

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені І. І. МЕЧНИКОВА

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE
OF UKRAINE
ODESSA I. I. MECHNIKOV NATIONAL
UNIVERSITY

**Фізика
аеродисперсних
систем**

**Physics
of aerodisperse
systems**

ВИПУСК

53

VOLUME

Науковий збірник

Collection of papers

Засновано в 1969 р.

Founded in 1969

**О д е с а
«Одеський національний
університет»
2016**

Приведено результати досліджень тепло- і масообміну в дисперсних системах при протіканні фазових і хімічних перетворень, механізмів утворення дисперсної фази, фізики горіння різноманітних речовин, критичні умови займання та погасання. Окремо розглядається газодинаміка процесів переносу дисперсної фази. Представлено результати досліджень електрофізики дисперсних систем і нелінійних процесів, які протікають в димовій плазмі.

Видання призначено для науковців, які вивчають процеси в аеродисперсних системах, зокрема аерозолях. Воно має бути корисним для студентів та аспірантів фізичних, фізико-технічних, енергетичних і хімічних факультетів, які спеціалізуються в області теплофізики дисперсних систем і фізики плазми, хімічної фізики та гідродинаміки.

Редакційна колегія:

д. ф.-м. н., професор	Калінчак В.В. (Україна)	(головний редактор)
д. ф.-м. н., професор	Алтоїз Б.А. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Асланов С.К. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Ассовський І.Г. (Росія)	
д. ф.-м. н., професор	Драган Г.С. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Гавдзік А. (Польща)	
д. ф.-м. н., професор	Контуш С.М. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Копит М.Х. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Полетаєв М.І. (Україна)	
д. ф.-м. н., професор	Шевчук В.Г. (Україна)	
к. ф.-м. н., доцент	Орловська С.Г. (Україна)	(відп. секретар)
к. ф.-м. н., доцент	Черненко О.С. (Україна)	(техн. секретар)
к. ф.-м. н.	Дараков Д.С. (Україна)	(техн. секретар)
	Карімова Ф.Ф. (Україна)	(техн. секретар)

Друкується згідно рішення Вченої ради ОНУ
від 20 грудня 2016 р.

Включено до Переліку наукових профільних видань України згідно наказу Міністерства освіти і науки України № 1279 від 6 листопада 2014 року.

Адреса редакційної колегії:

65082, Одеса, вул. Пастера, 27,

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,

кафедра теплофізики,

тел. 048 / 723-12-03, 723-62-27

Адреса в Інтернеті: <http://fas-onu.net>

E-mail: teplophys@onu.edu.ua, svetor25@gmail.com, chernalex@ukr.net

UDK 532 + 533.9 + 536 + 537.5 + 622.61

The journal publishes results of studies in the field of heat and mass transfer in disperse systems during phase changes and chemical reactions, mechanisms of dispersed phase formation. Combustion of solid, liquid and gaseous fuels is analyzed, critical conditions of ignition and extinction are considered. Gas-dynamic phenomena that determine a transport of dispersed phase are considered. Studies of electrophysics of disperse systems and non-linear processes in dusty plasma are presented. The journal is intended for scientists and engineers in sphere of disperse systems and, in particular, aerosols. Also it will be useful for students and PhD students of physical, physical-technical, energy and chemical faculties, specializing in the field of thermal and plasma physics of dispersed systems, chemical physics and hydrodynamics.

Editorial Board:

Kalinchak V.V.	<i>(Ukraine)</i>	<i>(Editor-in-Chief)</i>
Altoiz B.A.	<i>(Ukraine)</i>	
Aslanov S.K.	<i>(Ukraine)</i>	
Assovsky I.G.	<i>(Russia)</i>	
Dragan G.S.	<i>(Ukraine)</i>	
Gavdzik A.	<i>(Poland)</i>	
Kontush S.M.	<i>(Ukraine)</i>	
Kopyt N.Kh.	<i>(Ukraine)</i>	
Poletaev N.I.	<i>(Ukraine)</i>	
Shevchuk V.G.	<i>(Ukraine)</i>	
Orlovskaya S.G.	<i>(Ukraine)</i>	<i>(Assistant Editor)</i>
Chernenko A.S.	<i>(Ukraine)</i>	<i>(technical Secretary)</i>
Darakov D.S.	<i>(Ukraine)</i>	<i>(technical Secretary)</i>
Karimova F.F.	<i>(Ukraine)</i>	<i>(technical Secretary)</i>

The journal is published on the decision of the Academic Council of Odessa I. I. Mechnikov National University of 20 December 2016

The journal is included in the list of scientific specialized editions of Ukraine according to the Ministry of Education and Science of Ukraine order № 1279, November 6, 2014.

Address of the Editorial Board:

65082, Odessa, Pasternak str. 27,
Odessa I.I.Mechnikov National University,
Department of Thermal Physics
Phone 048 / 723-12-03, 723-62-27
Internet address: <http://fas-onu.net>
E-mail: teplophys@onu.edu.ua, svetor25@gmail.com, chernalex@ukr.net

ЗМІСТ

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

Алехин А. Д.

Взаимосвязь уравнений состояния малых флуктуационно-дисперсных систем и гравитационного эффекта в макросистемах в критическом состоянии

8

Гоцульский В. Я., Стиранец М. В., Ханчич Е. Ю.

Кондуктометрические свойства спиртовых нановзвесей оксидов металлов

20

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

Study of Octadecane and Docosane droplets melting

29

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

Особливості теплового розширення системи пентапласт – AgI

36

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

Влияние зольности пылеугольного топлива на характеристики его сгорания в пределах фурменной зоны

46

Скоржевский А. В., Алтоиз Б. А., Савин С. Н., Ионов Р. С.

Упругость полимерного композиционного материала с ортотропной структурой

61

Шевченко Н. Н., Литвиненко А. А., Драган Г. С.

Теплофизическая модель криодеструкции биологической ткани

69

Дорош А. К., Шевчук А. В., Гуцол О. А.

Моделирование реологической кривой и механизма течения краски в зазоре измерительной ячейки ротационного вискозиметра

77

ТЕПЛОМАСООБМІН

Skorzhevsky A. V., Altoiz B. A., Savin S. N.

Thermal diffusivity of polymeric composite cured in a magnetic field

90

Олифиренко Ю. А., Конейка А. К., Калинчак В. В., Дараков Д. С., Головки В. В.

Моделирование испарения капель бинарных смесей низших спиртов

96

ФІЗИКА ГОРІННЯ

Калинчак В. В., Черненко А. С., Корчагина М. Н.

Влияние параметров газовой смеси на максимальную температуру и скорость горения углеродной частицы

105

<i>Буланин Ф. К., Сидоров А. Е., Полетаев Н. И., Шевчук В. Г., Буйновський С. Н.</i>	
Экспериментальные исследования окисления боридов металлов	117

ГАЗОДИНАМІКА

<i>Асланов С. А., Косой М. Б.</i>	
Моделирование распада тонкой жидкой струи на капли	126
<i>Ivanitsky G. K., Avdeyeva L. Y., Makarenko A. A.</i>	
Using the effects of hydrodynamic cavitation for purposeful dynamical action on the supramolecular structures	142

ЕЛЕКТРОФІЗИКА

<i>Вишняков В. И.</i>	
Взаимодействие нано-размерных частиц в электронно-пылевой плазме	152

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

<i>Ангельский О. В., Бекшаев А. Я., Максимьяк П. П., Максимьяк А. П., Контуш С. М.</i>	
Лазерно-индуцированная управляемая генерация микропузырьков в водной суспензии поглощающих коллоидных частиц	164

<i>Іменний покажчик</i>	177
<i>Правила для авторів</i>	179

CONTENTS

THERMAL PHYSICS OF DISPERSE SYSTEMS

Alekhin A. D.

The relationship between equations of state for small fluctuation-disperse systems and effect of gravity in macro-systems under the critical condition
(*in Russian*)

8

Gotsulskiy V. Ya, Stiranets M. V., Khanchych K. Yu.

Conductometric properties of alcoholic nanosuspensions of metal oxides
(*in Russian*)

20

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

Study of Octadecane and Docosane droplets melting

29

Shut M. I., Rokitskaya G. V., Rokitskiy M. A., Shut A. M.

Features of penton – AgI system thermal expansion (*in Ukrainian*)

36

Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Voloshin V. S., Zinchenko Yu. A., Kuzemko R. D.

Influence of gaseous mixture parameters on the maximum burning temperature and combustion rate of carbon particle (*in Russian*)

46

Altoiz B. A., Savin S. N., Skorzhhevsky A. V., Ionov R. S.

The elasticity of the polymeric composite material with orthotropic structure
(*in Russian*)

61

Shevchenko M. M., Lytvynenko O. O., Dragan G. S.

Thermophysical modeling of biological tissue cryoablation (*in Russian*).

69

Dorosh A. K., Shevchuk A. V., Hutsol O. A.

Modelling of the rheological curve and printing ink flow mechanism in rotary viscometer measuring cell clearance (*in Russian*)

77

HEAT AND MASS TRANSFER

Skorzhhevsky A. V., Altoiz B. A., Savin S. N.

Thermal diffusivity of polymeric composite cured in a magnetic field

90

Olifirenko J. O., Kopeyka A. K., Kalinchak V. V., Darakov D. S., Golovko V. V.

Lower alcohols binary mixtures droplets evaporation simulation (*in Russian*)

96

COMBUSTION PHYSICS

Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Korchagina M. N.

Influence of gaseous mixture parameters on the maximum burning temperature and combustion rate of carbon particle (*in Russian*)

105

<i>Bulanin Ph. K., Sydorov A. E., Poletaev N. I., Shevchuk V. G., Buynovsky S. N.</i> Experimental studies of the oxidation of metal borides (<i>in Russian</i>)	117
---	-----

GAS-DYNAMICS

<i>Aslanov S. A., Kosoy M. B.</i> Model operation of a disintegration of a thin fluid stream on drops (<i>in Russian</i>)	126
--	-----

<i>Ivanitsky G. K., Avdeyeva L. Y., Makarenko A. A.</i> Using the effects of hydrodynamic cavitation for purposeful dynamical action on the supramolecular structures (<i>in Russian</i>)	142
---	-----

ELECTROPHYSICS

<i>Vishnyakov V. I.</i> Interaction of nano-sized particles in a dust-electron plasma (<i>in Russian</i>)	152
--	-----

AEROSOLS PHYSICS

<i>Angelsky O. V. , Bekshaev A. Ya., Maksimyak P. P., Maksimyak A. P., Kontush S. M.</i> Laser-induced controllable generation of micro-bubbles on water suspension of absorptive colloid particles (<i>in Russian</i>)	164
<i>Name index</i>	177
<i>Rules for authors</i>	179

ТЕПЛОФІЗИКА ДИСПЕРСНИХ СИСТЕМ

УДК 532.536.

Алехин А. Д.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Взаимосвязь уравнений состояния малых флуктуационно-дисперсных систем и гравитационного эффекта в макросистемах в критическом состоянии

На основе флуктуационной теории фазовых переходов макро-систем предложена флуктуационно-дисперсная структура малых ограниченных систем в критическом состоянии. Отличительной особенностью такой структуры является равенство числа флуктуаций параметра порядка $N_f(s)$ в поверхностном слое $s=4\pi l^2$ радиуса l и их числа $N_f(v)$ в объеме $v=4/3 \cdot \pi(l-2R_c)^3$. Оценены линейные размеры такой малой сферической системы и их связь с температурой и химическим потенциалом, подобно соотношениям М. Фишера $t \sim l^{-1/\nu}$, $\Delta\mu \sim l^{-1/\xi}$. Исходя из качественно одинаковых немонотонных температурных зависимостей различных свойств макронеоднородных систем в поле гравитации Земли и малых ограниченных систем в критическом состоянии предложен вид уравнения состояния малых ограниченных систем, апробированный на основе экспериментальных данных.

Вступление. В настоящее время продолжаются экспериментальные и теоретические исследования критического состояния вещества как в макроскопических образцах [1-4], линейные размеры которых L значительно превосходят радиус корреляции системы ($L \gg R_c$), так и в малых ограниченных системах размером $l \geq 2R_c$ [5-6]. В современной научной литературе это критическое состояние вещества именуется как сверхкритический (СКФ) [7] или критический флюид (КФ) [8]. Интерес к этим исследованиям, в первую очередь, связан с широким практическим использованием уникальных свойств СКФ в новейших промышленных технологиях [7].

Успешное практическое использование уникальных свойств КФ зависит от адекватного выбора уравнения состояния вещества как в макро- так и в малых ограниченных системах. Для построения такого уравнения состояния макросистем в [4] использованы результаты экспериментальных исследований гравитационного эффекта: высотных и температурных зависимостей градиента плотности dp/dz , интенсивности рассеянного света $I(z) \sim dp/dP(z) \sim \beta_T$, сжимаемости $\beta_T \sim R_c^{2-\eta}$, радиуса корреляции R_c пространственно неоднородного вещества в критическом состоянии, а также данные немонотонных температурных зависимостей малых флуктуационно-дисперсных систем различного размера в критическом состоянии.

1. Структурные характеристики малых флуктуационно-дисперсных систем в критическом состоянии. Ранее в работах [4,8,12] на основе флуктуа-

ционной теории фазовых переходов (ФТФП) [9-11] показано, что физический механизм успешного использования уникальных свойств КФ в современных промышленных технологиях как макро так и малых ограниченных систем связан с флуктуационно-структурными характеристиками КФ: радиусом корреляции R_c , числом флуктуаций параметра в одном моле вещества N_ϕ , плотностью вещества $\rho_\phi \geq 3\rho_k$ внутри малых флуктуационных объемов $v_\phi = 4/3 \pi R_c^3$.

Для малых ограниченных систем М. Фишером [5,6] вблизи критической точки (КТ) предложены уравнения для R_c и термодинамического потенциала $\Phi_{синг}$ в виде

$$R_c = l f_{R_c}(at \cdot l^{1/\nu}, b\Delta\mu \cdot l^{1/\xi}), \quad \Phi_{синг} = l^{-3} f_{\Phi_{синг}}(at \cdot l^{1/\nu}, b\Delta\mu \cdot l^{1/\xi}). \quad (1)$$

Здесь f_{R_c} и $f_{\Phi_{синг}}$ – масштабные функции радиуса корреляции и термодинамического потенциала, $t = (T - T_k)/T_k$; $\Delta\mu = (\mu - \mu_k)/\mu_k$; T_k и μ_k – критические значения температуры и химического потенциала; ν и ξ – критические показатели флуктуационной теории фазовых переходов (ФТФП) [9-11]. Исходя из (1) М. Фишером [5,6] при условии $R_c \rightarrow 1$ предложена связь термодинамических величин $\Delta\mu$ и t с линейным размером ограниченной системы l ($\Delta\mu \sim l^{-1/\xi}$, $t \sim l^{-1/\nu}$).

К сожалению, в [5,6], а также в дальнейших исследованиях [13-20] вид масштабных функций f_{R_c} и $f_{\Phi_{синг}}$, которые определяют уравнение состояния малых ограниченных систем $l \geq R_c$ вблизи КТ, не установлен.

Для построения такого уравнения состояния вещества следует разработать конкретную физическую модель малых флуктуационно-дисперсных систем. В первую очередь, в таких малых системах необходимо учесть роль поверхностных явлений. В этой модели можно полагать, что число флуктуаций параметра порядка $N(s)$ в поверхностном слое $s = 4\pi l^2$ малой сферической системы радиуса l должно быть сравнимо с числом флуктуаций параметра порядка $N(v)$ в объеме малой системы $v = 4/3\pi (l - 2R_c)^3$, а именно:

$$N(s) = 4\pi l^2 / 4\pi R_c^2 \approx N(v) = 4/3 \pi (l - 2R_c)^3 / 4/3 \pi R_c^3. \quad (2)$$

Из (2) следует соотношение $R_c/l \approx 1 - 6R_c/l$, на основе которого находим связь между размером малой системы l и радиусом корреляции R_c

$$l \approx 10 \cdot R_c \quad (3)$$

Тогда, используя в (3) величину радиуса корреляции $R_c = r_0 \cdot t^{-\nu}$, ($r_0 = (3 \div 5) \text{Å}$, $\nu \approx 2/3$) [4, 21], определим во флуктуационной области температур ($t = 10^{-5} \div 10^{-2}$) размеры малых флуктуационно-дисперсных систем $l = (10^{-1} \div 10) \text{ мкм}$.

Исходя из вида температурной и полевой зависимости радиуса корреляции вдоль термодинамических направлений критической изохоры $R_c \sim t^{-\nu}$ и критической изотермы $R_c \sim \Delta\mu^{-\xi}$, находим взаимосвязь термодинамических параметров t и $\Delta\mu$ малых ограниченных систем с линейным размером системы l

$$t \sim l^{-1/\nu}, \quad \Delta\mu \sim l^{-1/\xi} \quad (4)$$

Как видно, полученный результат (4) полностью соответствует выводам М. Фишера [5,6] (1).

Для дальнейшего описания физической модели малых ограниченных систем воспользуемся результатами исследований еще одной структурной характеристики КФ – плотностью вещества $\bar{\rho}_\phi \geq 3\rho_k$ внутри флуктуационного объема $v_\phi = 4/3 \pi R_c^3$ [12]. Используя этот результат можно сделать вывод об отсутствии гравитационного эффекта внутри крупномасштабных флуктуаций параметра порядка.

Такой же вывод следует из положений ФТФП [9-11], что в малых флуктуационных объемах $v_0 \approx l^3$ вблизи КТ амплитуда флуктуаций параметра порядка

$$\left\langle \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_k} \right)^2 \right\rangle_{v_0}^{1/2} = \left(\frac{k_B T}{v_0} \beta_T \right)^{1/2}$$

по своей величине сравнима с самим параметром порядка $(\rho - \rho_k)/\rho_k = \rho_k^{-1} \frac{d\rho}{dz} l$ [4, 22] в поле гравитации Земли.

На основе этих соотношений в [4,22] были определены линейные размеры такой пространственно однородной системы $l \leq 10^{-2} t^{1/5}$ (см), в которой флуктуационный характер движения молекул полностью разрушает высотное изменение плотности вещества. Расчеты показали, что во флуктуационном диапазоне температур $(t = (10^{-5} \div 10^{-2}))$ вещество становится пространственно однородным в слое вещества высотой $l = (10^{-1} \div 10)$ мкм ($l \gg R_c$). То есть в таких тонких слоях толщиной l явление гравитационного эффекта полностью отсутствует.

Ясно, что результаты теоретических исследований [13-20] требуют экспериментальной проверки, что связано со значительными трудностями. Действительно реально заполнить каждый отдельный малый изолированный объем размером $l = (10^{-1} \div 10)$ мкм, который является лишь частью большой макроскопической экспериментально исследованной системы размером $L \gg l$, критической плотностью вещества ($\bar{\rho} \approx \rho_k$) практически очень сложно. Поэтому и сопоставление результатов этих экспериментов с теоретическими расчетами в лучшем случае может носить качественный характер.

2. Гравитационный эффект – высотное распределение свойств малых пространственно однородных горизонтальных слоев КФ. Необходимо все же отметить, что объективную информацию о свойствах вещества в малых ограниченных системах можно получить, изучая особенности поведения неоднородных макроскопических систем размером $L \gg l$ в гравитационном поле вблизи КТ. Дело в том, что в реальных условиях проведения физического эксперимента вследствие неограниченного возрастания сжимаемости вещества под действием поля гравитации Земли $h = \rho_k g z \cdot P_k^{-1}$ в состоянии равновесия КФ становится пространственно неоднородным по высоте. Исходя из представленных выше в п. 1. расчетов свойств малых ограниченных систем именно такая неод-

нородная макросистема размером $L = (1 \div 10)$ см состоит из непрерывного высотного распределения малых флуктуационных систем - пространственно однородных тонких горизонтальных слоев вещества размером $l = (10^{-1} \div 10)$ мкм [4, 22]. Индивидуальные характеристики этих тонких однородных слоев вещества определяют и непременно влияют на свойства общей макроскопической системы размером $L \gg l$.

Исходя из данных гравитационного эффекта, полученных оптическими методами светорассеяния, рефрактометрическим и нейтронным [4, 23, 24] показывает, что в поле гравитации Земли $h = \rho_K g z / P_K$ в области температур $(t = (10^{-5} \div 10^{-2}))$ в камерах высотой $L \approx (1 \div 10)$ см плотность вещества $\rho(z)$ изменяется на 10÷15%. В то же время, градиент плотности $d\rho/dz(z, t)$ и интенсивность рассеянного света $I(z, t)$ – изменяется с высотой почти на два порядка (z – высота, отсчитанная от уровня с критической плотностью вещества).

Совместный анализ многочисленных экспериментальных данных гравитационного эффекта [4, 25-27], полученных оптическими методами светорассеяния и рефрактометрическим впервые показал, что в неоднородном критическом флюиде под действием поля гравитации Земли $|h| = |\rho_K g z / P_K|$ возникает внутреннее неоднородное электромагнитное поле, значительно превышающее высотное изменение полевой переменной h

$$|\Delta U| = |\Delta \mu| = |\Delta P| = (10 \div 10^2), \quad |h| \gg |h| \text{ [4, 25-27]},$$

$$\Delta \mu = (\mu - \mu_K) \cdot \rho_K / P_K, \quad \Delta P = (P - P_K) / P_K.$$

3. Немонотонные температурные зависимости различных свойств макронеоднородных систем в поле гравитации Земли. Анализ данных гравитационного эффекта [4, 25-27] впервые показал также, что действие внутреннего электромагнитного поля $|\Delta U| = |\Delta \mu(h, T_K, L)| \gg |h|$ приводит к немонотонной температурной зависимости различных свойств неоднородного вещества в критическом состоянии: интенсивности рассеянного света

$$I(t) \sim d\rho/d\mu \sim R_c^{2-\eta} = (t^{-\nu} \Phi(Z^*))^{2-\eta};$$

сжимаемости $d\rho/d\mu$; радиуса корреляции R_c на различных фиксированных высотах z , то есть при постоянных полях $\Delta \mu(h)$. Здесь $\Phi(Z)$ – масштабная функция масштабного параметра $Z = \Delta \mu / t^{\nu/\xi}$ ФТФП [9-11]. Максимальные значения этих характеристик неоднородного вещества соответствуют не критической температуре T_K , а температурам $T_m > T_K$.

В качестве примера, на рис. 1, 2 представлены экспериментальные данные немонотонных температурных зависимостей интенсивности рассеянного света $I(t) \sim \beta_T$ и радиуса корреляции $R_c(t)$ во фреоне-113 при постоянных полях $\Delta \mu(h)$ на высотах $z = (0 \div 20)$ мм, отсчитанных от уровня критической изохоры.

Как видно из рис. 1, 2, максимальные величины этих характеристик неоднородного вещества соответствуют не критической температуре T_K , а температурам $T_m > T_K$.

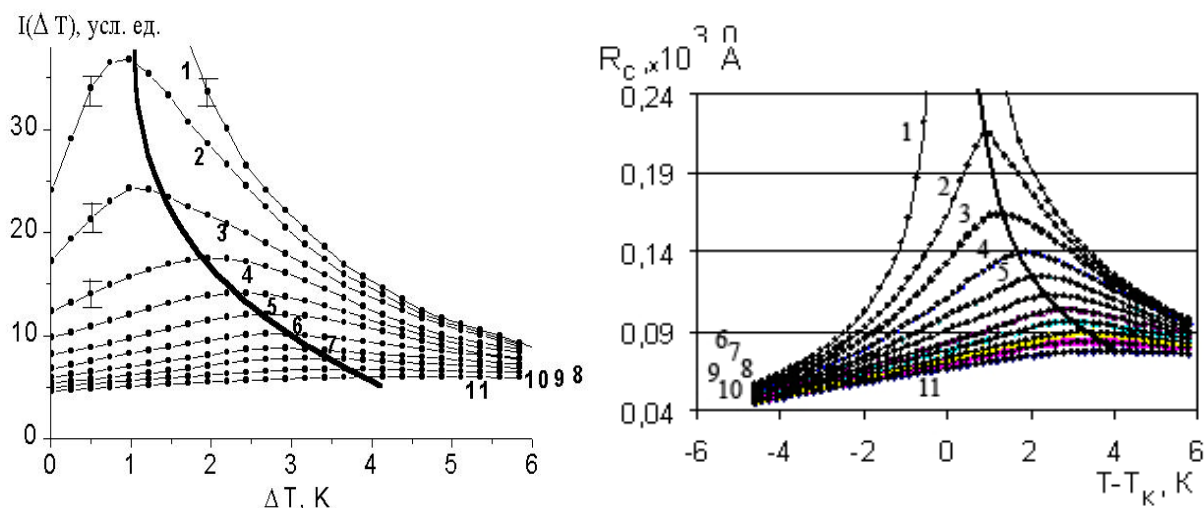


Рис. 1, 2. Температурные зависимости интенсивности рассеянного света $I(t) \sim R_c^{2-\eta}$, рис. 1. и радиуса корреляции $R_c(t)$, рис. 2. при фиксированных полях $\Delta\mu(h) \sim z$ – на фиксированных высотах z неоднородного вещества (фреон-113) в гравитационном поле:

1 – 0 см; 2 – 0.2 см, 3 – 0.4 см, ... , 11 – 2.0 см.

Ранее в работах [4,30] были исследованы свойства неоднородного вещества вдоль этой линии экстремумов интенсивности рассеянного света на высотах $h \neq 0$, что соответствует условию

$$\left(\frac{dI}{dt} \right)_h \sim \left(\frac{d\beta_t}{dt} \right)_h \sim \frac{d\Phi(z^*)}{dz^*} \frac{dz^*}{dt} = 0. \quad (5)$$

Согласно (5) [4,30], вдоль линии экстремальных значений восприимчивости вещества масштабная переменная $z^* = \Delta\mu t^{-\beta\delta}$ ФТФП [9-11] является постоянной величиной. Условие $z^* = \text{const}$ одновременно означает постоянство масштабных функций $\Phi(z^*)$, $d\Phi/dz^*(z^*)$ вдоль этой линии. Тогда, согласно ФТФП, равновесные свойства вещества в этих условиях (5) описываются степенными зависимостями от температуры: радиуса корреляции $R_c \sim t^{-\nu}$, плотности $\Delta\rho = dF_\phi/d\mu \sim t^\beta$, восприимчивости $d\rho/d\mu = d^2F_\phi/d\mu^2 \sim t^{-\gamma}$ как на критической изохоре или границе раздела фаз; и «полевыми» (высотными) зависимостями: радиуса корреляции $R_c \sim h^{-\xi}$, плотности $\Delta\rho(h) \sim |h|^{1/\delta}$, восприимчивости $d\rho/d\mu \sim |h|^{1/\delta-1}$ – как вдоль критической изотермы. Сделанные выводы об указанных свойствах макронеоднородных систем вдоль линий их экстремумов $I(t_m) \sim d\rho/d\mu \sim R_c^{2-\eta} = (t_m^{-\nu} \Phi(z^*))^{2-\eta}$ полностью подтверждаются экспериментально [4, 30].

Исходя из взаимосвязи величины внутреннего поля $\Delta\mu(L) \sim L^{-x}$ ($x=0.4$) [4, 26, 27] в неоднородной макросистеме с линейным размером системы L , полученные данные (рис. 1, 2.) можно трактовать как немонотонные температурные зависимости интенсивности рассеянного света $I(t) \sim R_c^{2-\eta}$ и радиуса корреляции $R_c(t)$ вещества в камерах различного линейного размера L . То есть, уменьшение линейного размера макросистемы L соответствует увеличению поля $\Delta\mu(h)$.

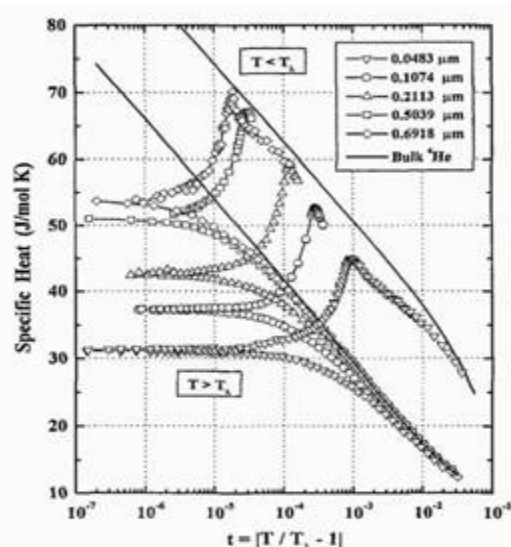


Рис. 3. Зависимость теплоемкости для системы ${}^4\text{He}$ от температуры [33] при различных линейных размерах системы l .

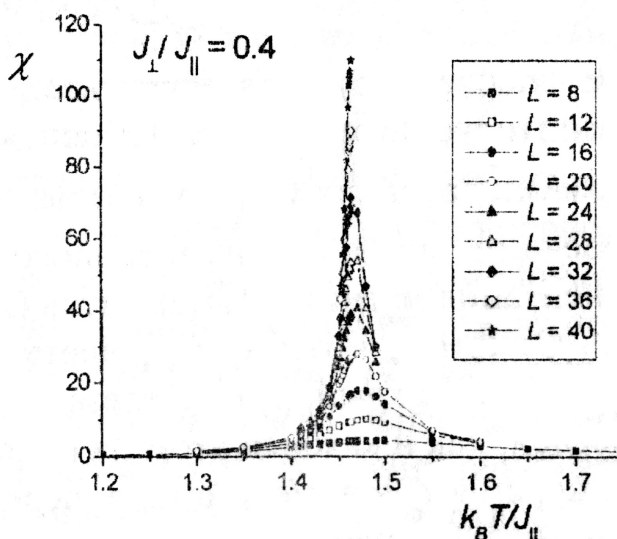


Рис. 4. Температурная зависимость восприимчивости для модели магнитной сверхрешетки Fe_2V_{13} [35] при различных размерах решетки l .

При этом, из рис. 2. видно, что радиус корреляции системы уменьшается, а температура t_m экстремумов увеличивается.

Сделанные выводы подтверждаются экспериментальными данными высотной и температурной зависимости интенсивности рассеянного света $I(L, h, t)$ и радиуса корреляции $R_c(L, h, t)$ в неоднородных пентане и фреоне-113 в камерах различной высоты L : (2, 4, 10) см [4, 26, 27]. Эти данные показали, что при уменьшении высоты камеры L на одинаковых высотах относительно уровня критической изохоры $z = \text{const}$ $I_1(L_1=10 \text{ см}) \sim R_c^{2-\eta} > I_2(L_2=4 \text{ см}) \sim R_c^{2-\eta} > I_3(L_3=2 \text{ см}) \sim R_c^{2-\eta}$. Этот результат свидетельствует о том, что в камерах различной высоты L на одинаковых высотах z относительно уровня критической изохоры выполняется неравенство $\Delta\mu_1(L=10 \text{ см}) < \Delta\mu_2(L=4 \text{ см}) < \Delta\mu_3(L=2 \text{ см})$, подобное условию М. Фишера [5,6] (4).

5. Немонотонные температурные зависимости теплоемкости и восприимчивости в малых ограниченных системах в критическом состоянии. В дальнейшем, гораздо позже, в работах [31-35] и других подобные немонотонные температурные зависимости были получены при исследовании теплоемкости в малых ограниченных системах $l \ll L$. Для примера на рис. 3. приведены немонотонные температурные зависимости теплоемкости в ${}^4\text{He}$ в малых ограниченных системах в условиях невесомости космического полета. Как видно из этих экспериментальных данных, при уменьшении линейного размера системы величина теплоемкости вдоль линии экстремумов $C_v(t_m)$ уменьшается, а температура t_m увеличивается ($C_v(l_2) > C_v(l_1)$ ($l_2 > l_1$, $t_{m2} \sim l_2^{-1/\nu}$, $t_{m1} \sim l_1^{-1/\nu}$).

Количественный анализ этих экспериментальных данных поведения теплоемкости $C_v(t)$ в ${}^4\text{He}$, представленных на рис. 3 показал, что вдоль линии их экстремальных значений величина теплоемкости подчиняется соотношению

$C_v(t) \sim |t|^{-\alpha}$ ($\alpha = 0.12$), подобному направлению критической изохоры. Зависимость $C_v(t, l)$ от линейного размера системы имеет вид $C_v(l) \sim (l^{-1/\nu})^{-\alpha} \sim l^{\alpha/\nu}$. При этом величина критического показателя степени $\alpha/\nu=0.19$, подтверждается экспериментально. Полученный результат согласуется с соотношением М. Фишера [5,6] $t \sim l^{-1/\nu}$ (4) при $\nu=0.636$. То есть, при увеличении линейного размера малой ограниченной системы теплоемкость вещества увеличивается.

Такие же немонотонные температурные зависимости различных термодинамических откликов: теплоемкости $C_v(t, l)$, магнитной восприимчивости $\chi(t, l)$ в тонких магнитных пленках Fe_2V_{13} были получены методом Монте-Карло [35]. Полученные результаты приведены на рис. 4. Из этого рисунка также следует, что при уменьшении линейного размера магнитной системы величина магнитной восприимчивости $\chi(t, l)$ уменьшается, а температура максимума t_m увеличивается.

Подобный анализ был проведен вдоль линии экстремальных значений магнитной восприимчивости $\chi(t, l)$ системы Fe_2V_{13} (рис. 4.) [35].

Анализ этих данных показывает, что температурная зависимость восприимчивости $\chi(t)$ подчиняется соотношению $\chi(t) \sim t^{-\gamma}$ ($\gamma \approx 1.25$), что соответствует термодинамическому направлению критической изохоры. В то же время зависимость $\chi(l)$ от линейного размера l подчиняется соотношению $\chi(l) \sim l^2$. Этот результат соответствует полевой зависимости восприимчивости $\chi(\Delta\mu) \sim |\Delta\mu|^{-2\xi}$ вдоль направления критической изотермы при условии выполнения соотношения М. Фишера $|\Delta\mu| \sim l^{-1/\xi}$ [5,6] (1), (4) для малых ограниченных систем.

Как видим, представленный выше анализ результатов [25-35] (рис. 1-4) однозначно свидетельствует о качественно аналогичном немонотонном температурном поведении различных свойств макро- и малых ограниченных систем при фиксированных значениях критических полей разной природы $\Delta\mu(L, l)$ ($\Delta\mu \sim L^{-x}$, $\Delta\mu \sim l^{-1/\xi}$). Эти экспериментальные данные свидетельствуют о прямой связи свойств малых ограниченных систем вблизи КТ со свойствами систем макроскопических, которые описываются известными масштабными уравнениями ФТФП [9-11] и уравнениями гравитационного эффекта в макросистемах [4,36].

Исходя из этого, вид уравнения состояния радиуса корреляции $R_c(t, \Delta\mu)$ и связанных с ним различных свойств КФ: сжимаемости $\beta_T \sim R_c^{2-\eta} \sim t^{-\gamma}$, теплоемкости $C_v \sim R_c^{\alpha/\nu} \sim t^{-\alpha}$ в малых ограниченных систем необходимо искать на основе ФТФП макросистем [9-11] с использованием соотношений М.Фишера [5,6] $\Delta\mu \sim l^{-1/\xi}$ и $t \sim l^{-1/\nu}$ (1), (4).

В дальнейшем конкретный вид масштабной функции для малых ограниченных систем в более широком интервале параметров t , $\Delta\mu$ может быть представлен с использованием параметрического уравнения состояния вещества [37], полученного в [4, 36] для макронеоднородных систем в критическом состоянии.

6. Физические механизмы немонотонных температурных зависимостей различных свойств макронеоднородных и малых ограниченных КФ.

В настоящей работе эти немонотонные температурные зависимости качественно поясним, используя вид высотной и температурной зависимости интенсивности рассеянного света $I(z,t) \sim (d\rho/dP)_T(z, t)$ и сжимаемости $\beta_T \sim (d\rho/dP)_T(z, t)$ (рис. 1) неоднородной системы в поле гравитации Земли [30].

$$I(z,t) \sim \beta_T \sim \left[at^\gamma + b(\Delta\rho(z,t))^{\delta-1} \right]^{-1} \quad (6)$$

Из (6) следует, что вдали от критической температуры ($t \geq 10^{-2}$), при условии $at^\gamma \gg b(\Delta\rho)^{\delta-1}$ и уменьшении t интенсивность рассеянного света $I(z,t) \sim d\rho/dP$ возрастает. Однако, вблизи критической температуры ($t \approx 10^{-5}$) при условии $at^\gamma \ll b(\Delta\rho)^{\delta-1}$ при увеличении t величина параметра порядка $\Delta\rho(z,t)$ уменьшается (рис. 1). Таким образом, интенсивность рассеянного света $I(z,t) \sim d\rho/dP$ возрастает. Такое поведение сжимаемости вещества β_T приводит к немонотонной температурной зависимости интенсивности рассеянного света $I(z, t) \sim \beta_T(z, t)$. При этом максимальное значение интенсивности рассеянного света будет соответствовать закритической области температур.

Поясним теперь с помощью соотношения (6) немонотонные температурные зависимости различных свойств малых ограниченных систем $l \approx 10R_c$ (3) (рис. 3-4). Для этого воспользуемся схематическим видом двух малых систем сферической формы: радиусами r_1 и r_2 ($r_1 \gg r_2$, $v_1 \sim r_1^3 \gg v_2 \sim r_2^3$).

В образцах $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ плотность заполнения критическим флюидом равна критической ($\rho_1(r_1) = \rho_2(r_2) = \rho_k$). То есть, величина параметра порядка в обоих малых объемах $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ равна 0 ($\Delta\rho(r_1, r_2) = (\rho(r_1, r_2) - \rho_k)/\rho_k = 0$). При этом число молекул вещества в различных объемах будет различным ($n_1(v_1) \gg n_2(v_2)$).

Эти малые объемы $v_1(r_1) \gg v_2(r_2)$ рассмотрим при трех температурах: 1 – вне флуктуационной области при $t_1 \geq 10^{-1}$; 2 – во флуктуационной области $t_2 \leq 10^{-2}$; 3 – вблизи критической температуры $t_3 = (10^{-5} \div 10^{-4})$. Вдали от критической температуры вне флуктуационной области, согласно ФТФП [9-11], крупномасштабные флуктуации параметра порядка отсутствуют. В этом случае при $t_1 \geq 10^{-1}$ малые сферические объемы $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ полностью заполнены молекулами вещества. Во флуктуационной области температур $t_2 \leq 10^{-2} \ll t_1$ в малых объемах $v_1 \gg v_2$ начинается процесс образования и распада флуктуаций параметра порядка.

Необходимо отметить, что некоторая часть молекул вещества, взаимодействующих с внутренней поверхностью ограничивающего объема, не принимает участия в процессе образования и распада флуктуаций параметра порядка. Поэтому количество молекул вещества $n_{\phi 1}(r_1)$ и $n_{\phi 2}(r_2)$, принимающих участие в процессе образования флуктуаций параметра порядка, станет меньше первоначального их количества: ($n_{\phi 1}(r_1) < n_1(r_1)$, $n_{\phi 2}(r_2) < n_2(r_2)$). В результате средняя плотность вещества $\rho^*(t)$ в малых объемах $v_1 \gg v_2$ становится меньше первоначальной критической плотности заполнения веществом ρ_k

$$(\rho_1^*(v_1, t_2) < \rho_k \text{ и } \rho_2^*(v_2, t_2) < \rho_k).$$

В связи с этим величины параметров порядка $\Delta\rho_1 = (\rho_k - \rho_1)/\rho_k > 0$ и $\Delta\rho_2 = (\rho_k - \rho_2)/\rho_k > 0$ в обоих образцах $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ становятся отличными от нуля.

Свяжем теперь параметры порядка $\Delta\rho(t, r_1, r_2)$ в ограниченных системах $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ с их радиусами r_1 и r_2 . Выше было показано, что величина параметра порядка $\Delta\rho$ зависит от относительного числа молекул в поверхностном слое малого объема $n_s(r)$ и в объеме $n_v(r)$. Для образцов различного размера r_1 и r_2 можно записать: $n_s(r_1) \sim r_1^2$, $n_v(r_1) \sim r_1^3$, $n_s(r_2) \sim r_2^2$, $n_v(r_2) \sim r_2^3$. Исходя из этих соотношений, величины параметров порядка $\Delta\rho(r_1, r_2)$ в различных малых ограниченных системах $v_1(r_1)$ и $v_2(r_2)$ на основе проведенного выше анализа, необходимо представить в виде: $\Delta\rho(r_1, t) \sim n_{s1}/n_{v1} \sim (1/r_1)^x$, $\Delta\rho(r_2, t) \sim n_{s2}/n_{v2} \sim (1/r_2)^x$ ($x = 3 - 1/\xi > 0$). То есть, величина параметра порядка $\Delta\rho(t, r_1)$ в объеме $v_1(r_1)$ будет меньше, чем в объеме $v_2(r_2)$.

Вследствие этого, в точках экстремумов величины теплоемкости $C_v(t_m, r)$ и восприимчивости $\chi(t_m, r)$ подчиняются неравенствам: $C_v(t_m, r_1) > C_v(t_m, r_2)$ и $\chi(t_m, r_1) > \chi(t_m, r_2)$. Этот результат подтверждается экспериментально (рис. 3-4) и согласуется с результатами экспериментальных исследований систем макроскопических $L \gg l$ [4].

Подобный механизм возникновения немонотонных температурных зависимостей различных свойств малых ограниченных систем ($l \ll L$) можно предложить для систем иной формы: тонких плоскопараллельных слоев вещества, а также цилиндрических систем радиуса $r \geq R_c$.

Выводы. Представленные выше результаты экспериментальных и теоретических исследований свойств макро-неоднородных и малых ограниченных систем приводят к следующим выводам.

1. Исходя из анализа прямой взаимосвязи величины параметра порядка $\Delta\rho = (\rho - \rho_k)/\rho_k$ и амплитуды флуктуаций параметра порядка $\sqrt{\langle (\Delta\rho/\rho_k)^2 \rangle_{v_0}}$ ФТФП на основе анализа экспериментальных данных гравитационного эффекта в КФ показано, что в малых ограниченных системах размером $l \approx (0.1 \div 10)$ мкм в области температур $t_3 = (10^{-5} \div 10^{-2})$ явление гравитационного эффекта полностью отсутствует. В связи с этим гравитационный эффект в макроскопических образцах высотой $L = (1 \div 10)$ см $\gg l$ предлагается трактовать как высотное изменение различных свойств тонких горизонтальных пространственно однородных слоев вещества толщиной $l \approx (0.1 \div 10)$ мкм и использовать его для изучения свойств малых ограниченных систем.

2. Показано, что немонотонные температурные зависимости различных свойств малых ограниченных систем размером $l \approx 10 \cdot R_c$ связаны с температурным изменением величины параметра порядка $\Delta\rho$ в ограниченном объеме за счет электромагнитного взаимодействия молекул вещества со стенками, ограничивающими его объем.

3. На основе рассмотренной модели вещества в малых ограниченных системах $l \approx (0.1 \div 10)$ мкм предложена связь величины параметра порядка $\Delta\rho = (\rho - \rho_k)/\rho_k$ ограниченной системы с ее размером r ($\Delta\rho(r) \sim r^{-x}$, $x = 3 - \xi^{-1} > 0$).

4. Исходя из однотипных немонотонных температурных зависимостей различных свойств макронеоднородных систем $L = (1 \div 10)$ см в поле гравитации Земли и свойств малых ограниченных флуктуационно-дисперсных систем $l \approx (0.1 \div 10)$ мкм, на основе ФТФП [9-11] и уравнения гравитационного эффекта [4, 36] предложен вид масштабного уравнения состояния малых ограниченных систем в критическом состоянии, которое апробировано при анализе экспериментальных данных различных свойств ряда малых ограниченных систем.

Литература:

1. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 272 с.
2. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 190 с.
3. Иванов Д.Ю. Критическое поведение неидеализированных систем. – М.: Физматлит, 2003 – 248 с.
4. Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. – Киев: Политехника, 2013. – 402 с.
5. M. E. Fisher, M.S. Green // Proceedings of the Enrico Fermi International School of Physics. Academic, New York, 1971.
6. M.E. Fisher, M.N. Barber // Physical Review Letters. 1972. – Vol/ 28 – P. 1516.
7. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2006. – Том 1, № 1. – С. 27-51.
8. Алехин А.Д., Билоус О.И. Критический флюид в поле гравитации земли // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. – 2014. – №2. – С. 74-82.
9. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. Пер. с англ. – М.: Мир, 1973. – 419с.
10. Ма Ш. Современная теория критических явлений. Пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – 298 с.
11. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
12. Алехин А.Д. Сверхкритический флюид в поле гравитации Земли // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – Vol. 1(6). – С. 69-78.
13. Landau D. P. Finite-size behavior of the simple-cubic Ising lattice. – Physical Review B. – 1976. – Vol. 14. – 255-262.
14. M. N. Barber, C. Domb and J. L. Lebowitz Finite-size Scaling in Phase Transitions and Critical Phenomena. – Academic Press, 1983. – Vol. 8.
15. V. Privman Size Scaling and Numerical Simulation of Statistical Systems. – World Scientific, 1990.
16. Булавин Л.А., Чалый К.О., Чалый А.В. Специфика критических явлений в малых объемах жидкостей // Украинский физический журнал. – 1995. – 40, № 8. – С. 809-812.

