев В.А., Гордиенко Д.М., Бабкин В.С.* Поведение пламен, распространяющихся по тонким пленкам жидкого топлива на металлических подложках // *Физика горения и взрыва*. – 1998. – Т. 34, № 3. – С. 15-18.
5. *Головко В.В., Баронецкий В.К., Копейка А.К.* Распространение пламени по тонким пленкам жидкого топлива на металлических подложках // *Физика аэродисперсных систем*. – 2005. – №. 44. – С. 78-84.
6. *Алдабаев Л.И., Бахман Н.Н., Жилина И.Н., Кондриков Б.Н., Филиппов В.А.* Горение полимерных пленок // *Сб. Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем*. – 1980. – Черноголовка. – С. 41-44.

7. Булгаков В.К., Кодолов В.Н., Липанов А.М. Моделирование горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
8. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. – М.: Наука, 1981. – 280 с.

Головко В.В., Німіч А.В., Баронецький В.К.

Поширення полум'я по плівках розчинів високомолекулярних сполук.

АНОТАЦІЯ

Досліджено вплив діаметра підкладки, концентрації ПММА в азидоетанолі і товщини плівки розчину на швидкість поширення полум'я і температуру інертної підкладки. Виявлено, що підвищення концентрації полімеру в розчині призводить до зниження швидкості поширення полум'я. Це пов'язано з витратами тепла для забезпечення протікання ендотермічної реакції розкладання ПММА. Показано, що швидкість полум'я по плівках розчинів полімеру визначається не тільки тепловим станом шарової системи, але і кінетикою хімічних реакцій розкладання компонентів сумішевого палива.

Golovko V.V., Nimich A.V., Baronetskiy V.K.

Flame spread over the film of the high-molecular compounds.

SUMMARY

The influence of plate diameter, azid-ethanol PMMA concentration and solution film thickness on flame propagation velocity and inert plate temperature is investigated. The effect of flame velocity decrease due to polymer concentration increase is discovered. It is related to heat loss, caused by endothermic reaction of decomposition. It is shown, that polymer solution film flame speed is determined not only by layers system thermal state, but also by fuel composition components chemical reaction kinetics.

Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F., Kalinchak V.V.

*Odessa National I.I. Mechnikov's University
E-mail: svetor@rambler.ru*

Experimental study of hydrocarbon droplets combustion

Combustion kinetics of pure hydrocarbons (n-Octadecane, n-Docosane) is studied experimentally by videomicroscopy. Burning droplets histories are obtained and analyzed. It is shown that droplet vaporization and combustion is obeyed d^2 -law. Burning rate coefficients are determined for different initial sizes of droplets.

Introduction. Fuel droplets vaporization and burning play predominant role in many combustion devices (diesel engines, industrial furnaces, incinerators), so they are studied for a long time. In recent years these processes attract scientists' attention due to development of alternative fuels. It should be mentioned the implementation of biofuel on a global scale due to increasingly strict environmental regulations. As a rule biodiesel is blended with diesel in some proportions. So the problem is to find the optimal blend. Also combustion of paraffin droplets appears to be of particular interest due to the development of paraffin-based hybrid rockets. It is found by Arif Karabeyoglu [1] that paraffin-based fuel charge is characterized by high regression rate as a result of fuel liquefying and spraying by oxidizer jet. The burning characteristics of fuel droplets are decisive for combustion chamber operation [2]. So the burning properties of paraffin droplets are wanted to design hybrid motors. It is known that paraffin is a mixture of high-molecular-weight hydrocarbons, but there is a very few data on burning properties of pure hydrocarbons with carbon number over 16. To optimize paraffin fuel composition we need quantitative data on burning properties of pure hydrocarbons with carbon numbers in the range from 17 to 26.

So this study aims at investigating combustion of n-Octadecane and n-Docosane ($C_{18}H_{38}$, $C_{22}H_{46}$) droplets in order to clarify effect of droplet size and molecular weight on burning rate.

Experiment and results. A table-top experimental setup is built to study droplet vaporization and burning kinetics by use two digital cameras. The experimental arrangement is shown below in Figure 1. The main thermal properties of the alkanes under consideration are presented in the Table below. We can see that n-Octadecane and n-Docosane are solid at room temperature so we have to a paraffin sample up to melting point in ceramic vessel in order to draw up a liquid with a syringe, and then to suspend quickly a drop on a tungsten filament loop (2). Then the drop is ignited by Ruhmkorff coil (9). During a combustion process drop burning history is recorded by two cameras: the first camera (7) images the drop itself through microscope objective (8) and the second camera (4) images its flame. The video-files from both cameras are transferred to computers (5, 6).

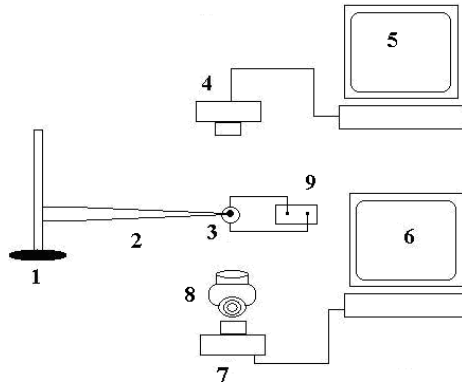


Fig. 1. The experimental setup: 1 – a droplet support; 2 – a tungsten filament loop; 3 – fuel droplet; 4, 7 – digital cameras; 5, 6 – computers; 8 – microscope objective (x16); 9 – Ruhmkorff coil.

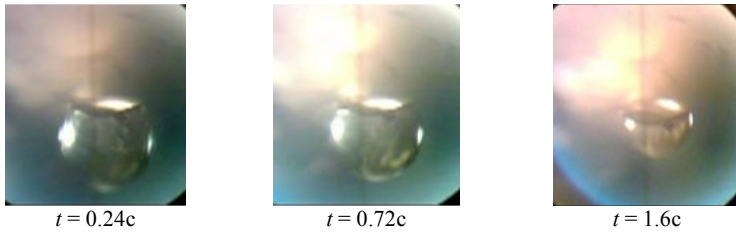


Fig. 2. Successive images of Burning Droplet (Docosane, $d_0=2.04$ mm).

In order to determine burning rates the droplets are recorded by video-camera at 30 frames per second (fps). As the combustion processes are not very fast, so it was quite enough to process from 10 to 12 fps. The obtained video-files are decoded and processed by use Image Processing Toolbox of MatLab 7.0 [3]. In Fig. 2 some successive images of burning Docosane droplet and its flame are presented.

We can see that the droplet images are blurred because of radiation of surrounding flame. So use of standard MatLab procedures of edges detection (Sobel, Prewitt or Canny methods) is complicated, and we have to select droplet edges by hand. Besides the droplet shape isn't spherical, so we define so called equivalent diameter of the droplet image, which equals to the diameter of a circle with the same area as the drop image. To convert the relative droplet size in pixels to absolute value in mm we use a tungsten filament ($d = 0.114$ mm) as a reference scale. Then we calculate a squared diameter values, transform it to dimensionless form $d^2(t)/d_0^2$ and build graphs for different droplet initial diameters (Fig.3).

To calculate a burning rate coefficient we determine linear approximation equation by use a least-squares regression, minimizing the random error in measurement of droplet diameter. The calculated values of burning rate coefficients of Octadecane and Docosane droplets for two values of initial diameter are presented in Table 1.

It is seen that burning rate constant of Octadecane is higher than one of Docosane, that is the combustion rate of hydrocarbon decreases with molecular weight increase. To explain this fact we should use the data on basic thermal properties of n-Octadecane and n-Docosane (Table 1). The combustion heats of this alkanes are slightly different (less than one percent), but the difference between vaporization heats is more pronounced (about 12%). Also boiling points of these alkanes differs by 50°C. As fuel evaporation is limiting stage of droplet combustion in conditions of our experiment, so the Octadecane droplets ignites more easily and burns away faster than those of Docosane.

Conclusions. The combustion kinetics of pure hydrocarbons (Octadecane and Docosane) droplets is studied experimentally and the burning rate coefficients are determined for different initial sizes of droplets. The dependence of burning coefficient on initial droplet diameter is established. It is found that increase in droplet initial diameter leads to significant rise of burning rate coefficient. This fact is explained by strong influence of natural convection on hydrocarbon vapor mass transfer. It is shown that burning rate of n-Octadecane significantly exceeds the one of n-Docosane. This fact is explained by lower values of vaporization heat and boiling point of Octadecane.

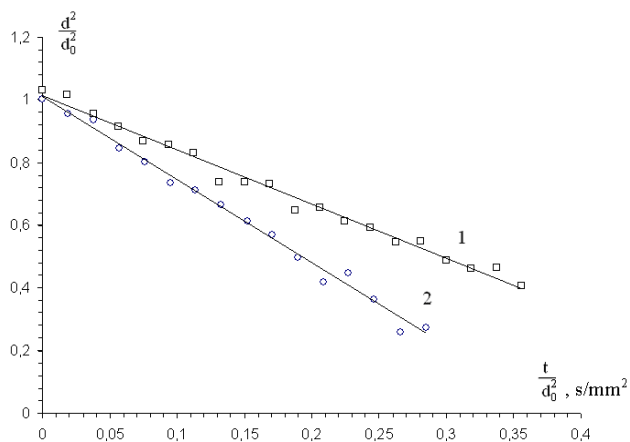


Fig.3. Squared diameters of burning droplets ($d_0 = 1.87 \text{ mm}$):
○ – Octadecane; ■ – Docosane.

Table 1. The burning rate coefficients of hydrocarbon droplets.

Initial droplet diameter, mm	K_{bur} , mm^2/s	
	n-Octadecane	n-Docosane
1.87	1.43	2.59
2.04	1.22	1.61

Table 2. The basic properties of n-Octadecane and n-Docosane.

Hydrocarbon	n-Octadecane	n-Docosane
chemical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{46}$
Molar mass, g/mole	254.5	310.6
Density, g/ml (at 25 °C)	0.777	0.778
Melting point, T_m , °C	28	44
Boiling point, T_b , °C	316	369
Heat of vaporization, kJ/kg	356	399.2

References:

1. *Karabeyoglu M.A., Cantwell B.J., Altman D.* Development and Testing of Paraffin-based Hybrid Rocket Fuels// AIAA 2001-4503.
2. *Scott Poll, David Iverson, Jeremy Ou, Dwight Sanderfer, Ann Patterson-Hine.* System Modeling and Diagnostics for Liquefying-Fuel Hybrid Rockets // NASA / TM-2003-212270.
3. *Дьяконов В.П., Абраменкова И.В.* MATLAB. Обработка сигналов и изображений. Специальный справочник. – С.Пб.: Питер, 2002. – 608 с.
4. *Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F.* Burning characteristics of paraffin based fuel.//Dusty Plasmas in Applications. 4th International Conference on the Physics of Dusty and Burning Plasmas. Odessa. August 25-29. 2013. – P.79-83.

Орловська С.Г., Шкоропато М.С., Карімова Ф.Ф., Калінчак В.В.

Експериментальне дослідження горіння вуглеводневих крапель

АНОТАЦІЯ

Експериментально досліджено кінетику горіння вуглеводневих крапель (октадекан, докозан) із застосуванням методу відеомікроскопії. Доказано, що квадрат діаметру палаючих крапель лінійно змінюється з часом. Знайдено коефіцієнти швидкості горіння крапель з різними початковими діаметрами. Встановлено, що швидкість горіння октадекану помітно перевищує швидкість горіння докозану.

Орловская С.Г., Шкоропато М.С., Каримова Ф.Ф., Калинин В.В.

Экспериментальное исследование горения углеводородных капель

АННОТАЦИЯ

Кинетика горения углеводородов (октадекан, докозан) экспериментально исследована с использованием метода видеомикроскопии. Доказано, что квадрат диаметра горящих капель линейно зависит от времени. Найдены коэффициенты скорости горения капель разных начальных диаметров. Установлено, что скорость горения октадекана заметно превышает скорость горения докозана.

УДК: 621.791; 533.9

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

*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, Одесса
E-mail: serkiro@mail.ru*

Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. Часть III. Рост и коалесценция зародышей.

Рассмотрены процессы роста и коалесценции зародышей, образующихся в плазме сварочного аэрозоля в результате гетерогенной ион-индуцированной нуклеации. Показано наличие интенсивной перекачки атомов конденсирующегося вещества из газовой фазы в конденсированную фазу, обусловленной коалесценцией зародышей. Этот процесс приводит к уменьшению пересыщения пара конденсирующегося вещества в паровоздушной смеси, прекращению нуклеации и началу бимодальной коалесценции. В результате, к моменту фазового перехода капель из жидкого состояния в твердое, формируется бимодальное распределение первичных частиц ТССА по размерам - частицы, образующиеся из капель: с малой степенью ассоциации зародышей (внутримодовая коалесценция) и с большой степенью ассоциации зародышей, в результате их продолжительной коалесценции (внутримодовая и межмодовая коалесценции).

Введение. Ключевым фактором, определяющим общетоксическое и фиброгенное действие твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА) на здоровье сварщиков и рабочих смежных профессий, наряду с дисперсностью и химическим составом ингаляционных частиц (представляют собой агрегаты наноразмерных первичных частиц [1]), является их наноструктурированность. Проникание ингаляционных частиц и их осаждение в дыхательных путях традиционно описывают в терминах аэродинамического диаметра частиц, определяемого как диаметр сферы плотностью 1000 кг/м^3 , имеющей такую же скорость осаждения, что и исследуемая частица. В тоже время результаты токсикологических исследований указывают на то, что воздействие на здоровье, связанное с вдыханием наноструктурированных аэрозолей, коррелирует не только массой и аэродинамическим размером частиц. Для ТССА, как и других мало-растворимых веществ, определяющими параметрами являются дисперсность первичных частиц, химический состав и “биологическая активность” их поверхности [2,3]. Удельная поверхность первичных частиц ТССА имеет особое значение, поскольку агрегаты наночастиц почти полностью разрушаются при осаждении в легких [4], а совокупная площадь поверхности первичных частиц, которые составляют агрегат, гораздо больше, чем значение, рассчитываемое по его аэродинамическому диаметру. Кроме того, наночастицы способны проникать в эпителиальные клетки и попадать в кровоток легких [5], переместиться в головной мозг по обонятельным нервам [6]. Воздействие на здо-

ровье, обусловленное подобной активностью первичных частиц, тесно связано как с их размером, так и концентрацией. Такие данные, однако, в научной литературе практически не представлены или вообще отсутствуют, если речь идет о взаимосвязи дисперсного состава первичных частиц ТССА и параметров режима сварки, составом сварочных материалов. Это не позволяет адекватно оценивать степень воздействия ТССА на организм сварщика, прогнозировать стратегию его защиты и проводить объективную сравнительную гигиеническую оценку различных марок сварочных материалов. В этих условиях построение адекватной теоретической модели формирования первичных частиц ТССА имеет большое прикладное значение и является важной составляющей многоплановых исследований, направленных на определение предельно-допустимых концентраций ТССА различного происхождения.

В предыдущих статьях [7, 8] была предложена теоретическая модель гетерогенной ион-индуцированной нуклеации в плазме сварочного аэрозоля. В настоящей работе мы продолжим развитие модели и рассмотрим процессы нуклеации и роста зародышей одновременно с их коалесценцией до момента фазового перехода основного компонента ТССА (железа/оксидов железа), который завершает формирование первичных частиц. В дальнейшем наноразмерные первичные частицы коагулируют, образуя ингаляционные частицы ТССА - агломераты различных форм и плотностей.

Образование и рост зародышей. Расчет процесса гетерогенной ион-индуцированной нуклеации в плазме сварочного аэрозоля проводился по методике [7-10] с учетом межфазного взаимодействия. Предметом моделирования является плазма сварочного аэрозоля, которая формируется при остывании потока паров из зоны дугового разряда в результате разбавления окружающим воздухом от температуры 3000К до температуры плавления железа 1800 К. Примем содержание железа, калия и натрия в парах (массовые доли): $g_{Fe} = 0.36$, $g_K = 0.06$, $g_{Na} = 0.03$, соответственно (моделирует плазму сварочного аэрозоля, которая образуется при сварке электродами с рутиловым покрытием [1]).

При смешивании потока паров с окружающим воздухом парциальные давления конденсирующихся веществ (P_i) в паровоздушной смеси и, следовательно, их пересыщение ($S_i = P_i / P_{i,sat}$) нетрудно рассчитать, задавая температуру смешения и элементный состав паров

$$P_i = \frac{\delta m_i / \mu_i}{\delta m_0 / \mu_0 + \delta m_{air} / \mu_{air}} P, \quad (1)$$

где $\delta m_i = g_i \delta m_0$ – расход вещества i -того компонента, определяемый его содержанием в парах; $\delta m_0 = 10^{-2}$ г/с – массовый расход потока паров из зоны дуги; μ_i – атомная масса i -того элемента; μ_0 – эффективная атомная масса потока паров; μ_{air} – молекулярная масса воздуха; $P = 1.01 \cdot 10^5$ Па – атмосферное давление; $\delta m_{air} = \frac{T_0 - T}{T - T_\infty} \delta m_0$ – массовая скорость увлечения (захвата) окружаю-

шего воздуха потоком паров, которая определяется текущей температурой парогазовой смеси T , температурой окружающей среды $T_\infty = 300\text{K}$ и температурой потока паров из зоны дуги $T_0 = 3000\text{K}$ [7].

Текущая концентрация атомов железа в парах без учета конденсированной фазы определяется из уравнения (1):

$$N_{a0} = \frac{P_{Fe}}{k_B T} \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, но с учетом расхода атомов железа на конденсацию, в газовой фазе остается железо с концентрацией

$$N_a = N_{a0} - N_{ac},$$

где $N_{ac} = n_a N_d$ – концентрация атомов железа в конденсированной фазе; N_d – концентрация капель зародышей или первичных частиц; $n_a = 4\pi\rho_c r_d^3 / 3m_c$ – среднее количество конденсированных атомов в капле зародыша или первичной частицы; r_d – радиус капли; ρ_c – плотность конденсирующегося вещества; m_c – атомная масса конденсирующегося вещества.