17. Чалый К.О. Критическая опалесценция света в пространственно ограниченных средах с геометрией плоского слоя // Украинский физический журнал. – 1996. – 410, № 10. – С. 931-932.
18. Булавін Л.А., Чалый К.О. Нейтронна оптика мезомасштабних рідин. – К.: Наукова думка, 2006. – 211 с.
19. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.И., Сысоев В.М. Расчет профиля плотности жидкости в плоских несмачиваемых порах // Журнал физической химии. – 1996. – Т. 70, № 3. – С. 559-561.
20. Булавин Л.А., Гаврюшенко Д.А., Сысоев В.М. Критические явления в неоднородных системах. – «Киевский университет», 1999. – 90 с.
21. Алехин А.Д. Поведение радиуса корреляции в гравитационном поле // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1977. – Т. 72, № 5. – С. 1880-1884.
22. Алехин А.Д. Влияние неизотропности среды на экспериментальные измерения критической опалесценции // Оптика и спектр. – 1980. – Т. 49, №4. – С. 113-118.
23. Булавин Л.А. Свойства жидкостей в критической области. – "Киевский университет", 2002. – 208 с.
24. Шиманский Ю.И., Шиманская Е.Т. Молекулярная физика. – Киев. Киево-Могилянская академия, 2007. – 462 с.
25. Алехин А.Д. Сжимаемость вещества и гравитационный эффект вблизи критической точки // Украинский физический журнал. – 1983. – Т. 28, № 8, – С.1261-1263.
26. Алехин А.Д. Свободная энергия системы и гравитационный эффект вблизи критической точки // Известия вузов. 1983. – № 4. – С. 10-14.
27. Alekhin A.D. Gravity influence on internal field of liquid near the critical point // Journal of Molecular Liquids. – 2006. – V. 127, 1–3. – P. 62–64.
28. Алехин А.Д., Голик А.З., Крупский Н.П., Чалый А.В., Шиманский Ю.И. // Украинский физический журнал. –1968. – Т. 13 – С. 1570.
29. Чалый А.В., Алехин А.Д. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1970. –Т. 39, № 2(8). –С. 337-345.
30. Алехин А.Д., Крупский Н.П., Чалый А.В. Свойства вещества в точках экстремумов восприимчивости при постоянных полях в окрестности критического состояния // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1972. – Т. 63, вып. 4(10). – С. 1417-1420.
31. Воронов В.П., Булейко В.М. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1998. – Т. 113, № 3. – С. 1071.
32. Mehta S., Kimball M.O., Gasparini F.M. Superfluid Transition of ^4He for two-dimensional crossover, Heat Capacity and Finite-Size Scaling // Journal of Low Temperature Physics. 1999 – Vol. 114. – 467p.
33. Kimball M.A., Gasparini F.M. Specific heat of ^4He confined to 9869 Å planar geometry // Physica B. – 2000. – Vol. 284-288. – P. 47-48.
34. Lipa J.A., Goleman M., Striker D.A. // Journal of Low Temperature Physics. – 2001. – 124 (3-4)/ – P. 443.

35. Муртазаев А.К., Хизриев К.Ш., Уздин В.М. «Современные проблемы фазовых переходов и критических явлений». – Махачкала, 2005. – С. 25-37.
36. Алехин А.Д. Взаимосвязь свойств макронеоднородных и нанофлуктуационных систем вблизи критической точки. // Сборник Киевского национального университета «Современные проблемы молекулярной физики». Киевский университет, 2006. – С. 160-168.
37. Schofield P. Parametric representation of the equation of state near a critical point // Physical Review Letters. – 1969. – V.22, № 12. – P.606.

Alekhin A. D.

The relationship between equations of state for small fluctuation-disperse systems and effect of gravity in macro-systems under the critical condition

Summary

The fluctuation-dispersed structure of small limited systems in critical condition is proposed on the basis of macro-systems phase transitions fluctuation theory. A distinctive feature of this structure is the equality of the number of order parameter fluctuations $N_f(s)$ in the surface layer $s=4\pi l^2$ with the thickness l and the number of order parameter fluctuations $N_f(v)$ in volume $v=4/3 \cdot \pi(l-2R_c)^3$. Based on this equation the linear size of a small spherical system have been evaluated, the relationship between the thermodynamic parameters has been determined – the temperature and the chemical potential with the linear size of the system which are similar to relations of M. Fisher $t \sim l^{-1/\nu}$, $\Delta\mu \sim l^{-1/\xi}$. Based on the quality similarities of the non-monotonic temperature dependences of various properties of macroinhomogeneous systems in the Earth gravity field and the non-monotonic temperature dependences of small confined systems properties under critical condition the equation of state has been proposed for small confined systems. This equation has been tested on the basis of experimental data from various properties of small confined systems.

Альо́хін О. Д.

Взаємозв'язок рівнянь стану малих флуктуаційно-дисперсних систем та гравітаційного ефекту в макросистемах у критичному стані

АНОТАЦІЯ

На основі флуктуаційної теорії фазових переходів макро-систем запропонована флуктуаційно-дисперсна структура малих обмежених систем у критичному стані. Відмінною особливістю такої структури є рівність числа флуктуацій параметра порядку $N_f(s)$ в поверхневому шарі $s=4\pi l^2$ радіусу l та їх числа в об'ємі $v=4/3 \cdot \pi(l-2R_c)^3$. Оцінено лінійні розміри такої малої сферичної системи та їх зв'язок з температурою й хімічним потенціалом, подібно до співвідношень М. Фішера $t \sim l^{-1/\nu}$, $\Delta\mu \sim l^{-1/\xi}$. Виходячи з якісно однакових немонотонних температурних залежностей різних властивостей макронеоднорідних систем у полі гравітації Землі та малих обмежених систем у критичному стані запропоновано вигляд рівняння стану малих обмежених систем, який був апробований на базі експериментальних даних.

УДК 538.9, 535.36

Гоцульский В. Я., Стиранец М. В., Ханчич Е. Ю.
Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
Одесса, 65082, ул. Дворянская 2, stiranecmarinka@gmail.com

Кондуктометрические свойства спиртовых нановзвесей оксидов металлов

Работа посвящена экспериментальному исследованию поведения концентрационных зависимостей электрофизических характеристик нанофлюидов (наночастиц Al_2O_3 , ZnO и Fe_2O_3 в изопропиловом спирте) в области малых концентраций. Измерены значения проводимости, электрической ёмкости и диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации взвешенной фазы частиц для малых концентраций нанофлюида вдали от порога перколяции и для различных моментов после их приготовления. Показано, что увеличение данных электрофизических параметров с ростом концентрации наночастиц (Al_2O_3 , ZnO , Fe_2O_3), которые сами по себе являются непроводящими, может быть объяснено формированием вокруг частиц двойного электрического слоя и перколяцией этих комплексов.

Введение. В настоящее время активно исследуются характер и структура межфазных слоев в дисперсных системах и нанофлюидах (жидкостных суспензиях наноразмерных частиц) в контексте их влияния на объёмные свойства системы в целом. В частности, было определено [1], что двойной электрический слой (electrical double layer) играет существенную роль в формировании проводимости G и диэлектрической проницаемости ϵ нанофлюидов. Предложен новый теоретический подход [1-3], позволяющий эффективно анализировать электрофизические параметры нановзвесей частиц оксидов металлов на основе их микроструктуры. В работе [4] проведен учет приповерхностных явлений путем моделирования геометрической структуры и профиля комплексной диэлектрической проницаемости компонентов системы. При этом считалось, что частицы имеют сферическо-симметричную форму и состоят из твердого ядра, окруженного проницаемой оболочкой. Допускается возможность перекрывания внешних оболочек частичек. Предложенная модель применена для анализа эффективной комплексной проницаемости нескольких типичных дисперсных систем. Авторами [4] установлены условия, при которых в системе возникает явление перколяции, которое сопровождается существенному росту действительной части эффективной проницаемости. Исследовано поведение эффективных критических индексов проводимости и проницаемости по обе стороны от порога перколяции. Теоретический анализ этих вопросов дополнен и подкреплен результатами выполненных авторами экспериментальных исследований электрической проводимости и диэлектрической проницаемости нанофлюидов: наночастиц Al_2O_3 в изопропиловом спирте.

Остается открытым вопрос о механизмах, ответственных за стойкость наносистем, и процессы установления в них равновесного состояния.

В данной работе представлены результаты определения электрофизических параметров нановзвесей частиц Al_2O_3 , ZnO и Fe_2O_3 в изопропиловом спирте

импедансным методом с использованием тестовой ячейки с платиновыми электродами. Измерены значения проводимости и диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации взвешенной фазы частиц для малых концентраций нанofлюида вдали от порога перколяции и для различных моментов после их приготовления.

Полученные результаты удовлетворительно описываются в рамках теории [1-4], что позволяет рассчитывать на успешное применение данного подхода для исследования других нанofлюидов в будущем, но показывают необходимость учета формы взвешенных частиц нанofлюида.

Эксперимент. Кондуктометрия нашла своё широкое применение в исследовании растворов, расплавов, твёрдых и жидких чистых веществ. Современная кондуктометрия представляет совокупность большого числа методов измерения преимущественно активной составляющей импеданса, то есть полного сопротивления ячейки с веществом в виде истинных (водных или неводных) или коллоидных (суспензий, эмульсий и т.п.) растворов. Её преимуществами являются: высокая точность и простота методик [5, 6].

Методы кондуктометрии бывают постоянно-токовые и переменного-тока. Последние делятся на низкочастотные ($<10^5$ Гц) и высокочастотные ($>10^5$ Гц). Также различают контактную и бесконтактную кондуктометрию в зависимости от наличия или отсутствия контакта между электролитом и выходными цепями измерительного прибора [5]. В данной работе мы использовали низкочастотный контактный метод кондуктометрии. Electroды использованной нами измерительной ячейки выполнены из платины, поскольку по литературным данным для исследования спиртов и их растворов этот материал предпочтителен.

При проведении исследований был использован нанofлюид - взвесь в изопропиловом спирте частиц Al_2O_3 (с паспортным размером 50 нм), ZnO и Fe_2O_3 (с гидродинамическими размерами порядка 50 нм). Принято считать, что базовая жидкость нанofлюида после его приготовления изменяет свойства, и тогда её в литературе называют «несущей» или «суспендирующей». Диспергирование производилось обработкой взвеси ультразвуком с последующим её отстаиванием. При длительном отстаивании и седиментации крупных частиц образовывался устойчивый нанofлюид с начальной концентрацией порядка 0.1 массовой доли. Массовая доля взвешенной фазы определялась испарением несущей жидкости, поскольку она является летучей. Одинаковость взвешенных частиц по размеру проверялась методом динамического рассеяния света [7]. Контроль размера показал, что взвешенная фаза состояла из одиночных, не претерпевших коагуляцию, частиц.

Образцы для исследований различных концентраций были получены путём разбавления нанofлюида начальной концентрации изопропиловым спиртом. Массовые концентрации всех образцов определялись аналитическим взвешиванием, поскольку базовая жидкость является летучей и легко удалялась из флюида при его прогревании выше температуры кипения спирта.

Концентрация растворов задавалась аналитическим взвешиванием. Объёмные концентрации c были получены с помощью массовой доли частиц w путем

расчета:

$$c = \frac{w}{w + (1 - w)\rho_1 / \rho_0}, \quad (1)$$

где ρ_0 – плотность базовой жидкости, ρ_1 – плотность частиц нанofлюида.

Далее были проведены измерения электропроводности и электрической ёмкости параллельного ёмкостно-резистивного эквивалента контактной ячейки. Для этого подготовленные нанofлюиды и растворы вода-этанол помещались в ячейку с платиновыми плоскими электродами (площадь пластины электрода $3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, межэлектродное расстояние 3 мм). Электропроводность и электрическая ёмкость образцов измерялись при 20°C автоматическим мостовым цифровым измерителем Е7-8. Рабочая частота прибора составляет: (1000 ± 10) Гц, предел допустимой основной погрешности 0.1 % + 1 ед. счета.

Было принято во внимание, что значительные погрешности измерений могут быть получены из-за поляризации на границе между электродами и образцом, в особенности, при измерении низкочастотной диэлектрической проницаемости образцов. В ячейке с исследуемым образцом поляризационный импеданс электрода $Z_p = R_p - \frac{i}{\omega C_p}$, импеданс образца $Z_s = R_s - \frac{i}{\omega C_s}$, полный импеданс имеет вид: $Z = Z_p + Z_s$. Величина Z определялась мостовым методом с применением эквивалентного сопротивления в виде параллельного соединения активного сопротивления R и ёмкости C . При этом $Z = R / (1 + i\omega RC)$, где R и C – измеренные сопротивление и ёмкость, соответственно. Использование платиновых электродов по оценкам [5,6] уменьшает Z_p на несколько порядков. Остаточные искажения, вызванные поляризацией электрода, оценивались согласно [6] по формулам

$$\frac{R - R_s}{R_s} = \frac{R_p}{R_s}, \quad \frac{C - C_s}{C_s} = \frac{R_p}{\omega C_s R_s^2}. \quad (2)$$

Результаты и обсуждение. Получены концентрационные зависимости электроёмкости и проводимости от массовой доли взвешенной фазы для спиртовых нановзвесей частиц при малых концентрациях вдали порога перколяции: Al_2O_3 (рис. 1, 2), Fe_2O_3 (рис. 3, 4) и ZnO (рис. 5, 6). На рис.1 и рис.2 приведены зависимости, которые были определены в первые сутки после приготовления взвесей Al_2O_3 и по прошествии длительного времени (порядка недели). Кроме того, при измерениях наблюдалась задержка установления постоянных значений после приложения разности потенциалов к электродам измерительной ячейки. Эта задержка для различных концентраций составляла от нескольких минут до получаса и более. На рис. 3-6 приведены концентрационные зависимости ёмкости и проводимости образцов нанofлюидов сразу после включения прибора и после установления неизменных значений определяемого импеданса.

Показано, что для спиртовых нановзвесей частиц Al_2O_3 с ростом массовой концентрации (в диапазоне от 0.02 до 0.2) электропроводность, электрическая ёмкость, а также диэлектрическая проницаемость увеличиваются (рис. 1, 2).

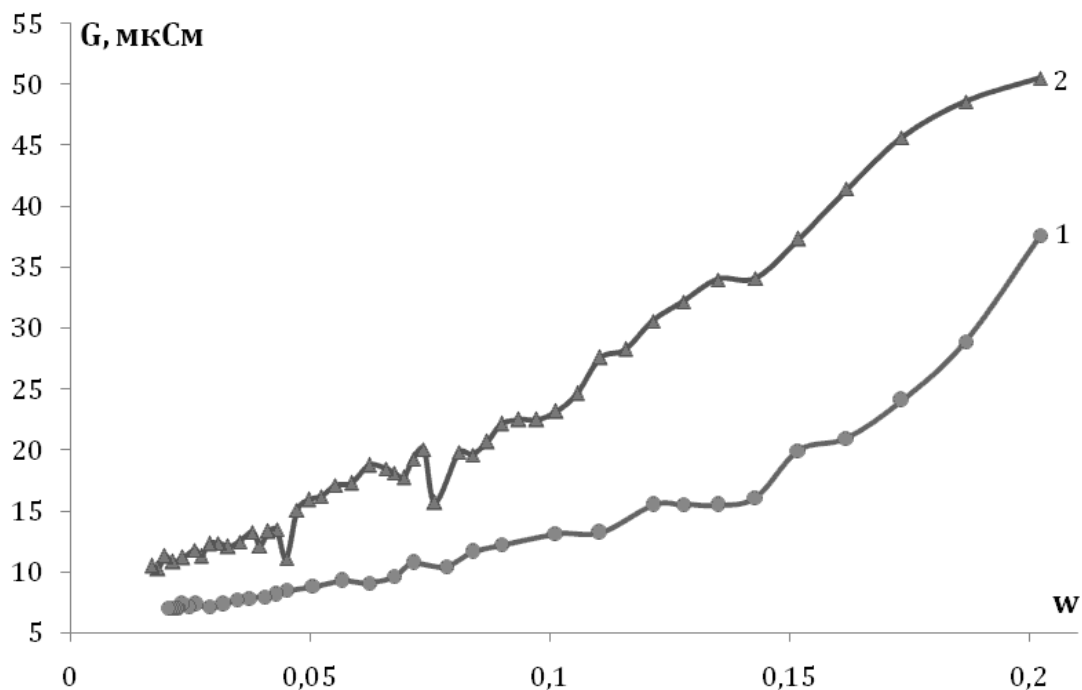


Рис. 1. Зависимость электропроводности нанофлюида от массовой доли взвешенных частиц Al_2O_3 в изопропиловом спирте при 20°C : 1 – серия растворов со временем покоя порядка суток, 2 – серия растворов со временем покоя около недели.

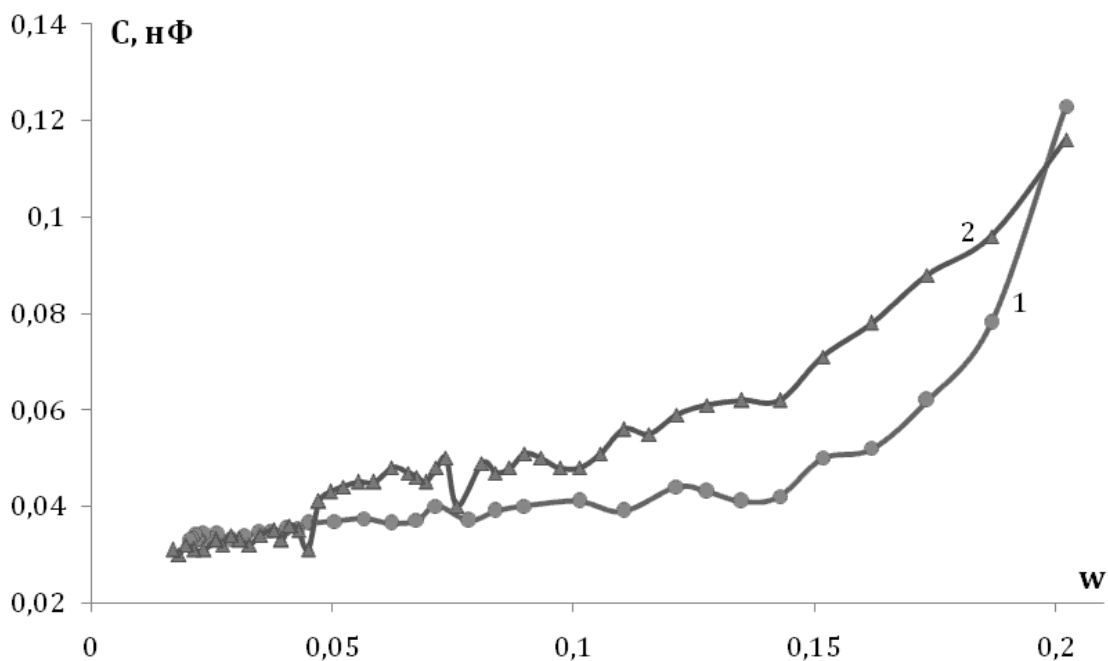


Рис. 2. Зависимость электрической ёмкости образца от массовой доли взвешенных частиц Al_2O_3 в изопропиловом спирте при 20°C : 1 – серия растворов со временем покоя порядка суток, 2 – серия растворов со временем покоя около недели.

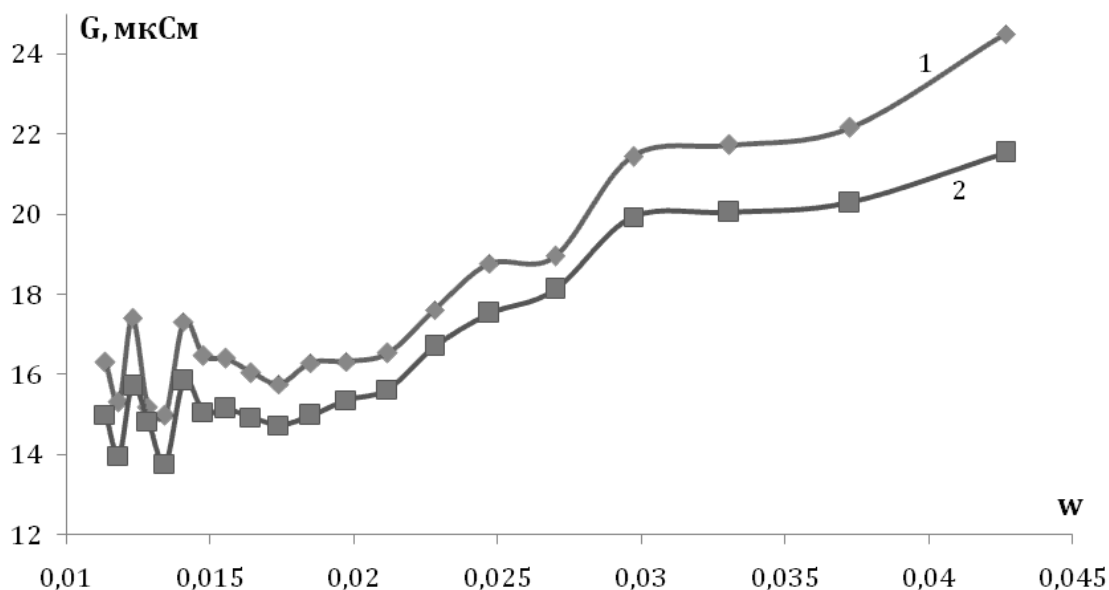


Рис. 3. Зависимость проводимости нанофлюида от массовой доли взвешенных частиц Fe_2O_3 в изопропиловом спирте при 20°C : 1 – измерено в первые секунды проведения измерений, 2 – после установления равновесного состояния.

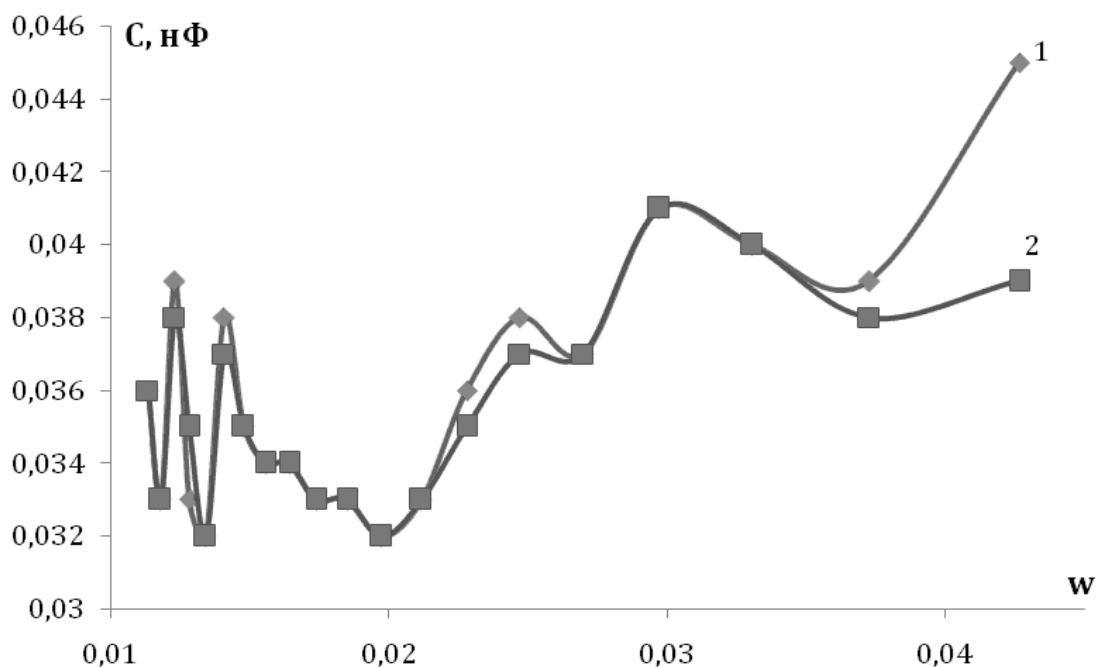


Рис. 4. Зависимость электроемкости нанофлюида от массовой доли взвешенных частиц Fe_2O_3 в изопропиловом спирте при 20°C ; 1 – измерено в первые секунды проведения измерений, 2 – после установления равновесного состояния.

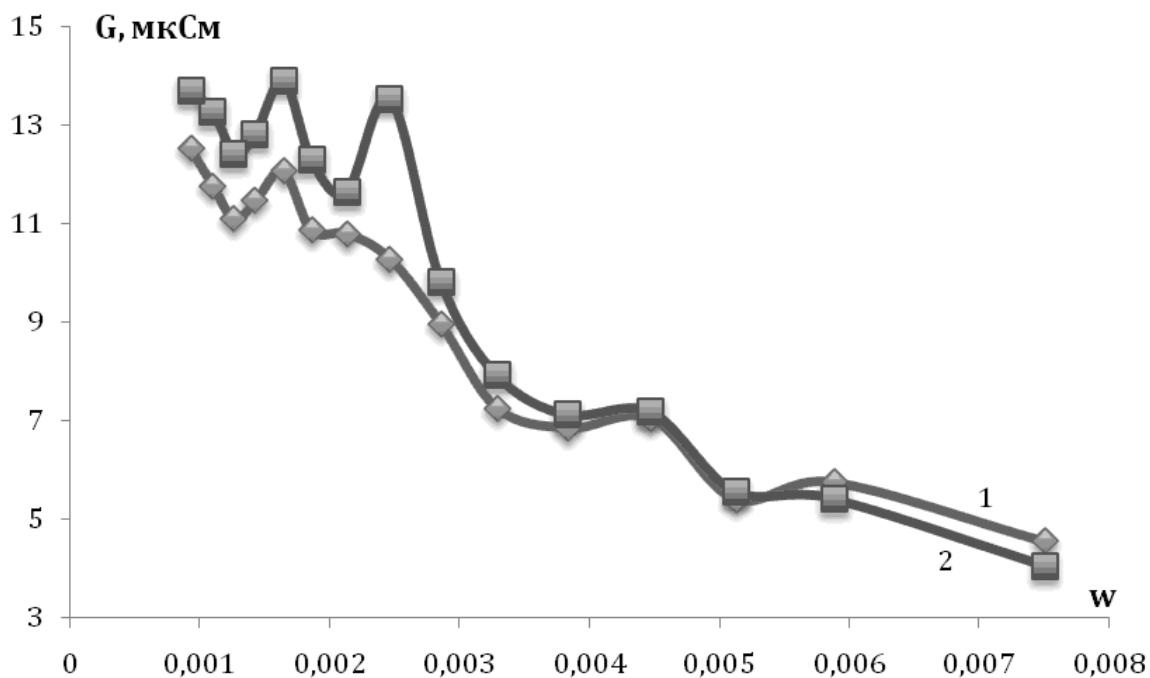


Рис. 5. Зависимость проводимости от массовой доли ZnO в изопропиловом спирте при 20°C; 1 – измерено в первые секунды проведения измерений, 2 – после установления равновесного состояния.

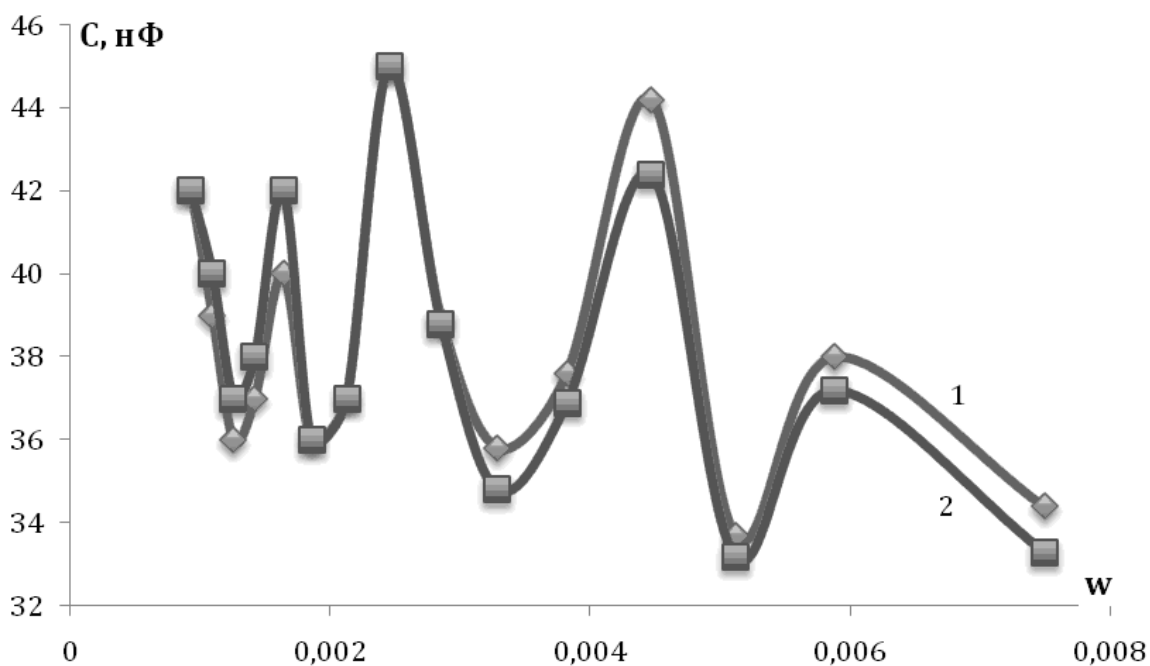


Рис. 6. Зависимость емкости от массовой доли ZnO в изопропиловом спирте при 20°C; 1 – измерено в первые секунды проведения измерений, 2 – после достижения равновесного состояния.

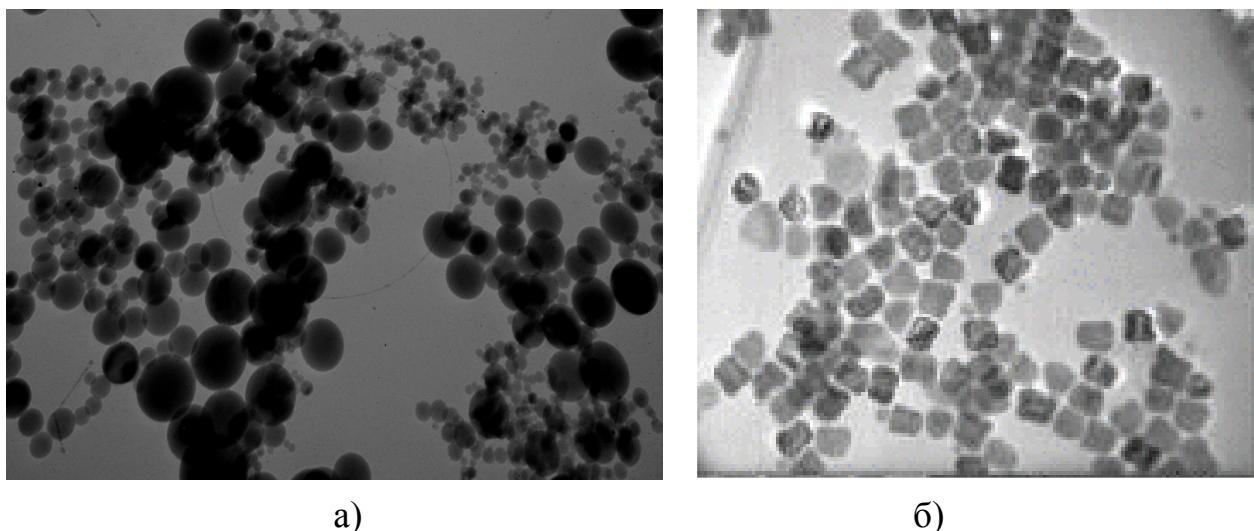


Рис. 7. Микрофотографии наночастиц: а) Al_2O_3 [8]; б) магнетит [9]

Увеличение эффективной электропроводности, электрической ёмкости и диэлектрической проницаемости с ростом концентрации частиц Al_2O_3 , Fe_2O_3 и ZnO , которые сами по себе являются непроводящими, может быть объяснено формированием вокруг частиц двойного электрического слоя и перколяцией этих комплексов [1-4]. При этом при малых концентрациях, исходя из этого же подхода, эффективная проводимость и диэлектрическая проницаемость нанофлюидов падает. Нами были получены сложные зависимости осциллирующего типа для этой начальной области малых концентраций нанофлюида, причем для частиц Al_2O_3 этот эффект отсутствует, он значителен для Fe_2O_3 и ярко выражен для ZnO .

Наночастицы приобретают заряд при диспергировании их в базовой жидкости; это приводит к образованию электрических двойных слоев вокруг них и изменяет объемную концентрацию ионов в суспендирующей жидкости. Вариации относительной толщины (при фиксированной относительной проводимости) электрических двойных слоев в пределах каждой серии данных могут быть связаны с тем, что мы не учитываем пространственную неоднородность двойных электрических слоев [4].

Результаты сильно зависят от модельных представлений о факторах и механизмах, которые отвечают за формирование распределений и, как правило, ограничивается ситуациями, когда общая объемная концентрация частиц и их электрических двойных слоев очень мала.

Отклонение полученных зависимостей от монотонных, которые соответствуют модельным представлениям [1-4], может быть объяснено тем, что в этих работах частицы считаются сферическими. На рис. 7, 8 представлены микрофотографии частиц различных оксидов металлов, аналогичных тем, которые были использованы нами при приготовлении нанофлюидов.

Выводы. Из представленных изображений очевидно, что с увеличением отношения поверхности частицы к ее объему возникают особенности в поведе-

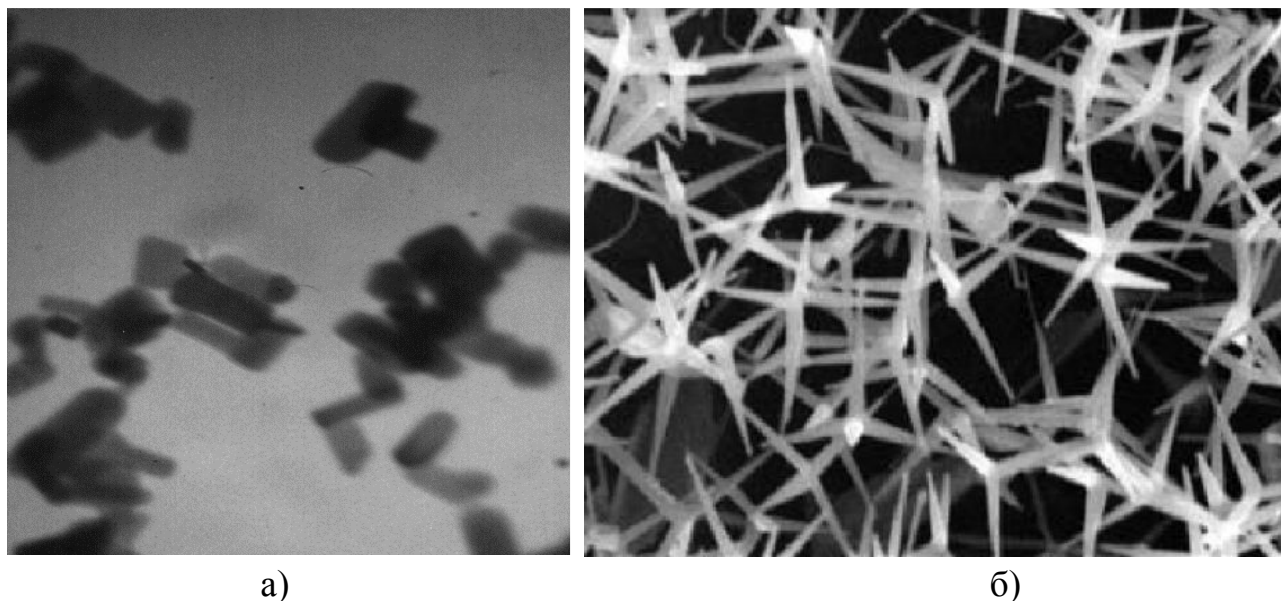


Рис. 8. Микрофотографии наночастиц ZnO: а) в форме стержней [10]; б) тетраподо-
бной формы [11]

нии концентрационных зависимостей электрофизических характеристик нанофлюидов в области малых концентраций. В этом случае образование двойных электрических слоев и взаимодействие частиц носит гораздо более сложный характер, что вызывает необходимость модернизации предлагаемых моделей. Особо необходимо отметить, что время установления неизменных значений при измерении импеданса абсолютно коррелирует с особенностями концентрационного поведения электрофизических параметров. Это может быть объяснено тем, что при наложении поля равновесное значение параметров достигается в результате диффузионных процессов во взвесьях.

Литература:

1. *Sushko M. Ya., Semenov A. K.* Conductivity and permittivity of dispersed systems with penetrable particle-host interphase / Condensed matter physics. – 2013. – Vol. 16. – P.13401.
2. *Sushko M. Ya., Kris 'kiv S. K.* Compact group method in the theory of permittivity of heterogeneous systems / Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki. – 2009. – V. 79. – P. 97-101.
3. *Sushko M. Ya.* Effective permittivity of mixtures of anisotropic particles / J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – V. 42, № 15. – P. 155410.
4. *Sushko M. Ya., Gotsulsky V. Y., Stiranets M. V.* Finding the effective structure parameters for suspensions of nano-sized insulating particles from low-frequency impedance measurements / Journal of Molecular Liquids – 2016.
5. *Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р.* Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир.БиномЛЗ, 2003. – 592 с.
6. *Гриликес М. С., Филановский Б. К.* Контактная кондуктометрия. - Л.: Химия, 1980. – 476 с.

7. Cummins H. Z. Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy / H. Z. Cummins [Eds H. Z. Cummins, E. R. Pike]. – Plenum Press, New York, 1974. – P. 285-330.
8. Полетаєв Н.И., Дорошенко Ю.А. Влияние добавок карбоната калия к порошку алюминия на дисперсность наночастиц Al_2O_3 , образующихся в ламинарном вылевом факеле / Физика горения и взрыва. – 2013. – Т.49, №1.
9. Lopez-Santiago A., Gangopadhyay P., Thomas J., Norwood R.A. A. Persoons et al. Faraday rotation in magnetite-polymethylmethacrylate core-shell nanocomposites with high optical quality / Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – P. 143302.
10. Патент 106365 України. Спосіб синтезу наночастинок оксиду цинку методами горіння / Полетаєв М.І., Хлебникова М.Є., Земляний А.Д., Ханчич К.Ю. Опубл. 25.04.2016.
11. Y. Dai et al. The octa-twin tertalegZnO nanostructures / Solid State Communications. – 2003. – Vol. 126. P. 629-633.

Гоцульський В. Я. , Стіранець М. В. , Ханчич К. Ю.

Кондуктометричні властивості спиртових наносуспензій оксидів металів

АНОТАЦІЯ

Робота присвячена експериментальному дослідженню особливостей поведінки концентраційних залежностей електрофізичних характеристик нанофлюїдів (наночастинок Al_2O_3 , ZnO та Fe_2O_3 в ізопропіловому спирті) в області низьких концентрацій. Було виміряно значення провідності, електричної ємності та діелектричної проникності в залежності від концентрації частинок, що знаходяться у суспензії, для малих концентрацій нанофлюїда далеко від точки перколяції та для різних моментів часу після їх приготування. Показано, що збільшення даних електрофізичних параметрів із зростанням концентрації вказаних наночастинок, що самі по собі не є провідними, може бути пояснено формуванням навколо частинок подвійного електричного шару та перколяцією комплексів частинок.

Gotsulskiy V. Ya., Stiranets M. V., Khanchych K. Yu.

Conductometric properties of alcoholic nanosuspensions of metal oxides

SUMMARY

In this work, we present the experimental study of nanofluids' electrophysical characteristics concentration dependencies specific behavior (nanoparticles of Al_2O_3 , ZnO and Fe_2O_3 in isopropyl alcohol) at low concentrations. The values of a conductivity, electrical capacitance and dielectric permittivity are measured depending on the suspended particles' concentration for low concentrated nanofluids far from the percolation threshold and for different periods after their preparation. It is shown that the increase of the electrophysical parameters with increasing concentration of the pointed nanoparticles (which themselves are non-conductive) may be explained by a formation of an electrical double layer around the particles and a percolation of particle clusters.

UDC 536.46

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

Odessa National I.I. Mechnikov's University

Study of Octadecane and Docosane droplets melting

The alkanes melting (n-Octadecane, n-Docosane) is studied experimentally. The droplets size and shape histories are analyzed and compared with the characteristics of n-alkanes phase transition solid-liquid. It is found that the droplet equivalent diameter increases significantly due to melting and thermal expansion. At the same time its shape evolves continuously: initially elongated droplet becomes almost spherical then elongates again. The droplet aspect ratio non-monotonic change correlates with surface tension temperature dependence.

Introduction. Melting of n-alkanes is of great interest for fundamental science (theory of phase transitions) as well as for industrial applications. The heat accumulation and storage is an important area of energy saving. Thermal storage devices can provide an efficient utilization of solar energy and waste heat power plant, smooth daily and seasonal fluctuations in energy consumption. A phase change materials (PCM) are capable to accumulate considerable quantity of energy when melting and then release stored latent energy while solidifying [1]. The use of latent heat of paraffin melting for heat accumulation is very promising because the enthalpy of melting is sufficiently high, besides paraffin is chemically inert and safe in usage, inexpensive substance. The melting point of n-alkanes, which are solid under normal conditions, rises gradually with molecular weight from 22°C (heptadecane $C_{17}H_{36}$) and to 75°C (pentatriocontane $C_{35}H_{72}$), providing a wide range of possible applications. For example, the melting point of n-Octadecane (28.1°C) slightly exceeds the optimal temperature for human comfort, so it can be used as component of PCM for everyday use (“smart” wall-paper and textiles, and so on). The melting point of n-Docosane is higher (44°C), so it can be used for providing thermal conditions of electronic equipment and aeronautical engineering. so they are considered as main component of PCM.

Peculiarities of Alkanes melting. Development of heat storage devices on the basis of phase-change materials (PCM) requires the accurate data on melting characteristics of the materials. In this paper the peculiarities of melting kinetics of Octadecane and Docosane are described.

Nowadays, the solid-liquid phase transitions are investigated widely due to promising applications, because the successful way to develop new products implies availability of reliable data on melting characteristics of n-alkanes and their mixtures. At the present time it is established that melting of alkanes has some peculiarities [2-4]:

- a pronounced change of physical properties during a phase transition;
- an existence of one or more intermediate phases (rotator phases);

Table. The thermophysical properties of Octadecane and Docosane [4, 6].

n-alkane	Octadecane, C ₁₈ H ₃₈		Docosane, C ₂₂ H ₄₆	
t_{melt} , °C	27.5		44.6	
Phase state	solid	liquid	solid	liquid
ρ , кг/м ³	930	771	910	778
σ_{max} , mN/m	26.2 (28.2 °C)	27.5 (30.0 °C)	23.8 (44 °C)	27.6 (48 °C)
k , Wt/mK	0.32	0.16	0.26	0.13

- a surface freezing at temperature some degree above alkane melting point;
- a temperature hysteresis of melting and crystallization processes.

The phenomena listed above reflect a complex nature of the melting and crystallization processes. This complexity leads to dependence of the kinetic characteristics on a number of factors: the nature of heat source, heating rate and specific surface of a sample (surface/volume ratio). That is why one should study the melting kinetics under operating conditions. In our study we investigate melting of pendant droplets of Octadecane and Docosane because very few literature data are available on pendant droplets melting.

The pronounced changes of physical properties are used to control process of droplet melting. For example, the specific gravity of alkane substantially reduces during melting, as a result the size of droplet increases visibly. After melting completion the droplet diameter grows slightly with temperature due to thermal expansion, but soon begins to decrease because of intensive evaporation. In so way we can determine a melting time by dependence $d_{eq}(t)$. Solid alkane is opaque, but it becomes almost transparent when melted, so we can visually distinguish a solid and a liquid phases, and to estimate a volume fraction of solid residue. Also it should be noted that thermal conductivity of alkanes decreases twofold after melting.

In the Table below some physical properties of solid and liquid alkanes are presented. We can see, that they differ substantially. These differences are used for diagnostics of phase transition solid-liquid.

The intermediate states are the most distinctive feature of alkane melting. Let's consider them in details.

Surface freezing. N-alkanes with chain length from 16 to 50 are characterized by phenomenon known as 'surface freezing', which occurs at temperature some degrees above the bulk melting point. In the paper [5] the results of surface tension measurements on liquid n-alkanes are presented confirming the existence of a surface ordered layer at temperatures up to $\Delta T = 3^\circ\text{C}$ above the bulk freezing temperature. The surface tension data reveal that the structure of the surface layer is similar to the bulk rotator phase, where the molecular chains are vertically aligned and hexagonally packed with long-range positional order. In Fig.2 the graph of n-Docosane surface tension versus temperature $\sigma(T)$ is presented [5]. We can see that the surface tension

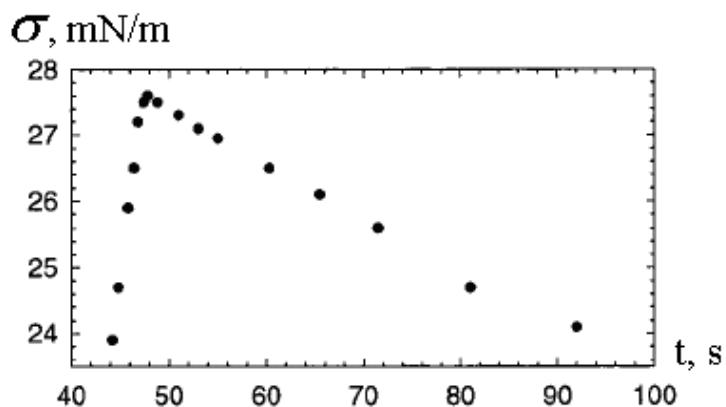


Fig. 1. Surface tension of n-Docosane [6].

is about 23.8 mN/m at melting point, and rises quickly up 27.6 mN/m at $\sim 48^\circ\text{C}$, then drops down fluently. In so way the maximum point on the graph $\sigma(T)$ corresponds to the state of surface freezing. As a result the droplet shape is almost spherical. In the Fig. 1 the surface tension of Docosane versus temperature is presented.

Rotator phases. Rotator phases of normal alkanes and other hydrocarbon chain systems attract the attention of many researchers owing to their unique properties which include surface crystallization, anomalous heat capacity, negative thermal compressibilities and unusually high thermal expansions. As it is known, the molecules of n-alkanes form lamellae with long axes of the molecules parallel [6]. For $n < 30$ alkanes have a triclinic crystal structure for even n and an orthorhombic crystal structure for odd n .

Recently it was found that not only orthorhombic n-alkanes but also triclinic n-alkanes undergo consistent phase transitions from the crystal state to the low-temperature (rot.1) and high-temperature (rot.2) rotator states. Each of these states is characterized by a specific form of the molecular thermal oscillation motion.

Experiment and results. The droplets melting was studied by use the special setup described earlier [4]. As the alkanes concerned are solid at room temperature, at first a sample was melted in a water bath, then a droplet was formed with a syringe and suspended on a tungsten filament ($d = 114 \text{ mcm}$). The solidified droplet was inserted in heated air, and the droplet history was recorded by camera through microscope objective.

The images obtained are processed to determine its size and to analyze shape evolution. To determine an equivalent diameter of a droplet we use the method developed earlier: at first we calculate surface area of a solid of revolution obtained by rotating a semi-perimeter of droplet image around the vertical line and then define a diameter of a sphere of the equal surface area.