Зародыши находятся в равновесии со средой и не могут расти, пока существует барьер активации роста, который уменьшается с увеличением пересыщения конденсирующегося пара по мере его остывания [11]. После исчезновения активационного барьера рост зародышей определяется приращением массы за счет разности потоков адсорбции и испарения вещества [12]:

$$\frac{dm_d}{dt} = \pi r_d^2 \alpha_c v_{Ta} m_c (N_a - N_s), \quad (3)$$

где α_c – коэффициент конденсации; $v_{Ta} = \sqrt{8k_B T / \pi m_a}$ – тепловая скорость конденсирующихся атомов; N_s – концентрация конденсирующихся атомов у поверхности частицы; $N_s = N_d S_R / S$; $S_R = P_{sat}(r_d) / P_{sat}(\infty)$ – изменение давления насыщенного пара за счет кривизны поверхности и обменного взаимодействия, которое определяется модернизированной формулой Кельвина с учетом заряда зародыша и межфазного взаимодействия [10],

$$\ln(S_R) = \frac{m_c}{4\pi\rho_c k_B T} \left[8\pi\gamma \frac{r_d + 3\delta}{(r_d + 2\delta)^2} - \frac{e^4 \tilde{Z}_d^3}{3k_B T r_d^5} - \frac{\tilde{Z}_d W_d}{r_d^3} - \frac{e^2(1 + Z_0^2 - \tilde{Z}_d^2)}{2r_d^4} \right],$$

S – текущее пересыщение, γ – поверхностная свободная энергия (поверхностное натяжение) плоской поверхности; δ – длина Толмена [13]; W_d – электронная работа выхода; \tilde{Z}_d – заряд частицы относительно фонового заряда (полный заряд частицы $Z_d = Z_0 + \tilde{Z}_d$); Z_0 – заряд фона, который равен, с обратным знаком, объемному заряду газовой фазы на одну частицу.

Тогда изменение радиуса капли зародыша описывается уравнением

$$\frac{dr_d}{dt} = \frac{\alpha_c v_{Ta} m_c}{4\rho_c} N_a \left(1 - \frac{S_R}{S} \right). \quad (4)$$

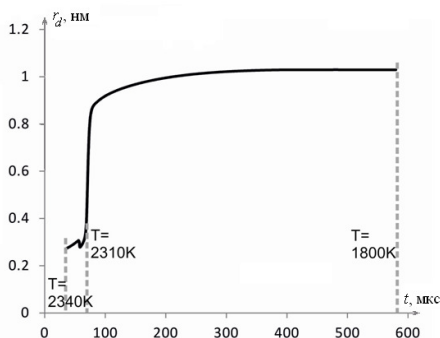


Рис.1. Эволюция радиуса капелек зародышей.

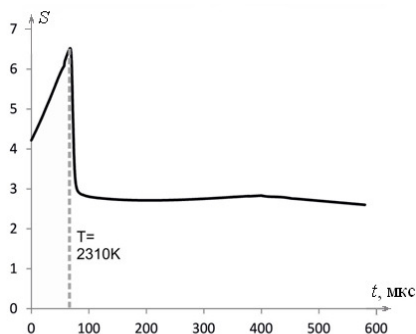


Рис.2. Эволюция пересыщения паров железа.

Результаты расчетов гетерогенной ион-индуцированной нуклеации железа и роста зародышей в плазме сварочного аэрозоля представлены на рис.1 и рис.2. Процесс рассматривается в пределах остывания паровоздушной смеси от температуры 2380К до точки плавления железа 1800К со скоростью остывания 1К/мкс.

Как видно нуклеация железа начинается при температуре ~ 2400 К, когда пересыщение паров железа достигает значения $S = 5.3$. При температуре парогазовой смеси ~ 2310 К пересыщение достигает значения $S = 6.5$ и начинается рост зародышей. При этом значительная часть атомарного железа конденсируется и пересыщение резко падает до значения $S = 2.8$ и продолжает уменьшаться по мере роста капелек зародышей. Концентрация зародышей возрастает по мере увеличения пересыщения, а после начала их роста остается постоянной - $N_d \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Концентрация атомов железа в газовой фазе уменьшается за счет перехода части атомов в конденсированное состояние и разбавления паров окружающим воздухом.

Методика расчета коалесценции. Высокая концентрация зародышей $N_d \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ обуславливает их интенсивную коалесценцию, что приводит к их укрупнению до значения диаметра $d_d = (6m_c \bar{n} / \pi \rho_c)^{1/3}$, где \bar{n} – среднее число атомов в новой капле, которое растет в процессе продолжающейся коалесценции. Однако следует учесть, что при этом продолжается нуклеация, т.е. появление новых зародышей, пока это позволяет количество конденсирующегося вещества. Таким образом, уже на начальном этапе процесса конденсации формируются две моды, одна из которых содержит капельки малой степени ассоциации первичных зародышей (первая мода), и другая – относительно крупные капельки, сформированные в результате продолжительной коалесценции зародышей (вторая мода) [14].

Уравнение сохранения атомов железа:

$$N_{ac} = \bar{n}_1 N_{d1} + \bar{n}_2 N_{d2}, \quad (5)$$

где \bar{n}_1 и \bar{n}_2 – средние числа атомов в каплях первой и второй мод; N_{d1} и N_{d2} – концентрация капелек первой и второй мод, соответственно (если положить, что первая мода состоит только из зародышей, то $\bar{n}_1 = n_a$).

Будем считать, что каждая мода описывается логнормальной функцией распределения по числу содержащихся атомов, нормированных на концентрацию капелек, с плотностью:

$$f_{ni} = \frac{N_{di}}{n \ln \sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp \frac{-(\ln n - \ln n_{0i})^2}{2 \ln^2 \sigma_i} \quad (i=1,2), \quad (6)$$

и общая функция распределения является суперпозицией этих двух: $f_n = f_{n1} + f_{n2}$. Здесь $n_{0i} = \bar{n}_i \exp(-\ln^2 \sigma_i / 2)$ – медиана распределения, σ_i – стандартное отклонение.

В момент времени, соответствующий началу нуклеации, в системе формируется только одна мода, состоящая из монодисперсных зародышей. Для описания монодисперсных зародышей в функции плотности распределения (6) следует положить $\sigma = 1$. Однако нулевое значение $\ln \sigma$ не пригодно для численного моделирования, поэтому определим $\sigma_0 = 1.01$, $\ln \sigma_0 = 0.01$. Уже после первых столкновений зародышей формируется мода капель ассоциированных зародышей и стандартное отклонение резко возрастает. При этом возникает бимодальная система капель, т.к. нуклеация продолжается.

Эволюцию такой системы удобно описывать в рамках метода моментов [15], для которого уравнение Смолуховского преобразовывается к виду [16]:

$$\frac{\partial M(k)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty f_n \int_0^\infty \beta(n, m) f_m \left[(n+m)^k - n^k - m^k \right] dm dn, \quad (7)$$

где n и m – число атомов в сталкивающихся каплях, $\beta(n, m)$ – ядро коалесценции:

$$\beta(n, m) = \beta_0 \left(n^{1/3} + m^{1/3} \right)^2 \sqrt{\frac{n+m}{nm}}, \quad \beta_0 = \left(\frac{3m_c}{4\pi\rho_c} \right)^{1/6} \sqrt{\frac{6k_B T}{\rho_c}},$$

где собственно моменты описываются уравнением:

$$M(k) = \int_0^\infty n^k f_n dn. \quad (8)$$

Для бимодальной системы капель, когда $f_n = f_{n1} + f_{n2}$, уравнение (7) преобразуется в систему двух уравнений

$$\frac{\partial M_1(k)}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m1} (n+m)^k dm dn - \int_0^\infty f_{n1} n^k \int_0^\infty \beta(n, m) (f_{m1} + f_{m2}) dm dn, \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial M_2(k)}{\partial t} = & \int_0^\infty \left(f_{n1} + \frac{1}{2} f_{n2} \right) \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m2} (n+m)^k dm dn - \\ & - \int_0^\infty (f_{n1} + f_{n2}) \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m2} m^k dm dn, \end{aligned} \quad (10)$$

где уравнение (9) соответствует моде зародышей, а уравнение (10) соответствует моде капель, образующихся в результате коалесценции зародышей.

Моменты $M(0)$ определяют концентрацию капель в рассматриваемой моде:

$$\frac{\partial M_1(0)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty f_{n1} \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m1} dm dn - \int_0^\infty f_{n1} \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m2} dm dn, \quad (11)$$

$$\frac{\partial M_2(0)}{\partial t} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty f_{n2} \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m2} dm dn, \quad (12)$$

и, как следует из (11) и (12), в обеих модах концентрация капель снижается в результате коалесценции, причем для моды зародышей (11), уменьшение происходит не только за счет внутримодовой коалесценции, но и в результате межмодовой коалесценции зародышей с каплями второй моды.

Моменты $M(1)$ определяют общее число атомов конденсированного вещества в каждой моде:

$$\frac{\partial M_1(1)}{\partial t} = -\int_0^\infty f_{n1} n \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m2} dm dn, \quad (13)$$

$$\frac{\partial M_2(1)}{\partial t} = \int_0^\infty f_{n1} n \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m2} dm dn, \quad (14)$$

число атомов в первой моде убывает, а во второй растет в результате межмодовой коалесценции. Заметим, что при одномодовой коалесценции капель $\partial M(1)/\partial t = 0$.

Моменты $M(2)$ позволяют определить стандартное отклонение распределения (σ_i):

$$\frac{\partial M_1(2)}{\partial t} = \int_0^\infty f_{n1} n \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m1} m dm dn - \int_0^\infty f_{n1} n^2 \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m2} dm dn, \quad (15)$$

$$\frac{\partial M_2(2)}{\partial t} = \int_0^\infty (2f_{n1} + f_{n2}) n \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m2} m dm dn + \int_0^\infty f_{n1} n^2 \int_0^\infty \beta(n, m) f_{m2} dm dn, \quad (16)$$

при этом среднее число атомов в каплях каждой моды равно

$$\bar{n}_i = \frac{M_i(1)}{M_i(0)}, \quad (17)$$

а стандартное отклонение определяется выражением:

$$\ln^2 \sigma_i = \ln \frac{M_i(2) M_i(0)}{M_i(1)^2}, \quad (18)$$

Уравнения (11) – (18) позволяют полностью описать эволюцию двухмодовой системы капель, учитывая как внутримодовую, так и межмодовую коалесценцию.

Коалесценция при нуклеации и росте зародышей. Эволюция двухмодовой системы капель предполагает, что первая мода (зародыши) ассоциирует с

модой капель, образующихся в результате коалесценции зародышей. Однако термодинамика системы требует наличия определенного числа зародышей с равновесной концентрацией. Поэтому концентрация зародышей в первой моде не изменяется, так как появляются новые зародыши. Таким образом, процесс нуклеации является своеобразным «насосом» для перекачки атомов железа из газовой фазы во вторую моду (см. уравнение (14)), причем интенсивность этого процесса превышает собственно конденсацию паров железа на каплях этой моды (см. уравнение (4)). Первая мода остается монодисперсной, т.е. моделируется логнормальным распределением со стандартным отклонением $\sigma_1 = 1.01$ и медианой $n_{01} = (4\pi r_n^3 / 3m_c) \exp[-(\ln^2 \sigma_1) / 2]$, где r_n – радиус зародыша.

Вторая мода изменяется в соответствии с уравнениями (11) – (18). На рис.3 представлена эволюция среднего радиуса капель этой моды (r_{d2}). Интенсивная коалесценция приводит к быстрому увеличению размера капель второй моды, что замедляет рост пересыщения паров железа. В результате, зародыши практически не растут, а процесс нуклеации затягивается вплоть до температуры ~ 2260 К. При этом только часть зародышей «откачивается» во вторую моду, другая их часть остается в первой моде для поддержания равновесия в конденсирующейся системе, т.е. в процессе нуклеации сохраняется монодисперсное распределение первой моды (r_n , рис.3).

Пересыщение уменьшается до значения $S = 0.8$ (рис.4) и образование новых зародышей прекращается. Начинается коалесценция образованных ранее зародышей первой моды. Этот процесс приводит к укрупнению капель первой моды вплоть до $r_{d1} \sim 0.6$ нм и увеличению стандартного отклонения ее распределения по размерам до значения $\sigma_1 = 2.1$.

К моменту фазового перехода капли конденсированной фазы – первичные частицы ТССА имеют бимодальное распределение по размерам, представленное на рис.5. Средний диаметр частиц первой моды составляет $d_1 = 1.2$ нм со стандартным отклонением $\sigma_1 = 2.1$, средний размер частиц второй моды составляет $d_2 = 8.7$ нм со стандартным отклонением $\sigma_2 = 1.8$. Далее происходит только коагуляция твердых первичных частиц.

Заключение. Таким образом, одновременность протекания процессов нуклеации и коалесценции зародышей приводит к бимодальному распределению первичных частиц по размерам, что согласуется с экспериментальными данными по дисперсному составу первичных частиц ТССА [17-19]. В этом случае процесс нуклеации является своеобразным «насосом» для интенсивной перекачки атомов железа из газовой фазы в моду капель с большой степенью ассоциации зародышей, причем интенсивность этого процесса превышает собственно конденсацию паров железа на каплях этой моды

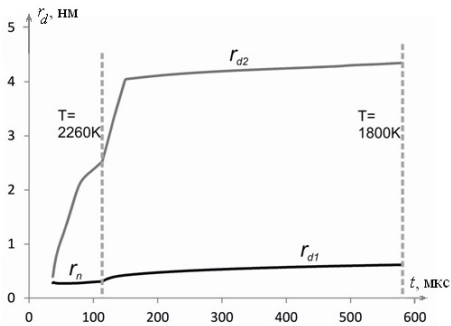


Рис.3. Эволюция радиуса капель зародышей r_n , первой (r_{d1}) и второй (r_{d2}) моды.

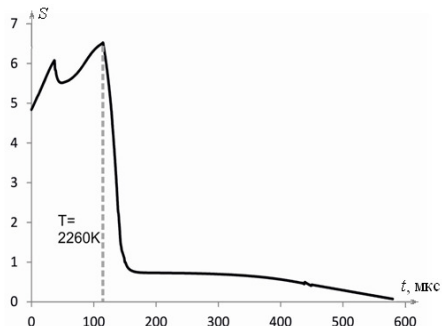


Рис.4. Эволюция пересыщения паров железа.

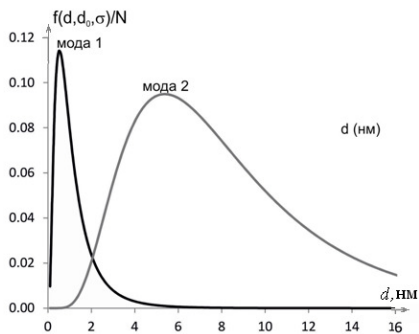


Рис.5. Распределение первичных частиц ТССА по размерам: 1 – первая мода первичных частиц (с малой степенью ассоциации зародышей), 2 – вторая мода первичных частиц, сформированных в результате продолжительной коалесценции зародышей.

Быстрый рост размеров капель второй моды приводит к резкому снижению пересыщения паров железа в паровоздушной смеси и, соответственно, к прекращению нуклеации. Конденсационного роста зародышей, в этом случае не происходит, а их укрупнение происходит только за счет внутримодовой коалесценции зародышей. Таким образом, в системе образуются две моды первичных частиц ТССА. Первая мода формируется из капель с малой степенью ассоциации зародышей. Вторая мода - из капель с большой степенью ассоциации зародышей, образующихся в результате продолжительной коалесценции зародышей.

Литература:

1. *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*. – 2012. – V. 45. – P. 50-57.
2. *Brown, D.M., Wilson, M.R., MacNee, W., Stone, V. and Donaldson, K.* Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: A role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines // *Toxicology and Applied Pharmacology*. – 2001. – V. 175 (3). – P. 191-199.
3. *Donaldson K., Brown D., Clouter A., et al.* The pulmonary toxicology of ultrafine particles // *J Aerosol Med*. – 2002. – V.15. – P 213–220.
4. *Jenkins, N. T., et al.* Surfactant – Dispersion of metal fume particles // *Aerosol Science and Technology*. – 2005. – V. 39 (2). – P. 170-172.
5. *Oberdorster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Lunts, A., Kreyling, W. and Cox, C.* Extrapulmonary translocation of ultrafine carbon particles following whole-body inhalation exposure of rats // *J. Toxicol. Env. Health, part A*. – 2002. – V. 65. – P. 1531-1543.
6. *Oberdorster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W. and Cox, C.* Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain // *Inhal. Toxicol.* – 2004. – V. 16 (6-7). – P. 437-445.
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.
8. *Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А.* Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 2.Формирование слоистых структур. // *Физика аэродисперсных систем*. – 2012. – Вып. 49. – С.90-99.
9. *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).
10. *Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A.* Formation of primary particles in welding fume. // *Journal of Aerosol Science*. – 2013. – V.58. – P.9-16.
11. *Куни Ф.М., Щекин А.К., Гринин А.П.* Теория гетерогенной нуклеации в условиях постепенного создания метастабильного состояния пара. // *Успехи физических наук*. – 2001. – Т.171.,№4. – С.345-385.
12. *Фукс Н.А.* Механика аэрозолей. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – 332с.

13. *Bahadur R., Ressel L.V.* Effect of surface tension from MD simulations on size-dependent deliquescence of NaCl nanoparticles. // *Aerosol Science and Technology*. – 2008. – V.42. – P.369-376.
14. *Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A.* Bimodal size distribution of primary particles in welding fume as a result of coalescence. // *Journal of Aerosol Science*. – doi: 10.1016 / j.jaerosci.2013.09.007.
15. *Estrada P.R., Cuzzi J.N.* Solving the coagulation equation by the moments method. // *The Astrophysical Journal*. – 2008. – V.682. – P.515-526.
16. *Yu M., Lin J., Chan T.* A new moment method for solving the coagulation equation for particles in brownian motion. // *Aerosol Science and Technology*. – 2008. – V.42. – P.705-713.
17. *Fuglsang K., Gram L.K., Markussen J.B., Kristensen J.K.* Measurement of ultrafine particles in emmissions from welding processes. // 16th International Conference on Joining of Materials, May 2011, Elsinore, Denmark, available at <http://www14.force.dk/resources/3878.pdf>.
18. *Brand P., Lenz K., Reisgen U., Kraus T.* Number size distribution of fine and ultrafine particles from various welding processes. // *Annals of Occupational Hygiene*. – 2013. – V.57. – P.305-313.
19. *Ennan A.A., Kiro S.A., Oprya M.V., Vishnyakov V.I.* Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding. // *Journal of Aerosol Science*. – 2013. – V.64. – P.103-110.