Octadecan droplet melting. It is found that when heating an octadecane droplet its diameter firstly diminishes and then increases significantly due to thermal and melting expansion. At the same time its shape changes continuously: initially elongated droplet becomes almost spherical then stretched again. With a further tempera-

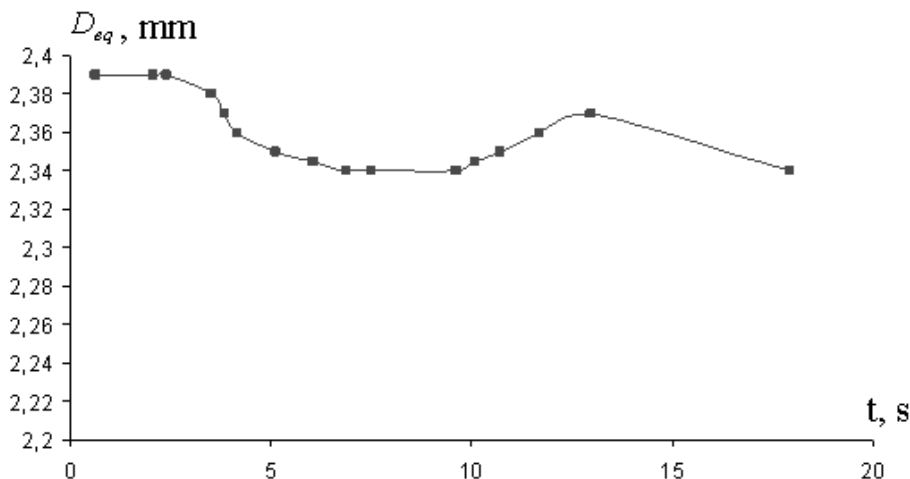


Fig. 2. The octadecane droplet history during melting under DC field $d_0 = 2.4$ mm.

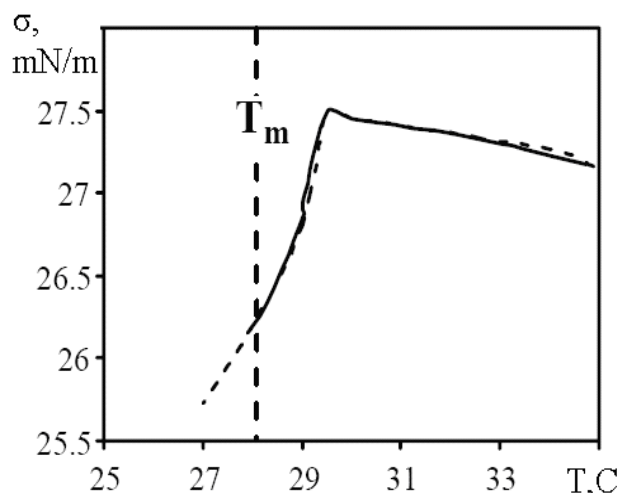
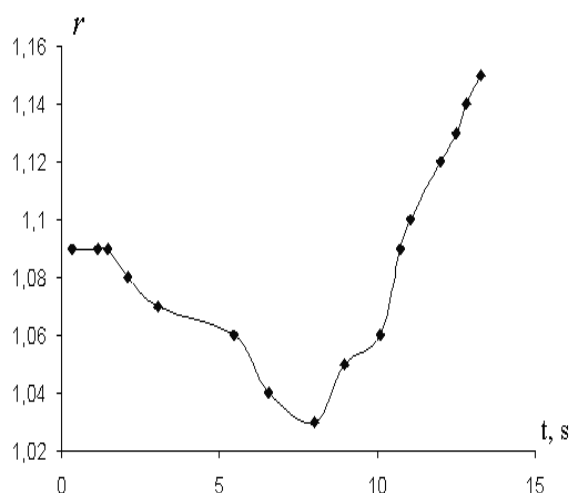


Fig.3a. Change of the droplet aspect ratio during melting under DC field. $D_{eq}^0 = 2.4$ mm **Fig.3b.** Octadecane surface tension versus temperature [3].

ture rise the droplet's diameter diminishes due to intensive evaporation, when it goes down to 1 mm, droplet's shape becomes practically spherical.

In figure 2 the dependence of the droplet equivalent diameter on heating time is presented. Octadecane is a fusible alkane and melts quickly. Under constant electric field ($E = 82$ kV/m) melting duration is relatively long [8]. The possible cause of droplet size decrease at the beginning of melting is presence of voids formed during droplet preparation. Another possible cause is the phase transition to the rotator state.

There are a number of shape factors to describe a shape of droplet or particle. For example a 'circularity' (or isoperimetric quotient) is often used to analyze an image of droplet. The circularity is a function of the perimeter P and the area S of the droplet projection:

$$f_{circ} = \frac{4\pi S}{P^2}.$$

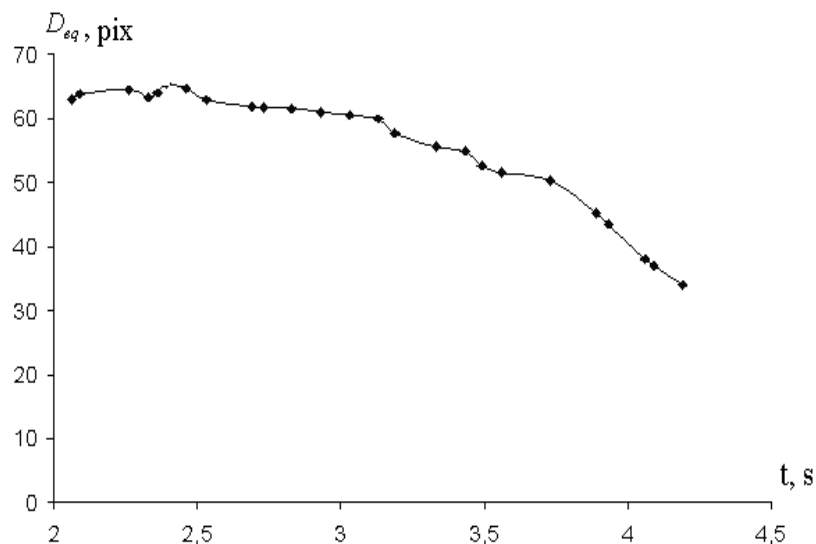


Fig. 4a. Docosane droplet melting and burning history. $D_{eq}^0 = 1.6$ mm

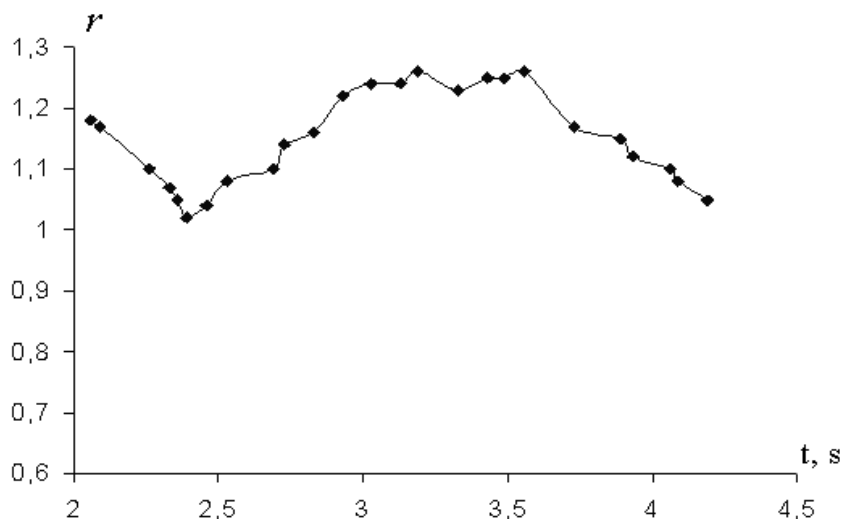


Fig. 4b. Change of the droplet aspect ratio during melting and burning

The circularity of a circle is one, and less than one for an elongated circle. But in our study it is more appropriate to use ‘aspect ratio’, which equals to ratio of the largest droplet diameter D and the smallest diameter orthogonal to it d : $r = D/d$

For a pendant droplet D is a maximum vertical size (height) and d is a horizontal size.

Aspect ratio of a droplet is a function of the gravitational Bond number, which represents the ratio of gravitational-to-surface tension forces:

$$Bo = \frac{\Delta\rho g L^2}{\sigma}.$$

Here $\Delta\rho$ – difference in density of droplet and ambient medium, kg/m^3 ; g – gravitational acceleration, 9.81 m/s^2 ; L – characteristic length, m; σ – surface tension, N/m. In our conditions: $\rho_l \gg \rho_{air}$, $L \approx R$ – a droplet radius, so we have a next expression: $Bo = \rho g R^2 / \sigma$.

A simple linear function can be used to express an aspect ratio through gravitational Bond number [10]: $r = 1 + k \cdot Bo$. The coefficient k should be determined experimentally for each investigated material.

In Fig.3a the dependence of the aspect ratio on time is presented for Octadecane droplet with initial diameter 2.4 mm.

The correlation between $r(t)$ and $\sigma(T)$ curves leads us to the conclusion that local minimum of the aspect ratio corresponds to maximum value of the surface tension and to surface freezing state. In so way we observe a transitional state of surface freezing some degrees above melting point, which can be used as a reference temperature point.

Docosane droplet burning. The melting of Docosane droplet is similar to that of octadecane, so we present here the burning history of Docosane droplet to consider a melting as initial stage of combustion process.

In Fig. 4 the dependencies of size and aspect ratio on heating time are presented for Docosane droplet with initial diameter $D_{eq}^0 = 1.5$ mm. We can observe a relatively small expansion during melting following by a fast size decrease due to intensive evaporation and burning. If we compare two graphs in Fig.4, we find out that maximum point on the curve $D_{eq}(t)$ corresponds to minimum point on the curve $r(t)$. So the moment $t = 2.39$ s is considered as time of the melting completion and droplet ignition. Thus pre-ignition time is determined by melting duration in the experimental conditions. In this case the pre-ignition time is comparable with burning duration.

Conclusions. The melting of the pendant droplets of n-alkanes is studied experimentally. The droplets size and shape evolution is analyzed. For the first time the state of surface freezing during melting of the pendant droplets of Octadecane and Docosane is confirmed experimentally, which corresponds to local minimum of a droplet aspect ratio. This fact can be used to determine a temperature reference point when studying droplet melting.

References:

1. *Abhay B. Lingayat, Yogesh R. Suple.* Review On Phase Change Material As Thermal Energy Storage Medium / International Journal of Engineering Research and Applications. – 2013. – Vol. 3, Iss. 4. – P.916-921.
2. *Ocko B.M., Wu X. Z., Sirota E.B., Sinha S. K., Gang O. and Deutsch M.* Surface freezing in chain molecules: Normal alkanes // Physical Review E. – 1997. – Vol. 55, №. 3. – P. 3164-3182.
3. *Chazhengina S.Y., Kotelnikova E.N., Filippova I.V., Filatov S.K.* Phase transitions of n-alkanes as rotator crystals // Journal of Molecular Structure. – 2003. – Vol. 647, № 1–3. – P. 243–257.
4. *Velez C., Khayet M., Ortiz de Zarate J.M.* Temperature-dependent thermal properties of solid/liquid phase change even-numbered n-alkanes// Applied Energy. – 2015. – Vol. 143. – P. – 383–394.

5. *Wu X. Z., Ocko B. M., Sirota E. B. and oth.* Surface Tension Measurements of Surface Freezing in Liquid Normal Alkanes // *Science*. – 1993. – Vol. 261. – P.1018-1020.
6. *Nobuo Maeda* Phase transitions of long-chain n-alkanes at interfaces. – Lambert Academic Publishing. – 2010. – 140 p.
7. *Wentzela N. and Milner S.T.* Crystal and rotator phases of *n*-alkanes: A molecular dynamics study // *Journal of Chemical Physics*. – 2010. – Vol. **132**. – P. 044901.
8. *Орловська С.Г., Каримова Ф.Ф., Шкоронадо М.С.* Дослідження впливу електричного поля на плавлення октадекану // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2016. – Т. 17, № 2. – С. 256-261.
9. *Karimova F.F., Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S.* Combustion characteristics of alkane two-droplet array // *Physics of Aerodisperse systems*. – 2014. – № **51**. – P. 54-59.
10. *C. De Voria and Mohseni K.* Droplets in an axisymmetric microtube: Effects of aspect ratio and fluid interfaces // *Physics of Fluids*. – 2015. – Vol. 27. – P. 012002.

Каримова Ф. Ф., Орловская С. Г., Шкоронадо М. С., Калинин В. В.
Исследование плавления капель октадекана и докозана

АННОТАЦИЯ

Экспериментально исследовано плавление *n*-алканов (октадекан, докозан). Изучена эволюция диаметра и формы капель, полученные зависимости сопоставлены с характеристиками фазовых переходов *solid-liquid* нормальных алканов. Установлено, что при нагреве заметно увеличивается диаметр капли вследствие плавления и теплового расширения. Одновременно немонотонным образом меняется форма капли. Показано, что локальный минимум аспектного отношения капли соответствует состоянию поверхностного замерзания (*surface freezing*), что позволяет использовать его как реперную точку при измерении температуры капли.

Карімова Ф. Ф., Орловська С. Г., Шкоронадо М. С., Калінчак В. В.
Дослідження плавлення крапель октадекану та докозану

АНОТАЦІЯ

Експериментально досліджено плавлення нормальних алканів (*n*-октадекан та *n*-докозан). Проведено аналіз еволюції розміру та форми краплі, отримані залежності зіставлено з характеристиками фазових перетворень. Встановлено, що у процесі плавлення діаметр краплі помітно зростає внаслідок розширення при плавленні та теплового розширення. Водночас немонотонним чином змінюється форма краплі. Доведено, що локальний мінімум аспектного відношення краплі відповідає стану поверхневого замерзання, що дозволяє використати його як реперну точку для виміру температури краплі.

УДК: 534.142:[678.046.9:621.3.035.221.642]

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

*НПУ імені М.П. Драгоманова, м. Київ, Україна
01601, вул. Пирогова, 9, Київ, Україна E-mail: maksal@bigmir.net*

Особливості теплового розширення системи пентапласт – AgI

Проведено дослідження теплового розширення полімерних композиційних матеріалів системи пентапласт – AgI. Проаналізовано температурні та концентраційні залежності відносного видовження та температурного коефіцієнта лінійного розширення композитів. Визначено параметри низькотемпературної та високотемпературної складових процесу склування полімерної матриці. Завдяки аномальній дилатометричній поведінці AgI одержано композити, що мають показники температурного коефіцієнта лінійного розширення близькі до нуля, а також до значень відповідного коефіцієнта для низькомолекулярних матеріалів.

Завдяки ряду властивостей, зокрема, стійкості до атмосферних впливів та агресивних середовищ, низької газо- та паропроникності полімерні матеріали широко використовуються в якості покриттів. Проте в атмосферних умовах зміни температур довговічність використання полімерних покриттів поверхонь виробів обмежується різницею температурних коефіцієнтів лінійного розширення (ТКЛР) підкладки та покриття. Так, ТКЛР металів та полімерних матеріалів часто відрізняються більше ніж на порядок [1, 2].

Одним із напрямків розв'язання даної проблеми може бути наближення значень ТКЛР покриття та матеріалу поверхні підкладки, що може бути здійснено завдяки використанню в якості покриття полімерних композиційних матеріалів (ПКМ) з наповнювачами, які мають практично нульові або від'ємні ТКЛР та шляхом оптимального вибору режиму термообробки композиту.

Оптимальним наповнювачем для таких систем на наш погляд, може бути, йодид срібла (AgI), що характеризується від'ємним і стабільним значенням ТКЛР в широкому температурному інтервалі ($86 \div 420$ К) [1, 3]. В якості полімерної матриці, завдяки симетричному розташуванню вздовж основного ланцюга хлорметильних груп, які забезпечують високу стабільність та хімічну стійкість, найбільш доцільно використовувати пентапласт [4-7].

Отже, дана робота присвячена дослідженню особливостей теплового розширення ПКМ системи пентапласт - AgI та визначенню комплексу релаксаційних характеристик у цій системі дилатометричним методом.

Для приготування зразків композиту частинки пентапласту розмірами $40 \div 50$ мкм і частинки йодиду срібла розмірами $1 \div 6$ мкм попередньо механічно змішували за таким ($p - T - t$) режимом: нагрівання зі швидкістю 0.06 К/с, витримка при 483 К протягом 900 с під тиском 20 МПа та охолодження з розплаву зі швидкістю 0,008 К/с, що відповідає оптимальним технологічним умовам переробки композиту з урахуванням властивостей як наповнювача, так і

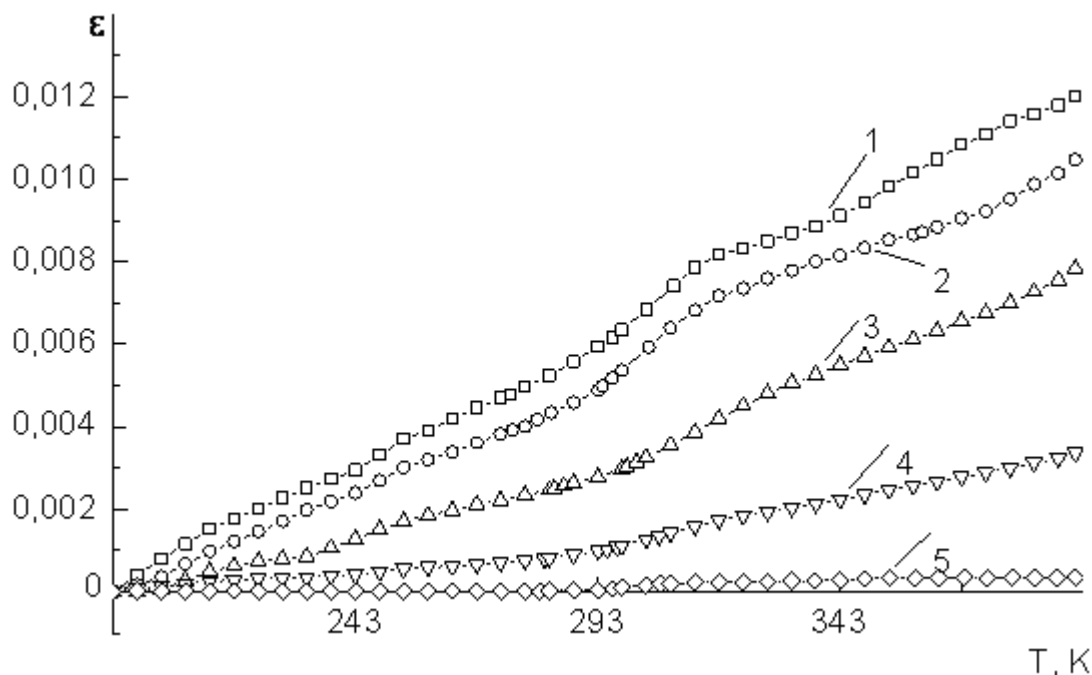


Рис. 1. Температурні залежності відносного видовження композитів системи пентапласт – AgI:
1 – 0 %, 2 – 17 %, 3 – 42 %, 4 – 58 %, 5 – 69 % вмісту йодиду срібла

полімерної матриці. Для визначення ТКЛР (α) було використано прилад, що являє собою поєднання модифікованого лінійного дилатометра індукційного типу. В якості еталону було використано сплав інвар. Теплове розширення ПКМ системи пентапласт - AgI досліджували в інтервалі температур 193 ÷ 493 К.

Для композитів із вмістом наповнювача $0 \leq \varphi < 100$ % (об.) поблизу температури 283 К спостерігається чотири злами на кривій відносного видовження. Перші два пов'язані із низькотемпературною складовою процесу склування, а інші два – з високотемпературною. Окремі температурні залежності відносного видовження композитів системи показано на рис. 1.

Аналіз температурних залежностей відносного видовження композитів (рис. 1) дає змогу встановити температури початку – T_1 і кінця – T_2 низькотемпературної складової процесу склування полімерної матриці та побудувати їх концентраційні залежності $T_1 = f(\varphi)$ і $T_2 = f(\varphi)$ (рис. 2).

В роботі [8] досліджувались температурні залежності питомої теплоємності ПКМ системи пентапласт – AgI в околі температури склування полімерної матриці методом диференціальної скануючої калориметрії, що також дозволило встановити температури початку – T_1' і кінця – T_2' низькотемпературної складової процесу склування полімерної матриці (рис. 2).

Із рис. 2 видно, що характер залежностей температур початку T_1 і кінця T_2 релаксацийних процесів від вмісту наповнювача, що отримані калориметричним та дилатометричним методами, співпадають, що свідчить, зокрема, про інформативність використаних методів.

За характером зміни температури залежності $T_1 = f(\varphi)$ і $T_2 = f(\varphi)$ можна уявно поділити на три ділянки, 0 - 8 %; 8 - 42 %; > 42 %. На першій ділянці, з

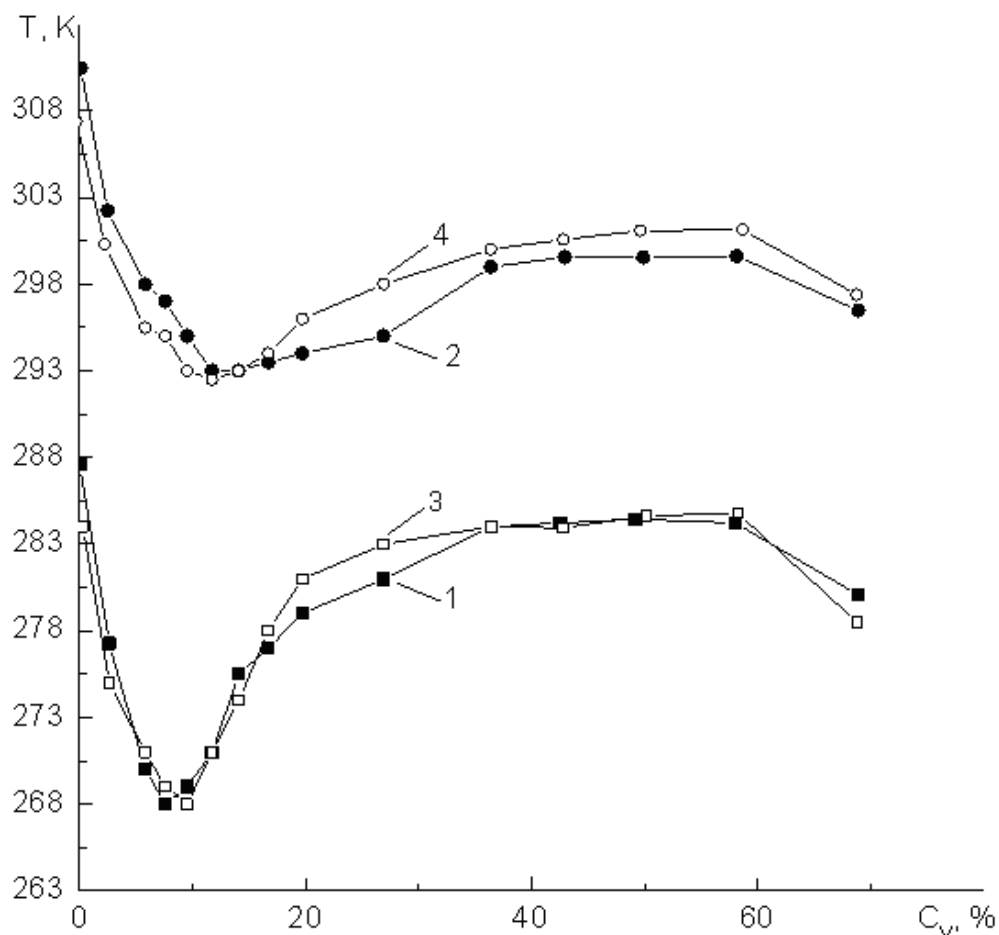


Рис. 2. Концентраційні залежності температур початку та кінця низькотемпературної складової процесу склування з калориметричних (1 – T_1' і 2 – T_2') та дилатометричних досліджень (3 – T_1 і 4 – T_2)

концентраціями від 0 до 8 % із збільшенням вмісту дисперсного AgI спостерігається деяке пониження температури початку процесу склування, що викликано структурною активністю наповнювача. Як показали рентгеноструктурні дослідження [9] в цій області концентрацій спостерігається зниження загального ступеня кристалічності пентапласту. Це спричиняє підвищення рухливості кінетичних одиниць полімерних ланцюгів та сприяє їх більш інтенсивному тепловому руху. На другій ділянці, при збільшенні концентрації від 8 до 42 % наповнювача, AgI може виступати у ролі зародків структуроутворення, тому обмежує рухливість окремих ланок макромолекул поблизу своєї поверхні і тому температура початку процесу склування підвищується. Подальше збільшення вмісту наповнювача ($\phi > 42 \%$) призводить до прояву його гальмуючої дії на процеси кристалоутворення у полімерній матриці, а отже, до зниження утворення центрів кристалізації, і, відповідно, до зниження ступеня кристалічності та температури T_1 (третя ділянка).

Характер концентраційної залежності температури закінчення релаксацийного процесу T_2 є подібним до відповідної залежності температури початку процесу T_1 . Незначне зміщення температурного мінімуму T_2 у бік вищих кон-

центрацій пояснюється зростанням сегментальної рухливості макромолекул пентапласта внаслідок підвищення температури.

Для ізотропного полімеру коефіцієнт об'ємного розширення у певному наближенні можна прийняти як $\beta = 3\alpha$, тому, на основі теорії Симхи - Бойєра [10], це дає можливість обчислити значення ТКЛР розрахувати коефіцієнти K_1 та K_2 :

$$K_1 = (\beta_2 - \beta_1) \cdot T_c, \quad (1)$$

$$K_2 = \beta_2 \cdot T_c, \quad (2)$$

де β_1, β_2 – коефіцієнти теплового об'ємного розширення вище та нижче температури склування.

Коефіцієнт K_1 (згідно теорії вільного об'єму) є часткою вільного об'єму у склоподібному стані і для аморфних полімерів наближено рівний 0.113. Відповідно до уявлень Фокса і Флорі [11], температурі склування усіх аморфних полімерів має відповідати одне і те саме значення вільного об'єму.

Враховуючи мультиплетність процесу склування, слід визначати коефіцієнти β та K окремо для початку та кінця низькотемпературної (β_{11}, β_{12} та K_{11}, K_{12}) та високотемпературної (β_{21}, β_{22} та K_{21}, K_{22}) складових. Результати обчислення коефіцієнтів $\beta_{11}, \beta_{12}, \beta_{21}, \beta_{22}$ та $K_{11}, K_{12}, K_{21}, K_{22}$ ПКМ системи пентапласт – AgI подано у таблиці 1.

Як видно з таблиці, розрахункові значення коефіцієнтів K_{11}, K_{12}, K_{21} та K_{22} отримані нами, значно менші за відповідні літературні значення. Це найбільш вірогідно, пов'язано з відмінним від нуля ступенем кристалічності полімерної матриці, а також із наявністю додаткових, окрім вільного об'єму, факторів, що впливають на молекулярну рухливість макромолекул пентапласту. Зменшення значень коефіцієнтів K_{11}, K_{12}, K_{21} та K_{22} із збільшенням вмісту наповнювача може бути пов'язано з переважаючим внеском у загальне теплове розширення композитів системи від'ємного коефіцієнту лінійного розширення йодиду срібла.

Близькість значень коефіцієнтів теплового об'ємного розширення вище низькотемпературної та нижче високотемпературної складових процесу склування – β_{12} та β_{21} пояснюється слабкою залежністю лінійного теплового розширення системи пентапласт – AgI при нагріванні в околі температури процесу склування, а отже і відносно малим кутом нахилу за якими було проведено розрахунки.

Важливу інформацію про особливості теплового розширення ПКМ пентапласт – AgI можна одержати із аналізу температурних та концентраційних залежностей ТКЛР (рис. 3 та 4).

Із врахуванням особливостей використаної експериментальної установки із дослідження теплового розширення ПКМ, розрахунки ТКЛР (α) проводились з використанням співвідношення

$$\alpha_{ict} = \alpha_{вим} + \alpha^*, \quad (3)$$

де $\alpha^* = \frac{0.016}{260l_{zp}}$, де l_{zp} – довжина зразка, виміряна в мм.

Таблиця 1 Результати дилатометричних досліджень процесу склування ПКМ системи пентапласт – AgI

$\varphi, \%$	T_{c1}, K	T_{c2}, K	$\beta_{11} \cdot 10^{-3}$	$\beta_{12} \cdot 10^{-3}$	$\beta_{21} \cdot 10^{-3}$	$\beta_{22} \cdot 10^{-3}$	K_{11}	K_{12}	K_{21}	K_{22}
0	296	341	0,165	0,225	0,229	0,270	0,018	0,067	0,014	0,078
3	290	337	0,162	0,219	0,226	0,246	0,017	0,063	0,007	0,076
6	286	332	0,159	0,210	0,216	0,231	0,015	0,060	0,005	0,072
8	284	328	0,158	0,204	0,209	0,222	0,013	0,058	0,004	0,069
10	282	326	0,153	0,198	0,201	0,216	0,013	0,056	0,005	0,066
12	282	337	0,150	0,195	0,201	0,216	0,013	0,055	0,005	0,068
14	282	342	0,147	0,192	0,195	0,213	0,013	0,054	0,006	0,067
17	284	343	0,147	0,190	0,195	0,206	0,012	0,054	0,004	0,067
20	285	347	0,144	0,187	0,189	0,201	0,012	0,053	0,004	0,065
27	288	362	0,105	0,141	0,142	0,144	0,010	0,041	0,001	0,051
36	292	369	0,054	0,063	0,066	0,069	0,003	0,018	0,001	0,024
42	292	352	0,021	0,027	0,030	0,039	0,002	0,008	0,003	0,011
50	290	347	0,017	0,021	0,022	0,027	0,001	0,006	0,002	0,008
58	289	350	0,008	0,011	0,011	0,012	0,001	0,003	0,001	0,004
69	287	364	0,003	0,005	0,006	0,007	0,001	0,002	0,001	0,002

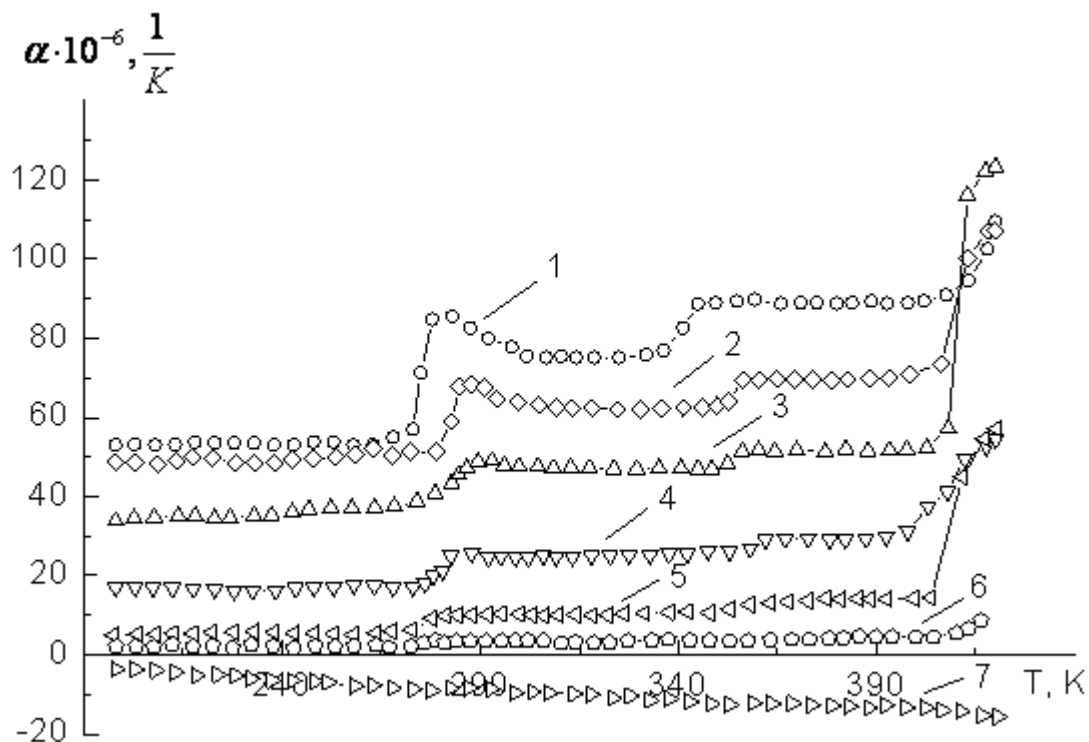


Рис. 3. Температурна залежність ТКЛР системи пентапласт – AgI; 1 – 0 %, 2 – 20 %, 3 – 27 %, 4 – 36 %, 5 – 42 %, 6 – 58 %, 7 – 100 %

На температурних залежностях ТКЛР композитів системи (рис. 3) для вмісту наповнювача від 0 по 42 % включно, спостерігаються три стрибки значень ТКЛР. Перший стрибок величини α пов'язаний із низькотемпературною складовою склування полімерної матриці, другий – із високотемпературною складовою процесу склування, і третій, при температурі $T > 403$ К – із процесами передплавлення полімерної матриці. Починаючи від концентрацій 58 % і вище останні два процеси не спостерігаються внаслідок зменшення у композитах частки полімерної матриці.

Деяке пониження значення ТКЛР для композитів із концентраціями від 0 по 36 % включно викликано збільшенням у полімерних композитах системи частки α -модифікації пентапласту за рахунок зменшення частки β -модифікації, відповідно і нижчим по відношенню до β -модифікації, значенням ТКЛР α -модифікації [9]. Пониження значень коефіцієнта α , властиве всім композитам системи. Із збільшенням вмісту дисперсного наповнювача, на наш погляд, це можна пояснити переважаючим внеском ТКЛР наповнювача у загальний ТКЛР композитів. Така залежність дозволяє керувати значенням ТКЛР композитів у широких межах і при концентраціях AgI $58 \leq \phi < 100$ % дозволяє отримати композиційні матеріали з практично нульовим ТКЛР.

На рис. 4 представлено концентраційні залежності ТКЛР ПКМ системи пентапласт - AgI при температурах, які відповідають різним станам композиту. При температурі 198 К полімерна матриця перебуває в склоподібному стані; значення ТКЛР при температурі 298 К дають можливість проаналізувати поведінку ТКЛР ПКМ під час процесу склування. Характер зміни ТКЛР при темпе-

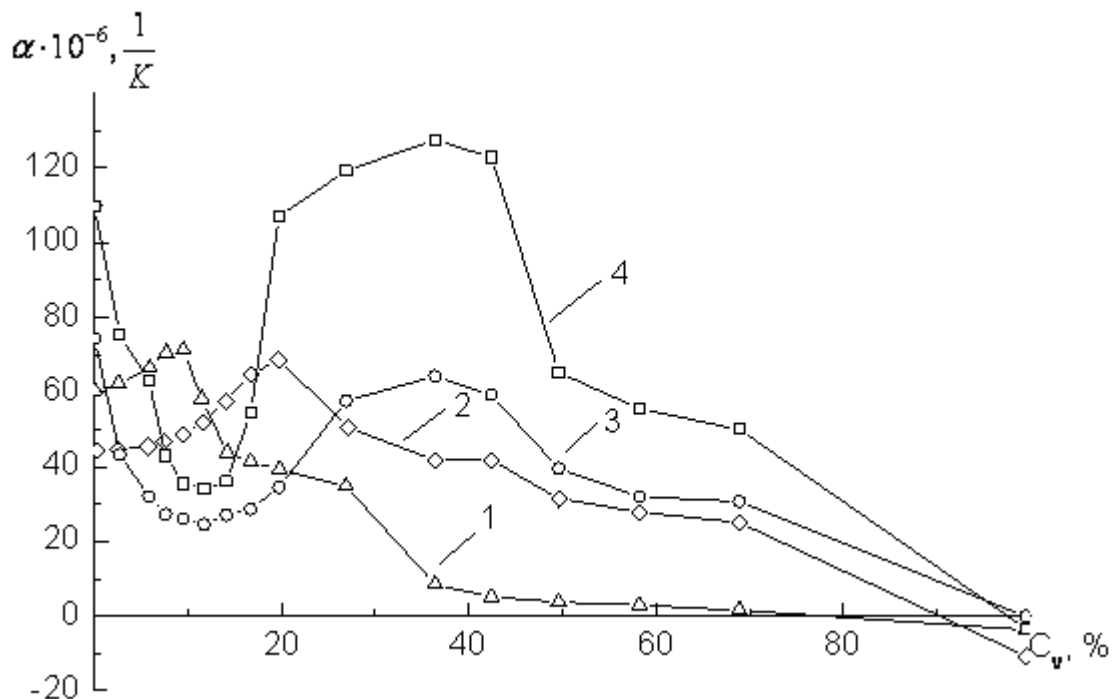


Рис. 4. Концентраційна залежність ТКЛР системи пентапласт – AgI;
1 – 198 К, 2 – 298 К, 3 – 398 К, 4 – 418 К

ратурі 398 К дає змогу проаналізувати поведінку ТКЛР ПКМ за умови перебування пентапласту в вискоеластичному стані. Значення ТКЛР при температурі 418 К ілюструє вплив процесів передплавлення пентапласту на температурне розширення композиту безпосередньо перед фазовим перетворенням йодиду срібла.

Характер концентраційної залежності ТКЛР ПКМ при кімнатній температурі ($T = 298$ К) цілком узгоджується з концентраційною залежністю ступеня кристалічності [9]. Зростання значення ТКЛР при збільшенні концентрації AgI від 0 до 20 % пояснюється пониженням ступеня кристалічності, викликаним дією структурно-активного наповнювача, що супроводжується зростанням частки кінетичних угруповань макромолекул, більш здатних до теплових коливань рухів. При збільшенні концентрації наповнювача до 42 %, за умови підвищення ступеня кристалічності, зменшується відносна кількість більш рухливих сегментів макромолекул, яке веде до пониження рухливості кінетичних одиниць макромолекул а, отже, і до пониження здатності системи до розширення. При вмістах наповнювача від 42 до 100 % відбувається подальше пониження сумарного ТКЛР, що викликане переважаючим внеском теплового розширення дисперсного йодиду срібла з від'ємним значенням коефіцієнта α .

При 198 К екстремальний максимум на залежності $\alpha = f(\varphi)$ спостерігається при концентрації $\varphi = 9$ %, тобто раніше ніж при 298 К, що зумовлено перебуванням полімерної матриці в склоподібному стані та вищим, ніж у вискоеластичному стані, ступенем кристалічності.

Концентраційні залежності ТКЛР композитів системи пентапласт - AgI при температурах 398 та 418 К мають подібний характер. Пониження сумарного ТКЛР ПКМ при збільшенні концентрації AgI від 0 до 12 % пов'язане із збі-

льшенням частки α -модифікації, що очевидно має нижчий температурний коефіцієнт лінійного розширення. Подальше ж підвищення значень ТКЛР при збільшенні концентрації до 36 % спричинюється переважаючими процесами переплавлення пентапласту, що при концентраціях $36 \leq \phi < 100$ % змінюється достатньо різким спадом ТКЛР, пов'язаним із збільшенням вмісту AgI.

Зростання значень ТКЛР із збільшенням температури зрізу пояснюється зростанням інтенсивності та амплітуди теплових коливань кінетичних одиниць макромолекулярних ланцюгів.

Як виявилось, зменшення значення температурного коефіцієнта лінійного розширення композиту при збільшенні концентрації наповнювача відбувається не за адитивним законом. Зменшення ТКЛР композитів за нашими уявленнями визначається рядом причин, які можна класифікувати за джерелом їх виникнення наступним чином: умови формування композиту; особливості будови полімерної матриці; особливості структурно-геометричних характеристик дисперсного наповнювача; характер взаємодії на межі розділу компонентів композиту.

Особливої уваги потребує аналіз взаємодії компонентів на межі розділу фаз. Так, активна взаємодія компонентів може призводити до зміни ступеня кристалічності полімерної матриці; зміни співвідношення α -, β -кристалографічних модифікацій полімерної матриці пентапласта; виникнення в процесі формування структури напруг нормальних до поверхні розділу полімер-наповнювач внаслідок різності ТКЛР компонентів. Останнє пояснюється тим, що при охолодженні з розплаву в околі температури $\beta \rightarrow \alpha$ переходу AgI ($T = 420$ К) структурна перебудова кристалічної ґратки йодиду срібла супроводжується збільшенням об'єму на 5.4 % [1]. Одночасно полімерна матриця перебуває в стані стиснення. При цьому в результаті аномального ТКЛР наповнювача спостерігається виникнення внутрішньої силової протидії з боку полімерної матриці. Така взаємодія у вигляді нормально напрямлених до межі поверхні розділу напруг взаємного стиснення впливає на умови формування надмолекулярних структур граничних шарів пентапласту і, в першу чергу, поверхневих шарів. Зауважимо, що оскільки температура максимуму швидкості кристалізації пентапласту $T_{max.kp} \approx 396$ К нижче температури фазового переходу AgI, формування як аморфних, так кристалічних областей пентапласту відбувається під дією вищезгаданих факторів.

Характер температурних та концентраційних залежностей ТКЛР композитів системи пентапласт - AgI добре пояснюється на основі вищевикладених міркувань та запропонованих нами модельних уявлень [12].

На особливу увагу заслуговують властивості ПКМ, до складу яких у якості наповнювача входить йодид срібла, в околі температури фазового перетворення AgI [1, 3]. Раніше було показано, що у таких композитах збуджуються термічно стимульовані коливання лінійних розмірів. Так, у роботах [13-15] наведено результати досліджень цього явища у системах ПХТФЕ – AgI та пентапласт – AgI.

Таким чином, завдяки аномальному від'ємному значенню ТКЛР AgI ПКМ на його основі мають показники ТКЛР, близькі до значень відповідного

коефіцієнта для низькомолекулярних матеріалів. У поєднанні з унікальною теплопровідністю [16] та високою хімічною і антифрикційною стійкістю пентапласту, це дозволяє вирішити завдання довговічності покриттів із композитів системи на основі пентапласту та йодиду срібла. Окрім того, композити системи пентапласт - AgI характеризуються високою поглинальною здатністю ультразвукового та електромагнітного випромінювання [12, 17], що дозволяє використовувати матеріали системи в якості захисних покриттів від високочастотного електромагнітного та ультразвукового випромінювання і суттєво розширює область їх застосування.

Література:

1. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974. – 292с.
2. Справочник по пластическим массам. Т.1 / Под ред. М.И. Гарбара, М.С. Акутина, Н.М. Егорова. – М.: Химия, 1967. – 462 с.
3. Mellander B.E., Bowling J.E., Baranowski B. Phase Diagram of Silver Iodide in the Pressure Range 2.5 – 10 kbar and the Temperature Range 4 – 330 °C // *Physica Scripta*. – 1980. – V.22. – P.541-544.
4. Enomoto S., Opaskar C.G., Krimm S. Infrared Spectrum and Structure of Poly [3,3-bis(chloromethyl)oxacyclobutane] // *Journal of Polymer Science. Part C*. – 1967, №16. – P. 2263–2276.
5. Мулин Ю.А., Ярцев И.К. Пентапласт. – Л.: Химия, 1975. – 120 с.
6. Шут М.І., Рокицький М.О., Рокицька Г.В., Баишовий В.І., Борбіч Ю.О. Полімерні композиційні матеріали на основі пентапласту // Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки, Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова. – 2014. – № 16. – С. 6-23.
7. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. – М.: Химия, 1981. – С. 88–94.
8. Shut M.I., Rokitskiy M.A., Shut A.M., Rokitskaya G.V. Determination of relaxation characteristics complex for penton – AgI matrix – disperse system // *Functional Materials*. – 2013. – Vol. 20, № 2. – С.221-226.
9. Шут М.І., Рокицька Г.В., Рокицький М.О., Левандовський В.В., Оранська О.І. Рентгенографічні дослідження матрично-дисперсної системи на основі пентапласту та йодиду срібла // Науковий часопис НПУ імені М.П. Драгоманова. Серія 1. Фізико-математичні науки, Київ: НПУ імені М.П. Драгоманова. – 2011. – № 12. – С. 6-12.
10. Simha R., Boyer R.F. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers // *The Journal of Chemical Physics*. – 1962. – Vol.37, Issue.5. – P.1003-1007.
11. Fox T.G., Flory P.J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight // *Journal of polymer science*. – 1952. – Vol. 14, Issue 75. – P. 315-319.
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 // *Фізика аеродисперсних систем*. – 2013. – Вып. 50. – С. 23-32.
13. Гаркуша О.М., Горбик П.П., Левандовський В.В., Мазуренко Р.В., Рокицький М.О., Янчевський Л.К., Чуйко О.О. Термічно стимульовані коливання розмірів у системі

- поліхлортрифторетилен – дисперсний йодид срібла // Доповіді НАН України. – 2004. – №5. – С. 143-146.
14. Рокицький М.О., Левандовський В.В., Малержик П.М., Шут А.М., Рокицька Г.В. Термічно стимульовані коливання лінійних розмірів у матрично-дисперсній системі пентапласт – AgI // Фізика аеродисперсних систем. – 2011. – Вып. 48. – С. 37-43.
15. Мудрак І.М., Левандовський В.В., Горбик П.П., Янчевський Л.К. Особливості поведінки температурного коефіцієнта лінійного розширення системи пентапласт / AgI // Доповіді національної академії наук України. – 2012. – № 12. – С. 81-88.
16. Rokitskaya G.V., Shut M.I., Rokitskiy M.A., Sichkar T.G. Heat conductivity of polymer composite material based on penton and silver iodide (AgI) // Proceedings of the 2nd CEEP Workshop on Polymer Science (October 24-25, 2014, Lasi, Romania). – 2014. – С. 215-219.
17. 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. – 2007. – Vol. 14, № 1. – P. 125-129.

Шут Н.И., Рокицкая Г.В., Рокицкий М.А., Шут А.Н.
Особенности теплового расширения системы пентапласт – AgI

АННОТАЦИЯ

Проведены исследования теплового расширения полимерных композиционных материалов системы пентапласт - AgI. Проанализированы температурные и концентрационные зависимости относительного удлинения и температурного коэффициента линейного расширения композитов. Определены параметры низкотемпературной и высокотемпературной составляющих процесса стеклования полимерной матрицы. Благодаря аномальному дилатометрическому поведению AgI получены композиты, имеющие показатели температурного коэффициента линейного расширения близкие к нулю, а также к значениям соответствующего коэффициента для низкомолекулярных материалов.