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

**Утворення твердої складової зварювального аерозоля.
Частина III. Зростання і коалесценція зародків.**

АНОТАЦІЯ

Розглянуто процеси зростання і коалесценції зародків, що утворюються в плазмі зварювального аерозоля в результаті гетерогенної іон-індукованої нуклеації. Показана наявність інтенсивного перекачування атомів конденсуючої речовини з газової фази в конденсовану фазу, що обумовлене коалесценцією зародків. Цей процес приводить до зменшення пересичення пари конденсуючої речовини в пароповітряній суміші, припиненню нуклеації і початку бімодальної коалесценції. В результаті, до моменту фазового переходу крапель з рідкого стану в твердий, формується бімодальний розподіл первинних частинок ТССА по розмірах - частинки, що утворюються з крапель: з малим ступенем асоціації зародків (внутріньомодова коалесценція) і з великим ступенем асоціації зародків, в результаті їх тривалої коалесценції (внутріньомодова і міжмодова коалесценції).

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

Welding fumes formation. III. Growth and coalescence of the nuclei

SUMMARY

The processes of growth and coalescence of the nuclei formed in the dusty plasma of arc welding due to heterogeneous ion-induced nucleation is studied. There is a high flow rate of condensable atoms from the gas phase into the condensed phase resulting from coalescence of nuclei. This process leads to a decrease in the condensable vapor supersaturation and to the termination of nucleation and start of the bimodal coalescence. As a result, at the moment of phase transition, there is bimodal distribution of the primary particles: the small--size primary particles formed from drops with a low degree of association between the nuclei (intra--modal coalescence only), and the primary large--size particles formed from drops with a high degree of association of nuclei, resulting in their prolonged coalescence (intra--modal and intermodal coalescence).

Вишняков В. И., Длубовский Р. М., Киро С. А., Опря М. В., Эннан А. А.

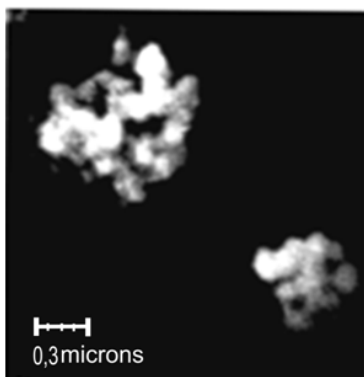
*Физико-химический институт защиты окружающей среды и человека, Одесса
E-mail: serkiro@mail.ru*

Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. Часть IV. Многокомпонентная конденсация.

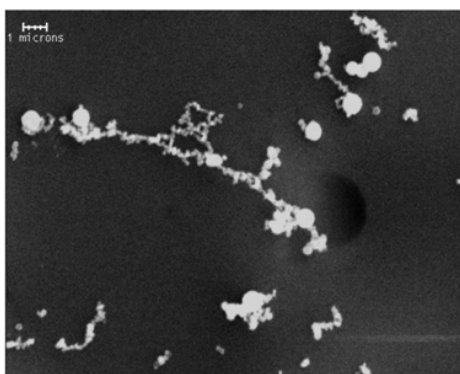
Рассмотрен процесс конденсации многокомпонентной паровоздушной смеси в плазме сварочного аэрозоля. Показано, что конденсация элементов с высоким давлением насыщенного пара (Si, Mn, Ca) происходит в условиях их недосыщения в паровоздушной смеси и приводит к существенному изменению элементного состава первичных частиц. Интенсивный рост зародышей происходит, в основном, за счет их коалесценции и в результате формируется бимодальное распределение первичных частиц по размерам. Экспериментально определены структурно – адсорбционные характеристики образцов ТССА, образующегося при использовании электродов АНО-4 и УОНИ 13/45 и проведено сравнение их удельной поверхности с результатами расчета.

Введение. В предыдущих статьях [1-3] были рассмотрены процессы образования, роста и жидкофазной коалесценции зародышей в термической плазме сварочного аэрозоля. В результате этих процессов формируются наноразмерные первичные частицы, которые при дальнейшей коагуляции образуют ингаляционные частицы твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА). Однако в этих работах не учитывалась многокомпонентность состава конденсирующегося пара, образующегося при испарении сварочных и свариваемых материалов. В [2] уже рассматривалась задача о конденсации бинарной смеси паров как последовательная конденсация одного компонента (кремния) на зародышах другого компонента (железа). Однако эволюция концентрации бинарного раствора в растущей капле зародыша не анализировалась. Такое рассмотрение было обусловлено нашим желанием наиболее подробно изучить процессы формирования слоистой структуры большинства первичных частиц, что удобно делать с использованием простых моделей. Теперь, когда основные процессы детально рассмотрены, можно перейти к изучению более сложных задач, в которых учитывается кинетика многокомпонентной конденсации на растущей капле (компоненты пара могут быть как в пересыщении, так и недосыщении). Именно с такой специфической ситуацией мы сталкиваемся при рассмотрении формирования химического состава первичных частиц ТССА в термической плазме сварочного аэрозоля.

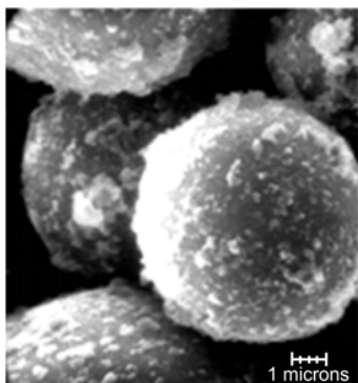
Размер первичных частиц ТССА находится в диапазоне $1 \div 10$ нм, что затрудняет экспериментальное изучение взаимосвязи химического состава, неоднородности структуры и их размера. Первичные частицы объединены в агломераты самой различной формы - ингаляционные частицы ТССА (рис.1). Большая пористость агломератов определяется дисперсным составом первичных частиц.



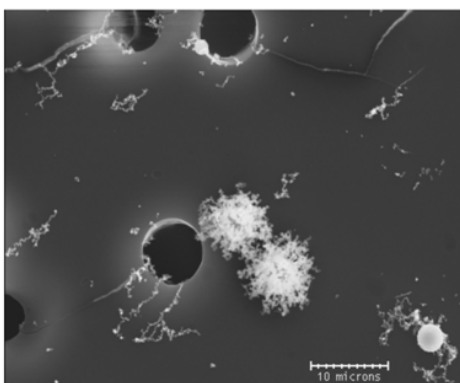
a)



b)



c)



d)

Рис.1. Агломераты первичных частиц ТССА различного вида и размера [4].

Поэтому удельная поверхность ингаляционных частиц ТССА должна коррелировать с удельной поверхностью первичных частиц. Это позволяет провести сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными.

Настоящая работа посвящена построению физической модели конденсации многокомпонентного пара в термической плазме сварочного аэрозоля. Суть подхода излагается на примере ТССА, образующегося при использовании электродов с рутиловым (марка АНО-4) и карбонатно – флюоритовым (УОНИ 13/45) покрытиями. Экспериментально определены структурно – адсорбционные характеристики образцов ТССА и проведено сравнение их удельной поверхности с результатами расчета.

Метод расчета кинетики многокомпонентной конденсации. Гетерогенная ион-индуцированная нуклеация в плазме сварочного аэрозоля определяется работой по образованию зародыша [1] или изменением свободной энергией Гиббса [5,6]:

$$\Delta G = 4\pi r_n^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r_n^3 \frac{\rho}{m_{ca}} kT \ln S + E_\gamma + E_{ex} + E_q, \quad (1)$$

где r_n – радиус зародыша, $\gamma = \gamma_0 r_n / (r_n + 2\delta)$ – поверхностное натяжение капли зародыша, γ_0 – поверхностное натяжение для плоской поверхности, δ – длина Толмена, m_{ca} – масса конденсирующихся атомов, ρ – плотность вещества зародыша, k – постоянная Больцмана, T – температура Кельвина, S – пересыщение пара конденсирующегося вещества, E_γ – добавка к поверхностному натяжению за счет образования двойного слоя на поверхности заряженного зародыша, E_{ex} – изменение свободной энергии за счет обмена энергией между зародышем и средой, E_q – изменение свободной энергии за счет приобретения зародышем заряда.

В многокомпонентной смеси конденсирующихся паров уравнение (1) следует отнести к каждому компоненту и результирующее изменение свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G^* = \sum_i \Delta G_i,$$

где i – номер компонента.

Однако химический состав паровоздушной смеси, которая формируется при остывании потока паров из зоны дугового разряда в результате разбавления окружающим воздухом, такой, что температурные зависимости пересыщения компонентов $S_i = P_i / P_{i,sat}$ (P_i – парциальное давление i -того компонента, $P_{i,sat}$ – давление насыщенного пара i -того компонента) сильно различаются. Поэтому, в момент образования зародышей основного компонента ТССА – железа, пересыщение остальных компонентов паровоздушной смеси много меньше единицы и их влиянием на процесс нуклеации железа можно пренебречь.

Тем не менее, после образования зародыша железа возникают потоки, обусловленные конечными значениями парциальных давлений этих компонентов, что предполагает возможность их конденсации на поверхности капли зародыша

(парциальное давление этих компонентов над поверхностью зародыша железа равно нулю). Допустим, что такая конденсация произошла, и в капле образовался однородный раствор компонентов конденсирующихся веществ.