Shut M.I., Rokitskaya G.V., Rokitskiy M.A., Shut A.M.
Features of penton – AgI system thermal expansion

SUMMARY

Studies of penton - AgI system polymer composite materials thermal expansion are fulfilled. The temperature and concentration dependences of the relative elongation and the composites linear thermal expansion coefficient are analyzed. Parameters of the low-temperature and high-temperature components of polymer matrix glass transition process are determined. Due to abnormal dilatometric behavior of AgI the composites are produced with values of linear thermal expansion coefficient close to zero, and to the values of the corresponding coefficients for the low molecular weight materials.

УДК. 662.6, 669.162.2, 536.46

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

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, г.Одесса

²Приазовский государственный технический университет, г. Мариуполь

Влияние зольности пылеугольного топлива на характеристики его сгорания в пределах фурменной зоны

Проводится исследование влияния доли золы в коксе угля на характеристики сжигания угольной пыли в фурменном очаге доменной печи. Зола считается отдельной инертной фракцией помимо двух фракций угольной пыли кокса. Показано, что варьирование численного состава пылеугольного топлива позволяет изменять долю целевого газа в продуктах сгорания и механическую полноту сгорания частицы ПУТ. Повышение зольности угля ведет к удлинению кислородной зоны и возрастанию полноты сгорания коксового остатка частицы. При этом снижается полнота сгорания угольной частицы по сравнению с малозольным углем. Увеличение тонины помола повышает степень сгорания, увеличивает содержание СО и уменьшает содержание углекислого газа СО₂ в продуктах сгорания пылеугольного топлива.

Введение. Математическое моделирование горения угольной пыли в условиях взвеси пылеугольного факела является достаточно сложной задачей [1-7]. Математическая модель применима лишь при наличии корректных и точных исходных данных. Необходимо знать закон разложения и горения частицы угля, законы химической кинетики в газе и на поверхности твердой фазы. Но и при наличии таких данных об элементарных процессах сама математическая задача расчета сложных турбулентных потоков, теплообмена и химических реакций остается достаточно трудной.

Зольность или содержание минеральных (негорючих) примесей в угле, является основным показателем, определяющим качество [6-8]. В целом зола – это негорючие минеральные примеси. Большая часть их попадает при добыче из пород, между которыми залегают пласты угля, но присутствуют и минеральные вещества, перешедшие в топливо из углеобразователей или в процессе преобразования его исходной массы. Поэтому различают внутреннюю, связанную с органической частью угля, и внешнюю, слагающую породные прослой, золу. При размоле угля значительная часть внешней золы и частично внутренней, которая имеет вид зерен различных размеров, отделяется от угля. Чем мельче помол, тем больше золы отделяется от коксовых частиц. И тем меньше золы остается в коксовых частицах.

Поэтому, при сжигании коксовых частиц натуральных углей с умеренной зольностью, особенно при ее движении в пылеугольном факеле в фурменном очаге, влияние зольности на ее горение можно не учитывать.

Однако после помола угля в мельнице на мелкую пыль и отделения золы исходная транспортируемая смесь пылеугольного топлива содержит частицы-золы, масса которых близка к исходной доле золы в угле. Они в фурменном

очаге не реагируют, но нагреваются. Т.е. являются определенным инертным балластом.

Целью данной работы является исследование влияния доли золы в коксе угля на характеристики сжигания угольной пыли в фурменном очаге доменной печи.

Постановка задачи. Рассмотрим следующую задачу. Угольная пыль вдувается в поток разогретого до высокой температуры воздуха, обогащенного кислородом, и перемешивается с ним. Полученная смесь попадает в фурменный очаг, где и происходит сжигание частиц ПУТ в кислороде дутья. Массовый расход пылеугольного топлива на фурму $\dot{m} = 20 - 25$ кг/мин при расходе воздуха $V_g = 225$ м³/мин. Это соответствует массовой концентрации пыли $0.09 - 0.12$ кг/м³. Диаметр сопла фурмы таков, что скорость истечения смеси на выходе из сопла фурмы достигает значений $w_{1b} = 200 - 290$ м/с. Частицы угля подхватываются потоком обогащенного воздуха и разгоняются практически до скорости газа. Движение газа и частиц турбулентное, т.к. число Рейнольдса на входе в фурменный очаг около 10^5 . Поэтому рассматриваемые величины считаем средними для данного сечения. Длина фурменного очага $L = 2 - 2.2$ м. Давление в доменной печи в районе фурменного очага считаем $p = 0.36$ МПа.

Зону горения углеродных частиц (пылеугольный факел) представим в виде расширяющейся осесимметричной струи, через боковую поверхность которой возможен перенос тепла и массы. Предположим, что течение квазистационарное и все используемые величины являются функциями только координаты x – расстояния от сопла фурмы. Для определенности будем использовать индексы 1 – газ, 2 – частица.

В данной работе проведен анализ влияния массовой доли золы A (0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% и 30%) на характеристики сгорания монодисперсной (диаметр частиц 30 мкм) и полидисперсной (мелкий помол – две фракции 30 и 50 мкм, грубый помол – две фракции 30 и 70 мкм) угольной пыли.

Будем считать, что зола является тугоплавкой и слабо испаряется при плавлении, диаметр зольной частицы $d_z = 30$ мкм. То есть частица золы – обычный инертный шарик с диаметром, равным начальному размеру коксовой частицы. Средняя плотность золы $\rho_z = 1500$ кг/м³ близка к начальной плотности угля. Удельная теплоемкость золы $c_z = 1000$ Дж/(кг·К), следовательно, количество частиц золы, которые вдуваются в единицу времени $\frac{A}{100} \dot{N}$. Тогда число

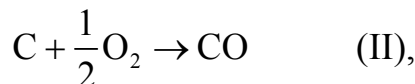
коксовых частиц – $\frac{100 - A}{100} \dot{N}$.

В случае бимодального распределения число частиц каждой фракции равно $\left(\frac{100 - A}{100}\right) N_1 \dot{N}$ и $\left(\frac{100 - A}{100}\right) N_2 \dot{N}$, где N_1 и N_2 – численная доля частиц мелкой и крупной фракций. Считаем, что распределение близкое к логнормальному, тогда отношение численных долей фракций N_1/N_2 составляет 87,5/12,5%. Здесь $\dot{N}$ – число частиц, поступающих в факел, 1/с:

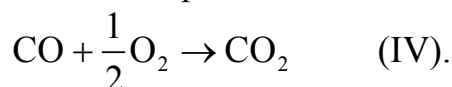
$$\dot{N} = \frac{100\dot{m}}{Am_{0z} + (100 - A)N_1m_{01} + (100 - A)N_2m_{02}},$$

где m_z , m_{01} , m_{02} – начальные массы частиц золы, мелкой и крупной, кг; $\dot{m}$ – массовый расход топлива, кг/с.

На поверхности и внутри пор угольной частицы протекают три реакции взаимодействия углерода с кислородом и углекислым газом



В газовой фазе протекает гомогенная реакция



Изменение температуры, диаметра и плотности частиц каждой фракции и частиц золы происходит согласно уравнениям [9 - 11]:

для изменения температур частицы золы T_z и коксовых частиц мелкой (индекс 1) и крупной (индекс 2) T_1 и T_2 :

$$\frac{c_z \rho_z d_z}{6} \cdot u_z \frac{dT_z}{dx} = -q_{g,z} - q_{w,z}, \quad (1)$$

$$\frac{c \rho_1 d_1}{6} \cdot u_c \frac{dT_1}{dx} = q_{ch1} - q_{g1} - q_{w1}, \quad (2)$$

$$\frac{c \rho_2 d_2}{6} \cdot u_c \frac{dT_2}{dx} = q_{ch2} - q_{g2} - q_{w2}; \quad (3)$$

для изменения диаметров частицы золы и коксовых частиц мелкой (1) и крупной (2) фракций

$$u_c \frac{d(d_z)}{dx} = 0, \quad (4)$$

$$u_c \frac{d(d_1)}{dx} = -\frac{2\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_1} Y_{O_2,s1} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_3 \frac{\rho_{gs}}{\rho_1} Y_{CO_2,s1} \quad (5)$$

$$u_c \frac{d(d_2)}{dx} = -\frac{2\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_2} Y_{O_2,s2} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_3 \frac{\rho_{gs}}{\rho_2} Y_{CO_2,s2}, \quad (6)$$

для изменения плотностей частиц

$$\frac{1}{6} d_z u_z \frac{d\rho_z}{dx} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{1}{6} d_1 u_c \frac{d\rho_1}{dx} = -\frac{\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2,s1} - \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s1} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Y_{CO_2,s1}, \quad (8)$$

$$\frac{1}{6} d_2 u_c \frac{d\rho_2}{dx} = -\frac{\mu_c}{\mu_{O_2}}(k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \rho_{gs} Y_{O_2,s2} - \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2,s2} - \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_{v3} \rho_{gs} Y_{CO_2,s2}. \quad (9)$$

Начальные условия:

$$\begin{aligned}T_1(x=0) &= T_2(x=0) = T_z(x=0) = T_b, \\d_z(x=0) &= d_z, \quad d_1(x=0) = d_{1b}, \quad d_2(x=0) = d_{2b} \\ \rho_z(x=0) &= \rho_z, \quad \rho_1(x=0) = \rho_b, \quad \rho_2(x=0) = \rho_b.\end{aligned}$$

Здесь плотности тепловых потоков определяются по известным законам химической кинетики и тепломассообмена [9, 10]:

$$q_{w1} = \varepsilon \sigma (T_1^4 - T_w^4), \quad q_{w2} = \varepsilon \sigma (T_2^4 - T_w^4), \quad \varepsilon = \varepsilon_0(1 - \exp(-l/r_s)), \quad l \sim 2r_s \left(\frac{\rho}{\rho_g} \right) (B^{-1} - 1),$$

$$q_{g1} = \frac{\lambda_g Nu}{d} (T_1 - T_g) + U_{sf} \rho_g c_{pg} T_*, \quad q_{g2} = \frac{\lambda_g Nu}{d} (T_2 - T_g) + U_{sf} \rho_g c_{pg} T_*,$$

$$\begin{aligned}q_{ch,j} &= (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(\frac{100 - A}{100} \right) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2s} - \\ &- Q_3 k_3 \rho_{gs} \left(\frac{100 - A}{100} \right) \left(1 + \frac{k_{v3}}{k_3} \right) Y_{CO_2s} - Q_3 k_3 \left(\frac{100 - A}{100} \right) \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2s},\end{aligned}$$

$$k_i = k_{0i} \exp \left(-\frac{E_i}{RT_j} \right), \quad j = 1, 2 \text{ (частицы); } i = 1, 2, 3 \text{ (реакции),}$$

где q_{rad} – плотность теплового излучения частицы, Вт/(м²К); q_g – плотность теплового потока теплопроводностью и конвекцией, Вт/(м²К); q_{ch} – плотность мощности химического тепловыделения, Вт/(м²К), k_i – константы химических реакций, A – зольность угля в %; r_s – характерный размер струи (радиус струи); ℓ – длина свободного пробега излучения; ε_0 – степень черноты поверхности частицы; σ – константа Стефана-Больцмана, T_w – температура стенок фурменного очага.

Первое слагаемое выражения для химического тепловыделения q_{ch} описывает химическое тепловыделение на единицу внешней поверхности в реакциях (I) и (II), второе – химическое теплопоглощение в реакции (III) на внешней поверхности и внутри пор (за счет диффузии углекислого газа внутрь частицы); третье – химическое теплопоглощение в реакции (III) внутри пор за счет реагирования углекислого газа, как продукта реакции (I).

Кинетические константы определяются по энергии активации первой реакции (например, для антрацита $E_1 = 140030$ Дж/моль) [7]

$$k_{0i} = 100 \exp \left(\frac{E_i}{R \cdot 2600} \right), \quad \frac{E_2}{E_1} = \frac{E_{2C+O_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 1.1, \quad \frac{E_3}{E_1} = \frac{E_{C+CO_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 2.2.$$

Тепловые эффекты реакций: $Q_1 = 12.343$ МДж/кгО₂, $Q_2 = 6.844$ МДж/кгО₂; $Q_3 = 4$ МДж/кгСО₂;

Для гомогенной реакции: $E_4 = 96.3$ кДж/моль, $k_{04} = 7.05 \cdot 10^6$ 1/с, $Q_4 = 10.2$ МДж/кгСО.

Реакция (IV) идет по первому порядку по угарному газу. При концентрации кислорода ниже 5 % скорость данной реакции становится пропорциональной концентрации кислорода:

$$k_4 = \begin{cases} k_{04} \exp\left(-\frac{E_4}{RT_g}\right) & \text{при } Y_{O_2} > 0.05 \\ k_{04} \frac{Y_{O_2}}{0.05} \exp\left(-\frac{E_4}{RT_g}\right) & \text{при } Y_{O_2} < 0.05 \end{cases}$$

Концентрации кислорода O_2 и углекислого газа CO_2 у поверхности плотной частицы ПУТ с учетом стефановского течения (результатирующий массовый поток газа, возникающий при химических реакциях и направленный от поверхности углеродной частицы) определяются согласно выражениям [9, 10]:

$$Y_{O_2,s} = \frac{\beta}{\beta + (k_1 + k_2 + k_v + U_{s0})} Y_{O_2},$$

$$Y_{CO_2,s} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} \left(\frac{k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) - a_{v3} k_3}{\beta + U_{s0} + k_3 + k_{v3}} \right) Y_{O_2,s} + \frac{\beta}{(\beta + U_{s0} + k_3 + k_{v3})} Y_{CO_2},$$

$$U_{s0} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} \left((k_1 + 2k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) + k_3 a_{v3} \right) \left(\frac{\beta}{\beta + k_1 + k_2 + k_v} \right) Y_{O_2} +$$

$$+ \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \left(\frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{C_2}} \frac{k_1 \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) - k_3 a_{v3}}{\beta + k_3 + k_{v3}} \left(\frac{\beta}{\beta + k_1 + k_2 + k_v} \right) Y_{O_2} + \left(\frac{\beta}{\beta + k_3 + k_{v3}} \right) Y_{CO_2} \right),$$

где $\beta = \frac{D_g Nu}{d}$ – коэффициент массопереноса кислорода к поверхности, м/с; U_{s0} – скорость стефановского течения у поверхности частицы, м/с; Y_{O_2} , Y_{CO_2} – средние относительные массовые концентрации кислорода и углекислого газа в газовой смеси, μ – молярные массы, кг/моль.

Константы внутреннего реагирования по реакциям (I) и (II) k_v и реакции (III) k_{v3} определяются, согласно [7, 9]

$$k_v = \frac{2D_v}{d} (Se_v cth Se_v - 1), \quad k_{v3} = \frac{2D_v}{d} (Se_{v3} cth Se_{v3} - 1),$$

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

Здесь Se_v , Se_{v3} – число Семенова, определяющее относительную роль химического реагирования на поверхности пор к массопереносу кислорода и углекислого газа, соответственно, внутри пор частицы; D_v – коэффициент внутренней диффузии в порах, м²/с; F_v – удельная поверхность пор, м⁻¹.

Средняя температура газа изменяется за счет нагрева частиц двух фракций и теплообмена с частицами золы, тепловыделением при протекании гомогенной химической реакции, теплообмена факела с окружающим газом и уменьшения кинетической энергии газа:

$$c_{pg}\rho_g u_g \frac{dT_g}{dx} = \frac{q_{gz}S_z A + q_{g1}S_{c1}(100-A)N_1 + q_{g2}S_{c2}(100-A)N_2}{100S} \frac{\dot{N}}{u_g} +$$

$$+ Q_4 W_{CO(IV)} - q_{qaz} \frac{p_s}{S} - \rho_g u_g^2 \frac{du_g}{dx}$$

$$T_g(x=0) = T_{gb},$$

где S_z , S_{c1} , S_{c2} – площади внешней поверхности частиц золы, мелкой и крупной фракций, m^2 ; S – площадь сечения пылеугольного факела в сечении с координатой x .

Средняя концентрация кислорода в газе в основном определяется массопереносом кислорода к поверхности частиц различных фракций и исчезновением в гомогенной реакции, а также массообменом через боковую поверхность факела:

$$-\rho_g u_g \frac{dY_{O_2}}{dx} = \frac{\mu_{O_2}}{2\mu_{CO}} k_4 \rho_g Y_{CO} + \frac{j_{O_2s1}S_{c1}(100-A)N_1 + j_{O_2s2}S_{c2}(100-A)N_2}{100S} \frac{\dot{N}}{u_g} + j_{O_2qaz} \frac{p_s}{S}, \quad (11)$$

$$Y_{O_2}(x=0) = Y_{O_2b}.$$

Аналогичным образом запишем уравнения для изменения средних концентраций углекислого и угарного газов:

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CO_2}}{dx} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{CO}} k_4 \rho_g Y_{CO} + \frac{j_{CO_2s1}S_{c1}(100-A)N_1 + j_{CO_2s2}S_{c2}(100-A)N_2}{100S} \frac{\dot{N}}{u_g} - j_{CO_2qaz} \frac{p_s}{S}, \quad (12)$$

$$Y_{CO_2}(x=0) = Y_{CO_2b},$$

$$\rho_g u_g \frac{dY_{CO}}{dx} = -k_4 \rho_g Y_{CO} + \frac{j_{COs1}S_{c1}(100-A)N_1 + j_{COs2}S_{c2}(100-A)N_2}{100S} \frac{\dot{N}}{u_g} - j_{COqaz} \frac{p_s}{S}, \quad (13)$$

$$Y_{CO}(x=0) = Y_{COb}.$$

Плотности массовых потоков кислорода к поверхности частицы j_{O_2s} , а также углекислого и угарного газов от поверхности частицы j_{CO_2s} и j_{COs} равны массовой скорости его потребления в химических реакциях:

$$j_{O_2s} = (k_1 + k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2s},$$

$$j_{CO_2s} = \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_1 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2s} - (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{CO_2s} - \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2s},$$

$$j_{COs} = \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_2 \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2s} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{CO_2}} (k_3 + k_{v3}) \rho_{gs} Y_{CO_2s} + \frac{2\mu_{CO}}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2s}.$$

Плотности массового потока компонента из факела во внешнюю газовую среду:

$$j_{O_2,gaz} = \beta_{gaz} \rho_g (Y_{O_2} - Y_{O_2\infty}), \quad j_{CO_2,gaz} = \beta_{gaz} \rho_g (Y_{CO_2} - Y_{CO_2\infty}),$$

$$j_{CO,gaz} = \beta_{gaz} \rho_g (Y_{CO} - Y_{CO\infty}), \quad \beta_{gaz} = \frac{Nu D_{g,gaz}}{2r_s}, \quad D_{g,gaz} = D_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{0.75} \frac{P_0}{P}.$$

Изменение радиуса поперечного сечения факела оценим из закона сохранения массы газа (изменение общей массы газа, проходящей через единичный объем в единицу времени, определяется ее прибавкой в гетерогенных химических реакциях):

$$\frac{\partial(\rho_g u_g S)}{\partial x} = \left(\frac{100 - A}{100} \right) (W_{C1} N_1 S_1 + W_{C2} N_2 S_2) \frac{\dot{N}}{u_g}.$$

В этом случае увеличение площади поперечного сечения факела ($S = \pi r_s^2$) определяется не только замедлением движения газа, но и прибавкой массы газа в результате гетерогенных реакций и уменьшением плотности газа в результате его нагрева:

$$\rho_g u_g^2 \frac{\partial S}{\partial x} = \left(\frac{100 - A}{100} \right) (W_{C1} N_1 S_1 + W_{C2} N_2 S_2) \dot{N} - u_g^2 S \frac{\partial \rho_g}{\partial T_g} \frac{\partial T_g}{\partial x} - S \rho_g u_g \frac{\partial u_g}{\partial x}, \quad (14)$$

$$S(x=0) = S_b,$$

$$W_C = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right] \rho_{gs} Y_{O_2s} + \frac{\mu_c}{\mu_{CO_2}} k_3 \left(1 + \frac{k_{v3}}{k_3} \right) \rho_{gs} Y_{CO_2s} + \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} k_3 a_{v3} \rho_{gs} Y_{O_2s}.$$

Здесь r_s – радиус поперечного сечения факела; S_b – площадь среза сопла фурмы; W_{C1} , W_{C2} – массовые скорости преобразования углерода на единице поверхности одной частицы мелкой и крупной фракции.

Для оценки изменения средней **скорости газовой среды** используем формулу Абрамовича для осевой скорости затопленной газовой турбулентной струи, разделяя струю на начальный и основной участок [12]:

$$\frac{\partial u_g}{\partial x} = \begin{cases} 0, & x < 11.17 \frac{P_0}{p} r_{sb}, \\ -\frac{u_{g1}^2}{u_{gb}} \frac{p}{p_0} \frac{1}{16r_{sb}}, & x \geq 11.17 \frac{P_0}{p} r_{sb}, \end{cases} \quad (15)$$

где x – расстояние от среза сопла фурмы, r_{sb} – радиус сопла фурмы, u_{gb} – начальная скорость газа у среза сопла фурмы.

Число Нуссельта определяет интенсивность тепло и массообмена частицы с окружающим газом внутри приведенной пленки. Он является функцией числа Рейнольдса (по частице):

$$Nu = 2 + 0.16 Re^{2/3}, \quad Re = \frac{|u_c - u_g| d}{v_{gm}}.$$

Ввиду того, что частицы ПУТ достаточно малы, то с достаточной точностью можно принять равенство средних скоростей движения частиц и газа: $u_c \approx u_g$. Поэтому число Нуссельта считали равным 2.

Теплофизические свойства газа, которые необходимо определить, это коэффициенты вязкости и диффузии газообразных веществ, коэффициент теплопроводности. При турбулентном движении газа эффективные коэффициенты переноса определяются через молекулярные (индекс m) и турбулентные (индекс t) характеристики:

$$v_g = v_{gm} + v_{gt}, D_g = D_{gm} + D_{gt}, \lambda_g = \lambda_{gm} + \lambda_{gt},$$

молекулярные:

$$v_{gm} = v_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{2.5} \frac{p_0}{p} \left(\frac{T_0 + C}{T_g + C} \right), \lambda_{gm} = \lambda_{g0} \left(\frac{T + T_g}{2T_0} \right)^{1.5} \left(\frac{T_0 + C}{(T + T_g)/2 + C} \right),$$

$$D_{gm} \approx D_{g0} \left(\frac{T_g}{T_0} \right)^{1.75} \frac{p_0}{p}, \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_g} \frac{p}{p_0}, \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T},$$

турбулентные (для чисел $Re < 10^5$) [13]:

$$D_{gt} \approx 18 \cdot 10^{-3} u_g r_s Re_g^{-0.16} \frac{p_0}{p}, \lambda_{gt} = D_{gt} c_g \rho_g.$$

Коэффициент внутренней диффузии в порах D_v и удельная поверхность пор F_v выражается через порозность частицы n_v [7, 9]:

$$D_v = n_v^2 D_{g0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.75} \frac{p_0}{p}, n_v = 1 - \frac{\rho}{\rho_{real}},$$

$$\frac{F_v}{F_{v,b}} = \frac{n_v (1 - n_v)}{n_{v,b} (1 - n_{v,b})} = \left(\frac{1 - \rho / \rho_{real}}{1 - \rho_b / \rho_{real}} \right) \frac{\rho}{\rho_b},$$

где D_{g0} – коэффициент диффузии кислорода в воздухе при температуре T_0 , м²/с; $F_{v,b}$ и $n_{v,b}$ – начальные удельная поверхность пор и порозность; ρ_{real} – истинная плотность вещества частицы, кг/м³.

Анализ результатов. На рис. 1 представлены результаты численного расчета системы уравнений (1)-(15) горения и газификации пыли зольного угля в пределах фурменного очага. Варьирование зольности угля происходит при неизменном значении исходной массовой концентрации пыли.

Характеристиками аэрозвеси пылевых частиц являются численная C_N , массовая C_m и относительная массовая концентрация B :

$$C_N = \frac{\dot{N}}{V_g}, C_m = \frac{\dot{m}}{V_g}, B = \frac{\dot{m}}{\dot{m} + \rho_g V_g} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_g}{C_m}},$$

где V_g – объем газа, поступающего за единицу времени в факел, м³/с.

Реакционная способность совокупности частиц зависит от коэффициента избытка кислорода в газе, который определяется как отношение массы кисло-

рода, поступающего в систему, к массе кислорода, необходимо для полного превращения углерода в высший оксид (CO_2):

$$\eta = \frac{m_{\text{prakt}}}{m_{\text{teor}}} = \frac{\rho_g Y_{\text{O}_2} \cdot V_g}{\frac{\mu_{\text{O}_2}}{\mu_{\text{C}}} \cdot \dot{m}} = \frac{\rho_{g0} \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T_g} Y_{\text{O}_2} V_g}{\frac{\mu_{\text{O}_2}}{\mu_{\text{C}}} \cdot \dot{m}}.$$

На начальном этапе, когда основным окислителем является кислород, интенсивно протекают экзотермические гетерогенные реакции (I) и (II), а также гомогенная реакция (IV). Температуры частиц и газа начинают возрастать. При этом диаметр и плотность частиц интенсивно уменьшаются. Угарный газ, который образуется в реакции (II), в дальнейшем реагирует с кислородом в реакции (IV), скорость которой очень высокая. Поэтому в газе практически отсутствует угарный газ, а содержание углекислого газа быстро возрастает. Скорость стефановского течения может достигать 30 м/с. Числа Семенова (диффузионно-кинетические отношения) возрастают за счет увеличения температуры: гетерогенные реакции переходят из кинетического в переходной режим протекания. Образование оксида и диоксида углерода в гетерогенных реакциях (I) и (II) соизмеримо: 1:1. Область факела, где содержание кислорода превышает 2%, носит название кислородной части зоны горения. Когда температуры невысоки и содержание угарного газа в газе очень мало – основными источниками теплоты являются частицы (частицы нагревают газ). При высокой температуре в присутствии углекислого газа и кислорода, тепловыделение в результате гомогенной реакции приводит к нагреву газом частиц.

Остальная часть факела, где в основном происходит газификация углерода по реакции (III), носит название углекислотной части зоны горения.

В качестве анализируемых величин в дальнейшем выбирались: механическая полнота сгорания частиц на границе кислородной зоны $\varphi_{\text{ок}}$ и после погасания $\varphi_{\text{е}}$, размеры окислительной зоны $L_{\text{ок}}$, доля угарного и углекислого газов после самопроизвольного погасания частицы, максимальная температура частицы.

Полноту сгорания коксовой массы частиц отдельных фракций (φ_1 и φ_2) и угля (ПУТ) в целом (с золой) φ_f определяем по формулам:

$$\begin{aligned} \varphi_k &= 1 - \frac{m_1 N_1 + m_2 N_2}{m_{1b} N_1 + m_{2b} N_2} = 1 - \frac{\rho_1 d_1^3 N_1 + \rho_2 d_2^3 N_2}{\rho_b d_{1b}^3 N_1 + \rho_b d_{2b}^3 N_2}, \\ \varphi_{k1} &= 1 - \frac{m_1}{m_{1b}} = 1 - \frac{\rho_1 d_1^3}{\rho_b d_{1b}^3}, \quad \varphi_{k2} = 1 - \frac{m_2}{m_{2b}} = 1 - \frac{\rho_2 d_2^3}{\rho_b d_{2b}^3}, \\ \varphi_f &= 1 - \frac{m_z 100A + m_1 (100 - A) N_1 + m_2 (100 - A) N_2}{m_z 100A + m_{1b} (100 - A) N_1 + m_{2b} (100 - A) N_2} = \\ &= 1 - \frac{\rho_z d_z^3 100A + \rho_1 d_1^3 (100 - A) N_1 + \rho_2 d_2^3 (100 - A) N_2}{\rho_z d_z^3 100A + \rho_b d_{1b}^3 (100 - A) N_1 + \rho_b d_{2b}^3 (100 - A) N_2} \end{aligned}$$

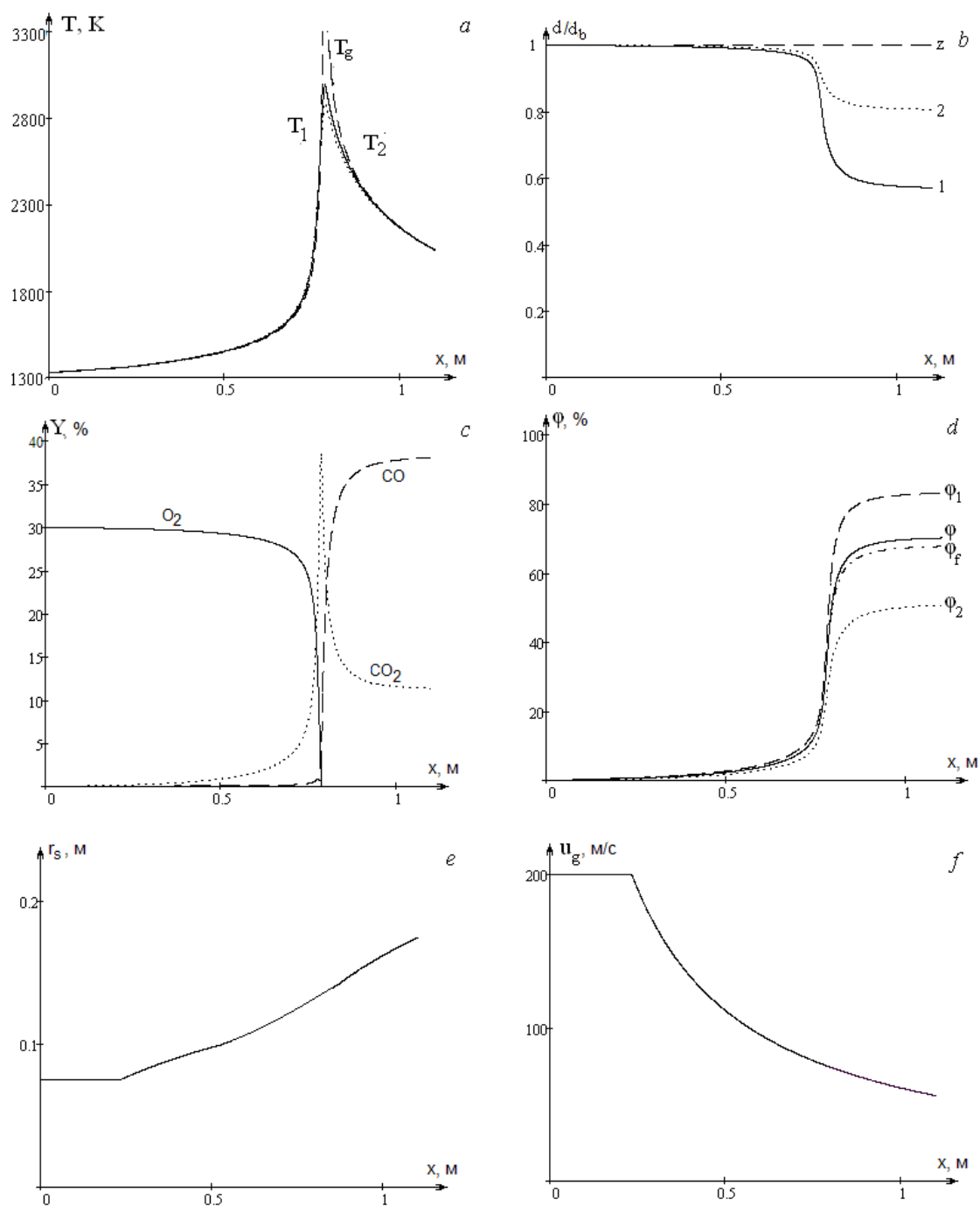


Рис. 1. Зависимости а) температуры частиц ПУТ и газа ($T_{gb} = T_{1b} = T_{2b} = 1300$ К), б) относительного диаметра частиц ($d_{1b} = 30$ мкм, $d_{2b} = 50$ мкм, $d_z = 30$ мкм), в) газового состава ($Y_{O_2b} = 30\%$), г) относительного изменения массы частиц, е) радиуса поперечного сечения факела, ф) скорости газа от координаты вдоль фурменного очага для случая: $N_1 = N_2 = 50\%$, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $\dot{m} = 20$ кг/мин, $V_H = 225$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $P_b = 0.36$ МПа. Начальные параметры газозвеси: $\eta_b = 1.15$, $C_m = 0.094$ кг/м³, $B = 8.9\%$, $C_N = 1.65 \cdot 10^9$ м⁻³. Зольность угля $A = 5\%$

Здесь m_1 , m_2 – текущие массы частиц первой и второй фракций; N_1 , N_2 – численная доля частиц первой и второй фракций. Невысокие массовые концентрации угольной пыли (менее 0.09 кг/м^3) соответствуют высокому значению коэффициента избытка кислорода. В этом случае мелкие частицы сгорают уже в кислородной зоне. Дальнейшее выгорание более крупных частиц зависит от начальных значений концентраций кислорода и топлива. После исчезновения кислорода в совокупности остаются лишь частицы крупной фракции, которые успевают выгореть примерно на 50 % относительно начальной массы. При этом угарный газ практически отсутствует из-за большой скорости его окисления кислородом. Дальнейшая газификация частицы происходит в углекислом газе, присутствующим в избытке. Температура частиц крупной фракции в результате эндотермической реакции (III) быстро понижается и газификация прекращается. В результате горения такой совокупности имеем достаточно высокую полноту сгорания топлива, но очень малое содержание угарного газа в продуктах реакции.

В дальнейшем анализ проводится для массовых концентраций топлива 0.09 и 0.12 кг/м^3 , при которых начальный коэффициент избытка кислорода η близок к единице.

При таких значениях η получаем случай плотной совокупности (рис. 1). В этом случае (из-за дефицита кислорода) мелкие частицы не успевают полностью сгореть в кислородной зоне. Полнота сгорания в конце кислородной зоны для мелких частиц составляет около 75%, а более крупных – 45% при общей полноте 50%.

Таким образом, в реакции газификации (III) в углекислотной зоне участвуют все частицы. Их высокая температура приводит к появлению в продуктах реакции преимущественно угарного газа ($Y_{\text{CO}_e} > Y_{\text{CO}_2e}$). При этом частицы мелкой фракции полностью не выгорают: их полнота сгорания достигает 80-99%, несмотря на конечный их диаметр 8-18 мкм. Частицы крупной фракции выгорают до 70% при конечном диаметре около 30 мкм. Поэтому общая полнота сгорания (рис.1) определяется полнотой сгорания частиц обеих фракций.

Заметим, что начальную массовую концентрацию топлива и, следовательно, коэффициент избытка кислорода считаем постоянной. Наличие химически инертных частиц золы в пыли должно приводить к повышению количества кислорода, приходящегося на одну коксовую частицу пылеугольного топлива. В результате это должно привести к более полному ее механическому выгоранию в пределах кислородной зоны при возрастании доли золы. Механическая полнота сгорания $\phi_{\text{ок}}$ возрастает практически линейно с ростом доли золы: повышенное значение зольности угля на 5 % приводит к возрастанию полноты сгорания коксовых частиц $\phi_{\text{ок}}$ на 2–4%. Понижение максимальной температуры частицы при этом незначительно: в пределах 30 К. Таким образом, диаметр частицы ПУТ в конце кислородной зоны тем меньше, чем выше зольность угля.

Скорость реакции газификации мелкой частицы возрастает. Реакция переходит в переходной режим. В результате механическая полнота сгорания коксовой частицы ϕ_e повышается (рис. 2). Однако общая полнота сгорания топлива

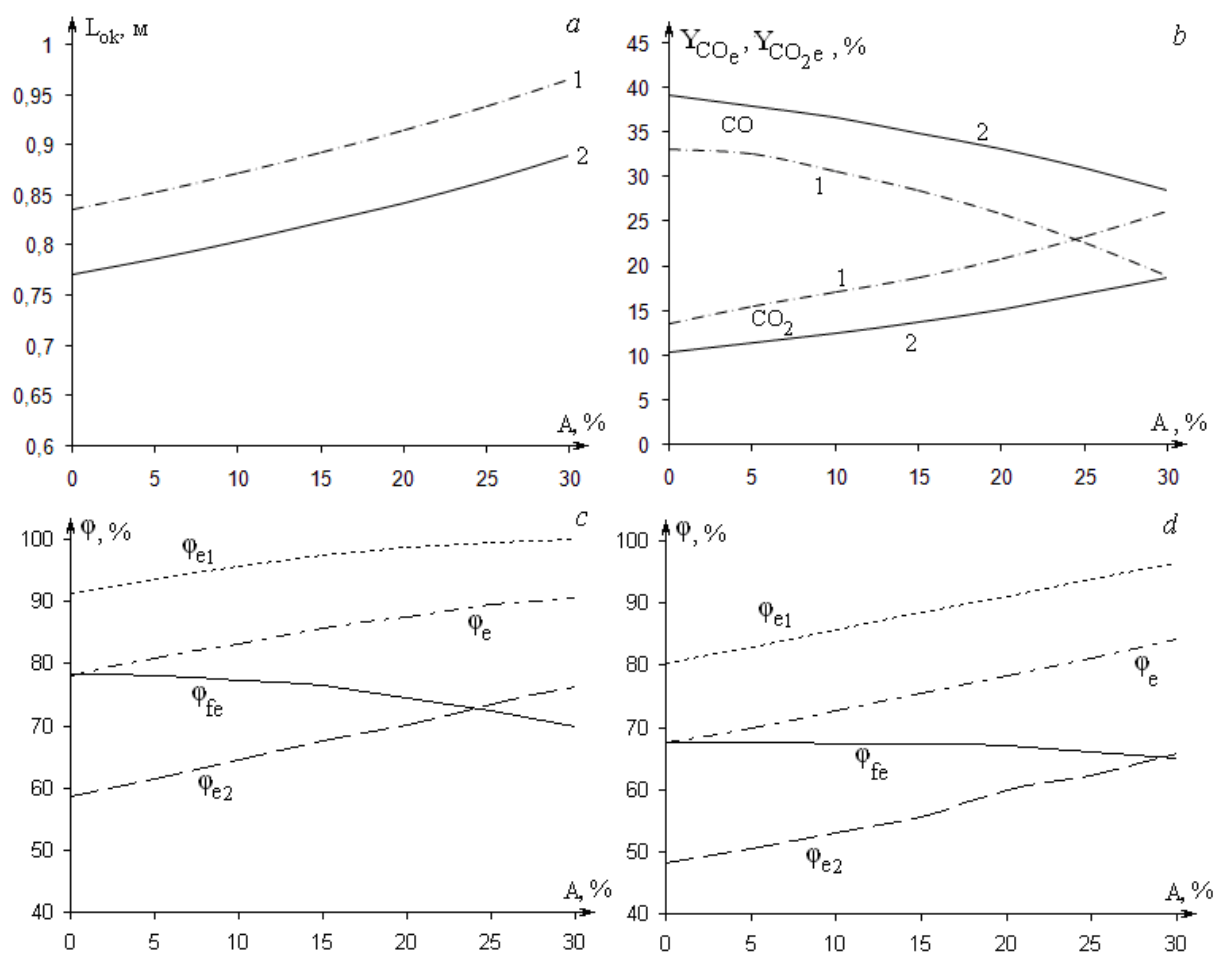


Рис. 2. Влияние зольности кокса угля в условиях двухфракционной взвеси на длину кислородной зоны L_{ok} , конечный газовый состав по CO и CO₂, а также конечную механическую полноту сгорания коксовой массы Φ_e и в конце кислородной зоны Φ_{ok} , полноту сгорания частиц каждой фракций Φ_{e1} и Φ_{e2} , механическую полноту сгорания пылеугольного топлива (вместе с золой) Φ_{fe} . Параметры: $T_{gb} = T_{lb} = T_{2b} = 1300$ К, $d_z = 30$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $V_n = 225$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2,b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа.

- 1) $\dot{m} = 20$ кг/мин, $C_m = 0.094$ кг/м³, $B = 8.9\%$.
- 2) $\dot{m} = 25$ кг/мин, $C_m = 0.118$ кг/м³, $B = 10.8\%$.

Φ_{fe} при этом падает из-за наличия инертного зольного остатка. Т.е. при постоянной массе подачи топлива высокзольный уголь при сгорании в фурменном очаге в целом выгорает хуже, чем низкзольный, несмотря на возрастание полноты сгорания непосредственно коксовых частиц.

Меньшее общее число частиц (часть частиц состоит из золы) снижает общую скорость восстановления углекислого газа до монооксида в пределах углекислотной зоны. Таким образом, с ростом содержания золы в угле от 0 до 30 % концентрация углекислого газа CO₂ повышается почти в два раза, а концентрация угарного газа CO снижается почти в 1.5 раза (рис.2).

Повышение массовой концентрации ПУТ понижает полноту сгорания каждой фракции (рис.2с,d). Чем выше концентрация пыли, тем меньше влияние зольности на полноту сгорания ПУТ.

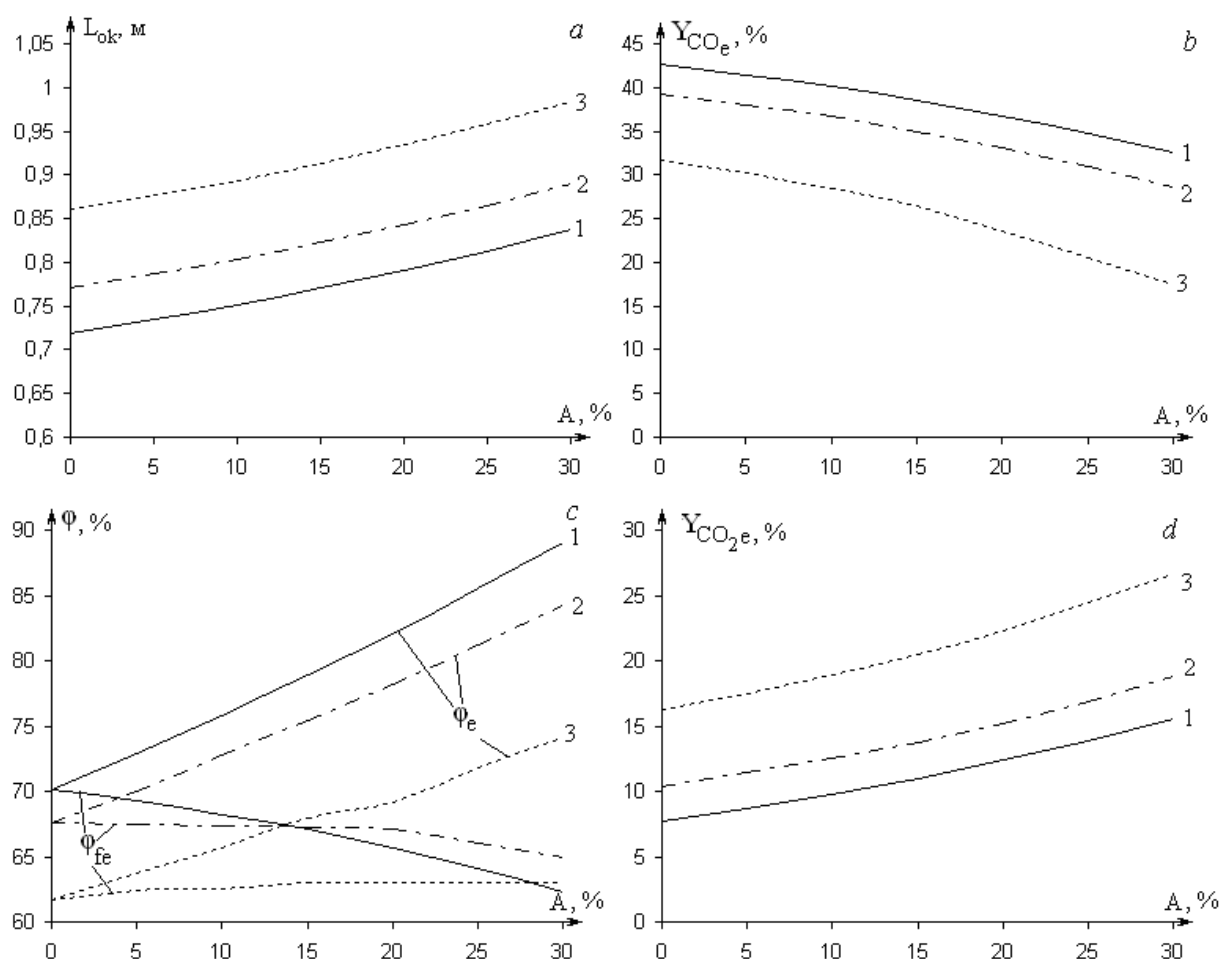


Рис. 3. Влияние тонины помола угля на длину кислородной зоны L_{ok} , на конечную механическую полноту сгорания коксовой массы ϕ_e и в конце кислородной зоны ϕ_{ok} , механическую полноту сгорания пылеугольного топлива (вместе с золой) ϕ_{fe} , конечный газовый состав по CO и CO₂ при различной зольности кокса. Параметры: $T_{gb} = T_{lb} = T_{2b} = 1300$ К, $d_z = 30$ мкм, $\rho_b = 1440$ кг/м³, $V_n = 225$ м³/мин, $u_{gb} = 200$ м/с, $Y_{O_2b} = 30\%$, $P_b = 0.36$ МПа. $\dot{m} = 20$ кг/мин, $C_m = 0.094$ кг/м³, $B = 8.9\%$.

- 1) $d_{lb} = 30$ мкм;
- 2) $d_{lb} = 30$ мкм, $d_{2,b} = 50$ мкм, $N_1 = 87.5\%$, $N_2 = 12.5\%$;
- 3) $d_{lb} = 30$ мкм, $d_{2,b} = 70$ мкм, $N_1 = 87.5\%$, $N_2 = 12.5\%$.

Качественно аналогичные результаты получаем и для случая горения полидисперсной угольной пыли с содержанием частиц более крупных размеров. Так, как масса вдуваемой пыли остается неизменной, то среднее число частиц в аэрозвеси уменьшается. Среднее расстояние между частицами увеличивается, общая площадь реагирования падает. Поэтому скорость расходования кислорода в смеси также понижается. Это приводит к значительному выгоранию частиц мелких фракций уже в кислородной зоне, длина которой немного увеличивается (рис. 3). Крупные частицы выгорают меньше (до 35-40%). Дальнейшее их выгорание происходит в углекислом газе. При этом мелкие частицы полностью газифицируются. Более крупные газифицируются до 60-70 %. Содержание углекислого газа в углекислотной зоне падает, и в продуктах реакции содер-

жится значительная доля угарного газа. Полнота сгорания топлива для такого состава пыли полностью определяется крупной фракцией.

Для анализа влияния грубости помола на рис. 3 сопоставлены характеристики выгорания монодисперсной аэровзвеси и двухфракционной. В обоих случаях (рис. 3с) наблюдается увеличение протяженности окислительной зоны при появлении более крупных частиц (с увеличением грубости помола).

Частицы больших размеров, как указывалось ранее, медленнее реагируют с углекислым газом CO_2 до CO . Поэтому при наличии крупных частиц массовая доля угарного газа снижается на 11-17 %, соответственно, и повышается доля углекислого газа в продуктах сгорания на 10-12 % (рис. 3 b,d).

Полнота сгорания коксовой части угольной пыли понижается в пределах 20%. Это объясняется тем, что крупная частица реагирует медленнее, чем несколько мелких с той же суммарной массой (больше реакционная поверхность). Общая полнота сгорания угольной пыли (с учетом золы) меняется довольно слабо.

Выводы.

Варьирование фракционного состава пылеугольного топлива позволяет изменять долю целевого газа в продуктах сгорания и механическую полноту сгорания частиц ПУТ. При этом массовая концентрация ПУТ остается постоянной. Оптимально использовать мелкие частицы при высоких расходах топлива.

Увеличение зольности угля приводит к возрастанию протяженности кислородной зоны, повышению полноты сгорания коксового остатка частицы, при этом снижается полнота сгорания угольных частиц по сравнению с малозольным углем. Повышение тонины помола увеличивает полноту сгорания и содержание угарного газа CO и, соответственно, снижает долю углекислого газа CO_2 в продуктах сгорания пылеугольного топлива.

Литература:

1. Хзмалян Д. М. Теория топочных процессов: Учеб. пособие для вузов – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 352 с.
2. Виленский Т.В., Хзмалян Д.М. Динамика горения пылевидного топлива. – М.: Энергия, 1978. – 246 с.
3. Калинин В.В., Двойнишников В.А., Виленский Т.В. Математическое моделирование горения взвеси частиц. Часть 1. Физико-математическая формулировка задачи // Физика аеродисперсных систем. – 1986. – № 29. – С. 24-29.
4. Гавин Л.В., Медведев В.А., Наумов В.А. Модель двухфазной турбулентной струи с учетом гетерогенного горения частиц // Физика горения и взрыва. – 1988. – № 3. – С. 1-17.
5. Киро С.А., Вовчук Я.И., Золотко А.Н., Клячко Л.А. Воспламенение частиц зольного угля // Физика горения и взрыва. – 1983. – № 5. – С. 36-39.
6. Kuniyoshi Ishii Advanced pulverized coal injection technology and blast furnace operation. – Eastbourne, Elsevier Science Ltd, 2000. – 325 p.
7. Основы практической теории горения / под. ред. В. В. Померанцева. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.

8. Бабич А. И., Зенк Д. Г., Гуденау Г. В., Хириш А., Клок Р. Исследование превращения вдуваемых углей и других порошков в шахтных печах. // Труды международной научно-технической конференции «Пылеугольное топливо – альтернатива природному газу при выплавке чугуна». – Донецк: УНИТЕХ. – 2006. – С. 181 – 192.
9. Калинчак В.В., Зинченко Ю.А., Черненко А.С. Высокотемпературный массообмен и кинетика химических реакций углеродных частиц с газами // Металл и литье Украины. – 2013. – № 11. – С. 14 – 25.
10. Калинчак В. В., Зинченко Ю. А., Черненко А. С., Куземко Р. Д. Влияние начальных параметров газа и частиц пылеугольного топлива на характеристики их горения в фурменном очаге// **Фізика аеродисперсних систем.** – 2015. – № 52. – С. 47-62.
11. Зинченко Ю.А., Калинчак В.В., Черненко А.С., Куземко Р.Д. Оценка доли выгорания частиц пылеугольного топлива в фурменном очаге // Металл и литье Украины. – 2013. – № 12. – С. 9-16.
12. Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. – М. Наука. – 1991. – Т.1. – 600 с.
13. Щетинков Е.С. Физика горения газов. – М.: Наука, 1965. – 740с.

**Калінчак В.В., Черненко О.С., Волошин В.С., Зінченко Ю.О., Куземко Р.Д.
Вплив зольності пиловугільного палива на характеристики його згоряння в межах фурменої зони**

АНОТАЦІЯ

Проводиться дослідження впливу частки золи в коксі вугілля на характеристики спалювання вугільного пилу в фурменому вогнищі доменної печі. Зола вважається окремою інертною фракцією додатково до двох фракцій вугільного пилу коксу. Показано, що варіювання чисельного складу пиловугільного палива дозволяє змінювати частку цільового газу в продуктах згорання і механічної повноти згорання частинки ПВП. Зольність вугілля приводить до зростання протяжності кисневої зони, зростання повноти згорання коксового залишку частинки, проте зменшенню загальної повноти згорання вугільної частинки порівняно з малозольним вугіллям. Тонший помол підвищує ступінь згорання, збільшує зміст чадного газу CO і зменшує вміст вуглекислого газу CO₂ в продуктах згорання пиловугільного палива.

**Kalinchak V. V., Chernenko A. S., Voloshin V. S., Zinchenko Yu. A.,
Kuzemko R. D.**

The influence of ash-content pulverized coal particles on their burning characteristics in tuyere hearth

SUMMARY

Effect of ash content in coal dust on the burning characteristics in tuyere zone of blast furnace is studied. The ash is considered as an individual fraction in addition to two fractions of coal dust. It is shown, that the variation of pulverized coal fractional composition allows increase of carbon monoxide yield and fuel particles burnout. The presence of ash results in oxygen zone extension and increase of coke residue burnout. At the same time the total coal dust burnout is lower than that of low-ash coal. Fine pulverized coal combustion is characterized by increased production of carbon monoxide and reduction of carbon dioxide percentage.

УДК 541.49, 541.64

Алтоиз Б.А., Савин С.Н., Скоржевский А.В., Ионов Р.С.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
E-mail: ssage@mail.ru

Упругость полимерного композиционного материала с ортотропной структурой

Описано получение ортотропного полимерного композита путем отверждения эпоксидиановой смолы с наночастицами карбонильного никеля (с его содержанием до 35 об.%) непосредственно в магнитном поле индукцией $B \approx 0.2$ Тл. Измерениями модуля Юнга образцов (в виде дисков и пластин) композита установлена заметная анизотропия их упругих свойств.

Введение. Создание полимерных композиционных материалов (ПКМ) с заданными механическими и теплофизическими свойствами и управление ими - важная и сложная физико-техническая задача.

Перспективная возможность ее решения – это получение ПКМ с необходимыми механическими, электро- и теплофизическими характеристиками путем придания таким материалам свойства анизотропии по соответствующим характеристикам. Впервые такой способ был апробирован при изготовлении модельных высокоимпульсных твердотопливных элементов ТРД с необходимостью, для обеспечения устойчивости их горения, величиной коэффициента теплопроводности [1]. Для ПКМ это было реализовано описанным в [2] отверждением смеси полимера с наполнителем – порошком ферромагнитных частиц в однородном магнитном поле. Подобное получение анизотропных ПКМ описано и в [3,4]

Под действием однородного магнитного поля в смеси в направлении силовых линий поля из ферромагнитных частиц формируются протяженные высоконаполненные нитевидные области ($\varnothing$ сечения $\approx 0.1 \div 0.5$ мм). Такая структура материала с пронизывающими его «нитеями» при полимеризации смеси в этом поле фиксируется. Наличие «нитей» с повышенной концентрацией частиц металла, с отличающимися от полимерной матрицы свойствами, обеспечивает анизотропию (ортотропию) тепло- и электрофизических свойств отвержденного композита. Кроме того, очевидно, что «армирование» композита протяженными «нитеями» обеспечивает ортотропию и механических свойств ПКМ, в частности, упругих и прочностных. Так замечено [5], что магнитное поле ($B = 0.2$ Тл), формируя структуру ПКМ, позволяет повысить прочность последнего.

Задача работы – изучить влияние «армирования» высоконаполненными металлом пронизывающими «нитеями» получаемого ортотропного композитного материала на его упругие свойства и экспериментально определить значения его модулей Юнга в направлениях механического воздействия вдоль и ортогонально оси ортотропии. Для решения задачи были

выбраны исходные материалы – компоненты ПКМ (олигомер, активный разбавитель, отвердитель, ферромагнитный высокодисперсный наполнитель), использованы ранее разработанные [2] авторами методики создания анизотропного (ортотропного) пространственного распределения ПКМ (но с иным связующим), выбран оптимальный температурный режим отверждения, сконструированы и собраны стенды для экспериментального определения их упругих и прочностных характеристик.

Для создания анизотропного ПКМ и его образцов в систему эпоксидный олигомер - отвердитель добавляли наполнитель – порошок карбонильного никеля (ПНК)¹ (с частицами размером 50 - 150 нм, сферической формой и луковичной структурой). Для обоснованного выбора полимера предварительно были проведены исследования возможности использования в его качестве различных типов термореактивных полимерных систем, таких как эпоксидные смолы, акриловые мономеры и олигомеры. В данной работе при формировании ПКМ была выбрана система эпоксидиановая смола ЭД-20 - 16% полиэтиленполиамин (ПЭПА) с добавлением 25% по отношению к ЭД-20 активного разбавителя - изобутилглицерила. Выбор такой системы (в отличие от [2], где в качестве связующего был использован триэтиленгликольдиметакрилат) обусловлен удобством технологического контроля над процессами отверждения, высоким температурным диапазоном реакции отверждения и отсутствием химического взаимодействия системы с наполнителем, что позволяет получать ПКМ с максимально высоким содержанием ПНК.

Проблема высокой вязкости эпоксидной смолы, затрудняющей эффективное перемешивание и дегазацию смеси, была решена путём добавления активного разбавителя и центрифугирования при 5000 – 9000 об/мин. После перемешивания и дегазации смесь заливали в полиэтиленовый цилиндрический контейнер (диаметр $\varnothing = 22$ мм, длина $L = 80$ мм). Непосредственно в контейнере композицию перемешивали 5 мин на низкоскоростной мешалке редукторного типа (10 об/мин) без доступа воздуха. После дегазации и диспергирования смеси контейнер устанавливали в соленоид ($L = 65$ мм, $D = 30$ мм) и в процессе отверждения система подвергалась воздействию постоянного магнитного однородного² поля индукции $B \approx 15$ мТл.

Такая, сравнительно невысокая величина B оказалась достаточной для формирования лишь «нитевидной» структуры ПКМ, что позволило установить влияние именно последней на механические свойства композита. Дело в том, что отверждение в полях с индукцией большей, чем на порядок, сопровождается не только повышением плотности частиц в ассоциатах - «нитей», но существенно отражается и на свойствах полимера-матрицы. Так, согласно [6], в полях напряженностью $B \approx 200$ мТл сам отвержденный эпоксидный материал приобретает анизотропию упругих характеристик. В

¹ Получен термическим разложением тетракарбониланикеля, обеспечившее высокую химическую чистоту и дисперсность никеля.

² Ввиду проявления краевых эффектов ($L \approx D$), однородность сохранялась лишь вблизи середины соленоида, что подтверждалось формой наблюдаемых «нитей» в средней части (в области $d \approx 35$ мм) отвержденного цилиндра ПКМ.

работах [4, 5, 7], показано, что магнитное поле с такой величиной индукции, влияя на процессы структурообразования в гетерогенных полимерных системах, может повышать степень упорядочения молекул полимера, приводя к структурным изменениям в граничных слоях ПКМ.

Для устранения оседания частиц наполнителя в процессе полимеризации контейнер вращался до отверждения (1.5 – 2 часа, при 45 – 50 °С) с постоянной угловой скоростью (10 об/мин). Кроме того, вращение в сочетании с гравитационным и магнитным воздействием приводит к вибрации ассоциатов ПНК в процессе отверждения, что обеспечивает дополнительное перемешивание и снижение неоднородностей на микрофазовом уровне, улучшая качество полимерной матрицы (аналогичный эффект наблюдается при ультразвуковом воздействии на отверждающуюся эпоксидную систему). Для приготовления изотропного композита процесс полимеризации проводили при отключенном питании соленоида. Извлеченный из контейнера отвержденный цилиндр ПКМ выдерживали 5 часов при 90°С и 5 часов при 150°С для доотверждения и удаления остатков активного разбавителя.

Для определения величины модуля Юнга изготавливали образцы ПКМ (изотропного и анизотропного) двух видов. Из центральной части цилиндра вырезали вдоль его оси (и, соответственно, оси ортотропии) и перпендикулярно ей образцы в виде «дисков» (диаметром $d = 20$ мм, толщиной $h \sim 1.5 - 2.5$ мм). Ортотропная структура в образцах – характер ориентации «нитей» (их перпендикулярность или параллельность основаниям диска) контролировалась микроскопически и по рентгеновским фотографиям. В дисках из анизотропного ПКМ наблюдалась эквидистантность и параллельность «нитей».

Прямоугольные пластины (толщиной $h = 2 \div 6$ мм, шириной $b = 5 \div 25$ мм и длиной $L = 45 \div 80$ мм) получали разрезанием отвержденных ПКМ цилиндров по их длине L . Поэтому пластины из анизотропных образцов были армированы нитями продольно, но их параллельность в пластине нарушалась (за счет изгиба силовых линий поля²) при удалении от ее середины. Пластины с направлением в них нитей перпендикулярно основаниям по причине малого диаметра цилиндра ($\varnothing < L_{min}$) не изготавливали.

В основу методик экспериментального определения упругих свойств изготовленных образцов положено измерение их деформации ξ под действием известной силы f и расчет модуля Юнга по данным экспериментального массива (ξ, f). Для каждого из видов образцов были собраны соответствующие стенды.

Схема измерения модуля Юнга и других механических свойств образцов ПКМ – дисков представлена на рис.1. Образец – диск размещался в обойме, жестко закрепленной на основании стенда. Подведенным к центру диска микрометром (индикатором часового типа, точность $\Delta\xi \pm 5$ мкм) измерялась величина прогиба – смещение центра диска ξ (м), возникающего при статическом воздействии стержня динамометра на центр диска (с другой его стороны) заданной силой $f(H)$.

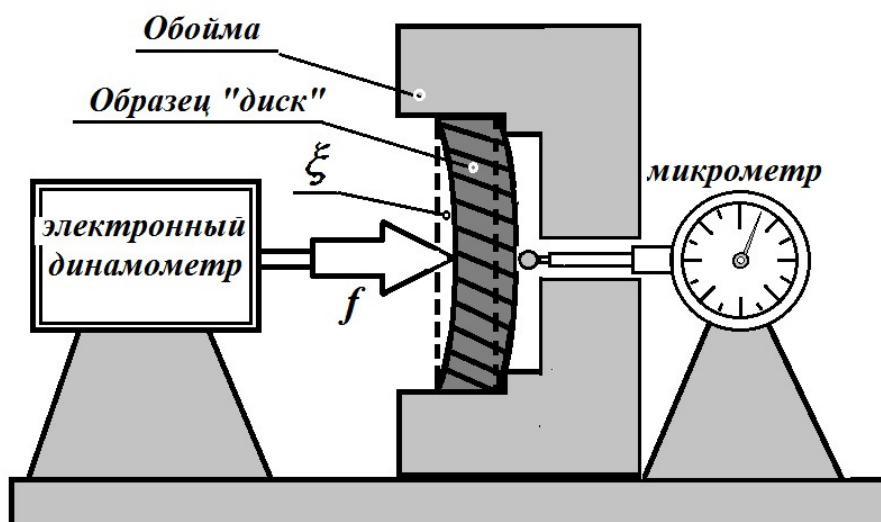


Рис. 1. Схема измерения модуля Юнга и других механических свойств образцов ПКМ в форме дисков.

Из известного [8, 9] решения задачи об упругости круглой пластины толщиной h (м) из материала с модулем Юнга E (Н/м²) и коэффициентом Пуассона σ , она обладает жесткостью

$$D = \frac{Eh^3}{12(1-\sigma^2)},$$

а величина деформации (на расстоянии r) от центра такой пластины - диска с опертыми краями под действием силы f , приложенной к центру диска радиуса R , составляет:

$$\xi = \frac{f}{16\pi D} \left[\frac{3+\sigma}{1+\sigma} (R^2 - r^2) - 2r^2 \ln \frac{R}{r} \right].$$

Поэтому измерение (в центре $r = 0$) прогиба ξ пластины с опертыми краями при действии на ее центр известной силы f (с характерным для полимеров [10, 11] значением коэффициента $\sigma = 0.3$) позволяет рассчитать модуль Юнга по соотношению:

$$E = \frac{0.543f}{\xi h^3} R^2.$$

Для учета систематической ошибки, связанной с конечной жесткостью крепления обоймы – ее смещением под действием силы вместе с образцом, использовались диски той же геометрии из материала с известным [12, 13] модулем Юнга. Погрешность измерений составляла $\delta E \approx 12 \div 16\%$.

Для определения упругости образцов ПКМ в форме пластин использовали методику и стенд, описанные в [14]. В пластине, жестко закрепленной с одного края, измерялись перемещения ξ ее консольной части под действием приложенных к ней сил f (5 – 40 Н). Модуль Юнга из массива (ξ, f) при этом рассчитывался (методом конечных элементов [15, 16]) по модели пластины, учитывающей как нормальные, так и касательные деформации при ее изгибе. Для учета поправки на изгиб самой конструкции, ее «жесткость» [13] определялась

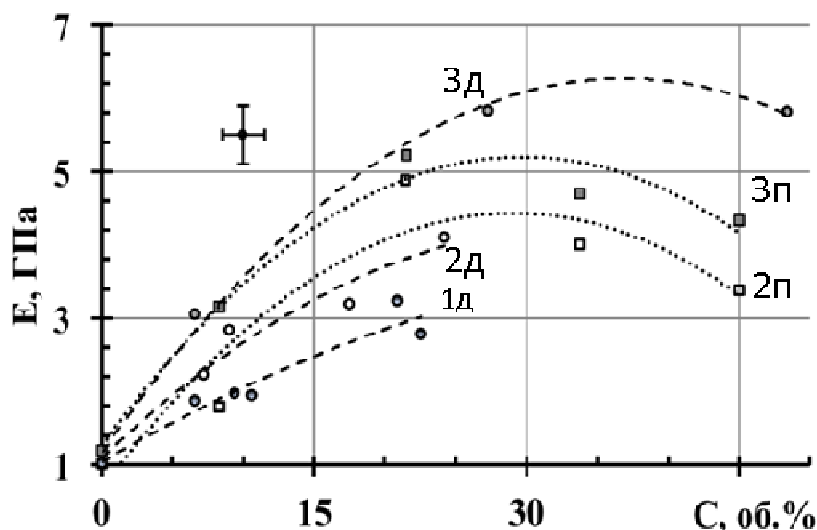


Рис. 2. Зависимости модуля Юнга ортотропного (и изотропного) ПКМ от концентрации (C , об.%) в нем порошка никеля. В образцах композита: дисках «д» и пластинах «п» «армирующие» их «нити» по отношению к приложенной силе: 1 - (||) параллельны, 3 - ($\perp$) перпендикулярны. Линии 2 – для дисков и пластин из изотропного ПКМ. $T=292-294$ К.

из экспериментов с пластинами из металлов с известным [12, 13] модулем Юнга. Погрешность измерений составляла $\delta E \approx 10 \div 14\%$.

В результате измерений в области упругих деформаций установлено, что для образцов (как дисков, так и пластин) из «изотропного» ПКМ введение наполнителя заметно изменяет жесткость полимерного композита, что соответствует данным работы [17].

Модуль Юнга анизотропного ПКМ максимален (см. рис.2) для дисков и пластин из него, направление «нитей» в которых перпендикулярно приложенной силе ($\perp$ -образцы). Для них с ростом содержания наполнителя (до $C \sim 30$ об.%) модуль Юнга E возрастает (от ~ 1.2 до ~ 6.3 ГПа). Такое влияние концентрации порошка никеля на упругие свойства образцов анизотропного ПКМ (с различной ориентацией «нитей» по отношению к направлению действия силы) показано на рис.2 с представлением линий полиномиальных трендов. Линии 1д и 3д описывают зависимость $E(C, \%)$, полученную из измерений деформации в образцах -дисках с «армирующими» их «нитями» параллельными (||) и перпендикулярными ($\perp$) приложенной силе соответственно. Линия 3п – при измерениях изгиба анизотропных пластин с ($\perp$) ориентацией «нитей». Линии 2 – для дисков (2д) и пластин (2п) «изотропных» - изготовленных из ПКМ, отвержденного вне магнитного поля.

Как видно из рис. 2, с повышением в композите содержания ПНК, модуль Юнга возрастает до достижения некоторого критического значения. При этом для «дисков» – «д» и «пластин» – «п» с перпендикулярным ($\perp$) направлением «нитей» (3д, 3п) по отношению к силе модуль E максимален, для изотропных (2д, 2п) – он несколько меньше, и минимален для образцов с (||) направлением

«нитей» вдоль действия силы (1д). В пределах погрешности зависимости $E(C)$ 2 изотропного композита для образцов в виде дисков и пластин совпадают.

Заметное отличие в зависимостях (3д и 3п) для образцов из анизотропного композита дисков и пластин связано с тем, что последние структурно не вполне однородны (за счет краевых эффектов магнитного поля). Поэтому, в среднем, при одинаковых (с дисками) концентрациях частиц наполнителя образцы - пластины менее «армированы» расходящимися «нитями», число которых в единице объема убывает по мере приближения к краям пластины.

Заметим, что зависимость жесткости ПКМ от концентрации не монотонна, в отличие от концентрационной зависимости коэффициента электропроводности таких композитов [2]. Так, несмотря на повышение концентрации, начиная с содержания наполнителя $C \sim 30$ об.% и более, величина модуля Юнга ПКМ несколько снижается. Это свидетельствует о проявлении конкурирующего фактора – повышении в композите доли граничного слоя (толщиной в десятки нанометров [4, 18]) на поверхности частиц наполнителя. В этом слое малая величина магнитного поля не оказывает заметного действия на упорядочение. Напротив, абсорбция частицами никеля менее вязких, чем ЭД-20 компонентов связующего (отвердителя и активного разбавителя) нарушает вблизи поверхности частиц стехиометрическое соотношение и потому наблюдаемое в [18] сильное координационное соединение эпоксид - Ni не реализуется. За счет снижения количества химических сшивок между молекулами в граничном слое существенно меньше глубина отверждения. При высокой концентрации частиц повышенная доля таких недоотверждённых слоев, особенно в «нитях», уже начинает сказываться на качестве «армирования» ими ПКМ. Отсутствие отмеченного понижения жесткости можно ожидать как при воздействии поля высокой интенсивности, так и использования дисперсного наполнителя с анизометричными частицами, например, нитевидных кристаллов никеля или углеродных нанотрубок, покрытых слоем ферромагнетика³.

Таким образом, придание анизотропных свойств полимерному композиту путем создания отротропного пространственного распределения частиц наполнителя в смеси при ее отверждении в магнитном поле позволяет существенно изменить жесткость композита в зависимости от направления приложенного усилия, что имеет значение при создании материалов специального назначения.

Литература:

1. Алтоиз Б.А., Федосеев В.А. Влияние формы частиц металла на скорость горения смесового состава // Доклады V всесоюзной конференции "Вопросы испарения, горения и газовой динамики". Одесса. – 1965. – С.3.
2. Алтоиз Б.А., Савин С.Н., Поляковская Н.А., Скоржевский А.В. Электропроводность композита с анизотропной структурой// Физика аеродисперсных систем. – 2012. – Вып. 49. – С.141-146.

³ Такие наполнители, однако, в отличие от ПНК менее доступны, дороги и требуют специальной обработки компонентами.

3. *J. Stabik, A. Chrobak, G. Haneczok, A. Dybowska.* Magnetic properties of polymer matrix composites filled with ferrite powders, Archives of Materials Science and Engineering. – 2011. – Vol. 48/2. – P. 97-102.
4. *Горшунов О.В., Січкарь Т.Г., Шут М.І.* Граничні шари в металонаповнених епоксидних композиціях // Вісник Київського університету, Сер. фізико-математичні науки. – 2006. – № 1. – С. 345-354..
5. *Кочервинский В.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. – 1991. – Т. 33, № 10. – С. 2106-2114
6. *Малежик М.П., Січкарь Т.Г.* // Фізика конденсованих, високомолекулярних систем. – 1997. – Вып. 3. – С. 68-71.
7. *Левчук В.В., Демчук В.Б.* // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. – 2000. – №8. – С. 37-39
8. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Том 7. Теория упругости. – М.: Наука. 1987. – 248 с.
9. *Тимошенко С.П.* Пластинки и оболочки. – М.: Гостехиздат. 1948. – 625 с.
10. *Шевченко В.Г* Основы физики полимерных композиционных материалов – Москва, 2010.
11. *Беляев Н.М.* Соппротивление материалов. – М.: Наука. 1976. – 607 с.
12. *Анурьев В.И.* Справочник конструктора-машиностроителя в 3 т. Т. 1. – М.: "Машиностроение". 2001. – 340 с.
13. *Золоторевский В.С.* Механические свойства металлов. – М.: Металлургия. 1983. – 352 с.
14. *Савин С.Н.* Экспериментальное определение модуля Юнга полимерных материалов// Науковий журнал Вісник ОНУ. – Сер: Хімія. – Том 21. – В. 1(57). – 2016. – С.72.
15. *Сегерлинд Л.* Применение метода конечных элементов. – М.: Мир. 1979. – 392 с.
16. *Зенкевич О.С.* Метод конечных элементов в технике. – М.: Мир. 1975. – 542с.
17. *Бунаков, В.А., Головкин Г.С., Машинская Г.П. и др.* Армированные пластики. – М.: МАИ. 1997. – 402 с.
18. *Василенко С.Л., Січкарь Т.Г., Шут М.І.* Вплив типу наповнювача на теплофізичні та релаксаційні характеристики композицій на основі епоксидної смоли // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. 2004. – Вип.10. – С.93-95.

Алтоіз Б. А., Савін С. Н., Скоржевський А. В., Іонов Р. С.
Пружність полімерного композиційного матеріалу з ортотропною
структурою

АНОТАЦІЯ

Описано отримання ортотропного полімерного композиту шляхом затвердіння епоксидіанової смоли з наночастками карбонильного нікелю (змістом до 35 об.%) безпосередньо в магнітному полі індукцією $B \approx 0.2$ Тл. Вимірами модуля Юнга зразків (у вигляді дисків і пластин) композиту встановлено помітну анізотропію їх пружних властивостей.

Altoiz B. A., Savin S. N., Skorzhevsky A. V., Ionov R. S.
The elasticity of the polymeric composite material with orthotropic
structure

SUMMARY

The preparation of orthotropic polymeric composite is described. Method is based on curing the epoxy resin with nickel carbonyl nanoparticles (the content up to 35 vol.%) directly in the magnetic field $B \approx 0.2$ T. The noticeable anisotropy of composite elastic properties is proved by the measurements of Yung's modulus of the disk and plate-shaped samples.

УДК: 536.46

Шевченко Н. Н.¹, Литвиненко А. А.², Драган Г. С.³

¹Институт исследований научно-технического потенциала и истории науки
имени Г.М.Доброва НАН Украины, г. Киев

²Научный центр радиационной медицины, г. Киев

³Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова
E-Mail: dragan@onu.edu.ua

Теплофизическое моделирования криодеструкции биологической ткани

Приведено решение задачи Стефана для определения температурных полей в биологической ткани в процессе криодеструкции заданных участков с целью их выявления и локализации с последующим проведением лечебных действий. Рассмотрены три типа криоинструментов, которые в первом приближении представлены одномерной задачей. Выделены три изотермические поверхности, которые выявляют зону влияния, зону замораживания и зону некроза. Представлено решение обратной задачи определяющей зависимость координаты от температуры, что позволяет найти координаты фазовых переходов. Результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными, полученными на живых организмах.

Введение. Задача Стефана применяется для описания процессов, которые включают краевые условия с переменными значениями [1-3]. Такие условия возникают в биологических тканях в результате применения метода замораживания отдельных участков с целью выявления и локализации злокачественных клеток [4,5]. Тогда жидкость биологической ткани, которая представлена, в основном, в виде воды, замерзает и граница жидкость – лед будет зависеть от теплофизических характеристик ткани, а также от параметров замораживания. В результате на поверхности и в объеме ткани установится некий динамический температурный профиль, знание которого является исходным параметром для определения лечебных действий.

В работе представлено решение теплофизической задачи замораживания биологической ткани и некоторых других специфических органов с целью определения температурного профиля и возможности управления процессом замораживания. Для осуществления гарантированной криодеструкции заданного объема патологической ткани, кроме обеспечения определенных теплофизических параметров, необходима также методика расчета и прогноза результатов осесимметричной криодеструкции в случае применения криогенных аппликаторов. В процессе криодеструкции новообразований в биологических объектах в большинстве случаев используются плоские и полусферические аппликаторы.

Известны [6-8] решения для фазовых переходов в условиях охлаждения или нагрева, когда координата границы фазового перехода зависит от времени. Например, в работе [9] рассматривается краевая задача для уравнения теплопроводности с движущейся по заданному закону границей с постоянно действующим переменным во времени источником тепла. Основные принципы, со-

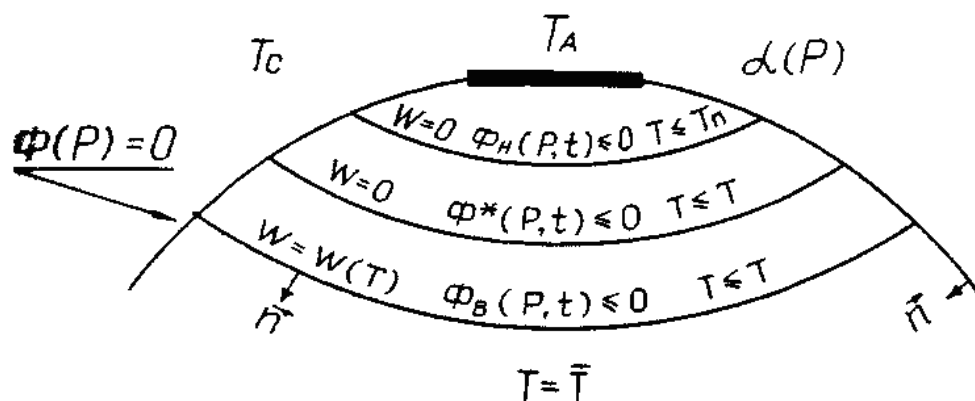


Рис. 1. Схематическое изображение изотермических поверхностей биоткани в процессе криовоздействия

блюдение которых обеспечивает возможность приближенных решений задачи Стефана с различными граничными условиями сформулированы на примере задачи о промерзании – оттаивании влажного грунта [10].

Постановка задачи. Рассмотрим математическую модель стационарной асимметричной криодеструкции биологической ткани. Предположим, что область плоского контактного криоинструмента достаточно велика, поэтому, пренебрегая краевыми эффектами, ограничимся моделью процесса одномерного плоско-параллельного локального замораживания. Такой процесс описывается нестационарной задачей Стефана с двумя изотермическими поверхностями $\Phi_3(P, t) = 0$ и $\Phi_n(P, t) = 0$, координаты которых следует определить.

Полагаем, что вне зоны влияния источника замораживания источники тепла скомпенсированы, а изменение температуры происходит только в зоне, ограниченной изотермой замораживания $\Phi_3(P, t) = 0$ и изотермой начальной температуры ткани $\Phi_n(P, t) = 0$. Тогда математическая модель процесса будет представлять собой нестационарную задачу Стефана с тремя изотермическими поверхностями: зоны влияния, замораживания и зоны некроза (рис.1).

Рассмотрим уравнение теплопроводности:

$$\Delta_\lambda T - c\rho \frac{dT}{dt} = -W + \rho \frac{d\Phi_3}{dt} \delta(\Phi_3); \quad P \in D(t), t > 0 \quad (1)$$

$$\Delta_\lambda T = \text{div}(\lambda \text{grad} T), \quad (2)$$

с начальными условиями при $t = 0$:

$$T = \begin{cases} T_n, & P \in S \geq S_0 \\ T_Q, & P \in S_0 \end{cases}$$

при краевом условии:

$$T = T_Q \begin{cases} -\lambda \frac{dT}{dn} = \alpha(T - T_k); & P \in S \geq S_0 \\ -\lambda \frac{dT}{dn} = 0; & P \in S_0; P \in \Phi_n \end{cases}$$

с учетом условия изотермичности:

$$T = T_n; P \in \Phi_n; T = T_3; P \in \Phi_3; T = T_n; P \in \Phi_n.$$

Здесь $\delta(\Phi_3)$ – дельта функция Дирака с фазовым переходом на поверхности $\Phi_3(P, t) = 0$;

$T_Q(0) = T_Q$ – начальная температура инструмента, которая может изменяться со временем до некоторой заданной:

$$T(\infty) = T_k.$$

Таким образом, общая задача включает три поверхности, зависящие от времени, что значительно усложняет ее решение. Однако, для случая больших размеров плоского криоинструмента с равномерным распределением температуры задачу можно упростить к одномерной зависимости температуры от координаты z . Иногда аналогичные предположения можно допустить также для протяженного цилиндрического или полусферического инструмента.

Тогда запишем уравнение в виде:

$$\frac{1}{z_k} \frac{d}{dz} (z^k \lambda \frac{dT}{dz}) - c\rho \frac{dT}{dt} = -W - \rho z_3 z^k \delta[z - z_3(t)] \quad (3)$$

$$t > 0, \quad z_0 < z < z_n(t) \\ T[z_3(t), t] = T_3, \quad T[z_n(t), t] = T_n, \quad T[z_n(t), t] = T_n,$$

где $\delta[z - z_3(t)]$ – дельта функция с весом z^k , $k = 0, 1, 2$ – плоский, цилиндрический или сферический случай, соответственно.

Взаимосвязь температуры и координаты позволяет поставить обратную задачу $T(z, t) \leftrightarrow z(T, t)$.

$$T_z = \frac{1}{z_T}, \quad T_t = \frac{z_t}{z_T}, \quad \frac{d}{dz} = \frac{1}{z_T} \frac{d}{dT}; \quad \delta(z - z_3) z^K = \frac{1}{z_T} \delta(T - T_3).$$

Здесь индексами z , T и t обозначены производные по координате, температуре и времени, соответственно.

Полагая так же, что

$$z = z_3 x, \quad t = \frac{z_3^3 c_3 \rho_3}{\lambda_3} \tau, \quad T = T_H + (T_H - T_K) \Theta,$$

приходим к обратной постановке:

$$\frac{1}{x^K} \left[\gamma(\Theta) - \frac{x^K}{x_\Theta} \right]_{\Theta} + [K(\Theta) + P_\delta(\Theta - \Theta_3)] x_\tau + W_\beta(\Theta) x_\Theta = 0 \quad (4)$$

$$\Theta_\alpha(t) < \Theta < 0, \quad \tau > 0$$

$$x(\Theta_\alpha, 0) = x_0, \quad x(\Theta, 0) = x_0(\Theta), \quad \Theta_\alpha(\tau) < \Theta \leq 0, \quad \tau > 0$$

$$x[\Theta_\alpha(\tau), \tau] = x_0, \quad x_\Theta(0, \tau) = \pm\infty, \quad \tau > 0,$$

$$x(\Theta_n, \tau) = x_n(\tau), \quad x(\Theta_3, \tau) = x_3(\tau), \quad x(0, \tau) = x_H(\tau)$$

где

$$\lambda[T(\Theta)] = \lambda_3 \gamma(\Theta), \quad c\rho = c_3 \rho_3 K(\Theta), \quad W[T(\Theta)] = W_0 (T_H - T_K) \beta(\Theta)$$

$$\Theta_\alpha(\tau) = \frac{T_\alpha [T(\tau) - T_H]}{T_H - T_K}, \quad \Theta_i = \frac{T_i - T_H}{T_H - T_K}, \quad T_i = T_Q, T_H, T_3, T_K,$$

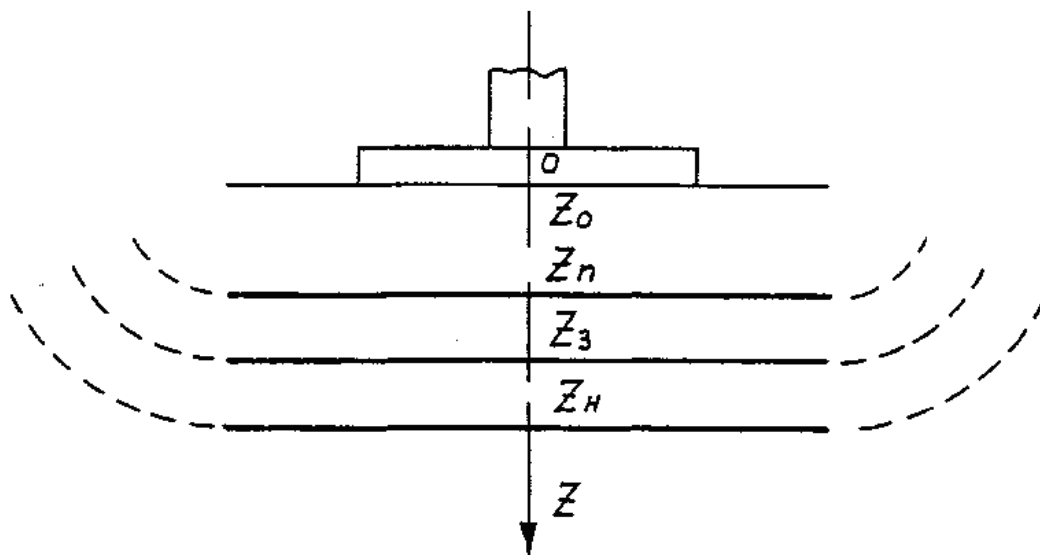


Рис. 2. Температурные поля в трех зонах биологической ткани при плоском криоинструменте

z_3 – максимальный размер замороженной области, достигаемый при стационарном режиме и температуре T_k .

В предельном случае, когда время $\tau \rightarrow \infty$ процесс приходит к стационарным условиям $\Theta_\alpha(\tau) \rightarrow -1$, $x(\Theta, \tau) \rightarrow x(\Theta)$, $x(\tau) = 1$. Тогда решение стационарной задачи позволяет найти выражения для определения максимальных размеров зоны замораживания и криодеструкции:

$$z_3 = \frac{\lambda_3(T_3 - T_k)}{(T_n - T_3)\sqrt{\lambda_n W_0}}. \quad (5)$$

$$z_n = \frac{(T_n - T_k)}{(T_3 - T_k)} z_3. \quad (6)$$

Другим важным параметром процесса является его длительность, которая определяется как время практического достижения стационарного состояния t_c и можно найти из выражений:

$$t_c = 2,05 \frac{1 + \Theta_3^2}{\gamma \Theta_3^2} \left(\frac{1}{2} + \frac{K(\Theta_3) + P}{1 + \Theta_3} \right) \frac{c_3 \rho_3}{W_0}, \quad (7)$$

где

$$\Theta_3 = \frac{(T_3 - T_n)}{(T_n - T_k)}; \quad \gamma = \frac{\lambda_n}{\lambda_3}; \quad K = \frac{c_n \rho_n}{c_3 \rho_3}.$$

Расчеты проведены с использованием следующих параметров биологической ткани:

$$\begin{aligned} \lambda_3 &= 2.22; \quad \lambda_n = 0.56 \text{ (Вт/м}^\circ\text{C)}; \\ c_3 \rho_3 &= 2.01 \cdot 10^6; \quad c_n \rho_n = 3.6 \cdot 10^6 \text{ Дж/(м}^3\text{}^\circ\text{C)}, \\ W_0 &= 48.5 \cdot 10^3 \text{ Вт/(м}^3\text{}^\circ\text{C)}; \\ T_k &= -20^\circ\text{C}; \quad T_3 = 0^\circ\text{C}; \quad T_n = 37.5^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

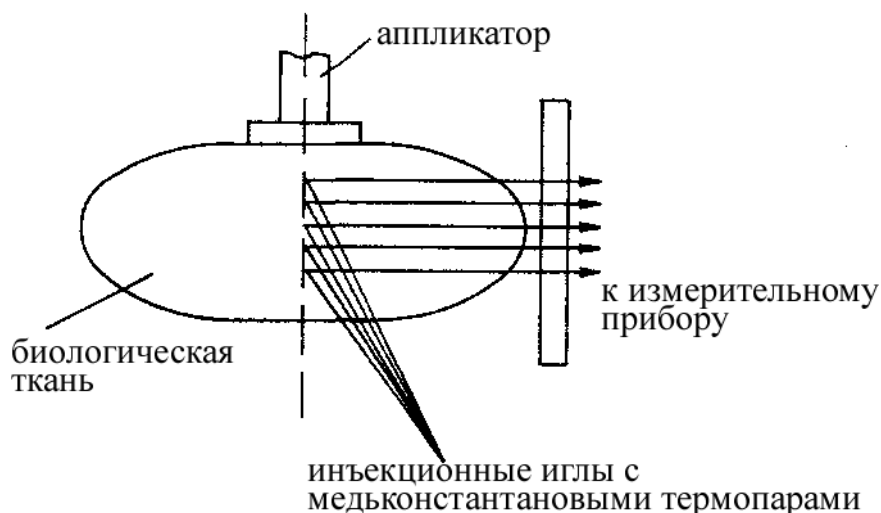


Рис. 3. Схема измерения распределения температуры в биологической ткани.

Анализ результатов. Для экспериментального определения распределения температуры в биологической ткани живых организмов использовалась криохирургическая установка «Криоэлектроника – 4» с аппликаторами диаметром 50 мм и 70 мм. Температура определялась медь-константановыми термопарами в инъекционных иглах, расположенными на разных расстояниях от аппликатора. Схема проведения эксперимента показана на рис. 3.

Результаты расчетов и экспериментальные значения глубины промораживания биологической ткани при различных значениях температуры аппликатора для двух его диаметров сведены в таблицу 1. Как и следовало ожидать, глубина промораживания биологической ткани со снижением температуры аппликатора до $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается до 64 мм (расчет) и до 51 – 57 мм (эксперимент). Кроме того, при одинаковых значениях температуры аппликатора глубина промораживания ткани больше для большего значения диаметра. Последнее можно объяснить предельными условиями плоской задачи, когда размеры уже не влияют на результат.

С другой стороны, сопоставление расчета с экспериментом показывает, превышение расчетных данных на 10-18%. Это свидетельствует о наличии внутренних источников тепла в биологической ткани. Действительно, одним из источников тепла снижающих глубину промораживания может быть кристаллизация внеклеточная, а затем внутриклеточная, которые моделируются разрывностью внутренней энергии как функции температуры. Сами источники сосредоточены на изотермических поверхностях, положение которых определяется в задаче.

Другим источником тепла может быть сеть капилляров, которая пронизывает ткань и переносит тепло на линии замерзания. И, наконец важным источником тепла в биологической ткани является энергия побочного продукта метаболизма, распределенная с некоторой постоянной плотностью. По теплофизическому смыслу зависимость $W = W(T)$ может быть представлена монотонной непрерывной функцией в некотором температурном интервале.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения промораживания биоткани для разных аппликаторов.

Температура аппликатора, °С	Глубина промораживания, мм		
	Расчетная	Измеренная	
		Аппликатор 50 мм	Аппликатор 70 мм
-50	18	13	16
-75	27	20	23
-100	35	27	32
-135	45	36	41
-153	54	43	43
-175	64	51	57

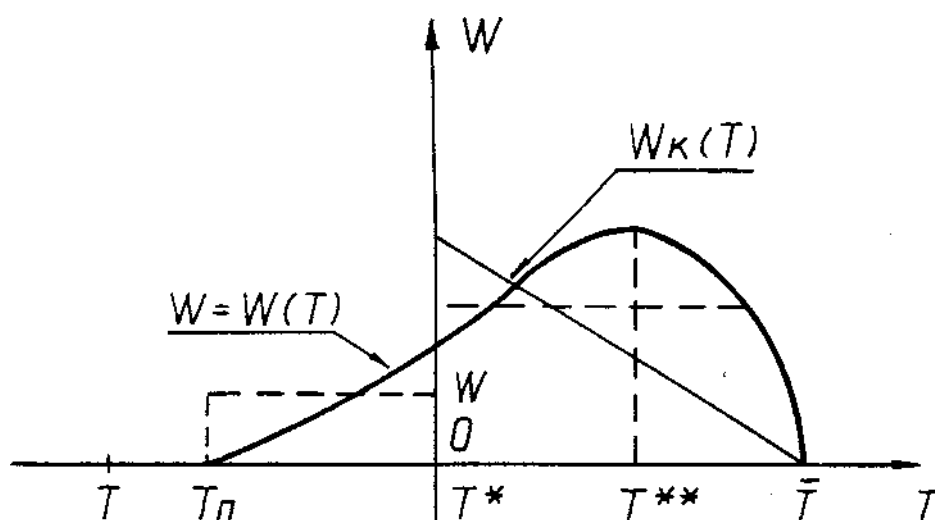


Рис. 4. Зависимость плотности внутренних источников тепла от температуры.

Качественные характеристики, определяемые физическим смыслом, учитываются при выборе вида функциональной зависимости $W = W(T)$. Простейшей моделью была выбрана степенная функция вида

$$W = W_0 \left[(\bar{T} - T_n)^\nu - (T - T_n)^\nu \right]^\beta; \quad T_n < T < \bar{T}; \quad 0 < \beta < 1; \quad \nu > 1. \quad (8)$$

Здесь параметры W_0 , ν и β определяются экспериментальным путем как характеристики биологической ткани.

Общий вид функции (8) показан на рис.4. Как видно, зависимость носит экстремальный характер и лежит в области положительных и отрицательных значений температуры. Минимальное значение энергии, выделяемой в биоткани, равное нулю, соответствует некоторому значению T_n , при котором происходит полное замораживание. Наряду с тем, при нулевой температуре энерговыделения в объеме биоткани довольно значительное и при некотором критическом значении достигает максимума. Можно полагать, что формула (8) качественно описывает зависимость энерговыделения в биоткани от температуры и удовлетворительно трактует происходящие в ней процессы.