Согласно закону Рауля [7], если плоская поверхность представляет собой многокомпонентный однородный раствор, то концентрация насыщенного пара i -го компонента паровоздушной смеси над плоской поверхностью многокомпонентного раствора:

$$N_i(\infty) = x_i N(i, \infty), \quad (2)$$

где x_i – мольная доля i -го компонента в растворе, $N(i, \infty)$ – концентрация насыщенного пара над плоской поверхностью чистого i -го вещества.

По определению:

$$x_i = \frac{M_i / \mu_i}{\sum M_i / \mu_i} = \frac{M_i / m_{ai}}{\sum M_i / m_{ai}} = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где M_i – масса i -го компонента в капле, μ_i – его молекулярная масса, m_{ai} – масса атомов i -го вещества, n_i – число атомов (молекул) i -го компонента паровоздушной смеси в капле зародыша.

Концентрация насыщенного пара i -го компонента паровоздушной смеси у поверхности капли радиуса r_d равна:

$$N_{S,i}(r_d) = S_{R,i} N_i(\infty) = x_i S_{R,i} N(i, \infty), \quad (3)$$

где $S_{R,i}$ – изменение давления насыщенного пара за счет кривизны поверхности и обменного взаимодействия, которое определяется модернизированной формулой Кельвина с учетом заряда капли и межфазного взаимодействия [6]:

$$\ln(S_{R,i}) = \frac{m_{ai}}{4\pi\rho_i kT} \left[8\pi\gamma_0 \frac{r_d + 3\delta}{(r_d + 2\delta)^2} - \frac{e^4 \tilde{Z}^3}{3kTr_d^5} - \frac{\tilde{Z}W_d}{r_d^3} - \frac{e^2(1 + Z_0^2 - \tilde{Z}^2)}{2r_d^4} \right]$$

Поток i -го компонента паровоздушной смеси к капле радиусом r_d равен:

$$J_i = \alpha_i \pi r_d^2 v_{Ti} (N_i - N_{S,i}(r_d)), \quad (4)$$

где α_i – коэффициент конденсации i -го вещества, $v_{T,i} = \sqrt{8kT/\pi m_{ai}}$ – тепловая скорость конденсирующихся атомов i -го вещества, N_i – концентрация i -го компонента в паровоздушной смеси, которую можно выразить через $N(i, \infty)$ и текущее значение пересыщения паров i -го компонента в паровоздушной смеси (S_i): $N_i = S_i N(i, \infty)$.

Тогда скорость роста числа атомов i -го компонента паровоздушной смеси в многокомпонентной капле радиусом r_d будет равна:

$$\frac{dn_i}{dt} = \alpha_i \pi r_d^2 v_{Ti} N_i \left(1 - x_i \frac{S_{R,i}}{S_i} \right),$$

при этом изменением радиуса капли определяется выражением:

$$\frac{dr_d}{dt} = \sum_i \left[\frac{\alpha_i v_{T,i} m_{ai}}{4\rho_i} N_i \left(1 - x_i \frac{S_{R,i}}{S_i} \right) \right]. \quad (5)$$

В момент возникновения зародыша железа содержание остальных компонентов в нем равно нулю: $x_{i \neq Fe} = 0$. Поэтому происходит рост капли зародыша за счет конденсации неосновных компонентов.

Результаты расчетов. Расчеты проводились по методике, представленной в [1-3]. В качестве исходных данных выбирались параметры многокомпонентной паровоздушной смеси, которые моделирует плазму сварочного аэрозоля, образующуюся при использовании электродов с рутиловым (АНО-4) и карбонатно – флюоритовым (УОНИ 13/45) покрытиями: АНО-4 (элементный состав) – 36% железа (Fe), 9% кремния (Si), 7% марганца (Mn), 6% калия (K), 3% натрия (Na); УОНИ 13/45 (элементный состав) – 22% железа (Fe), 4% кремния (Si), 5% марганца (Mn), 12% кальция (Ca), 3% калия (K), 6% натрия (Na).

Производился комплексный расчет параметров среды и капель в процессе образования, коалесценции и роста зародышей. Температура среды изменялась от 3000 К до точки плавления железа 1800 К, при которой завершается формирование первичных частиц ТССА. Темп остывания паровоздушной смеси принимался – $0.5 \cdot 10^6$ К/с в случае электродов АНО-4 и $0.6 \cdot 10^6$ К/с для УОНИ 13/45, что определяется интенсивностью выделения паров из зоны дугового разряда: для электродов АНО-4 интенсивность выделения ТССА составляет 10^{-2} г/с, а для УОНИ 13/45 – $1.2 \cdot 10^{-2}$ г/с.

Эволюция параметров капель при многокомпонентной конденсации в паровоздушной смеси, моделирующей плазму сварочного аэрозоля электродов АНО-4, представлена на рис. 2 - 5. На рис. 6 показаны распределения капель по размерам в момент времени $t = 500$ мкс (соответствует половине длительности процесса) и в момент фазового перехода железа, которой завершается формирование первичных частиц ТССА. Началу отсчета времени ($t = 0$ с) соответствует температура паровоздушной смеси 2380 К.

Эволюция параметров капель при многокомпонентной конденсации в паровоздушной смеси, моделирующей плазму сварочного аэрозоля электродов УОНИ 13/45, представлена на рис. 7-10. На рис. 11 представлены распределения капель по размерам в момент времени $t=500$ мкс (соответствующего половине длительности процесса) и в момент фазового перехода железа, которой завершается формирование первичных частиц ТССА. Началу отсчета времени ($t=0$ с) соответствует температура паровоздушной смеси 2320К.

Многокомпонентная конденсация приводит к уменьшению содержания железа в первичной частице до 60 % (рис.3, рис.8). Интенсивный конденсационный рост капель происходит только в момент исчезновения барьера активации роста зародышей (рис.4, рис.9). Резкое уменьшение пересыщения (рис.5, рис.10) приводит к прекращению конденсационного роста. Рост капель до размеров первичных частиц происходит за счет коалесценции. При этом капли первой моды частично испаряются, что поддерживает пересыщение на приблизительно одинаковом уровне. При использовании электродов УОНИ 13/45 увеличение содержания кальция в каплях на последней стадии процесса приводит даже к некоторому росту пересыщения паров железа и кремния (рис.10).

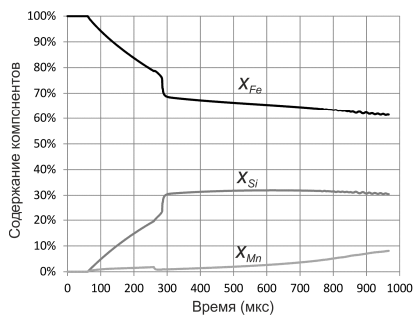


Рис.2. Эволюция радиуса капель.

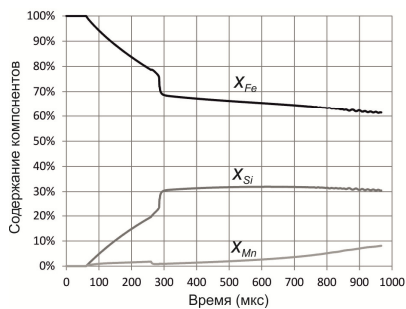


Рис.3. Эволюция состава капель.

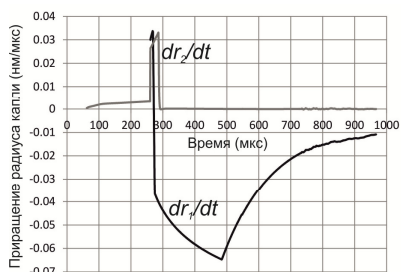


Рис.4. Эволюция приращения радиуса капель.

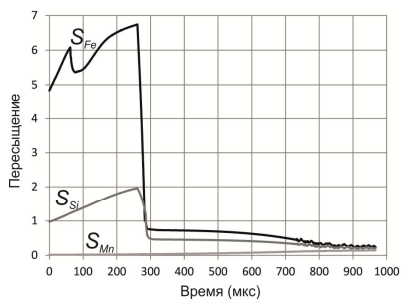


Рис.5. Эволюция пересыщения компонентов паровоздушной смеси.

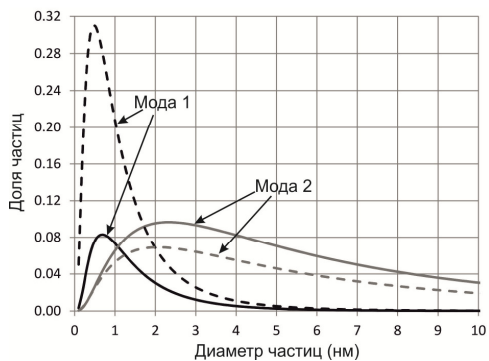


Рис.6. Распределение капель по размеру.
Пунктир соответствует моменту времени 500 мкс.

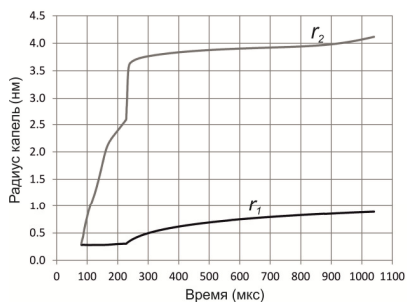


Рис.7. Эволюция радиуса каплеь.