Литература.

1. Митропольский Ю. А., Березовский А. А. Задачи Стефана с предельным стационарным состоянием в спецэлектрометаллургии, криохирургии и физике моря // Математическая физика и нелинейная механика. – 1987. – № 7. – С.50–60.
2. Будаков Б. М., Васильев Ф. П., Успенский А. Б. Разностные методы решения некоторых краевых задач типа Стефана // Численные методы в газовой динамике. Издательство МГУ. М. – 1965. – Т.4. – С.139–183.
3. Кобильська О.Б., Ляшенко В.П. Задача Стефана зі змінним у часі джерелом тепла // Вісник Харківського національного університету. – 2012. – №1015. – С.167-172.
4. Эпштейн В.Г. и др. Область применения приближенного решения термической задачи криохирургии // Криобиология и криомедицина. – 1979. – №5. – С.78 -81.
5. Березовский А. А., Леонтьев Ю. В. Математическое прогнозирование криовоздействия на биологические ткани // Криобиология. Наукова думка, Киев. – 1989. – Т.3. – С.7–13.
6. Rabin Y., Shitzer A. Numerical solution of the multidimensional freezing problem during cryosurgery // ASME J. Biomech. Eng. – 1998. – Vol. 120, № 1. – P.32-37.
7. Baissalo R., Sandison G. A., Donnelly B. J., Saliken J. C., McKinnon J. G., Muldrew K., Rewcastle J. C. A semi-empirical treatment planning model for optimization of multiprobe cryosurgery // Phys. Med. Biol. – 2000. – Vol. 45. – P.1085–1098.
8. Rossi M. R., Rabin Y. Experimental verification of numerical simulations of cryosurgery with application to computerized planning // Phys. Med. Biol. – 2007. Vol. 52. – С.4553–4567.
9. Буздов К. Моделирование криодеструкции биологической ткани. // Математическое моделирование. – 2011. – Vol. 23, №3. – С.27–37.
10. Нагорнова Т.А. Математическое моделирование процесса промерзания насыщенного влагой грунта. // Известие Томского политехнического института. – 2005. – Т.308, №6. – С.127-129.

Shevchenko M. M., Lytvynenko O.O., Dragan G. S.
Thermophysical modeling of biological tissue cryoablation

SUMMARY

The solution of the Stefan problem for the determination of temperature fields in the biological tissue during cryoablation defined areas with a view to their identification and localization, followed by therapeutic action is proposed. Three types cryoinstruments considers that as a first approximation presents a one-dimensional problem. Identify three isothermal surfaces that reveal the zone of influence, the freezing zone and zone of necrosis. The solution of the inverse problem of determining the coordinates of the temperature dependence that allows you to find the coordinates of phase transitions. The calculation results are consistent with experimental data obtained from living organisms.

**Шевченко М. М. , Литвиненко О. О. , Драган Г.С.
Теплофізичне моделювання кріодеструкції біологічної тканини**

АНОТАЦІЯ

Наведено рішення задачі Стефана для визначення температурних полів в біологічній тканині в процесі кріодеструкції деяких ділянок з метою їх виявлення та локалізації з подальшим проведенням лікувальних дій. Розглянуто три типи кріоінструментів, які в першому наближенні представлені одновимірною задачею. Виділено три ізотермічні поверхні, які виявляють зону впливу, зону заморожування і зону некрозу. Представлено рішення оберненої задачі, яка визначає залежність координати від температури, що дозволяє знайти координати фазових переходів. Результати розрахунків узгоджуються з експериментальними даними, отриманими на живих організмах.

УДК 655.3

Дорош А. К., Шевчук А. В., Гуцол О. А.
Киевский политехнический институт им. И. Сикорского,
пр. Перемоги, 37, Киев, 03056, Украина
E-mail: Gutsol_Olga@ukr.net

Моделирование реологической кривой и механизма течения краски в зазоре измерительной ячейки ротационного вискозиметра

Проведено измерение и анализ полных реологических кривых базовых ролевых полиграфических офсетных красок в интервале температур (20-60)°С. Проанализированы и апробированы модели течения и аналитические формулы, по которым можно рассчитать значение наиболее важных макро- и микрореологических параметров; выявлены границы возникновения и угасания пристеночных эффектов и явления расслоения краски (образование осевого «пигментного стримера»), формирования (и переформирования) структуры жидкостных слоев вещества в зазоре измерительной ячейки реовискозиметра.

Постановка проблемы. Изучение реологических свойств тиксотропных дисперсных коллоидных систем с развитой межфазной поверхностью, таких как черные и другие полиграфические краски, имеет важное как научное, так и прикладное значение, поскольку они находят широкое применение в различных технологиях производства книжно-журнальной и газетной продукции. Результаты таких исследований представляют интерес для дальнейшего развития теории реологических свойств и структуры малоизученных красочных систем. Технологические свойства полиграфических красок в значительной мере определяются дисперсностью и концентрацией их пигментов.

По данным электронно-микроскопических измерений и рентгеноструктурного анализа [1], величина частиц сажевых пигментов колеблется в пределах от 10 до 600 нм. Они имеют преимущественно сферическую форму и способны образовывать гроздеподобные мицеллярные структуры в жидкости.

Основная цель и задачи работы. На основе анализа результатов собственных исследований реологических свойств образцов негомогенизированных и тщательно гомогенизированных офсетных красок, анализа и сопоставления их с существующими результатами исследований подобных систем других авторов [2–14] на примере офсетной ролевой черной краски горячего способа твердения: I) Проверить качественную пригодность существующих эмпирических уравнений модельных теорий течения высокоструктурированных жидкостей к описанию полных реологических кривых течения полиграфических негомогенизированных и гомогенизированных офсетных красок; II) Выявить закономерности изменения макроскопических реологических свойств и микрореологических параметров исследованных красок в широком интервале значений

сдвиговых напряжений, градиента скорости сдвига в интервале рабочих температур (20–60)°С их применения и устойчивости.

Образцы для исследований. Для исследования свойств установившихся во времени структур реальных красочных систем нами выбраны краски горячего отверждения ролевого офсетного способа печати фирмы Ciba. Исследовались образцы красок со сроком хранения не более трех месяцев с момента их изготовления при гарантийном сроке их сохранного применения более одного года.

Методика измерений. Измерения полных реологических кривых течения красок проводились в интервале температур их технологической стойкости и применения (20–60)°С, сдвиговых напряжений (0–20000)Па, градиентов скорости сдвига (0–1000)с⁻¹. Результаты измерения получены с помощью исследовательской системы с измерительной ячейкой типа конус-плита на базе ротационного вискозиметра RotoVisco1. Экспериментальные данные получены по методу $\dot{\gamma}(P) = const$, с погрешностью не более $\pm 0.1 \%$.

Исследуемые образцы краски помещались в термостатируемую ячейку жидкостного типа, способную поддерживать температуру образца с точностью $\pm 0,01^\circ \text{C}$. В измерительной ячейке угол конуса мал и составлял 1° .

Результаты исследований и их обсуждение. На основе массивов полученных данных: 1) построены полные реологические кривые течения $\dot{\gamma}(P)$, $\dot{\gamma}(P, T)$, $\eta(\dot{\gamma}(P))$, $\eta(P)$, $\eta(P, T)$ четырех базовых красок (СМΥК) ролевого офсетного способа печати: синей (Cyan); красной (Magenta); желтой (Yellow); черной (Black) горячего способа отверждения. Основные иллюстрации и числовые данные ограничены наиболее ярким примером черной краски.

Согласно результатам исследований гомогенных тиксотропных систем [2–14], их полные реологические кривые течения первого $\dot{\gamma}(P)$ и второго $\eta(P)$ вида должны иметь соответственно S - образную и плавно-спадающую формы, что не подтверждается нашими результатами.

В. Н. Михайловым и А. Г. Лихтгеймом [2] разработана модель течения тиксотропных жидкостей, которая впоследствии была уточнена в работе [6].

Для получения микрореологических параметров структурированных жидкостей, согласно модельным теориям [2, 6, 13, 14], анализируется лишь восходящая ветвь полной реологической кривой течения первого ($\dot{\gamma}(P)$) вида. В связи с этим разными авторами было предложено множество одно-, двух-, трех- и многопараметрических уравнений, в том числе в виде показательных функций и других для математического расчета (моделирования) ее вида. Для определения наиболее подходящего из этих уравнений, описывающих кривую $\dot{\gamma}(P)$, по возможности с минимальным числом подбираемых параметров, были опробованы практически все из известных нам (более 60) уравнений. Оказалось, что наиболее подходящим из них является трехпараметрическое уравнение Эйринга-Пауэлла, использованное нами в его двухпараметрическом варианте [6]:

$$\dot{\gamma}(P) = a \cdot sh \frac{P}{b}, \quad (1)$$

где: a и b — подбираемые параметры, P — значение сдвигового напряжения в данной точке кривой $\dot{\gamma}(P)$.

Используя программное обеспечение системы компьютерной математики MathCad последних версий, разработанные нами программы и алгоритмы, были рассчитаны значения приближающей (к эксперименту) функции $\dot{\gamma}(P)$ в форме уравнения Эйринга-Пауэлла. При этом температурные зависимости подбираемых коэффициентов a и b описывались полиномами второй и четвертой степени соответственно.

На основании этого была составлена таблица значений коэффициентов a и b с шагом по температуре 1°C для интервала температур $(20-60)^\circ\text{C}$ как для негомогенизированных, так и гомогенизированных красок, что позволяет (для данной серии краски) проводить быстрые компьютерные расчеты ее полной реологической кривой и вязкости без их экспериментального определения.

Разработанную нами модель можно использовать для решения научных задач, а в производственных лабораториях — для быстрого расчета $\dot{\gamma}(P)$ и вязкости η_0 данной серии красок.

Кроме моделей [2,6], разработано и существует не менее десяти концептуальных подходов к моделированию начального участка кривых лишь гомогенных высокоструктурированных жидкостей, рассмотренных и кратко изложенных в работах [13,14].

На рис. 1 (1–10) (для негомогенизированной и гомогенизированной черной краски) представлены полученные нами: 1) полные реологические кривые течения первого и второго вида: зависимости $\dot{\gamma}(P)$, $\eta(P)$, $\eta(\dot{\gamma}(P))$; 2) пространственные зависимости вязкости от градиента скорости, сдвигового напряжения и температуры ($\eta(\dot{\gamma}(P), T)$, $\eta(P, T)$).

Из рис. 1(1–2) видно, что полные реологические кривые течения первого вида $\dot{\gamma}(P)$ реальных красочных негомогенизированных и гомогенизированных систем, в противовес укоренившимся представлениям [2,6], не имеют ярко выраженной S-образной формы. Начальные их участки с увеличением сдвигового напряжения заканчиваются слабым минимумом в виде излома, после чего переходят в первый и последующие четко выраженные максимумы и минимумы, число которых зависит от температуры и при $(20-25)^\circ\text{C}$ для черной краски оно равно шести.

С повышением температуры число и четкость этих максимумов уменьшается, а при температуре выше 50°C они вовсе исчезают. Согласно представлениям авторов [9], первый максимум на зависимостях $\dot{\gamma}(P)$ для высокоструктурированных смазок соответствует пределу прочности смазок, которые по своему основному составу напоминают полиграфические краски.

Для проверки достоверности этого утверждения нами были получены полные реологические кривые течения нескольких промышленных образцов смазок: солидола, литола и других, на которых обнаруживается не один, как указывалось в работах авторов [9], а несколько максимумов. Поэтому реальность и достоверность наличия максимумов на равновесных зависимостях $\dot{\gamma}(P)$ как смазок, так и красочных систем не вызывает сомнений.

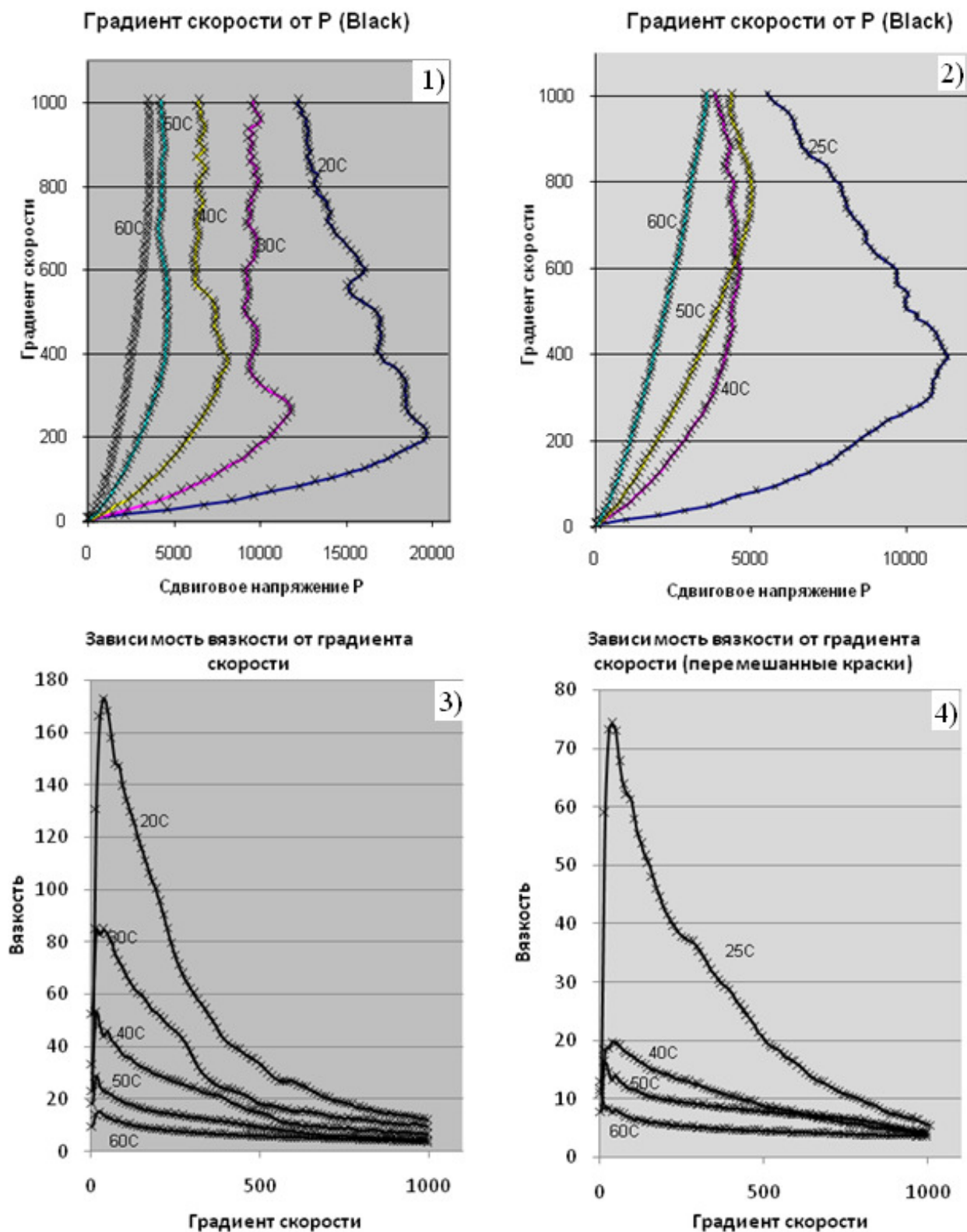


Рис. 1 (1–10). Двух- и трехмерные зависимости полных реологических кривых течения первого и второго видов от сдвигового напряжения (P , Па), градиента скорости сдвига ($\dot{\gamma}(P)$, с^{-1}), температуры ($t^\circ \text{C}$) (1–10); *ГППС — линия границ полного пристенного скольжения «пигментного стримера»; *ГРПС — линия границ разрушения «пигментного стримера» и пристенных слоев

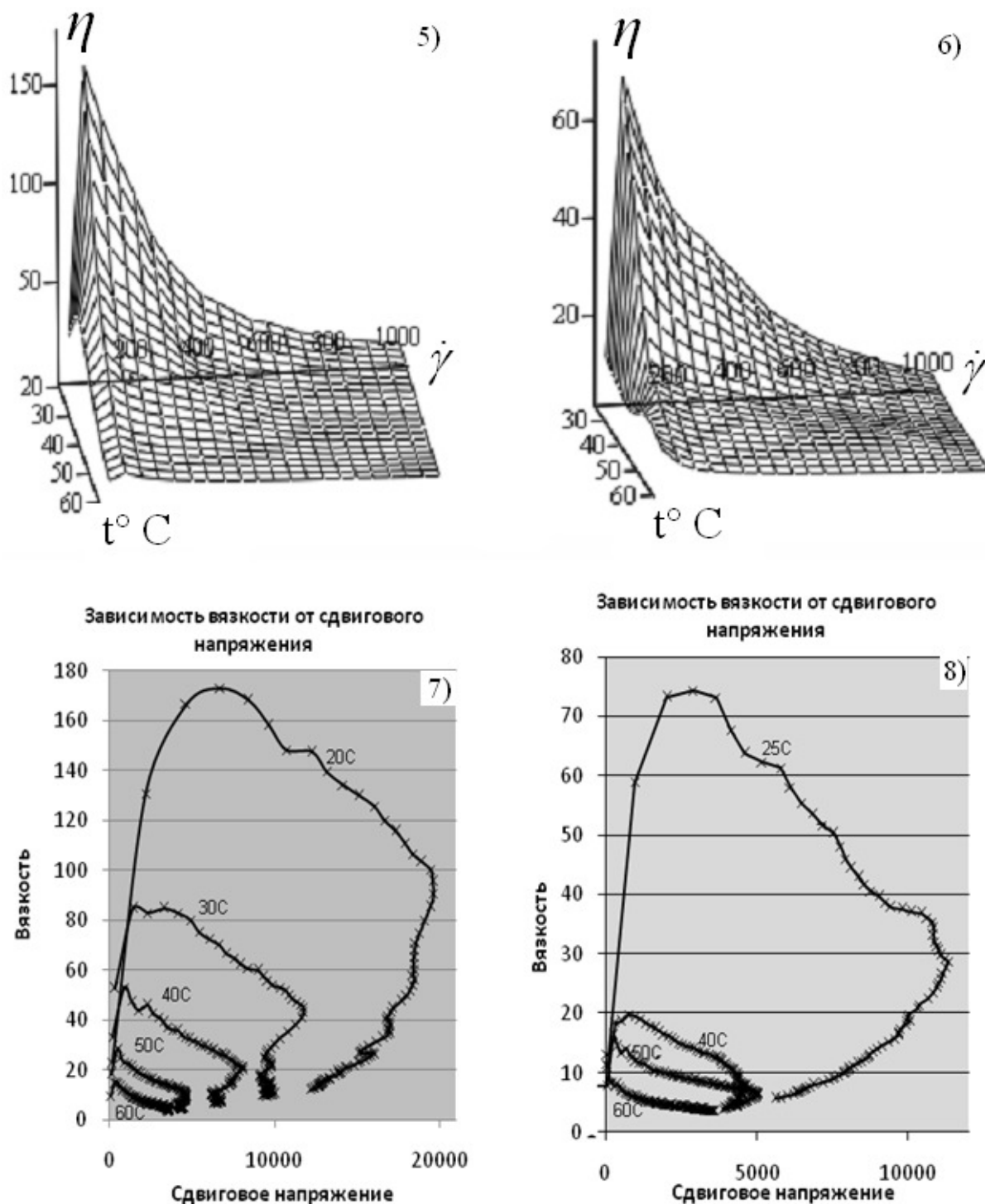


Рис. 1 (1–10). Двух- и трехмерные зависимости полных реологических кривых течения первого и второго видов от сдвигового напряжения (P , Па), градиента скорости сдвига ($\dot{\gamma}(P)$, с^{-1}), температуры (t °C) (1–10); *ГППС — линия границ полного пристенного скольжения «пигментного стримера»; *ГРПС — линия границ разрушения «пигментного стримера» и пристенных слоев

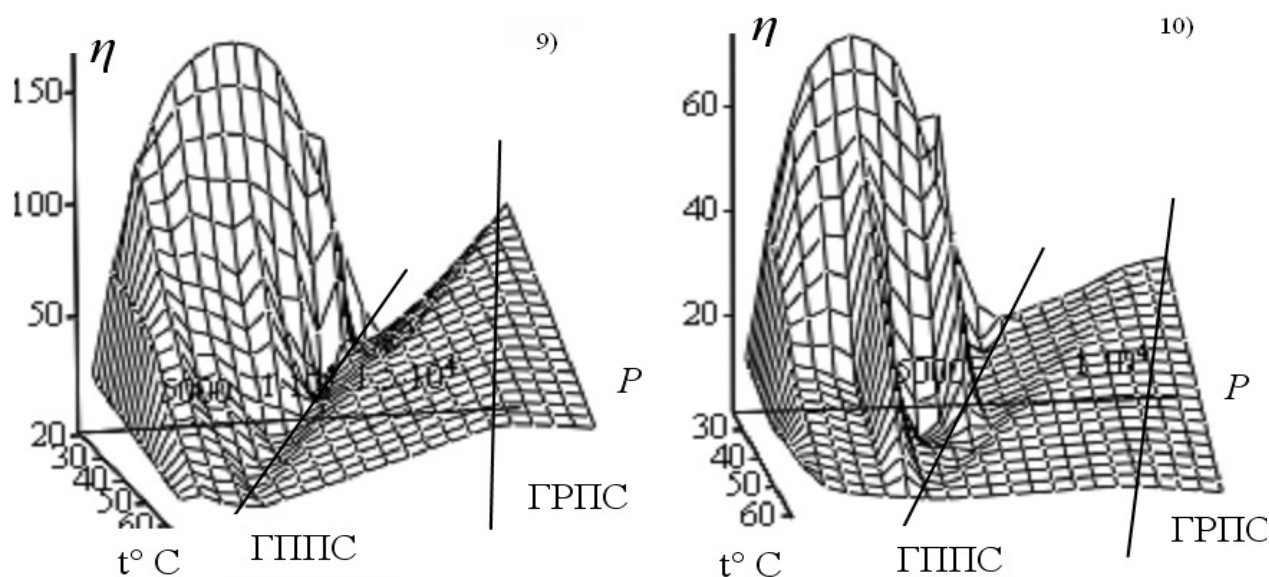


Рис. 1 (1–10). Двух- и трехмерные зависимости полных реологических кривых течения первого и второго видов от сдвигового напряжения (P , Па), градиента скорости сдвига ($\dot{\gamma}(P)$, с^{-1}), температуры ($t^\circ \text{C}$) (1–10); *ГППС — линия границ полного пристенного скольжения «пигментного стримера»; *ГРПС — линия границ разрушения «пигментного стримера» и пристенных слоев

На основании анализа двух- и трехмерных зависимостей для полных реологических кривых течения, показанных на рис. 1 (1, 2), получены количественные значения основных макро- и микрореологических параметров красок в критических точках изменения их структурно-реологических свойств, которые представлены в таблице.

В таблице обозначены символами: P_k – предельное напряжение сдвига краски; η_0 – наибольшая вязкость, соответствующая начальной неразрушенной структуре жидкости, равная $\eta_0 = \eta(P'_r)$; η_m – наименьшая вязкость, соответствующая предельно разрушенной структуре жидкости-краски на конечной ветви кривой $\dot{\gamma}(P)$; P'_r – предельная величина упругости краски; $\dot{\gamma}'_r$ и η'_r – соответственно градиент скорости сдвига и вязкость, соответствующие пределу упругости краски, где $\eta'_r = \eta_0$; G_0 – равновесный модуль упругости краски; θ_0 – усредненный период (время) упругой релаксации краски; $P'_m = P_{min}^{(l)}$ – граничное напряжение, соответствующее началу полного разрушения первоначальной структуры жидкости, соответствует точке первого $P_{min}^{(l)}$ – минимума (поворота) на кривой $\dot{\gamma}(P)$; G_m – модуль сдвига краски в точке на кривой $\dot{\gamma}(P)$, соответствующей первому ее минимуму; δ_0 – расстояние между кинетическими единицами (частицами пигмента) в продольной цепочке; δ_m – максимальное продольное расстояние между частицами красочного пигмента при значении напряжения сдвига $P_{max}^{(l)}$; a_0 – расстояние между частицами пигмента, не вошедших в продольную цепочку из этих частиц; a_m – расстояние между частицами пигмен-

Таблица. Параметры характерных точек полной реологической кривой течения и значения в них микрореологических характеристик при разных температурах:
1 – негомогенизированной; 2 – гомогенизированной черной краски

Параметры характерных точек			Температура черной краски, К					
			293	298	303	313	323	333
1	P_k , Па	1	906,9		344,0	298,5	186,6	64,0
		2		613,7		148,6	110,7	24,6
2	η_0 , Па·с	1	176,9		86,4	53,9	29,7	15,6
		2		76,1		18,8	17,6	9,3
3	η_m , Па·с	1	12,2		9,5	6,5	4,2	3,6
		2		5,5		3,9	4,4	3,6
4	P_r' , Па	1	6748,0		3295,8	1210,7	509,2	472,6
		2		2900,9		523,7	390,4	306,0
5	η_r' , Па·с	1	176,9		86,4	53,9	29,7	15,6
		2		76,1		18,8	17,7	9,3
6	$P'_{\min} = P_{\min}^{(l)}$, Па	1	17805,5		10801,8	7583,8	4321,6	2710,8
		2		9202,7		3917,2	3670,2	2446,7
7	$\eta_{\min}^{(l)}$, Па·с	1	110,9		49,8	22,4	11,9	6,4
		2		38,7		11,6	8,0	4,4
8	$n_1 = \frac{P_{\min}^{(l)}}{P_r'}$	1	2,6≈3		3,3≈3	6,3≈6	8,4≈8	5,7≈6
		2		3		7	9	8
9	$a_0 = \delta_0 = \sqrt[3]{\frac{2k_B T}{P_r'}}$, нм		10,6		13,6	19,2	24,5	26,9
				14,2		25,5	26,0	26,9
10	$\delta_0 = \sqrt[3]{d^3 + (\delta_0^3 - d^3) \frac{P_r'}{P_m'}}$, нм $d \sim 10,08$ нм	1	10,3		11,4	12,6	13,8	16,0
		2		11,7		14,6	14,1	14,9
11	$a_m = \sqrt[3]{d^3 + (a_0^3 - d^3) \frac{P_m'}{P_r'}}$, нм $d \sim 10,08$ нм	1	11,4		18,2	34,0	46,1	47,3
		2		18,9		48,9	52,8	53,9
12	$G_0 = \frac{2k_B T}{\pi d a_0^2} = G(P_r')$, нм	1	2266,8		1421,0	737,0	470,3	402,0
		2		1296,7		421,3	417,9	401,8
13	$\theta_0 = \frac{\eta_r'}{G_0}$, с	1	$7,8 \cdot 10^{-2}$		$6,1 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
		2		$5,9 \cdot 10^{-2}$		$4,5 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
14	$G_0^* = \frac{\eta_0}{\eta_0 - \eta_m} P_r$, Па	1	7249,7		3704,4	1375,7	593,1	562,8
		2		3128,8		659,6	518,5	500,0
15	$\theta_0^* = \frac{\eta_0 - \eta_m}{P_r} = \frac{\eta_0}{G_0^*}$, с	1	$2,4 \cdot 10^{-2}$		$2,3 \cdot 10^{-2}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
		2		$2,4 \cdot 10^{-2}$		$2,9 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
16	$G_m = \frac{2k_B T}{\pi d a_m^2} = G_{\min}^{(l)}$, Па	1	1967,2		801,7	236,2	132,6	129,9
		2		725,6		124,3	100,9	99,9
17	$\theta_0 = \frac{\eta_{P_{\min}}'}{G_{\min}^{(l)}}$, с	1	$5,6 \cdot 10^{-2}$		$6,2 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$
		2		$5,3 \cdot 10^{-2}$		$10,1 \cdot 10^{-2}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$

* величины, рассчитанные по формулам Н.В. Михайлова [2]

та, не вошедших в продольную цепочку, при значении сдвигового напряжения $P_{min}^{(1)}$.

На основании количественного анализа представленных на рис.1 и в таблице данных, можно сделать следующие обобщающие заключения:

1. В исходном (недеформированном) состоянии в негомогенизированных и (частично) гомогенизированных красках существует установившаяся во времени равновесная пространственно-сеточная мицеллярная (гроздеподобная) структура. Упорядоченное расположение сольватированных частиц пигмента в жидкостной коллоидно-дисперсной структуре краски может простираться на расстояния в несколько десятков (от пяти до пятидесяти) их собственных размеров, что обусловлено эффектом «запаздывания» их электромагнитного взаимодействия [7].
2. При достижении сдвиговым напряжением величины предельного напряжения ($P = P_k$) начинается течение краски и разрушение её первоначальной структуры, формирование из неё системы параллельных кольцевых слоёв из сольватированных растворителем частиц пигментов.

Из анализа представленных в таблице данных видно, что величина P_k уменьшается по нелинейному закону по мере увеличения температуры красок от 20°C до 60°C более чем в 14 раз – для негомогенизированной и более 25 раз – для гомогенизированной краски. Это свидетельствует о том, что:

1) в начальной структуре негомогенизированных красок энергия межчастичного взаимодействия в несколько раз превышает энергию взаимодействия пигментных частиц в механически гомогенизированных красках;

2) Под воздействием увеличивающейся температуры геометрические параметры структуры краски, её энергетические характеристики (как негомогенизированных, так и гомогенизированных красок) изменяются по сложным (нелинейным) зависимостям, что обусловлено разрушением первоначальной энергетической структуры красок. Хотя величины продольных межпигментных расстояний δ_m как для негомогенизированной, так и гомогенизированной краски в интервале температур (20–60)°C увеличивается ~ 1,5раза, но значения a_m (поперечные расстояния) увеличиваются неодинаково, возрастая соответственно в 4 и 5 раз, что свидетельствует о большей механической прочности пигментных слоев течения в негомогенизированных красках.

3) Первый этап формирования микроскопически «толстых» кольцевых слоёв краски в ячейке реовискозиметра заканчивается при достижении градиентом скорости и сдвиговым напряжением величин, соответствующих условному пределу упругости. При этом: 1) вязкость краски достигает наибольшего значения, равного $\eta(P_r') = \eta_0$; значения величин P_r' , $\dot{\gamma}(P_r')$, η_0 , η_m при разных температурах представлены в таблице; 2) в пределах этих микроскопически «толстых» слоях начальные продольные δ_0 и поперечные a_0 расстояния между частицами пигментов остаются одинаковыми при данной температуре образца. Рассчитанные значения δ_0 и a_0 , с использованием формул модифицированной теории Я.И. Френкеля [6], представлены в таблице (строка 9). Из рассмотрения

их видно, что величина a_0 для негомогенных красок всегда меньше a_0 гомогенных систем, но с ростом температуры от 20°C до 60°C они однотипно возрастают по нелинейной зависимости и достигают значения $\approx 26,9$ нм при 60°C и практически равны значению a_0 для гомогенной краски, увеличившись более, чем в 2,5 раза. При этом для гомогенизированных красок это постоянство достигается уже при 40°C.

Сопоставление значений величин P_r' , η_0 , η_m для негомогенизированной и гомогенизированной краски в интервале температур (20–60)°C, представленных в таблице, показывает, что в негомогенизированных красочных системах они во много раз больше аналогичных величин гомогенных систем. Использование разных расчетных формул для определения микрореологических параметров дает разные числовые значения (но одинаковый порядок) модуля сдвига. При этом выбор рабочих формул, полученных авторами работ [2] либо [6], требует глубокого физического осмысления и анализа.

Из анализа данных, представленных в таблице (строка 12), следует, что модули упругости слоев негомогенных красок, независимо от выбора расчетных формул, значительно больше модулей упругости гомогенизированной краски. Это означает, что: 1) предельные напряжения разрушения слоев негомогенизированных красок должны быть намного больше величины предельной прочности пигментных слоев гомогенизированной краски и обладать значительно большей энергетической и температурной устойчивостью по сравнению с последними; 2) найденные значения времен релаксации красок в интервале температур (20–60)°C в точке предела их условной упругости P_r' имеют порядок 10^{-2} с, и для негомогенизированных красок численные их значения больше времен релаксации гомогенизированных систем. Однако характер их температурной зависимости подобен.

Рассчитанные для разных температур красок значения n , устанавливаемых частицами пигмента продольных цепочек поперечных связей, представлены в таблице (строка 8). Видно, что величина n негомогенизированной краски с ростом температуры увеличивается от 3 до 8 при температуре 50°C, а затем уменьшается до 6 при 60°C вследствие теплового разрушения структуры краски. При этом величина n в гомогенизированных красках несколько больше, чем в негомогенизированных, что свидетельствует о большей изотропности текущих слоев гомогенной краски и большей скомпенсированности энергии межчастичного взаимодействия в её линейных цепочках из пигментных частиц, что и обуславливает их меньшую разрывную прочность. Это подтверждается и величиной значений модуля сдвига G_m красок, представленных в таблице (строка 14). Видно, что величина G_m негомогенизированных красок больше G_m гомогенизированных красок, а с ростом температуры от 20°C до 60°C и те, и другие уменьшаются по подобной нелинейной зависимости.

4) При увеличении сдвигового напряжения на сегменте $(P_r' - P_m')$ происходит окончательное переформирование и изменение геометрических параметров пигментных слоев в зазоре измерительной ячейки реовискозиметра.

Образуется система пространственно неравнопрочных (квазилинейных) цепочек из частиц пигмента в направлении сдвига с продольным расстоянием между ними δ_m и поперечными расстояниями a_m до частиц, не вошедших в продольные цепочки пигментных слоёв. Новая, с почти критическими параметрами, структура пигментных слоёв, с упругими модулями сдвига и линейными размерами, всё ещё способна выдерживать изгибы и действующие значения первой и второй разностей нормальных напряжений и не разрываться. Однако дальнейшее увеличение сдвигового напряжения до величины $P_{max}^{(1)}$ и градиента скорости сдвига $\dot{\gamma}_{max}$ (1) будут способны вызвать их разрушение.

Из анализа приведенных данных таблицы (строки 10, 11, 15) следует: величины δ_m , a_m красок в исследованном интервале температур (20–60)°С красок увеличиваются по нелинейному закону, однако численные значения δ_m и a_m негомогенизированных красок меньше, чем гомогенизированных. Закономерное нелинейное уменьшение модуля сдвига красок наблюдается и для их температурной зависимости.

Выводы. Из анализа полных реологических кривых реальных негомогенизированных и механически гомогенизированных красочных систем следует, что в диапазоне температур (20–50)°С:

- 1) Ход их не соответствует классическим представлениям о механизме их деформации во всем интервале изменения сдвиговых напряжений, градиента скорости сдвига и температур, а скорее всего может быть описано из представлений теории упруго-высокоэластично-вязкой ползучести.
- 2) Начальный участок полных реологических кривых течения первого вида может быть промоделирован двухпараметрическим уравнением Эйринга-Пауэлла, дающим хорошее приближение (до 1%) расчетных и экспериментальных данных.
- 3) Физически приемлемыми уравнениями, позволяющими рассчитать значения микрореологических параметров красок на начальном участке полных реологических кривых течения первого вида, являются уравнения, полученные в работах О.В. Овчинникова и соавторов [6], а также Н.В. Михайлова [2, 3] и ряда других [13, 14], однако отдать предпочтение какому-либо из них затруднительно.
- 4) Полученные значения макро- и микрореологических параметров негомогенизированных и гомогенизированных красок показывают, что на восходящем участке полных реологических кривых течения формирование структуры кольцевых слоев в зазоре измерительной ячейки реовискозиметра происходит в два этапа: 1 – от начала (предела) течения краски и до точки ее предела упругости P_r' , при котором достигается наибольшая вязкость красок и значение модуля сдвига при любой их температуре; 2 – от предела упругости до предела полного разрушения первоначальной структуры красок при данной температуре $P_{min}^{(1)}$, в котором окончательно формируется система кольцевых слоев краски, достигающих своих критических фрагментарных размеров и предела прочности на

разрыв при их криволинейном движении и возрастании действия первой и второй разностей нормальных напряжений, т.е. эффекта Вайссенберга.

5) Полученные значения модулей сдвига продольных и поперечных межпигментных расстояний, числа поперечных связей пигментов, времен релаксации красок показывают, что энергия межчастичного взаимодействия в негомогенизированных красках во много раз больше, чем в гомогенизированных в области температур (20–60)°С. При достижении температуры (50–60)°С параметры негомогенизированных и гомогенизированных красок отличаются на (15-20)%, а для некоторых величин становятся почти равными при достаточно высокой – (50–60)°С – температуре краски. Это достигается также при высоких (граничных) сдвиговых напряжениях и градиентах скорости сдвига, приводящих к разрушению пространственно-сеточной структуры краски.

6) Первое разрушение красочных пигментных слоев происходит при достижении сдвиговым напряжением величины $P_{max}^{(1)}$, соответствующей положению первого максимума на реологической кривой течения, равного (первому) пределу их прочности. Последующие разрушения заново сформированных, а затем вновь и вновь разрушаемых и окончательно разрушающихся слоев при достижении последнего максимума на кривых течения, происходит при все уменьшающихся значениях предела их прочности, вследствие все увеличивающейся мелкодисперсности образующих их частиц. Пределы прочности уменьшаются по нелинейным зависимостям.

7) При увеличении сдвигового напряжения от первого предела прочности $P_{max}^{(1)}$ и выше красочная система переходит в зону неустойчивостей течения – образования высокоэластичных турбулентностей и частично – пристенного скольжения.

8) При достижении сдвиговым напряжением величины, соответствующей положению предпоследнего минимума на пространственной зависимости вязкости от сдвигового напряжения и температуры, течение краски переходит в состояние «полного пристенного скольжения» с минимальной вязкостью, равной вязкости растворителя вследствие образования осевого кольцевого «стримерного» слоя из частиц пигмента, отделенного от стенок измерительной ячейки маловязкими пристенными π -слоями из частиц растворителя [11,13].

9) Разрушение стримера и пристенных слоев происходит при достижении сдвиговым напряжением последнего максимума на кривых течения, определяющего переход краски в мелкодисперсно-гомогенное состояние при данной температуре образца. Границы зоны полного пристенного скольжения (ГППС) и разрушения стримера и пристенных слоев (ГПРС) указаны на рис.1 и относятся лишь к интервалу температур (20–50)°С как для негомогенных, так и гомогенных систем. При температурах 60°С краски, вследствие теплового разрушения их структуры, переходят в моноколлоидно-дисперсное гомогенное состояние.

10) Согласно данным, представленным в сводной таблице, исследованные нами негомогенизированные и механически гомогенизированные краски относятся к типичным высокоструктурированным коллоидно-дисперсным системам с ха-

рактерными для них временами релаксации, на 8-10 порядков превышающими время релаксации классических ньютоновских жидкостей. Они обладают упругими, высокоэластичными и вязкостными свойствами, нелинейно изменяющимися при увеличении градиента скорости сдвига, сдвигового напряжения и температуры, что свидетельствует о сложных процессах изменения их как общего структурного состояния, так и структуры сольватных оболочек частиц пигмента при изменении величины действующих на них вышеперечисленных факторов.

Литература:

1. *Беленький Е. Ф.* Химия и технология пигментов. Изд. 4-е, пер. и доп. / *Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин* – Л.: «Химия», 1974. – 656 с.
2. *Михайлов Н.В.* Исследование полных реологических кривых и формулы для расчета эффективной вязкости структурированных жидкостей с молекулярно-кинетической интерпретацией входящих в них членов / *Н. В. Михайлов, А. М. Лихтгейм* // Коллоид. журн. – 1955. – Т. XVII. – № 5. – С. 364–378.
3. *Михайлов Н. В.* О структурно-механических свойствах дисперсных и высокомолекулярных систем / *Н. В. Михайлов, Н. А. Ребиндер* // Коллоид. журн. – 1955. – Т. XVII. – № 2. – С. 107–119.
4. *Козаровицкий Л. А.* Бумага и краска в процессе печатания / *Л. А. Козаровицкий*. – М.: «Книга», 1965. – 367 с.
5. *Бартенев Г. М.* Теория структурной вязкости дисперсных систем / *Г. М. Бартенев* // Успехи коллоидной химии. – М.: Наука, 1973. – С. 174–183.
6. *Овчинников П. Ф.* Реология тиксотропных систем / *Н. Ф. Овчинников, Н. Н. Круглицкий, Н. В. Михайлов*. – К.: Наукова думка, 1972. – 190 с.
7. *Урьев Н. Б.* Структурированные дисперсные системы / *Н. Б. Урьев* // Соросовский образовательный журнал, 1998. – № 6. – С. 42–47.
8. *Трапезников А. А.* О тиксотропных свойствах некоторых печатных красок / *А. А. Трапезников, Т. Г. Шалопалкина* // Коллоид. журн. – 1957. – Т. XIX, № 2. – С. 231–243.
9. *Павлов В. П.* Обобщенная реологическая характеристика пластичных дисперсных систем / *В. П. Павлов, Г. В. Виноградов* // Коллоид. журн. — 1966. – Т. XXVIII, № 3. – С. 424–430.
10. *Фройштетер Г. Б.* Реологические и теплофизические свойства пластичных смазок. Под ред. *Г. В. Виноградова* / *Г. Б. Фройштетер, К. К. Трилиский, Ю. Л. Ицук*. – М.: Химия, 1980. – 176 с.
11. *Белкин И. М.* Ротационные приборы. Измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов / *И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов*. – М.: Машиностроение, 1967. – 272 с.
12. *Шрамм Г.* Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. *И. В. Лавыгина*; Под. ред. *В. Г. Куличихина*. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.
13. *Малкин А. Я.* Реология: концепции, методы, приложения / *А. Я. Малкин, А. И. Исаев*. – СПб.: Профессия, 2007. – 560 с.

14. *Курсанов Е. А.* Физический смысл реологических коэффициентов в обобщенной модели Кэссона / *Е. А. Курсанов, С. В. Ремизов, Н. В. Новоселова, В. Н. Матвеев* // Вестник Московского Университета, серия 2. – М.: Химия, 2007. – Т. 48, № 1. – С. 22–26.
15. *Матвеев В. Н.* Вязкость и структура дисперсных систем / *В. Н. Матвеев, Е. А. Курсанов* // Вестник Московского Университета, серия 2. – М.: Химия, 2011. – Т. 52, № 4. – С. 243–276.
16. *Френкель Я. И.* Кинетическая теория жидкостей. / *Я. И. Френкель* – Л.: Изд-во "Наука", Ленингр. отд., 1975. – 592 с.

Dorosh A.K. Shevchuk A.V., Hutsol O.A.

Modelling of the rheological curve and printing ink flow mechanism in rotary viscometer measuring cell clearance

SUMMARY

The complete rheological curves of basic role printing offset inks in the temperature range 20÷60°C have been obtained. The flow models and analytical formulas are analyzed and tested to calculate the value of the most important macro- and microrheological parameters; identified the boundaries of appearance and extinction of wall effects, the phenomenon of ink separation (generation of axial "pigment streamer"), the formation (and the reformation) of the structure of liquid layers of material in the clearance of the measuring cell of the rotary viscometer.

Дорош А. К. , Шевчук А. В., Гуцол О. О.

Моделювання реологічної кривої і механізму течіння фарби в зазорі вимірювальної комірки ротаційного віскозиметра

АНОТАЦІЯ

Проведено вимірювання і аналіз повних реологічних кривих базових рольових поліграфічних офсетних фарб в інтервалі температур (20-60)°С. Проаналізовано та апробовано моделі течії і аналітичні формули, за якими можна розрахувати значення найбільш важливих макро- і мікрореологічних параметрів; визначені границі виникнення і згасання пристінкових ефектів і явища розширення фарби (утворення осьового «пігментного стримера»), формування (і переформування) структури рідинних шарів речовини в зазорі вимірювальної комірки ротаційного віскозиметра.

ТЕПЛОМАСООБМІН

UDC [536.2 + 536.63]: 678.686

Skorzhevsky A.V., Altoiz B.A., Savin S.N.

Odessa I. I. Mechnikov National University,

E-mail: ssage@mail.ru

Thermal diffusivity of polymeric composite cured in a magnetic field

Curing of the composite in a constant magnetic field of low intensity ($H \sim 10^4$ A/m) leads to the anisotropic spatial distribution of the filler particles - carbonyl nickel powder. Thermal diffusivity of the composite with orthotropic structure was measured using "pulsed heat source" method. Increase of thermal diffusivity value was found in the direction of the orthotropic axis.

Introduction. Polymeric composite materials (PCM) uniquely can combine mechanical, electrical and thermo physical properties (TPP). Required in many cases for practical purposes increase of the composite's thermal conductivity is usually carried out by increasing the concentration of thermal conductivity filler (soot, carbon fibers, metal powder, etc.). Limitations of this method of increasing the thermal conductivity of the material is associated with a significant deterioration of the mechanical properties of PCM with an excess of filler. More opportunity is provided by creating anisotropy in PCM and simultaneously increasing of the filler particles content. For example, in the manner previously proposed for pyrotechnical compositions [1, 2] and subsequently then used [3] to PCM – by creating an anisotropic spatial distribution of the metal powder particles in a polymeric binder.

The purpose of the work was to determine the ability to control the value of thermal diffusivity of PCM by changing filler concentration and creating an anisotropic (orthotropic) spatial distribution of the particles.

Preparation of test specimen. Such anisotropic (orthotropic) structure of PCM was created, as in [3], by polymerization of powdered (average particle size 100 nm) nickel carbonyl (GOST 9722-71) polymer/filler mixture) in a magnetic field of a solenoid. However, instead of oligomer used in [3], epoxy resin EDR-20 (made in Czech Republic) was selected as a binder in the present test. This polymer provides high durability and hardness (necessary for machining the cured composite in obtaining samples for measurement) in a wide temperature range and good thermodynamic compatibility with excipient. Thoroughly stirred and degassed mixture of resin (hardener PEPA, TU-2413-357-00203447-99 and isobutyl glycidyl) with filler in a plastic cylindrical container was placed in a solenoid with inductance of 3.4 H. To prevent sedimentation of the filler particles in the liquid mixture, container was rotated about its axis directed along the magnetic field lines during whole polymerization period (~ 120 min).