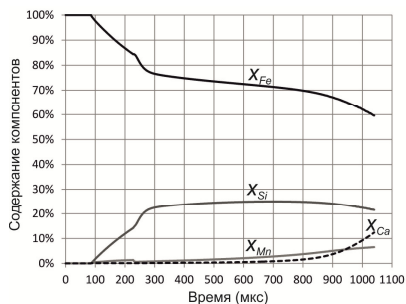


Рис.8. Эволюция состава каплеь.

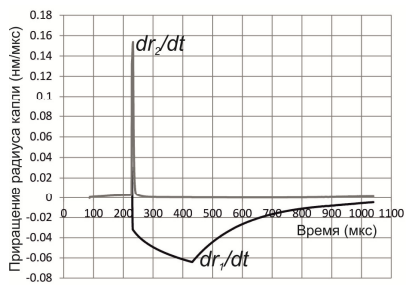


Рис.9. Эволюция приращения радиуса каплеь.

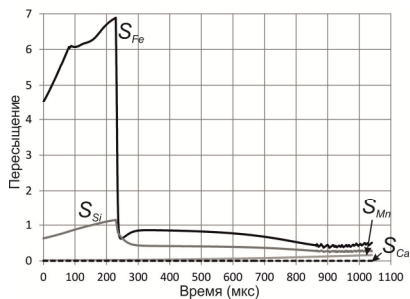


Рис.10. Эволюция пересыщения компонентов паровоздушной смеси.

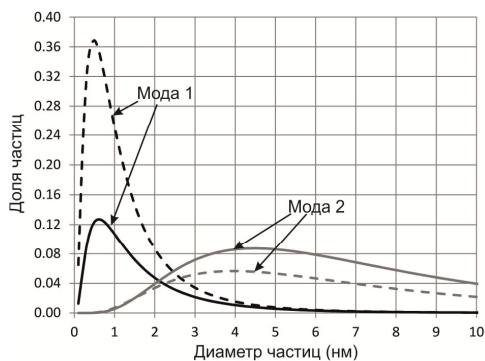


Рис.11. Распределение каплеь по размеру. Пунктир соответствует моменту времени 500 мкс.

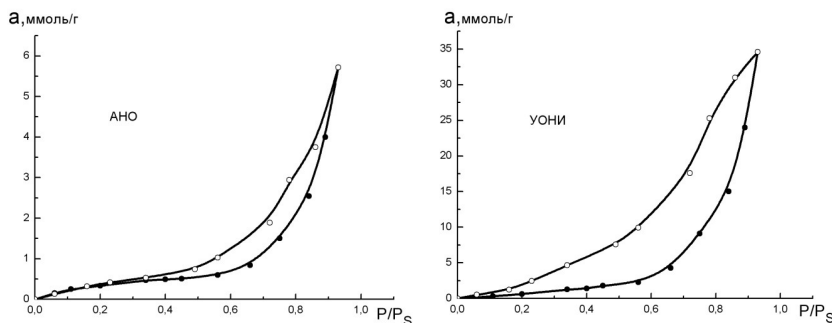


Рис.12. Изотермы адсорбции - ● и десорбции - ○ паров воды образцами ТССА электродов АНО-4 и УОНИ 13/45.

В результате коалесценции первичные частицы имеют бимодальное распределение по размерам [3]. При сварке электродами АНО-4 средний размер первой моды первичных частиц ТССА составляет 1,6нм (медиана $d_{g1} = 1.2$ нм, стандартное отклонение $\sigma_1 = 2.1$), их концентрация $2.4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$; средний размер частиц второй моды – 10нм (медиана $d_{g2} = 6.3$ нм, стандартное отклонение $\sigma_2 = 2.6$), их концентрация $1.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

При использовании электродов УОНИ 13/45 средний размер первой моды первичных частиц ТССА составляет 1.8 нм (медиана $d_{g1} = 1.25$ нм, стандартное отклонение $\sigma_1 = 2.3$), их концентрация $3.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$; средний размер частиц второй моды – 8.9нм (медиана $d_{g2} = 7.3$ нм, стандартное отклонение $\sigma_2 = 1.9$), их концентрация $1.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Отдельно следует отметить, что вследствие падения пересыщения паров кремния, в процессе многокомпонентной конденсации не реализуется механизм образования слоистых структур, который был предложен в [2].

Определение структурных характеристик ТССА. Для определения структурно-адсорбционных характеристик ТССА, образующегося при использовании электродов АНО-4 и УОНИ 13/45, были использованы изотермы адсорбции-десорбции паров воды, полученные с помощью термостатированной при 297.0 ± 0.2 К вакуумной адсорбционной установки с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена-Бакра [8]. Изотермы адсорбции-десорбции приведены на рис.12.

Все изотермы имеют S-образную форму с выраженной петлей капиллярно-конденсационного гистерезиса. Они относятся к II типу по классификации IUPAC и достаточно хорошо описываются с помощью известного двухпара-

метрического уравнения теории полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [9]:

$$\frac{P/P_s}{a(1-P/P_s)} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C-1}{a_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}, \quad (6)$$

где a – величина адсорбции, a_m – емкость монослоя; C – энергетическая константа, характеризующая изменение свободной энергии Гиббса при переходе пара, находящегося в равновесии с жидкостью, на поверхность адсорбента; P/P_s – относительное давление адсорбата.

Изотермы адсорбции паров воды образцами ТССА характеризуются наличием аномальной петли гистерезиса, существующей вплоть до низких значений относительного давления адсорбата. Такая форма петли гистерезиса характерна для нанодисперсных глинистых природных минералов и адсорбентов класса аморфных кремнеземов, состоящих из непористых шаровидных частиц размером $5 \div 15$ нм (глобул), объединенных в более крупные агрегаты. Поэтому, причину несовпадения адсорбционной и десорбционной ветвей практически во всем диапазоне относительных давлений можно объяснить в рамках представлений о подобных процессах, происходящих в глинистых минералах - не жесткостью субмикроскопической структуры адсорбента. В процессе вакуумирования между глобулами в агрегатах и самими агрегатами возникают точечные контакты сцепления размером в несколько атомов, создающие систему пор. Удельная энергия таких контактов достаточно высока и при адсорбции молекулы воды в пределах монослоя не происходит их разрушения [8]. При более высоких давлениях паров адсорбата ($P/P_s > 0.4$) на поверхности частиц и в зазорах между ними появляется конденсационная пленка воды, что приводит к разрушению структуры адсорбента и появлению дополнительных адсорбционных центров, участие которых в десорбционном процессе обуславливает более высокое положение десорбционной ветви изотермы по сравнению с адсорбционной.

Удельная поверхность адсорбентов рассчитывается по формуле

$$S_{y0} = a_m N_A \omega, \quad (7)$$

где N_A – число Авогадро, $\omega = 10.8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ – площадь, занимаемая молекулой адсорбата в монослое. Емкость монослоя a_m определяется из экспериментальных зависимостей рис.12 в соответствии с уравнением (6).

Для электродов АНО-4 емкость монослоя составила $a_m = 0.35 \cdot 10^{-3}$ моль/г, соответственно, $S_{y0} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$. Для электродов УОНИ 13/45 емкость монослоя составила $a_m = 1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/г, соответственно, $S_{y0} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$.

Удельную площадь поверхности 1г ТССА можно оценить по удельной поверхности первичных частиц. Тогда

$$S_{y0} = \frac{6}{\rho_{ТССА}} \frac{d_s^2}{d_V^2},$$

где среднеквадратичный (поверхностный) диаметр первичных частиц ТССА:

$$d_s = d_g \exp(\ln^2 \sigma)$$

и среднекубический диаметр первичных частиц ТССА:

$$d_v = d_g \exp\left(\frac{3}{2} \ln^2 \sigma\right),$$

d_g – медиана распределения первичных частиц ТССА по размеру, σ – стандартное отклонение, которые получаем из представленных на рис.6 и рис.11 распределений, $\rho_{ТССА}$ – плотность ТССА: $\rho_{АНО} = 3.46 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$, $\rho_{УОНИ} = 3.42 \cdot 10^6 \text{ г/м}^3$. Тогда удельная поверхность ТССА электродов АНО-4 составляет $28 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность ТССА электродов УОНИ 13/45 составляет $87 \text{ м}^2/\text{г}$, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Заключение.

Предложена физическая модель процесса конденсации многокомпонентной паровоздушной смеси в термической плазме сварочного аэрозоля. Выполнены расчеты элементного и дисперсного составов первичных частиц ТССА, образующихся при использовании электродов с рутиловым (АНО-4) и карбонатно – флюоритовым (УОНИ 13/45) покрытиями. Показано, что конденсация элементов с высоким давлением насыщенного пара (Si, Mn, Ca) происходит в условиях их недосыщения в паровоздушной смеси ($S \leq 1$) и приводит к снижению содержания железа в первичной частице. По изотермам адсорбции-десорбции паров воды экспериментально определены структурно-адсорбционные характеристики и удельная поверхность ТССА электродов АНО-4 и УОНИ 13/45, которая составляет: $23 \text{ м}^2/\text{г}$ и $80 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно.

Полученные результаты существенно уточняют современные представления о механизме образования первичных частиц ТССА и будут полезны при санитарно – гигиенической оценке сварочных материалов и режимов сварки.

Литература:

1. 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.
2. Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 2. Формирование слоистых структур. // Физика аэродисперсных систем. – 2012. – Вып. 49. – С.90-99.
3. Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 3. Рост и коалесценция зародышей. // Физика аэродисперсных систем. – 2013. – Вып. 50. – С.80-89.
4. 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.

5. *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).
6. *Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A.* Formation of primary particles in welding fume. // Journal of Aerosol Science. – 2013. – V.58. – P.9-16.
7. *Даниэльс Ф., Олберти Р.* Физическая химия.– М.: Мир. – 1978. – 645 с.
8. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наукова думка. – 1975. – 350 с.
9. *Джейкок М., Парфит Дж.* Химия поверхности раздела фаз. – М.: Мир. - 1984. – 269 с.

Вишняков В.І., Длубовский Р.М., Кіро С. А., Опря М.В., Эннан А.А.

**Утворення твердої складової зварювального аерозолі.
Частина IV. Багатокомпонентна конденсація**

АНОТАЦІЯ

Розглянутий процес конденсації багатокомпонентної пароповітряної суміші в плазмі зварювального аерозолі. Показано, що конденсація елементів з високим тиском насиченої пари (Si, Mn, Ca) відбувається в умовах їх недосичення в пароповітряній суміші і приводить до істотної зміни елементного складу первинних частинок. Інтенсивне зростання зародків відбувається, в основному, за рахунок їх коалесценції і в результаті формується бімодальний розподіл первинних частинок по розмірах. Експериментально визначені структурно - адсорбційні характеристики зразків ТССА, що утворюється при використанні електродів АНО-4 і УОНІ 13/45 і проведено порівняння їх питомої поверхні з результатами розрахунку.

Vishnyakov V.I., Dlubovsky R.M., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A.

Welding fumes formation. Part IV. Multicomponent condensation.

SUMMARY

The multicomponent condensation of gas-vapor mixture in the plasma of welding fume is studied. It is demonstrated that condensation of elements with the high pressure of saturated vapor (Si, Mn, Ca) occurs in the conditions of their unsaturated in gas-vapor mixture, and it is the cause of the change of element composition of the primary particles. The intensive growth of the nuclei occurs by their coalescence, in basic, and as a result the bimodal size distribution of the primary particles is formed. The structure – adsorption properties of the particles of welding fume, which formed when the electrodes ANO-4 and UONI 13/45 were used, are defined experimentally; and the comparison of the specific surface of these samples with the results of calculation is made.

ЗОЛОТКО АНДРЕЙ НИКОНОВИЧ



Андрей Никонович Золотко родился 27 июля 1943 года. Вся научная и педагогическая деятельность Андрея Никоновича прошла в Одесском университете им. И.И. Мечникова, который он окончил в 1967 году по специальности "теплофизика".

В 1967 -1970 годах – аспирант кафедры общей физики. В 1971 году защитил кандидатскую диссертацию и с 1971 года – старший преподаватель, а с 1974 года – доцент кафедры общей физики. Одновременно в эти годы он вел активную научную работу, был научным руководителем Лаборатории горения и молекулярных процессов Научно-исследовательской части ОНУ. В 1982 году в Институте химической физики АН СССР защитил докторскую диссертацию по специальности "Химическая физика, физика горения и взрыва". В 1985 - 1988 годах – профессор кафедры, с 1988 года до 2013 года заведующий кафедрой общей и химической физики ОНУ. В 1994 году по инициативе профессора Золотко Министерство образования Украины и Министерство машиностроения, военно-промышленного комплекса и конверсии Украины совместным приказом создали в Одесском национальном университете им. И.И. Мечникова Институт горения и нетрадиционных технологий. С момента создания и по настоящее время Андрей Никонович руководит этим институтом как его директор.

Профессор Золотко А.Н. разработал теории кризисных явлений и горения дисперсных систем, реагирующих стадийно. Он вместе с коллегами и учениками провел широкие экспериментальные и теоретические исследования в различных направлениях физики горения. Это и выявление физических основ факельного горения порошкообразных металлов, результатом чего стала разработка общепризнанного технологического метода - газодисперсного синтеза тугоплавких наноксидов металлов, которые служат основой новых материалов

для целого спектра современных перспективных технологий в различных отраслях промышленности. Это и получение новых функциональных материалов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Оптическая диагностика пылевого пламени; теория воспламенения и горения различных топлив (таких как магнезий, бор, высокозольный уголь, водотопливные эмульсии), динамика химически реагирующих систем вблизи критических точек - вот далеко не полный перечень научных интересов профессора Золотко.

С начала 80-х годов А.Н. Золотко возглавляет научную школу "Физика горения дисперсных систем", которая известна в Украине и имеет широкое международное признание. С 1988 г. А.Н. Золотко является членом Научного совета по вопросам горения АН СССР (с 1992 г. - Российской Академии наук), членом Международного Института горения (США), членом международных редколлегий журналов "Физика горения и взрыва" (Россия) и "Плазмохимия" (Казахстан). Постоянно входит в оргкомитеты Международных симпозиумов по горению, и сам является организатором регулярных международных и всеукраинских конференций и школ-семинаров по вопросам воспламенения и горения дисперсных систем, которые проводятся в ОНУ.

В 1995 году Андрей Никонович Золотко избран действительным членом Академии инженерных наук Украины. Он инициировал организацию при Академии инженерных наук Украины Научного совета по вопросам горения и был избран его председателем. Этот Научный совет объединяет ведущих специалистов Украины в области физики горения.

Результаты научных исследований профессора Золотко А.Н. по фундаментальным и прикладным проблемам горения изложены более чем в 150 публикациях в ведущих научных журналах Украины, России, США, Германии, Великобритании, Франции, Польши, Японии. При его активном участии в качестве руководителя и консультанта защищены 5 докторских и более 20 кандидатских диссертаций.

Под руководством профессора Золотко А.Н. в период с 1998 до 2004 г.г. успешно выполнено 3 международных проекта по программам ИНТАС и СРДФ, участие в которых принимали, кроме сотрудников Института горения и нетрадиционных технологий ОНУ, также ученые из России, Франции, Германии, Норвегии, Израиля и США.

Как преподаватель профессор Золотко А.Н. много внимания уделяет учебно-воспитательной работе со студентами и аспирантами, успешно осуществляет просветительскую деятельность в южном регионе Украины.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Б

Баронецкий В.К. 86
Бойчук Л.В. 54, 62

В

Вишняков В.И. 97, 108

Г

Головко В.В. 86

Д

Длубовский Р.М. 108
Дорошенко А.В. 43

Ж

Желіба Ю.О. 12
Журавлев А.С. 33

З

Захария А.Н. 33
Зинченко Ю.А. 69
Золотко А.Н. 119

К

Калинчак В.В. 33, 69, 92
Каримова Ф.Ф. 92
Киро С.А. 97, 108
Куземко Р.Д. 69

Л

Левандовський В.В. 23

М

Михайленко В.И. 5

Н

Нимич А.В. 86

О

Онищенко В.П. 12
Опарин А.С. 62, 69
Опря М.В. 108
Орловська С.Г. 92

П

Поповский А.Ю. 5

Р

Рокицька Г.В. 23
Рокицький М.А. 23

С

Сидоров А.Е. 54, 62

Х

Харченко С.В. 12
Хлиева О.Я. 43

Ч

Черненко А.С. 33, 69

Ш

Шевчук В.Г. 54, 62
Шестоपालов К.А. 43
Шкоропадо М.С. 92
Шут Н.И. 23
Шут А.Н. 23

Э

Эннан А.А. 108

С

Chen Guangming 43

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 присылается на доработку или отклоняется.

Оформление статьи

Материал статьи должен быть изложен в следующей последовательности:

- 1) номер УДК;
- 2) инициалы и фамилии авторов;
- 3) 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, электронная почта одного из авторов;
- 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, сверху 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.

Таблицы. Таблицы нумеруют только в том случае, если их больше одной. Отступ до таблицы и после нее - 2 интервала. При необходимости таблицы могут иметь заголовки и примечание.

Иллюстрации. Иллюстрации выполняются по ходу изложения текста статьи по мере их упоминания в тексте в РСХ – формате или другом распространенном формате. Под рисунком печатается соответствующая подпись. Надписи, загораживающие рисунок, заменяются цифровыми или буквенными обозначениями и переносятся 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.

Литература. 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:

- a. *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.
- c. *Калинчук 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:

1. *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.
2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // *Abstr. Of 14th Annual meeting of the American Association for aerosol research.* – Pittsburgh, USA. – 1995. – P.37.

Аннотация. предшествующая тексту статьи, пишется на языке статьи одним абзацем, размером букв 12 pt, объемом 6-10 строк. **Аннотации** на других языках к тексту статьи печатаются после списка литературы. Аннотациям предшествуют фамилии и инициалы авторов и название статьи. После слова “АННОТАЦІЯ” или “SUMMARY” с абзаца печатается текст аннотации.

Наукове видання

**ФІЗИКА
АЕРОДИСПЕРСНИХ
СИСТЕМ**

Випуск 50

Міжвідомчий науковий збірник

Російською, українською та англійською мовами

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації
Серія КВ, № 17442-6192 р., від 05.01.2011 р.

Головний редактор **В.В. Калінчак**

Підписано до друку 26.12.2013. Формат 60x84/16.
Умов.-друк. арк. 8.95. Тираж 100 прим.

Надруковано з готового оригінал-макету.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723 28 39. E-mail: druk@onu.edu.ua