Note that the curing of the epoxy resin (without filler) in the magnetic field (intensity $H = 6.4 \cdot 10^5$ A/m) leads [4] to changes in its structure at the molecular and su-



Fig.1. Radiographs of sample PCM disks with "fibers" oriented: 1) in the disk plane and 2) normal to disk.

permolecular levels, and, due to the appearance of orderly structures, to anisotropy. The polymerization of the composite in the field with the magnetic induction ($B = 200$ mT) changes the processes of structure formation in the boundary layers of the polymer/filler particles, which also affects the properties of the compound [5].

Therefore, to establish effect on a heat transfer only of anisotropic spatial distribution of the filler particles in PCM and to eliminate the effects of the magnetic field on the binder properties curing was held in comparatively low field intensity ($H=1.2 \cdot 10^4$ A/m). Magnetic field induction ($B = 15$ mT), selected by solenoid current, was enough to form in still liquid mixture of components extended, concentrated areas ($\varnothing \approx 0.1 \div 0.5$ mm) of powder particles - "fibers", that visualize the magnetic field lines. As a result of mixture polymerization, during its curing in PCM, this structure was fixed (Figure 1. X-ray image). Due to increased concentration of the filler metal particles such "fibers" are characterized by high thermal and electrical conductivity. Therefore, it is expected that as the thermal conductivity [3], the heat transfer in composite along the direction of "fibers", defining the direction of the PCM orthotropic axis, is also at a maximum, and conversely, along the direction orthogonal to the axis – at a minimum.

To evaluate the effect of orthotropic axis direction on a heat transfer of a material, with respect to the heat flow, samples of 3 types for thermal measurements were cut from cured PCM. They were made in the form of discs ($\varnothing \sim 20$ mm and $h \sim 2$ mm) with "fibers" oriented: 1) in the disk plane and 2) normal to disk (Figure 1). Accordingly, as the heat flux in experiments with disks was directed along the normal to them, in the samples of type 1, it was orthogonal ($\perp$), and in the type 2 - parallel ($\parallel$) to orthotropic axis. Samples of type 3 had the same geometry, and were cut isotropic PCM (prepared using same technology, but cured when the solenoid was turned off).

Measurement technique. To determine the TPP of manufactured samples a modified method of "pulsed heat source" was used, which allows to determine in a short time their thermal diffusivity – a , thermal capacity – c_p and thermal conductivity –

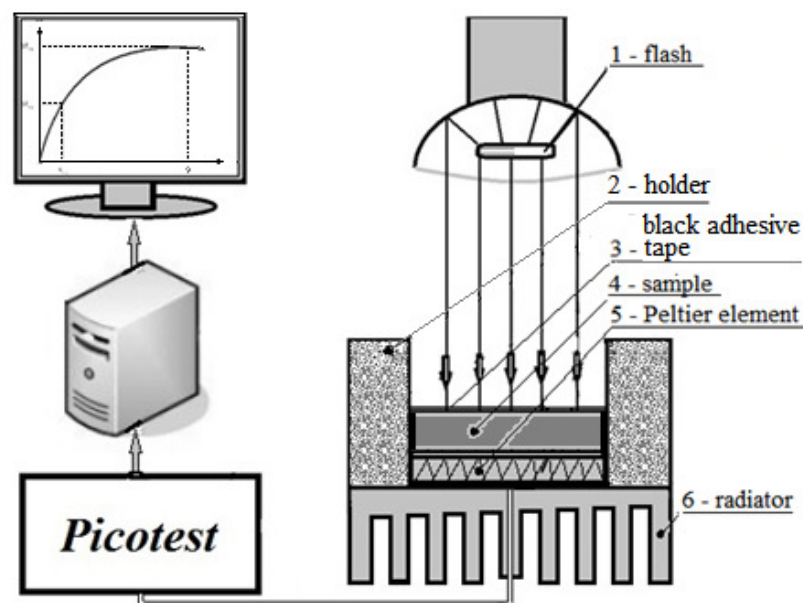


Fig.2. Setup for studying thermophysical properties of the samples - PCM disks - by "pulsed heat source" method.

ity- λ from single experiment. Flash lamps, lasers (with a single pulse or series), and others [6, 7] are used as "instantaneous" heat sources.

As it is known, the theoretical basis of this "non-stationary" method is the solution of the heat conductivity equation for the thermal distribution in the plate (thickness h), when its end ("face") surface is exposed to a short heat pulse. Solution shows that the time $\tau_{1/2}$ (s), during which the temperature ϑ (K) of the "back" surface of the plate (rising during time τ to the maximum – $\vartheta_{\max}(h, \tau)$) reaches half of its maximum value $\vartheta_{\max}/2 = \vartheta(h, \tau_{1/2})$, is associated with h (m) and the thermal diffusivity factor of the material a (m²/c) as follows:

$$(\pi^2 a / h^2) \tau_{1/2} = 1.38. \quad (1)$$

In an approved method for determining the type of $\vartheta(\tau)$ dependency, and it - finding temperatures $\vartheta_{\max}$, $\vartheta_{\max}/2$ and time $\tau_{1/2}$, the signal the thermocouple on the back surface of the plate (thickness h) was fed to a storage oscilloscope with subsequent analysis of $\vartheta(\tau)$ graph on the screen. However, a significant inaccuracy in the determination $\vartheta_{\max}$, $\vartheta_{\max}/2$ and $\tau_{1/2}$ values from the waveforms affected the measurement reliability. Preliminary results on estimating the influence of anisotropy of PCM on thermal diffusivity were obtained when the oscilloscope was replaced by a sensitive galvanometer (M195/3, $C = 1.5 \cdot 10^{-9}$ A/div). Current readings were recorded on video, followed by single frame analysis. Upon obtained data summary (~50) $\vartheta(\tau)$ dependencies were built and the values of its characteristic quantities were estimated, describing, in accordance with the (1), the thermal diffusivity of the sample. A significant shortcoming of this method is low thermopower (~40 μ V/K) of thermocouples, and the difficulty of obtaining massive digital data.

Therefore, in the final version of the test setup and measurement scheme high temperature-sensitive calorimeter: Peltier element (TEC1-12706) was used as a tem-

perature sensor (5, Fig. 2) of the bottom surface of the sample. Sample (4) is a PCM disc located in a holder (2). To ensure in the sample adiabatic heating process, holder is made of foam plastic with outer surface covered with reflective film. Samples with different content (concentration) and the type (orthotropic axis direction) of filler differ from each other with emissivity α . Therefore, to ensure the identity of the thermal pulse absorption black film (3) (adhesive tape, 1 μm , $\alpha = 0.99$) was applied on top of fatless polished disk surface with reliable (due to high adhesion) thermal contact. Lower - back polished surface of the disk coated with a thin layer of lubricant PPMS-4 (TU6-02-017-74), was in contact with the calorimeter, placed on the heat sink (6). YN560 gas discharge lamp (120 J/pulse) (1) served as the source of heat pulse (<1 ms).

Since the lamp flash - the value of Peltier element EMF, which is proportional to the increase of temperature of back (bottom in Figure 1) of the PCM disk for each consecutive short ($\Delta\tau \sim 20$ ms) intervals was recorded with multimeter Picotest M3510A. Formed discrete digital device data massive: voltage ΔU_i – time t_i was sent to the PC, which displayed the desired graph of increase of temperature with time. $\vartheta(\tau)$ graph allowed visual quality control of sample warm-up process. Such measurement technique enabled having $\sim 200\text{-}500$ ΔU_i values during the time of reaching maximum temperature ($\tau \sim 3 \div 16$ s).

The resulting digital data massive was processed by a special program, the result of which was the determining of desired values: the maximum temperature of "back" surface ϑ_{max} , the time τ to achieve it, as well as the quantities $\vartheta_{max}/2$ and $\tau_{1/2}$. These values were used for calculation thermal diffusivity of samples and their thermal capacity and thermal conductivity.

For the reliability of the results of the samples on the TPP, the same measurements of thermal characteristics were carried out on known materials [8, 9]. For this purpose disks of the same geometry made of ebonite, textolite, polymethylmethacrylate and others were used. The choice of materials was based on the similarity of their thermal properties to the thermal properties of the studied PCM). There were also control experiments with standard samples (from the set to the device ITEM-1M). The relative error in the determination of the measured PCM thermal diffusivity of PCM did not exceed $\sim 9\%$.

The measurement results confirmed [10] that the value of the heat transfer coefficients of the PCM in the direction of the axis orthotropic indeed higher than in the orthogonal direction to it. The influence of the content of nickel powder (its volume concentration) on the temperature diffusivity a (m^2/s) of different types of samples – disks (different by "fibers" location in them) PCM is shown in Figure 3 with the introduction of polynomial trend lines. These lines reflect the concentration dependencies of the thermal diffusivity of samples of an anisotropic (and isotropic) PCM with the direction of the orthotropic axis in relation to the heat flow: 1, 3 - for the samples in parallel ($\parallel$) to it, and perpendicular ($\perp$), respectively. Line 2 describes the same dependence measured in the samples of isotropic PCM cured outside the magnetic field.

As can be seen from Fig. 3, with the increase of the content of nickel powder in the composite thermal diffusivity of all 3 types of samples goes up. At the same time

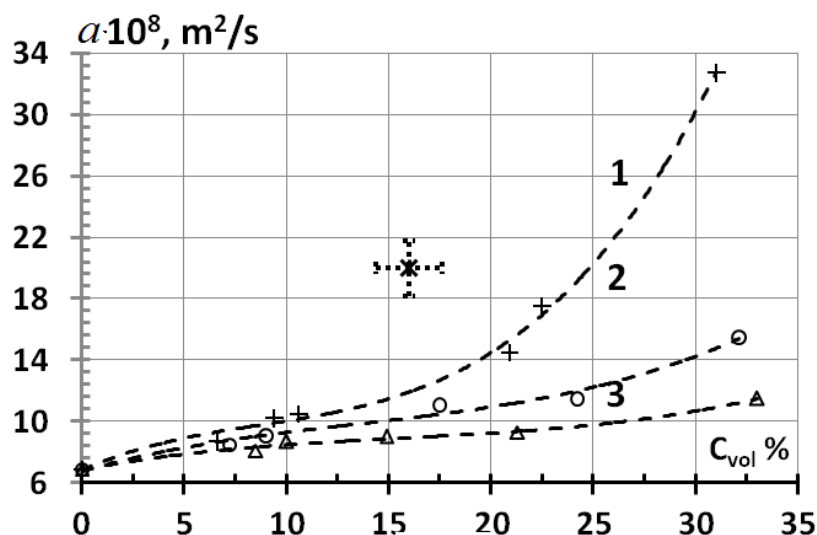


Fig. 3. The dependence of the thermal diffusivity of PCM with different orientation of "fibers" inits samples - drives on the concentration ($C_{vol} \%$) in the EDR-20 nickel powder. Line 2 - sample of the isotropic PCM. The PCM samples of an anisotropic heat flow towards orthotropic axis is directed: 1 - in parallel, 3 - perpendicularly. $T = 292-294$ K.

the thermal diffusivity in the direction of heat flow $\perp$ «fibers» is minimal, for isotropic samples - slightly higher (and by value and nature of the changes with the concentration corresponds to the data [8] for such PCM, and reaches maximum at the flow along the "fibers" - in samples with their $\parallel$ orientation). Thus, when the last coefficient of thermal diffusivity at filler content $C_{vol} \sim 25 \%$ in comparison with the thermal diffusivity of the material in the direction $\perp$ «fibers» $\sim$ is above 2 times higher. Note that this difference increases significantly (electrical conductivity by several orders [3]) when curing the composite in a magnetic field of higher intensity, which is associated with the influence of the field on the structure of the binder and, to a greater extent – on increasing the number of "conductive fibers" and the concentration of metal particles in them. The latter explains that samples "fibers" oriented along the heat flow with increasing of filler concentration, starting at $C_{vol} \sim 20 \%$, (see. Fig. 3) a tendency of occurrence of percolation of the values of thermal diffusivity becomes noticeable.

Literature:

1. Алтоиз Б.А., Федосеев В.А. Влияние формы частиц металла на скорость горения смесового состава. Доклады V всесоюзной конференции "Вопросы испарения, горения и газовой динамики". Одесса. – 1965. – С.3.
2. Алтоиз Б.А., Чесноков М.Н. Доклады XII всесоюзной конференции "Испарение, горение и газовая динамика". Одесса. – 1975. – С.32
3. Алтоиз Б.А., Савин С.Н., Поляковская Н.А., Скоржевский А.В. Электропроводность композита с анизотропной структурой// Физика аеродисперсних систем. – 2012. – № 49. – С. 141-145.

4. Молчанов Ю.М., Родин Ю.П., Кисис Э.Р. Некоторые особенности структурных изменений эпоксидной смолы под воздействием магнитных полей // Механика полимеров. – 1978. – № 4. – С. 583-587
5. Кочервинский В.В. Влияние характера текстуры и фазового состава пленок поливинилиденфторида на их сегнетоэлектрические характеристики // Высокмолекулярные соединения. Сер. А. – 1991. – 33, № 10. – С. 2106-2114.
6. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.:1962. – 422 с.
7. Parker W.J., Jenkins R.J., Butler C.P., Abbott G.I. Thermal Diffusivity Measurements Using the Flash Technique. // Journal of Applied Physics. – 1961. – Vol. 32. – P. 1679.
8. Гориунов А. В., Сичкарь Т. Г., В. П. Гордиенко. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера ЭД 20 // Пластические массы. – 2006. - № 6. – С. 10-12.
9. Новиченок Л.Н., Шульман З.П. Теплофизические свойства полимеров. Минск: «Наука и техника». 1971. – 116 с.
10. Скоржевский А.В., Добронос П.Ф., Алтоиз Б.А., Савин С.Н. Теплопроводность отвержденного в магнитном поле композита // Дисперсные системы. XXVII международная научная конференция, 19 - 23 сентября 2016 г., Одесса, Украина / Тез. докл. – Одесса: Астропринт, 2016. – С.180.

Скоржевский А.В., Алтоиз Б.А., Савин С.Н.
Температуропроводность полимерного композита,
отвержденного в магнитом поле

Аннотация

Отверждение композита в постоянном магнитном поле малой напряженности ($H \sim 10^4$ А/м) приводит к анизотропному пространственному распределению частиц наполнителя – порошка карбонильного никеля. Методом «импульсного источника тепла» проведены измерения коэффициента температуропроводности такого композита с ортотропной структурой. Установлено повышенное значение этого коэффициента в направлении оси ортотропии.

Скоржевський А.В., Алтоїз Б.А., Савін С.Н.
Температуропровідність полімерного композиту,
що затверджений у магнітному полі

Анотація

Затвердіння композиту в постійному магнітному полі малої напруженості ($H \sim 10^4$ А/м) призводить до анізотропного просторового розподілу часток наповнювача - порошку карбонільного нікелю. Методом «імпульсного джерела тепла» проведено вимірювання коефіцієнта температуропровідності такого композиту з ортотропною структурою. Встановлено підвищене значення цього коефіцієнта в напрямку осі ортотропії.

УДК 536.423

Олифиренко Ю.А., Конейка А.К., Калинин В.В., Дараков Д.С., Головки В.В.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
e-mail: biofuelonu@gmail.com*

Моделирование испарения капель бинарных смесей низших спиртов

Представлены результаты численного моделирования процесса испарения одиночных капель низших спиртов – этанола (Е), бутанола (В) и их бинарных смесей с начальным размером капель 2 мм в нагретой воздушной среде ($T_{\infty} = 440 \div 675$ К) при атмосферном давлении. Используя дискретно-компонентный подход для описания процессов тепло-массопереноса при испарении различных по начальному составу капель топливной смеси, предложены прогностические оценки динамики изменения размера, состава и температуры капель исследуемых топлив в ходе их испарения. Сравнительный анализ полученных в рамках рассмотренной модели расчетных данных, позволил предложить возможный механизм испарения капель мультикомпонентных топливных смесей и объяснить некоторые предсказанные особенности в поведении основных характеристик этого процесса.

Введение. Одним из эффективных способов уменьшения негативного влияния антропогенного воздействия на окружающую среду является постепенная замена ископаемых топлив на их возобновляемые аналоги [1]. Наряду с традиционно используемым в качестве добавки к минеральным жидким моторным топливам (Е) – этанолом (C_2H_5OH) [2,3], все более широкое применение находят и другие гомологи ряда низших спиртов, такие например, как (В) – бутанол (C_4H_9OH) и его изомеры [4,5]. Обладая значительными преимуществами перед этанолом по ряду физико-химических показателей (более высокая теплота сгорания $Q_{(B)} = 36.8$ МДж/кг и $Q_{(E)} = 30.56$ МДж/кг соответственно, низкая гигроскопичность [6], а также лучшая стабильность смесей с моторными топливами), бутанол, производимый по традиционным и затратным технологическим схемам (ацетон-бутиловая либо из нефтепродуктов), до недавнего времени не рассматривался в качестве реальной альтернативы этанолу из-за более высокой себестоимости. Ситуация изменилась с появлением экономически и экологически эффективных методов микробиологического синтеза бутанола и его изомеров из возобновляемых видов растительного сырья с помощью бактерий *Ralstonia eutropha* и *Clostridium acetobutylicum* [7-9].

Однако, при существующей тенденции к увеличению доли данных биотоплив в смеси с минеральными моторными топливами (бензин, дизельное топливо), одной из основных проблем остается существенное различие теплофизических свойств биотопливных добавок и минеральных топлив, что в свою очередь не может не повлиять на характерные времена испарения капель, смесеобразования, воспламенения и горения модифицированной топливовоздушной смеси в камере сгорания. Поскольку эффективность сгорания топлива в камере двигателя во многом зависит от того, как на начальном этапе происходит испарение, в том числе и относительно крупных его капель, исследования испарения топливных смесей, безусловно, являются актуальными.

Моделирование. Процесс испарения капель бинарных смесей в газообразной среде детально рассматривался в работе [10]. Подробный анализ результатов многочисленных исследований, посвященных исследованию нагрева и испарения как монокомпонентных, так и мультикомпонентных капель приводится в работе [11]. Как следует из этого обзора, существуют два основных подхода к описанию процесса испарения капель многокомпонентных смесей, так называемый дискретно-компонентный подход (*different components*) и приближение непрерывной термодинамики (*continuous thermodynamics*). В настоящей работе представлены результаты моделирования процесса испарения одиночных капель бинарных смесей низших спиртов – этанола (Е) и бутанола (В) в нагретой среде при атмосферном давлении с использованием дискретно-компонентного подхода.

В основе модели многокомпонентного испарения капель жидких смесевых топлив лежит система $(n+1)$ уравнений тепло и массообмена, где n – количество составляющих (компонент) смесевых топлив. Уравнение массообмена представляет собой закон Фика с учетом стефановского потока:

$$\frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm_i}{dV} = -D_{qi} \frac{d\rho_i}{dr} + \rho_i v. \quad (1)$$

Здесь и далее индекс i указывает на величины, относящиеся к i -той компоненте топливной смеси; $\frac{dm_i}{dt}$ – массовый поток компоненты, т.е. скорость ее испарения, D_{qi} – коэффициент диффузии паров в окружающей среде, ρ_i – плотность паров i -той компоненты смеси, причем $\rho_i = \rho_\infty X_{qi}$, где X_{qi} это массовая доля компоненты в газовой фазе. А стефановский поток $\rho_i v$ может быть выражен через скорость испарения капли:

$$\rho_i v = \frac{dm_i}{dV} \frac{dr}{dt} = \frac{dm_i}{4\pi r^2 dr} \frac{dr}{dt} = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dm_i}{dt}$$

Предполагалось, что массовый поток компоненты связан с общей скоростью испарения капли:

$$\frac{dm_i}{dt} = \varepsilon_i \frac{dm_{общ}}{dt},$$

где ε_i – доля составляющей смеси в общем массовом потоке.

С учетом этого, уравнение массообмена внутри капли может быть представлено в следующем виде:

$$X_{lis} \frac{dm_{общ}}{dt} - 4\pi R_k^2 D_{li} \rho_\infty \frac{\partial X_{li}}{\partial r} = \varepsilon_i \frac{dm_{общ}}{dt}, \quad (2)$$

где X_{lis} – массовая доля компоненты, D_{li} – коэффициент диффузии компоненты внутри капли.

Принимая скорость диффузии компонент внутри капли бесконечно большой, можно считать, что концентрации составляющих внутри капли будут воз-

де одинаковы и $\frac{\partial X_{li}}{\partial r} = 0$. Тогда из уравнения (2) следует, что $X_{lis} = \varepsilon_i$, а выражение (1) переписывается в виде:

$$\frac{X_{lis}}{4\pi R_k} \frac{dm_{общ}}{dt} = -D_{qi} \rho_{\infty} \frac{dX_{qi}}{dr} + \frac{X_{qi}}{4\pi r^2} \frac{dm_{общ}}{dt} \quad (3)$$

со следующими граничными условиями: $r = R_k$, $X_{qi} = X_{qis}$, $r \rightarrow \infty$, $X_{qi} = 0$

После интегрирования (3) получим:

$$\frac{1}{4\pi R_k} \frac{dm_{общ}}{dt} = D_{qi} \rho_{\infty} [\ln X_{li} - \ln(X_{li} - X_{qis})]$$

В том числе для i -той компоненты смеси:

$$\frac{dm_i}{dt} = 4\pi R_k \rho_{\infty} X_{li} D_{qi} \ln(1 + B_{M,i}), \quad (4)$$

где $B_{M,i}$ – число Сполдинга для массообмена, равное: $B_{M,i} = \frac{X_{qis}}{(X_{li} - X_{qis})}$.

Массовая доля паров i -той составляющей у поверхности капли X_{qi} определялась по закону Рауля, связывающего состав смеси жидкостей и паров у поверхности:

$$X_{qis} = X_{li} \frac{M_i P_i}{M_k P_{\infty}}.$$

Здесь M_k – средняя молярная масса смеси жидкостей в капле, а давление насыщенного пара P_i у поверхности капли рассчитывалось по закону Клайперона - Клаузиуса:

$$P_i = P_{\infty} \exp \left[\frac{L_i M_i}{R} \left(\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_k} \right) \right]$$

где P_{∞} – давление среды, которое полагалось равным 1 атм, T_b – температура кипения, T_k – температура поверхности капли; L_i – удельная теплота парообразования.

Дополнительный массоперенос за счет вынужденной конвекции при обдуве капли потоком газа учитывался с помощью эффективного числа Шервуда:

$$Sh_{li} = 2 + \frac{Sh_{0i} - 2}{F_{M,i}}$$

где $F_{M,i}$ – поправочный множитель:

$$F_{M,i} = (1 + B_{M,i})^{0,7} \frac{\ln(1 + B_{M,i})}{B_{M,i}}.$$

А Sh_{0i} – число Шервуда в отсутствие испарения: $Sh_{0i} = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc_i^{1/3}$

Тогда уравнение (4) примет вид:

$$\frac{dm_i}{dt} = 2\pi R_k Sh_{li} \rho_{\infty} X_{li} D_{gi} \ln(1 + B_{M,i}). \quad (5)$$

Поскольку скорость диффузии паров топлива определяется давлением насыщенных паров каждой из компонент у поверхности жидкой фазы, которое, в свою очередь, экспоненциально зависит от температуры капли, следует рассмотреть также и уравнение теплообмена между окружающей средой и каплей:

$$\rho_k c_k \frac{dT_k}{dt} = \frac{3}{R_k} \alpha (T_\infty - T_k) - \frac{L}{V_k} \sum_i \dot{m} \quad (6)$$

Коэффициент теплоотдачи в этом уравнении принимался $\alpha = \frac{Nu^* \lambda}{2R_k}$, где λ – коэффициент теплопроводности окружающего газа, а Nu^* – модифицированный критерий Нуссельта: $Nu^* = Nu_1 \frac{\ln(1+B_T)}{B_T}$; B_T – число Сполдинга для теплообмена: $B_T = \frac{c_p (T_\infty - T_\kappa)}{L}$. В свою очередь, $Nu_1 = 2 + \frac{Nu_0 - 2}{F_T}$ определяется по аналогии с Sh_{li} ; $F_T = (1+B_T)^{0,7} \frac{\ln(1+B_T)}{B_T}$ – поправочный множитель, аналогичный $F_{M,i}$. А $Nu_0 = 2 + 0,6 Re^{1/2} Pr^{1/3}$ – число Нуссельта в отсутствие испарения. Величина удельной теплоты парообразования жидкой смеси определялась по аддитивному закону: $L = \sum_i X_{li} L_i$

Ввиду того, что в данной модели учитывается зависимость теплофизических свойств жидкой и газовой фазы топливных компонент $L_i, D_{gi}, \rho_k, c_k, \lambda, P_i$ от температуры, а в случае давления насыщенных паров эта зависимость будет иметь существенно нелинейный характер, система уравнений (5) и (6) решалась численно с использованием метода конечных разностей. При расчетах кинетики испарения капли, изменения температуры и состава смесового топлива в процессе испарения использовались следующие начальные условия:

$$t = 0, R_k = 1 \text{ мм}, T_k = 295 \text{ К}, X_{gis} = 0.$$

Относительная скорость U_k капли принималась равной $1 \cdot 10^{-1} \text{ м}$, а начальный состав бинарной смеси варьировался с шагом 20% для относительной массовой доли компонентов. В пределе, когда концентрация одной из компонент смеси бралась равной нулю, модель позволяет получить картину испарения однокомпонентного топлива.

Анализ результатов. Соответствующие результаты моделирования кинетики испарения капель этанола и бутанола представлены на рис.1, из которых можно видеть, что за исключением непродолжительного нелинейного участка в начале

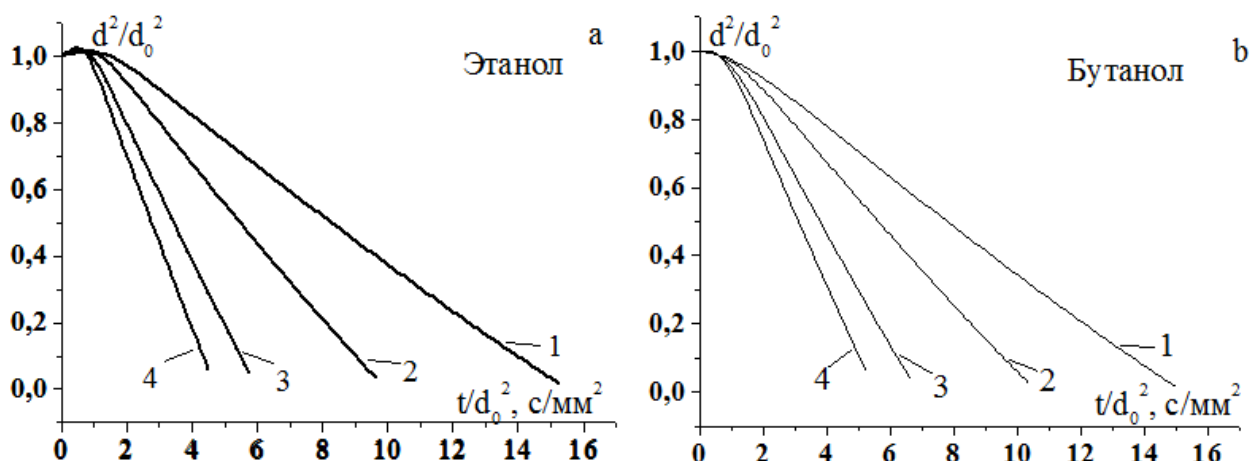


Рис.1 Кинетика испарения капель а) этанола и б) бутанола при значениях температуры среды: 1 – 440К, 2 – 500К, 3 – 605К, 4 – 675К.

процесса испарения, зависимость $d^2(t)$ для капель данных топлив описывается классическим законом Срезневского, а константа скорости испарения капель с ростом температуры среды ожидаемо возрастает.

Что касается обнаруженной в модели нелинейности для временной зависимости квадрата диаметра капли, вначале, при значениях $t/d^2 < 2$ с/мм², когда капля только попадает в нагретую среду, она (капля) не только медленнее, чем следовало бы из линейного закона, уменьшается в размерах, но может даже и увеличиться в объеме, что объясняется тепловым расширением жидкости.

Подобное поведение указанной зависимости на начальном этапе испарения, имеет место и в случае капли двухкомпонентной смеси исследуемых топлив. Однако, как показал анализ результатов вычислительного эксперимента, последующий ход испарения смесевых топлив качественно отличается от таковой для капель монотоплива, и содержит ряд дополнительных особенностей немонотонного характера. Это хорошо видно на рис.2, данные которых отвечают отношению массовых долей компонентов (Е) и (В) в начале испарения капли

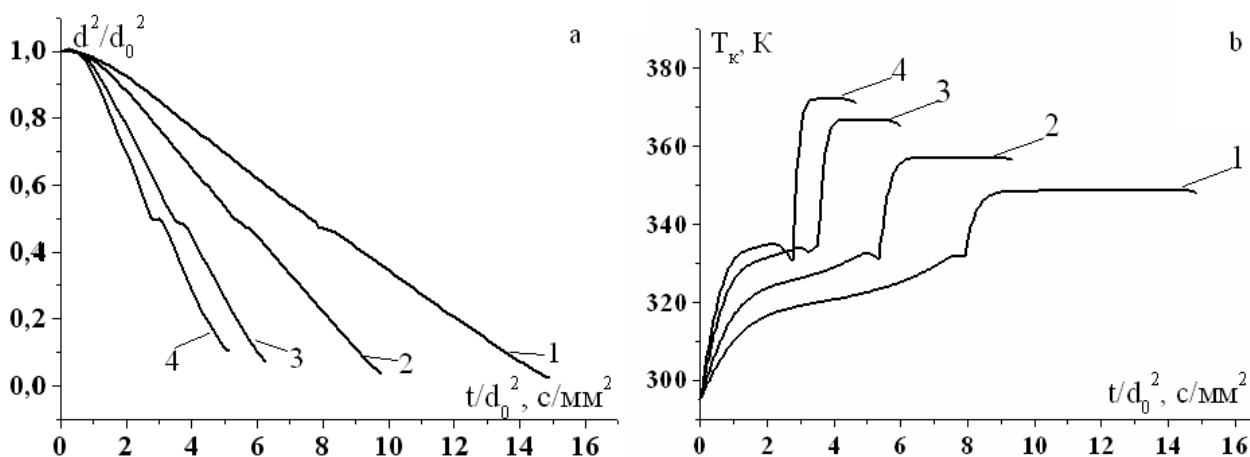


Рис. 2. Изменение а) относительного квадрата диаметра и б) температуры капли двухкомпонентной топливной смеси 60%E+40%В. Температура среды: 1 – 440К, 2 – 500К, 3 – 605К, 4 – 675К.

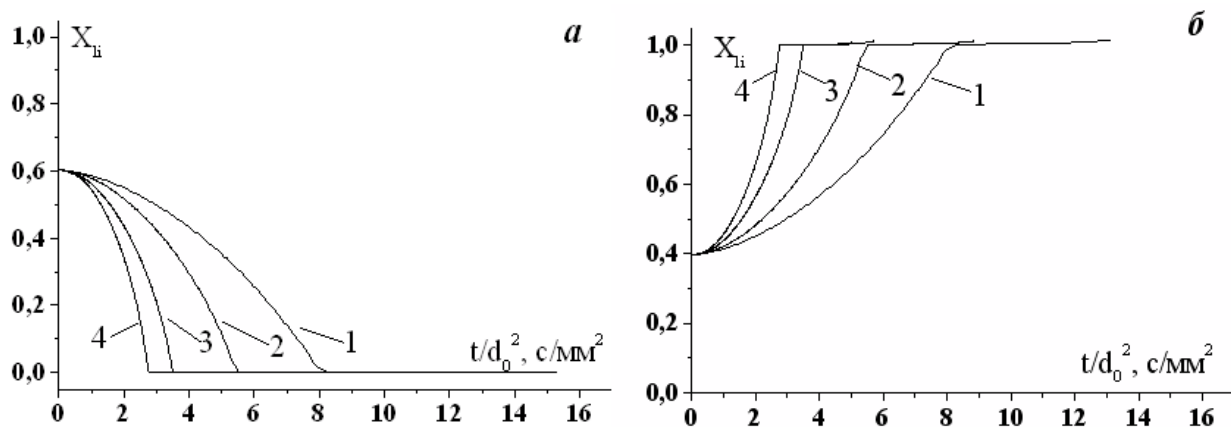


Рис. 3 Изменение массовой доли компонентов топливной смеси 60%E+40%B в процессе испарения капли: (1) – 440K, (2) – 500K, (3) – 605K, (4) – 675K.

как 6/4, соответственно.

А именно, в определенный момент, который зависит от начального содержания топливных компонентов в смеси, испарение капли на короткий промежуток времени существенно замедляется (рис.3а), после чего линейный характер зависимости $d^2(t)$ снова восстанавливается, и уже не меняется до полного испарения капли.

Причина такого поведения указанной зависимости становится понятной, если сравнить между собой данные рис.1б. При этом обращает на себя внимание тот факт, что развитие участка «депрессии» процесса испарения капли смесового топлива совпадает по времени с началом резкого роста температуры капли.

По-видимому, после относительно короткого этапа первичного прогрева капли двухкомпонентной смеси до температуры близкой к температуре кипения этанола ($T_{bE}=351,5K$), последний практически полностью испаряется (рис.3.а).

В это время состав топлива изменяется, – доля бутанола растет по параболиче-

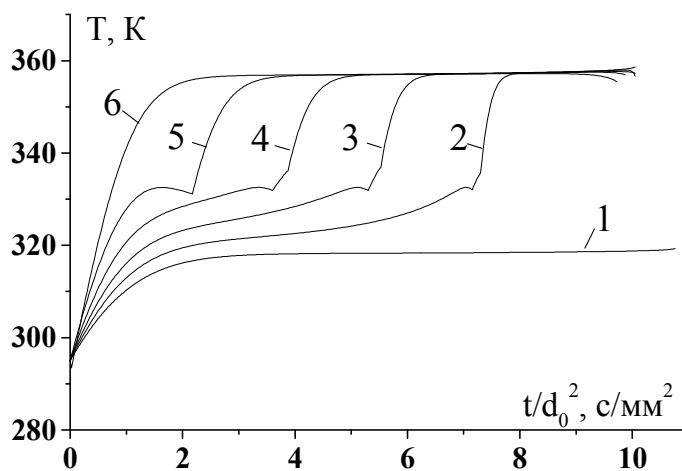


Рис.4. Поведение температуры капли топливной смеси этанола и бутанола в ходе ее испарения при $T_{\infty} = 500$ K: 1 – 100%E; 2 – 80%E+20%B; 3 – 60%E+40%B; 4 – 40%E+60%B; 5 – 20%E+80%B; 6 – 100%B.

скому закону (рис.5б), и капля в дальнейшем будет испаряться уже как однокомпонентная, проходя при этом снова последовательно все стадии, включая стадию быстрого прогрева капли до температуры близкой к $T_{\text{бв}}=390\text{K}$.

Поведение временной зависимости температуры испаряющихся в нагретой среде капель топливных смесей с различным начальным соотношением массовых долей компонент при прочих равных условиях качественно сходно (рис.6). Видно, что для всех рассмотренных смесей характерно наличие относительно коротких интервалов времени прогрева капли, а ход процесса такого «поэтапного» испарения, по мере увеличения начальной концентрации компоненты с меньшей температурой фазового перехода, все в большей степени будет определяться кинетикой испарения более летучей составляющей.

Определенное подтверждение возможности существования, обнаруженных в ходе данных вычислений, особенностей процесса испарения капель смесевых топлив, можно найти в работе [12], в которой представлены результаты экспериментальных исследований кинетики испарения и измерения температуры поверхности капель бинарных растворов этанола и ацетона в воде. Как показал сравнительный анализ, качественный характер поведения температуры капли при испарении водных растворов с большим (>65–72%) содержанием этанола и ацетона в смеси и зависимости представленной на рис.2а и 4 совпадает.

Заключение. Численное моделирование процесса испарения капли мульткомпонентного топлива позволило выявить некоторые особенности в поведении основных характеристик этого процесса, - скорости испарения, текущей температуры и состава капли. Анализ взаимосвязи между этими характеристиками позволил предложить, в случае испарения капель бинарных смесей гомологов ряда низших спиртов, механизм «поэтапного» испарения капли смесевого топлива. Учитывая важную роль для реализации предложенного сценария испарения составных капель, которую играет диффузия компонентов внутри капли, и тот факт что результаты численного эксперимента были получены в приближении ее бесконечно большой скорости, в дальнейших исследованиях следует более детально исследовать внутрикапельный массообмен.

Литература:

1. *Dukes J.S.* Burning buried sunshine human consumption of ancient solar energy // *Climatic Change.* – 2003. – V.61. – P. 31–44.
2. *Gomez L.D., Steele-King C.G., McQueen-Mason S.J.* Sustainable liquid biofuels from biomass: the writing's on the walls // *New Phytologist.* – 2008. – Vol.78, № 3. – P. 473–485.
3. *Shen L.Z., Yan W.S., Bi Y.H. and Lei J.L.* Performence comparison of ethanol/diesel blends mixed in different methods of diesel engine // *Journal of Combustion Science and Technology.* – 2007. – V.13, №.5. – P. 389 – 392.
4. *Wallner T. A., Miers S. A. and McConnell S.* Comparison of Ethanol and Butanol as Oxygenates Using a Direct-Injection, Spark-Ignition Engine // *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power.* – 2007. – Vol.131, №.3. – P. 129 – 139.

5. *Black G., Curran H.J., Pichon S., Simmie J.M. and Zhukov V.* Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model / G.Black, // *Combustion and Flame*. – 2010. – V.157, №.2. – P. 363 – 373
6. Пожаро-взрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. В 2 т. Т.2: справочник / Н.Баратов, А.Я.Корольченко, Г.Н.Кравчук и др.. – М.: Химия, 1990. – 496 с
7. *Jingnan Lu., Brigham Ch.J., Gai C.S. and Sinskey A.J.* Studies on the Production of Branched-chain Alcohols in Engineered *Ralstonia Eutropha* // *Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2012. – Vol.96, №.1. – P. 283–297.
8. *Bernardi A.C., Gai C.S., Jingnan Lu, Sinskey A.J. and Brigham Ch.J.* Experimental evolution and gene knockout studies reveal AcrA-mediated isobutanol tolerance in *Ralstonia eutropha* // *Journal of Bioscience and Bioengineering*. – 2016. – Vol.122, №.1. – P. 64 – 69.
9. *Сушкова В.И., Яроцкий С.В., Сухоженко А.В.* Разработка технологической схемы получения н-бутанола с клостридиями // *Химия растительного сырья*. – 2013. – №3. – С. 221-238
10. *Калинчак В.В.* Высоко- и низкотемпературный тепломассоперенос и критические явления при фазовых и химических превращениях в дисперсных системах (капли, частицы – газ): дис. докт. физ.– мат. наук: 01.04.14 / Калинчак Валерий Владимирович; Министерство образования и науки Украины, Одес. нац. ун-т. – Одесса, 1995. – 318 с.
11. *Sazhin S.* Droplets and Sprays. – London: Springer-Verlag, 2014. – 345 p.
12. *Терехов В.И., Шишкин Н.Е.* Тепломассообмен при испарении капель бинарных растворов // *Испарение, конденсация: сб. трудов V Российской национальной конференции по теплообмену*. – М., 2010. – Т.4. – С.302 – 305.

Оліфіренко Ю.О., Копійка О.К., Калінчак В.В., Дараков Д.С., Головко В.В.
Моделювання випаровування крапель бінарної суміші нижчих спиртів

АНОТАЦІЯ

В даній роботі представлено результати моделювання процесу випаровування індивідуальних крапель нижчих спиртів – етанолу (Е), бутанола (В) та їх бінарної суміші з початковим розміром крапель 2мм у нагрітому повітрі ($T_{\infty}=440\div 675K$) при атмосферному тиску. Застосовуючи дискретно - компонентний підхід для опису процесів тепло масопереносу, що мають місце при випаровуванні різних за початковим складом крапель паливної суміші, запропоновані прогностичні оцінки динаміки зміни розміру, складу і температури крапель досліджуваних палив під час їх випаровування. Порівняльний аналіз, отриманих в рамках розглянутої моделі, розрахункових даних дозволив запропонувати можливий механізм випаровування крапель мультикомпонентної паливної суміші і пояснити деякі передбачені особливості у поведінці основних характеристик цього процесу.

Olifirenko J.O., Kopeyka A.K., Kalinchak V.V., Darakov D.S, Golovko V.V.
Simulation of evaporation of lower alcohols binary droplets

SUMMARY

This paper presents the simulation results of evaporation process of lower alcohols - ethanol (E), butanol (B) and their binary mixtures individual droplets with 2mm droplet initial size in hot air ($T_{\infty} = 440 \div 675K$) and atmospheric pressure. The evaporating droplets size, composition and temperature histories are obtained using discrete-component approach to describe different initial composition fuel mixtures heat-mass transfer processes. The comparative analysis of obtained data allowed to propose a possible mechanism of multicomponent fuel mixtures droplets evaporation and explain some of predicted features in main process characteristics behavior.

ФІЗИКА ГОРІННЯ

УДК 536.46

Калинчак В.В., Черненко А.С., Корчагина М.Н.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

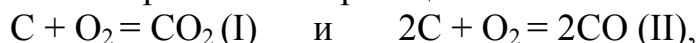
Влияние параметров газовой смеси на максимальную температуру и скорость горения углеродной частицы

Предложен метод определения максимальной температуры горения углеродной частицы и соответствующего диаметра в зависимости от температуры нагретой газовой смеси и доли кислорода в ней, с использованием максимальной температуры в качестве параметра. Представленный аналитический подход позволяет определить предельную концентрацию кислорода, при которой возможно зажигание углеродной частицы в холодных азотно-кислородных смесях. Показано, что достижение максимальной температуры горения происходит не в диффузионной области протекания реакций, а в переходной. Относительное снижение теплотерь на излучение определяет рост квазистационарной температуры горения при уменьшении размера углеродной частицы.

Введение. Изучение горения угольных частиц в азотно-кислородных смесях остается актуальной задачей [1, 2], что определяется широкой областью их использования. Известно, что температура горения частицы и, следовательно, скорости химических реакций зависят от размера частицы, концентрации окислителя, температуры окружающего газа и давления газа. В процессе горения коксовой частицы с параллельным уменьшением диаметра частицы ее температура медленно возрастает благодаря уменьшению тепловых потерь на излучение с поверхности частицы. Незадолго до самопроизвольного погасания температура частицы достигает своего максимального значения.

Цель данной работы – на основе предложенного метода проведение анализа влияния параметров газовой смеси (таких как температура смеси и концентрация кислорода) на максимальную температуру горения углеродной частицы и соответствующий этому моменту диаметр частицы.

Аналитический поиск температуры горения углеродной частицы осложнен не только протеканием параллельных реакций



но и нелинейной зависимостью от температуры таких вкладов, как теплотери излучением и течение Стефана. Поэтому наиболее часто это задача решается экспериментальными исследованиями или численным моделированием [1, 2].

Физико-математическая модель. В данной работе за основу взята модель, представленная в работе [3]. Изменение средней по всему объему температуры пористой углеродной частицы определяется тепловыделением q_{ch} в ре-

зультате протекания химических реакций (I) и (II), теплообменом частицы с газом с учетом течения Стефана q_g и стенками реакционной установки q_w на единице внешней поверхности:

$$\begin{aligned} \frac{c_C \rho_C d}{6} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} &= q_{eff}, & T(t=0) &= T_b, & (1) \\ q_{eff} &= q_{ch} - q_g - q_w, & q_w &= \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4), \\ q_{ch} &= (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(\frac{100 - A_p}{100} \right) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2s}, & Y_{O_2s} &= Y_{O_2\infty} \frac{1}{1 + Se}, \\ k_1 &= k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), & k_2 &= k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), & Q_1 > Q_2, & E_1 < E_2, \\ Se &= \frac{k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}}{\beta} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g}, & \beta &= \frac{D_g Nu}{d}, & q_g &= \beta \rho_g c_{pg} (T - T_g) + U_s \rho_{gs} c_{pg} T_*, \\ T_* &= \frac{T + T_g}{2}, & U_s &= U_{sk} \frac{1}{1 + Se} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(\frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) Y_{O_2s}, \\ c_{pg} &= c_{pg0} + \Omega(T_* - T_0), & \rho_g &= \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*} \frac{P}{P_0}, & \rho_{gs} &= \rho_{g0} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0}. \end{aligned}$$

Здесь q_{eff} – разность химического тепловыделения и суммарных теплотерь с единицы поверхности частицы, Вт/м²; Q_1, Q_2 – тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода, Дж/кгО₂, E_1, E_2 – энергии активации, Дж/моль; A_p – зольность или массовая доля золы в угле, в %; T, T_g, T_w – температуры частицы, окружающего газа и окружающих тел (стенок); $Y_{O_2s}, Y_{O_2\infty}$ – массовая доля кислорода соответственно на поверхности частицы и в газе; β – коэффициент массопереноса кислорода в газе, м/с; $c_{pg}, \rho_g, \rho_{gs}$ – удельная теплоемкость и плотность газа внутри приведенной пленки и у поверхности частицы; D_g – коэффициент диффузии кислорода в газовой смеси; Nu – число Нуссельта, T_g – температура окружающего газа, К; U_s – скорость стефановского течения вблизи поверхности частицы, м/с; c_C – удельная теплоемкость частицы; ε – коэффициент черноты частицы; P – давление газа; Se_v – число Семенова, определяющее относительную роль общего химического реагирования к внешнему массопереносу кислорода к поверхности частицы.

Уменьшение со временем диаметра d за счет поверхностных реакций и плотности ρ_C пористой частицы за счет реагирования внутри пор описывается дифференциальными уравнениями:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = - \left(\frac{100 - A_p}{100} \right)^{-1} \frac{2M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{\rho_{gs}}{\rho_C} Y_{O_2s}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (2)$$

$$\frac{1}{6} d \frac{\partial \rho_C}{\partial t} = - \left(\frac{100 - A_p}{100} \right)^{-1} \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \frac{k_v}{k_1 + k_2} \rho_{gs} Y_{O_2s}, \quad \rho_C(t=0) = \rho_{Cb}, \quad (3)$$

$$k_v = \frac{2D_v}{d}(Se_v \text{cth} Se_v - 1), \quad Se_v = \sqrt{\frac{F_v d^2 (k_1 + k_2)}{4D_v}}, \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T} \frac{P}{P_0},$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right).$$

Здесь k_1, k_2 – константы химических реакций (I) и (II), м/с; k_v – константа внутреннего реагирования, м/с; D_v – коэффициент внутренней диффузии кислорода внутри пор, м²/с; F_v – удельная поверхность пор, м⁻¹; Se_v – внутреннее число Семенова, определяющее относительную роль химического реагирования на поверхности пор к массопереносу кислорода во внутрипористом пространстве частицы.

Коэффициент внутренней диффузии кислорода и удельная поверхность пор зависят от пористости частицы χ :

$$D_v = \chi^2 D_g, \quad \chi = 1 - \frac{\rho_c}{\rho_{real}}, \quad \frac{F_v}{F_{v0}} = \frac{\chi(1-\chi)}{\chi_b(1-\chi_b)} = \left(\frac{1-\rho_c/\rho_{real}}{1-\rho_c/\rho_{real}}\right) \frac{\rho_c}{\rho_{real}},$$

где ρ_{real} – плотность сплошного вещества частицы, D_g – коэффициент диффузии кислорода в газе.

При падении частицы в поле силы тяжести изменение скорости определяется из уравнения движения частицы при действии на нее силы тяжести и силы сопротивления:

$$\frac{dU}{dt} = \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_c}\right)g - 18 \frac{\rho_g}{\rho_c} \nu_g \frac{U}{d^2} \left(1 + \frac{\text{Re}^{2/3}}{6}\right), \quad U(t=0) = U_b, \quad (4)$$

где U – скорость частицы относительно газовой смеси, ν_g – кинематическая вязкость газа. Здесь использовано общее выражение для силы сопротивления в области чисел Рейнольдса $\text{Re} < 1000$:

$$F_c = C_D \frac{\pi d^2}{4} \frac{\rho_g U^2}{2}, \quad C_D = \frac{24}{\text{Re}} \left(1 + \frac{\text{Re}^{2/3}}{6}\right), \quad \text{Re} = \frac{Ud}{\nu_g}.$$

Координата движения определяется через мгновенную скорость частицы:

$$dx/dt = U, \quad x(t=0) = x_b. \quad (5)$$

Влияние скорости движения на тепло- и массообмен учитывается в числе Нуссельта согласно формуле Сокольского:

$$\text{Nu} = 2 + 0.16 \text{Re}^{2/3}.$$

Анализ результатов. На рис. 1 представлены результаты численного расчета системы уравнений (1) – (5) на примере зажигания движущейся углеродной частицы в азотно-кислородной смеси комнатной температуры. Для такого перехода необходимо повысить начальную температуру частицы выше критического значения [3], при условии что концентрация окислителя в газовой среде выше некоторого критического значения. После зажигания частицы в холодной азотно-кислородной смеси, в процессе ее выгорания диаметр, плотность и, следовательно, пористость частицы изменяются.

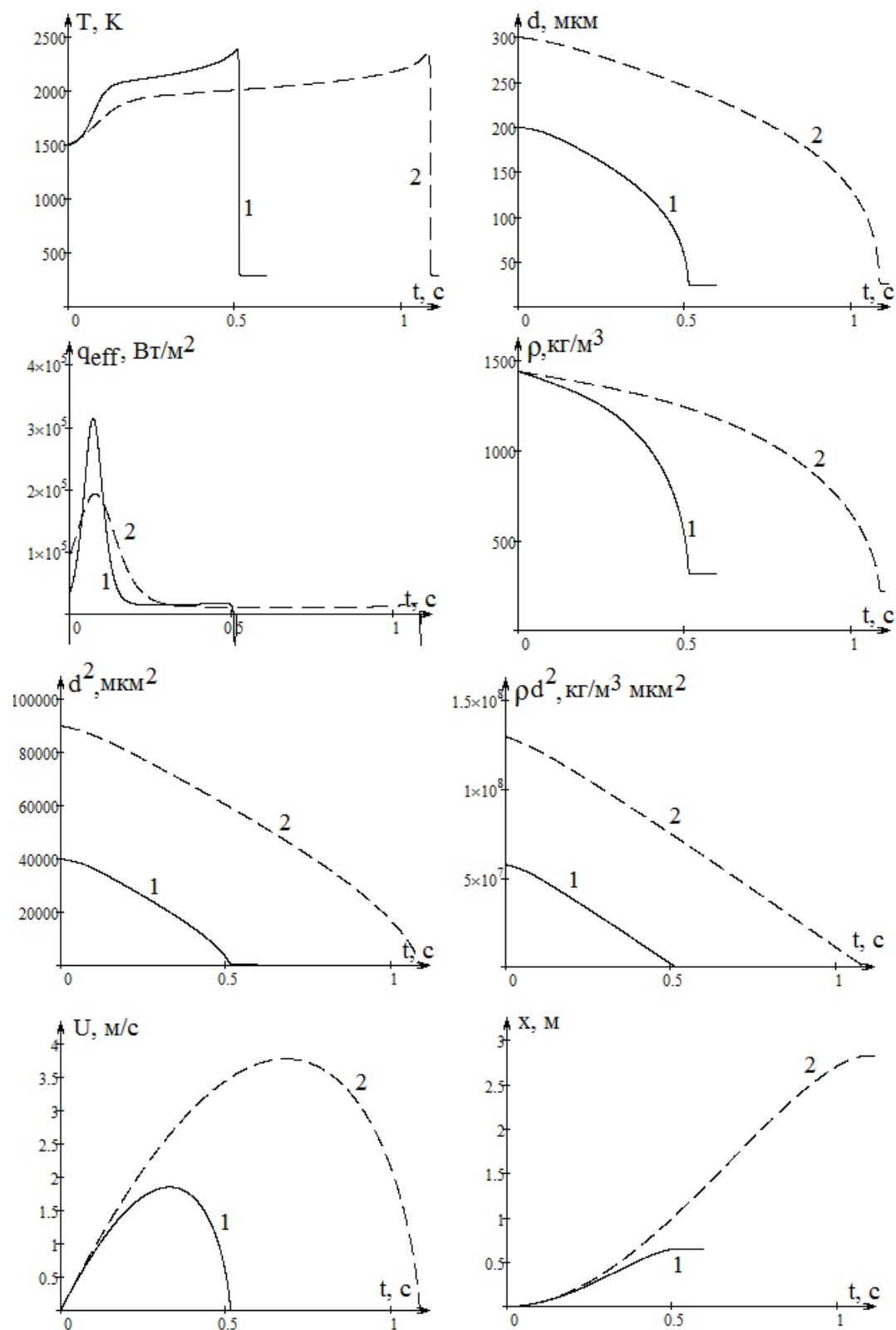


Рис. 1 Зажигание и горение частицы антрацита АШ диаметром 1) 200 и 2) 300 мкм в азотно-кислородной смеси ($Y_{O_2} = 0.5$) температуры $T_g = 293$ К. Температура стенок $T_w = 293$ К. Начальная удельная поверхность пор $F_{v0} = 2 \cdot 10^5$ м⁻¹, коэффициент внутренней диффузии кислорода $D_v = \chi^2 D_g$.

Уменьшение диаметра и плотности частицы в процессе горения приводило к медленному росту квазистационарной температуры горения и достижению максимального значения. Это объясняется тем, что с уменьшением диаметра увеличивается скорость химического тепловыделения за счет увеличения массопереноса кислорода к единице поверхности, при этом, общие теплотери увеличиваются не так быстро.

При определенном размере частицы и достижении максимальной температуры горения эти скорости сравниваются. Ниже мы докажем, что в точке максимума температуры горения

$$\left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial \beta} \right|_M = 0 \text{ или } \left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} \right|_M = 0.$$

Дальнейшее понижение температуры горения с уменьшением диаметра частицы и коэффициента теплоотдачи связано с преобладающим увеличением плотности теплового потока молекулярно- конвективным путем. Во время протекания высокотемпературной стадии величина временной производной температуры близка к нулю.

Величина rd^2 в режиме горения продолжает уменьшаться линейно и величина наклона кривых не зависит от начальных размеров частицы. При самопроизвольном погасании диаметр частицы практически не зависит от начального размера [3].

Представляет интерес динамика изменения скорости частицы со временем (рис.1), когда скорость достигает максимального значения и уменьшается практически до нуля. Увеличение скорости движения до точки максимальной скорости связано с достижением равенства силы трения и силы тяжести, а падение – со снижением квазистационарной скорости движения, так как в процессе горения частицы происходит уменьшение ее диаметра и плотности .

Изучение влияния диаметра частицы на температуру горения, определение максимальной температуры горения и соответствующего диаметра основано на анализе условия устойчивости стационарности температуры частицы, которое можно представить в виде системы уравнений [3]:

$$q_{eff} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial d} = - \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} / \frac{\partial q_{eff}}{\partial T}, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial d} \right|_M = 0. \quad (6)$$

Точка М соответствует максимальной температуре горения частицы.

Устойчивые стационарные состояния горения частицы характеризуются

$$q_{eff} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} < 0.$$

Максимальная температура горения частицы, как видно из (6), находится из решения системы уравнений

$$q_{eff} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} = 0.$$

Получить в аналитическом виде зависимость диаметра пористой частицы от стационарной температуры в общем случае нельзя, так как константа внут-

ренного реагирования k_v зависит от диаметра частицы. Однако в режиме горения константа k_v практически не зависит от диаметра:

$$k_v \approx \sqrt{F_v D_v (k_1 + k_2)}.$$

В этом случае из условия стационарности температуры частицы $q_{eff} = 0$ можно получить зависимость диаметра частицы углерода от ее стационарной температуры, описывающую критические и устойчивые режимы тепломассообмена, в виде [3]:

$$d = \frac{\lambda_g Nu}{Q_1 k_{01} \left(\frac{100 - A_p}{100} \right) \left(1 + \frac{Q_2 k_2}{Q_1 k_1} \right) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs}} \cdot \frac{(T - T_g)}{\left(B + \sqrt{B^2 - A_g A_w} \right)} \exp \left(\frac{E}{RT} \right), \quad (7)$$

$$\text{и } d = \frac{\lambda_g Nu}{c_{pg}} \cdot \frac{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2)}{k_1 + k_2} \left(\frac{100 - A_p}{100} \right) \left(\frac{1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}}{1 + \frac{k_v + U_{sk}}{k_1 + k_2}} \right) \cdot \frac{\left(B + \sqrt{B^2 - A_g A_w} \right)}{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}, \quad (8)$$

Тут комплексы A_g , A_w и A_{sf} не зависят явно от концентрации кислорода, в отличие от комплекса B , где зависимость от концентрации кислорода линейная:

$$A_g = c_{pg} (T - T_g) \left(\frac{100}{100 - A_p} \right) \frac{(k_1 + k_2) \left(1 + \frac{k_v + U_{sk}}{k_1 + k_2} \right)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right)},$$

$$A_w = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs}} \left(\frac{100}{100 - A_p} \right), \quad A_{sf} = \frac{\mu_c}{\mu_{O_2}} c_{pg} T_* \frac{(k_1 + 2k_2)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2)} \left(\frac{100}{100 - A_p} \right),$$

$$B = \frac{1}{2} \left((1 - A_{sf}) Y_{O_2 \infty} - A_g - A_w \right).$$

Для частиц малых размеров $d < d_M$ (рис. 2) теплотери излучением незначительны ($A_w \ll A_g$) и стационарная зависимость диаметра от температуры определяется (7). Для углеродных частиц размерами $d > d_M$ основную роль в теплотери вносит тепловое излучение от частицы. Стационарная зависимость диаметра от температуры определяется (8).

На рис. 2 представлены зависимости стационарной температуры пористой частицы от ее диаметра в воздухе различной температуры. При анализе использовались следующие термокинетические постоянные: $E_1 = 140$ кДж/моль, $E_2 = 154$ кДж/моль, $k_{01} = 6.5 \cdot 10^4$ м/с, $k_{02} = 13 \cdot 10^4$ м/с, $Q_1 = 12.3$ МДж/кг O_2 , $Q_2 = 6.84$ МДж/кг O_2 , $R = 8.31$ Дж/(моль·К), $Y_{O_2} = 0.23$, $\varepsilon = 0.8$, $\chi = 0.1$, $A_p = 0$.

Кривые 1, 2 и 3 представляют собой кривые, полученные из решение нестационарной задачи тепломассообмена (1)-(5) для частиц с различным начальными диаметрами. Углеродная частица может перейти на режим горения

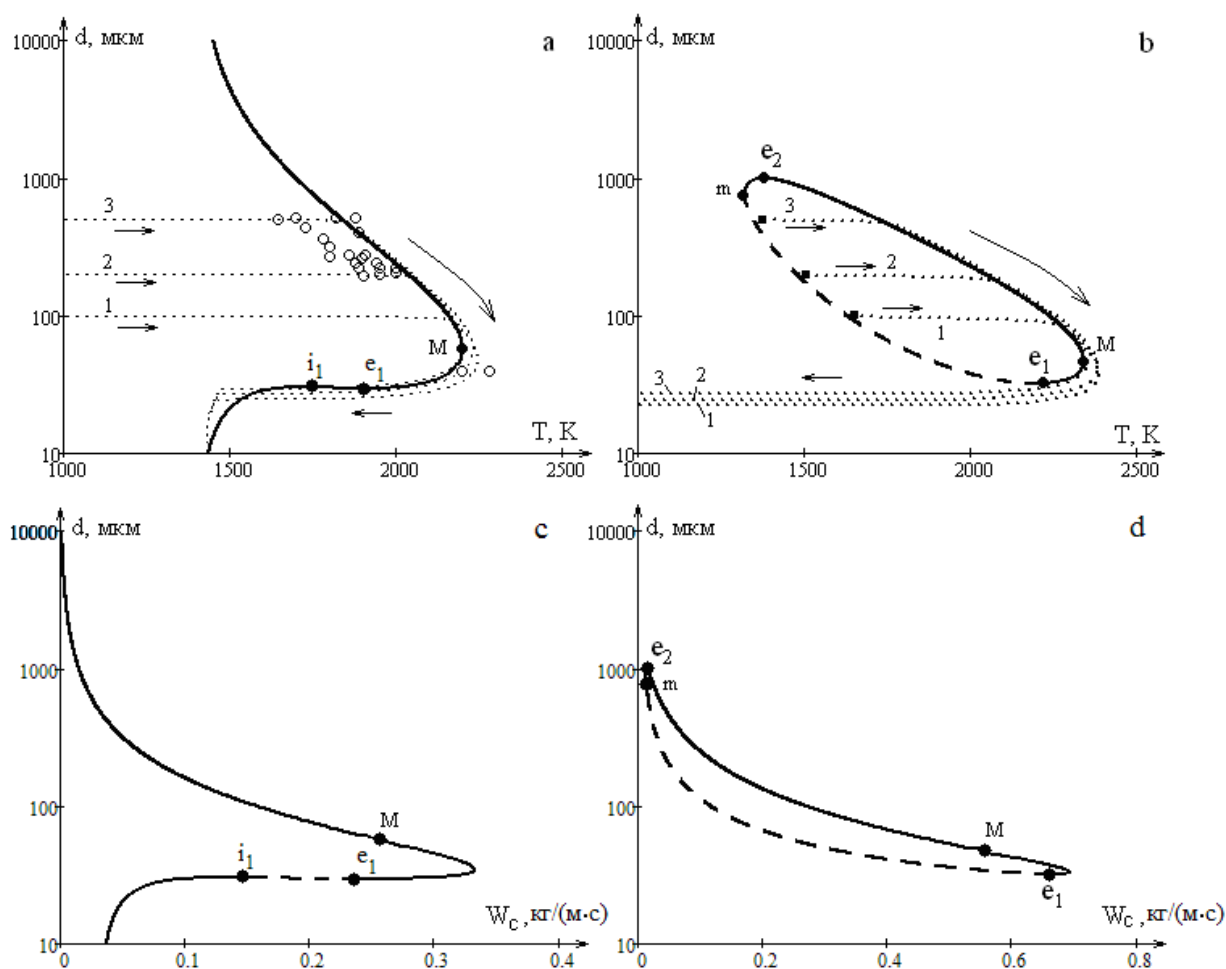


Рис. 2. Зависимости диаметра углеродной частицы от стационарной температуры и скорости химического реагирования частицы для случая а), с) ее самовоспламенения и б), д) зажигания в азотно-кислородной смеси. Кривые 1, 2, 3 – нестационарные зависимости для частиц с начальным размером 100, 200 и 500 мкм. Точки e_1 и e_2 – критические точки погасания.

а), с) $Y_{O_2}=0.23$; $T_g=1400$ K, $T_w=1400$ K. $T_{b1}=T_{b2}=T_{b3}=293$ K,

б), д) $Y_{O_2}=0.50$; $T_g=293$ K, $T_w=293$ K. $T_{b1}=1640$ K, $T_{b2}=1480$ K, $T_{b3}=1360$ K.

самопроизвольно при высоких температурах воздуха (самовоспламенение, рис.2а) или в результате предварительного подогрева в холодной азотно-кислородной смеси обогащенной кислородом (зажигание, рис. 2б) [3].

Таким образом, если частица загорается в результате самовоспламенения или зажигания, рост температуры горения частицы с уменьшением ее диаметра происходит квазистационарно. То есть относительная скорость изменения температуры частицы значительно меньше относительной скорости изменения ее диаметра. Действительно, с уменьшением диаметра интенсифицируется массоперенос кислорода к единице поверхности. В то же время суммарные теплопотери с единицы поверхности частицы возрастают не обратно пропорционально диаметру частицы (закон Ньютона-Рихмана), а слабее вследствие стефановского течения и теплопотерь на излучение. Поэтому температура горения частицы T_{bur} растет. Незначительное рассогласование кривых при малых размерах час-

тицы ($d < d_M$) связано с уменьшением плотности частицы, вследствие увеличения пористости при горении. Падение температуры горения для диаметров частиц $d_e < d < d_M$ обусловлено увеличением теплоотвода с единицы поверхности при уменьшении диаметра, по сравнению со скоростью химического тепловыделения за счет увеличения массопереноса кислорода к поверхности. Число Семенова Se уменьшается до значения порядка 1.

Скорость химического реагирования частицы W_C определяется массой прореагировавшего углерода за единицу времени в расчете на единицу внешней поверхности [3, 4]:

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left(\frac{100 - A_p}{100} \right)^{-1} \left(1 + \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \right) \rho_{gs} Y_{O_2,s}. \quad (9)$$

Используя (9) совместно с зависимостями (7) и (8) в виде параметрических зависимостей, можно получить зависимость скорости реагирования частицы от ее диаметра (рис.2 с,d). Из рисунка видно, что значительной скоростью реагирования обладают частицы в достаточно узком интервале диаметров. Отмечаем, что максимум скорости реагирования не совпадает с максимальной температурой горения, а смещен в область более мелких частиц.

Максимальную температуру горения T_M можно определить из равенства скоростей изменения общих теплопотерь и тепловыделения при изменении диаметра ($\partial q_{eff}/\partial d = 0$). Это идентично равенству нулю подкоренного выражения в (7) и (8):

$$\left((1 - A_{sf}) Y_{O_2\infty} - A_g - A_w \right)^2 = 4 A_g A_w.$$

Отсюда, получим выражение для максимальной температуры горения, не зависящее явно от диаметра частицы, в виде трансцендентного уравнения:

$$T_M = T_g + \frac{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(\frac{100 - A_p}{100} \right) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) Y_{O_2\infty}}{c_{pg} (k_1 + k_2 + k_v + U_{sk})} \times \\ \times \left[\sqrt{1 - A_{sf}} - \sqrt{\frac{\varepsilon \sigma (T_M^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2\infty} \left(\frac{100}{100 - A_p} \right)}} \right]^2. \quad (9)$$

Соответствующий этой температуре диаметр частицы из (7) или (8) равен:

$$d_M = \frac{\lambda_g Nu}{\rho_{gs} c_{pg}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{gs} c_{pg} (T_M - T_g)}{(k_1 + k_2) \left(1 + \frac{k_v + U_{sk}}{k_1 + k_2} \right) \varepsilon \sigma (T_M^4 - T_w^4)}}. \quad (10)$$

Без учета теплообмена излучением ($\varepsilon = 0$), без учета внутреннего реагирования ($k_v = 0$) и стефановского течения ($U_{sk} = 0$), в предположении протекания параллельных реакций, имеем классическое выражение для температуры горения в диффузионной области протекания химической реакции:

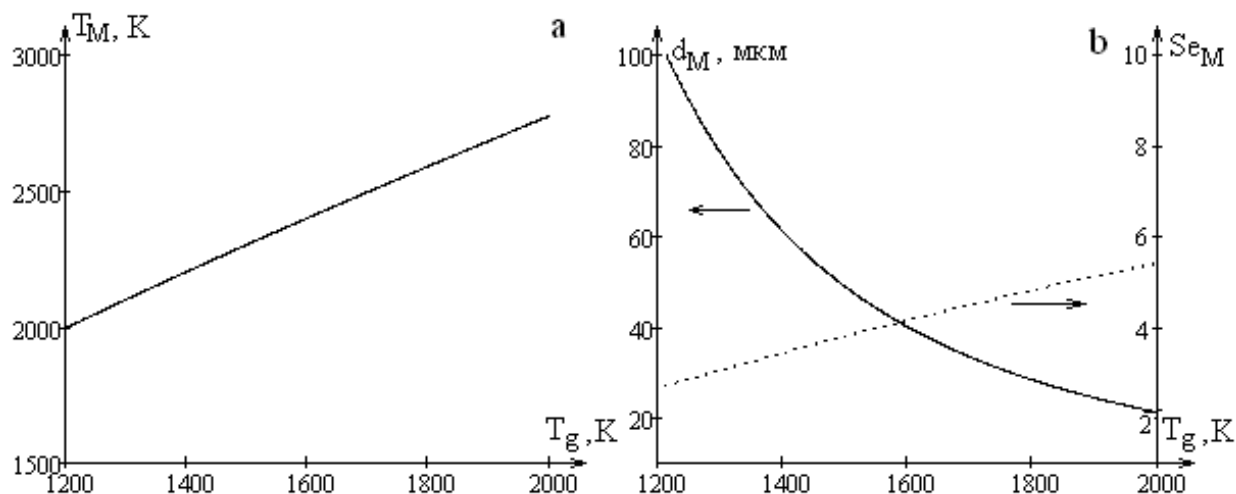


Рис. 3 Зависимость максимальной температуры горения углеродной частицы, соответствующих диаметра и диффузионно-кинетического соотношения от температуры воздуха ($Y_{O_2} = 0.23$) и температуры стенок $T_w = 1400$ К.

$$T_M = T_g + \frac{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) Y_{O_2 \infty}}{c_{pg} (k_1 + k_2)} \left(\frac{100 - A_p}{100} \right).$$

Расчет по представленной классической формуле, которая для случая протекания параллельных реакций является трансцендентным уравнением, дает слишком завышенные значения температуры горения, вследствие пренебрежения теплотерь на излучение.

Из выражения (9) нетрудно получить выражение для температуры газа

$$T_g = T_M - \frac{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(\frac{100 - A_p}{100} \right) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) Y_{O_2 \infty}}{(k_1 + k_2 + k_v + U_{sk}) c_g} \times$$

$$\times \left[\sqrt{1 - A_{sf}} - \sqrt{\frac{\varepsilon \sigma (T_M^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} Y_{O_2 \infty} \left(\frac{100}{100 - A_p} \right)}} \right]^2. \quad (11)$$

Таким образом, имеем систему параметрических выражений (10) и (11). В качестве параметра в данном случае выступает максимальная температура горения углеродной частицы. На рис. 3 представлены зависимости, показывающие влияние температуры воздуха на максимальную температуру частицы и соответствующий диаметр для случая нагретых стенок.

Максимальная температура горения линейно возрастает с увеличением температуры газа. Как следует из анализа уравнения (9), второе слагаемое не зависит от температуры воздуха и слабо зависит от температуры частицы.

Из условия $(\partial q_{eff} / \partial d = 0)$ для стационарных состояний или равенства дискриминанта нулю в (8) можно выделить концентрацию кислорода как функцию

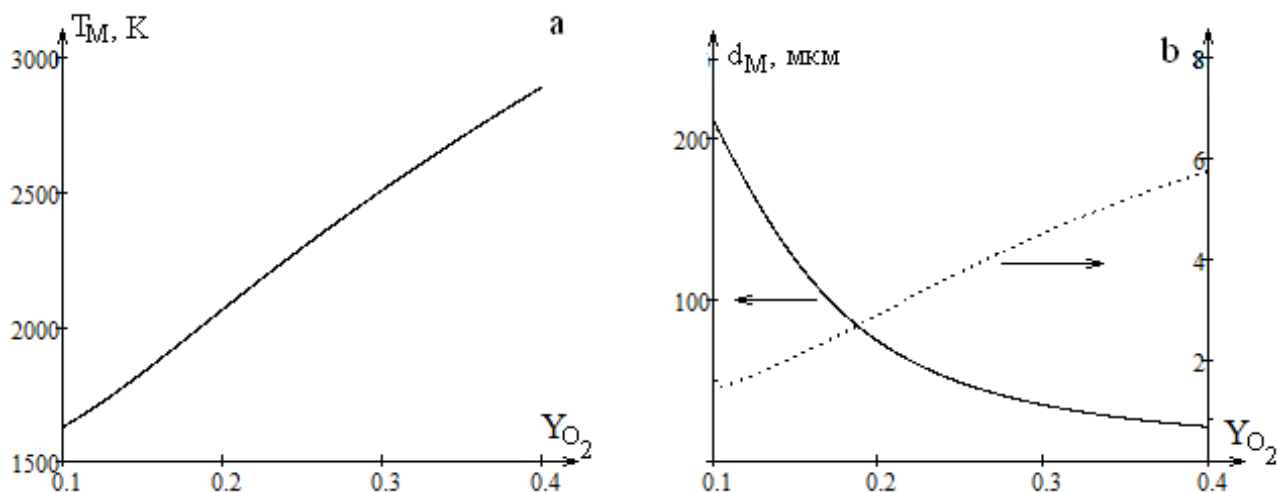


Рис. 4 Зависимость максимальной температуры горения углеродной частицы, соответствующих значений диаметра и диффузионно-кинетического соотношения от концентрации кислорода в газовой смеси (температура воздуха и температуры стенок равны $T_g = 1400$ K, $T_w = 1400$ K).

$$Y_{O_2M} = \frac{[\sqrt{A_g} + \sqrt{A_w}]^2}{1 - A_{sf}}. \quad (12)$$

Таким образом, имеем систему параметрических выражений (10) и (12). Результаты влияния концентрации кислорода в газовой смеси представлены на рис.4.

При концентрациях кислорода в нагретом воздухе $Z_{O_2} > 0.15$ максимальная температура горения линейно возрастает с увеличением доли кислорода, как видно из (9). Однако темп такого роста зависит от многих факторов, в частности кинетических свойств и непосредственно температуры частицы.

Таким образом, уменьшение диаметра, соответствующего максимальной температуре, с увеличением температуры газа в основном определяется зависимостью согласно (10)

$$d_M \sim \exp\left(\frac{E_1}{2RT_M}\right) \quad \text{или} \quad d_M \sim \exp\left(\frac{E_1}{2R(T_g + C \cdot Y_{O_2})}\right).$$

Оценка числа Семенова Se (диффузионно-кинетического отношения) в момент достижения максимальной температуры показало (рис. 3b и рис 4b), что $Se_M > 1$, но не $Se_M \gg 1$. Диаметр частицы в этой точке d_M является настолько малым, что, несмотря на высокие значения температуры, диффузионно-кинетические отношения невелики. Поэтому можно утверждать, что достижение максимальной температуры горения происходит не в диффузионной области протекания химических реакций, а в переходной.

Интересен также случай зажигания. Как видно из рис. 1b, условию экстремума (а также равенству нулю дискриминанта в (9)) удовлетворяет также и

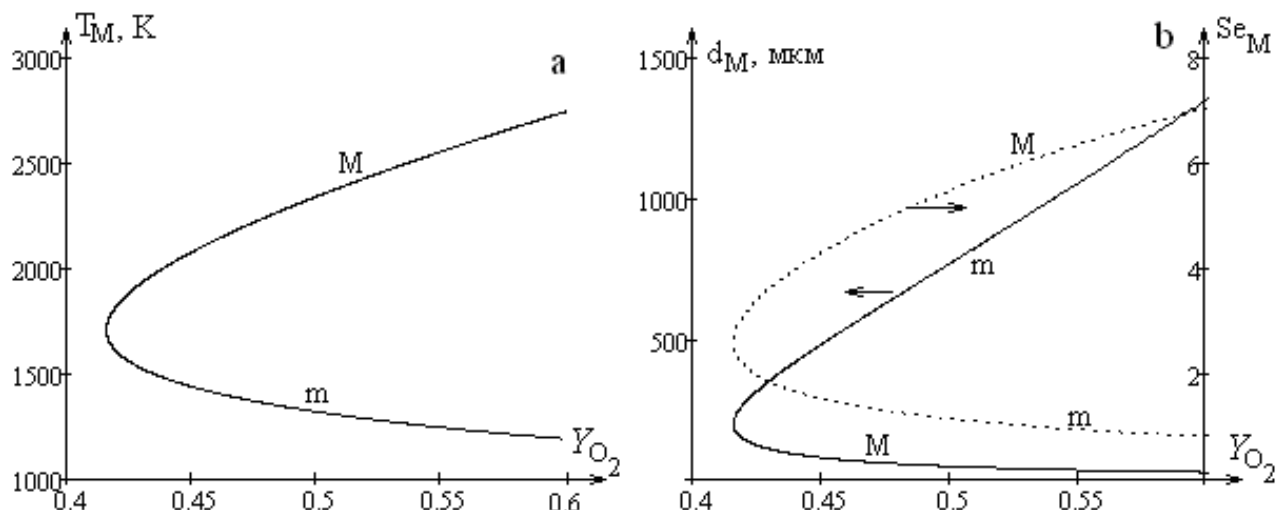


Рис. 5 Зависимость максимальной температуры горения и минимальной температуры зажигания углеродной частицы, соответствующих диаметров и диффузионно-кинетических соотношений от концентрации кислорода в газовой смеси (температура воздуха $T_g = 293$ K и температура стенок $T_w = 293$ K).

точка m, которая соответствует наименьшей температуре зажигания (начальной температуре частицы) при данных внешних параметрах газовой среды.

На рис. 5 представлено влияние концентрации кислорода на максимальную температуру горения и минимальную температуру зажигания углеродной частицы, и соответствующие значения диаметра. Видно, что для осуществления зажигания углеродной частицы в холодной азотно-кислородной смеси необходимо, чтобы концентрация кислорода превышала некоторое критическое значение. С ростом концентрации, естественно, минимальная температура зажигания уменьшается, соответствующий диаметр сильно зависит от концентрации.

Выводы.

Предложен метод определения максимальной температуры горения частицы и соответствующего диаметра в зависимости от температуры нагретой газовой смеси и доли кислорода в ней, с использованием указанной максимальной температуры в качестве параметра. Представленный аналитический подход позволяет определить предельную концентрацию кислорода зажигания углеродной частицы в холодных азотно-кислородных смесях. Показано, что достижение максимальной температуры горения происходит не в диффузионной области протекания реакций, а в переходной. При уменьшении размера углеродной частицы квазистационарная температура горения возрастает вследствие уменьшения доли теплотерей излучением в общем тепловом балансе.

Литература:

1. Tiziano Maffei, Reza Khatami, Sauro Pierucci, Tiziano Faravelli, Eliseo Ranzi, Yiannis A. Levendis. Experimental and modeling study of single coal particle

- combustion in O_2/N_2 and Oxy-fuel (O_2/CO_2) atmospheres // Combustion and Flame. – 2013. – Vol. 160, Issue 11. – P. 2559.
2. Paula A. Bejarano, Yiannis A. Levendis. Single-coal-particle combustion in O_2/N_2 and O_2/CO_2 environments // Combustion and Flame. – 2008. – Vol. 153, Issues 1–2. – P. 270.
 3. Kalinchak V.V. and Chernenko A. S. Combustion and Spontaneous Extinction of Porous Carbon Particles in Nitrogen–Oxygen Mixtures at Room Temperature // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2013. – Vol 49, № 2. – P.196.
 4. Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов // В.В. Померанцев. 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986. – С. 204.
 5. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела / В. И. Бабий, Ю. Ф. Куваев. – М., 1986. – 208 с.

Калінчак В.В., Черненко О.С., Корчагіна М.М.

**Вплив параметрів газової суміші на максимальну температуру
і швидкість горіння вуглецевої частинки**

АНОТАЦІЯ

Використовуючи в якості параметру максимальну температуру горіння вуглецевої частинки, запропоновано метод визначення її і відповідного діаметру в залежності від температури нагрітої газової суміші і частки кисню в ній. Представлений аналітичний підхід дозволяє визначити граничну концентрацію кисню запалення вуглецевої частинки в холодних азотно-кисневих сумішах. Показано, що досягнення максимальної температури горіння відбувається не в дифузійній області протікання реакцій, а в перехідній. Зменшення тепловтрат на випромінювання визначає зростання квазістаціонарної температури горіння при зменшенні розміру вуглецевої частинки.

Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Korchagina M.N.

**Influence of gaseous mixture parameters on the maximum burning
temperature and combustion rate of carbon particle**

SUMMARY

The method is developed to determine the maximum temperature of burning carbon particle and corresponding value of particle diameter by using the maximum temperature as a parameter depending on surrounding gas temperature and oxygen content. This method allows finding a limiting value of oxygen content below which ignition of a carbon particle is not possible in cold oxygen-nitrogen mixture. It is shown that the particle temperature attains a maximum value in the transitional regime of chemical reactions. The rise of the burning temperature with the particle size decrease is caused by relative decrease of radiation heat loss.

УДК 536.46

Буланин Ф.К., Сидоров А.Е., Полетаев Н.И., Шевчук В.Г., Буйновский С.Н.

ОНУ имени И.И. Мечникова, Институт горения и нетрадиционных технологий

Экспериментальные исследования окисления боридов металлов

Методом изотермической термогравиметрии экспериментально исследовано низкотемпературное окисление конгломератов частиц энергоемких соединений боридов металлов. По активности к окислению бориды можно расположить в следующий ряд TiB_2 , ZrB_2 , AlB_2 , В. Для TiB_2 экспериментально установлена смена закона окисления с изменением температуры от логарифмического к параболическому.

Введение. Бескислородные тугоплавкие соединения – бориды (TiB_2 , CrB_2 , ZrB_2 , HfB_2 , NbB_2 , LaB_6 , W_2B_5), карбиды и нитриды, наряду с порошками оксидов, широко используются для газотермического нанесения покрытий [1,2]. Параметр трудности плавления [2] для боридов Zr, Ti и W составляет $D = 10^{11}$ Дж²с^{0,5}/(м²К⁻¹) и почти на порядок превосходит таковой для соответствующих металлов (уступает только оксидам BeO – $D = 2.96 \cdot 10^{11}$ и MgO – $D = 1.475 \cdot 10^{11}$).

Покрытия из TiB_2 , ZrB_2 , W_2B_5 используются для защиты литейных желобов, футеровки тиглей, камер для испарения алюминия, сопел для распыла расплавленных металлов, систем сжигания жидкого и пылевидного топлива. Т.е. исходя из практики физики горения, указанные бориды могут быть а priori отнесены к трудновоспламеняемым горючим веществам.

Важным свойством некоторых боридов металлов (в частности Al, Mg, Ti) является повышенная, в сравнении с механической смесью компонентов, объемная теплотворная способность этих веществ, что позволяет рассматривать их как энергоемкие соединения, перспективные для использования в качестве добавок к твердым ракетным топливам [3,4].

Естественно, что реализация высокой объемной теплотворной способности этих веществ, как компонентов пиротехнических составов, возможна в условиях, обеспечивающих их воспламенение. В свою очередь, условия воспламенения определяются кинетикой предвоспламенительного окисления. Однако в литературе отсутствуют данные о закономерностях их окисления.

Поэтому целью данной работы стало проведение экспериментальных исследований низкотемпературного окисления конгломератов частиц энергоемких соединений TiB_2 , ZrB_2 , AlB_2 изотермическим термогравиметрическим методом.

Обсуждение полученных результатов. Для изучения кинетики предпламенного окисления порошкообразных материалов в настоящей работе используется экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1. Основным элементом установки являются электронные весы (1), позволяющие проводить измерения изменений массы образца (3) с абсолютной погреш-

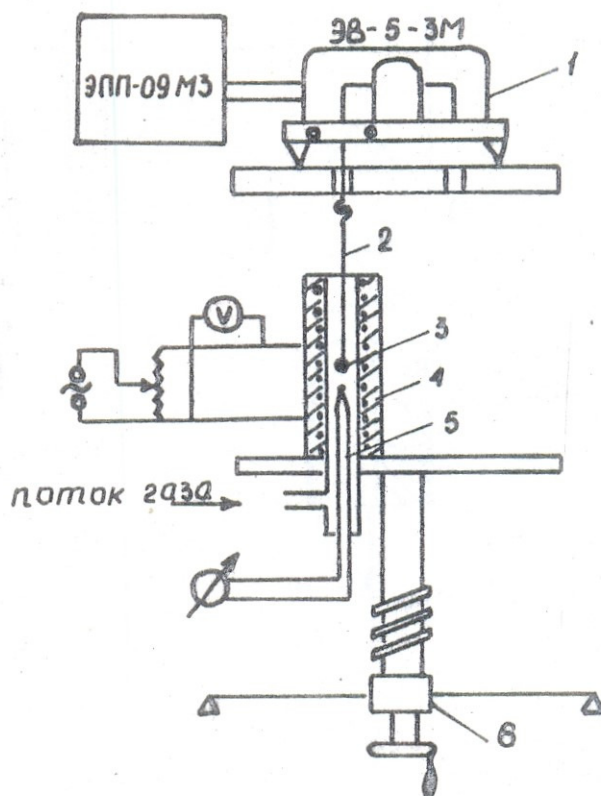


Рис. 1 Схема экспериментальной установки

ностью $\pm 2.5 \cdot 10^{-5}$ г. Необходимая температура окисляющей среды обеспечивается электронагревательной печью (4) и контролируется термопарой (5). Электронагревательная печь и термопара установлены на подъемном механизме (6), который позволяет осуществить введение образца в разогретый объем печи после устранения колебаний коромысла весов, связанных с закреплением подвеса (2) с образцом на плече весов.

Принципиальное отличие предложенного метода от стандартной гравиметрии заключается в использовании в качестве образца не монолитной частицы, а искусственно приготовленных конгломератов частиц порошкообразных материалов. В случае, когда в ходе реагирования на поверхности частиц, образующих конгломерат, образуется защитная пленка, диффузионное сопротивление которой выше сопротивления окислителя в порах конгломерата, выполняется условие равнодоступности полной (включая и внутреннюю) поверхности конгломерата. Реакционная поверхность такого образца на 2-3 порядка выше, чем у равноразмерной с конгломератом частицы – это обстоятельство позволяет получить надежно регистрируемый прирост массы при малых ($h \leq 0.5$ мкм) в толщинах окисного покрытия, которые характерны для процессов воспламенения металлов.

Исследуемые образцы получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и последующим размолотом, различаются по способу получения, структуре и дисперсности. Фракционный состав изучаемых

Таблица. Дисперсный состав образцов.

Образец	Фракция	d ₁₀ , мкм	d ₂₀ , мкм	d ₃₀ , мкм	d ₃₂ , мкм
TiB ₂ -1*	1-25	7,9	10,4	14,2	26,4
TiB ₂ -1	30-90	65	66	67	69
TiB ₂ -1	50-120	80	82	84	88,2
TiB ₂ -1	120-200	149	158	162	172,5
TiB ₂ -2*	1-2	4,5	8	12,4	29,6
TiB ₂ -2	50-150	97	101	104	110
TiB ₂ -2	30-100	72	74	75	77,4
AlB ₂	1-15	36	4,3	5,3	8,1
ZrB ₂	1-35	9,6	12	15	23,4
B(кр)	1-30	10,6	12,6	14,9	20,8
Ti(ТПС)	1-15	4,3	5,3	7,4	14,4

* – Порошки TiB₂-1 получены методом СВС из исходных MgB₁₂ и Ti, а TiB₂-2 из исходных В и Ti.

образцов приведен в таблице.

Конгломераты частиц изготавливались из водно-глицериновой суспензии и высушивались в инертной среде при температуре 80 °С до полного удаления связки. В качестве держателя образца использовались проволочные алюмелевые подвесы длиной 13 см, диаметром 0,5 мм и массой порядка 200-220 мг. Контрольные опыты показали, что при прокаливании подвесов в печи ТГ-установки в течении 4-х часов их масса оставалась неизменной. С помощью подъемного устройства печь с термопарой поднимались до определенного уровня так, чтобы термопара и образец, находясь в непосредственной близости, не соприкасались друг с другом. Образец выдерживался в течение в течении 120 с.

На рис. 2 приведены результаты гравиметрического эксперимента в координатах удельный прирост массы ($\Delta m/S$) – полная поверхность образцов (S). Полная поверхность варьировалась как за счет изменения размера частиц, составляющих образец, так и за счет изменения размера самого образца (0,5-3 мм). Как видно из рисунка, наибольшей стойкостью к окислению ($T_{\infty}=1000$ К) обладают образцы бора и диборида алюминия. Вызывает удивление тот факт, что удельный прирост массы в процессе окисления для диборида алюминия несколько выше, чем для образцов бора в аналогичных условиях, хотя известно, что окисление бора протекает интенсивней, чем алюминия [5]. На основании представленных на рисунке опытных данных можно расположить все изученные образцы в ряд по активности к окислению. Так при $T_{\infty}=1000$ К ($S \sim 5-20$ см²) наибольшей активностью обладает образец TiB₂-1, затем следует TiB₂-2, ZrB₂, AlB₂, В.

Отметим, что интенсивность окисления образцов титана и диборида титана существенно (более чем на порядок) отличаются. Так, при температуре 1000 К образцы титана воспламенялись и сгорали, тогда как для TiB₂-1 наблюдались

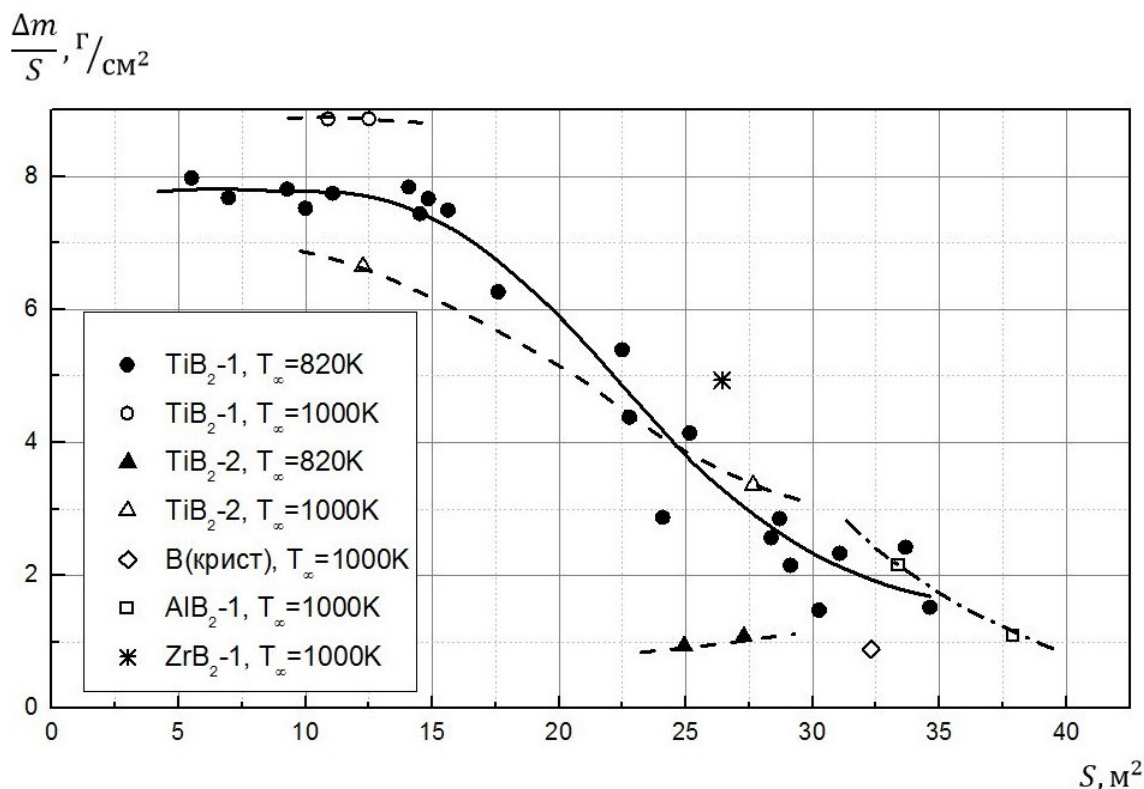


Рис. 2. Зависимость удельного прироста массы от поверхности образцов ЭС.
(линии – аппроксимация по точкам).

незначительные перегревы над температурой среды. Образец $\text{TiB}_2\text{-2}$ при таких условиях реагирует без перегревов. Следовательно, присутствие бора в сплаве с титаном затрудняет его окисление. Аналогичная картина наблюдается при окислении в воздухе механической смеси $\text{Ti}+2\text{B}$, моделирующей сплав по химическому составу. Бор начинает интенсивно окисляться при более высоких температурах, чем титан, и, как следствие, окисление смеси происходит менее интенсивно, чем окисление титана.

Представляет интерес сравнение интенсивности окисления образцов диборида титана, полученных по разной технологии. Образцы $\text{TiB}_2\text{-2}$ начинают окисляться при более высоких температурах среды. Так, при $T_\infty \leq 820\text{ K}$ и $S < 5\text{ см}^2$ регистрируемого прироста массы в процессе окисления для таких образцов получено не было. Примерно при одних и тех же температурах и поверхностях конгломератов прирост массы при окислении $\text{TiB}_2\text{-1}$ в 3-5 раз выше, чем для $\text{TiB}_2\text{-2}$. По-видимому, это главным образом связано с технологией получения сплавов: частицы сплава $\text{TiB}_2\text{-1}$ имеют достаточно развитую поверхность и могут содержать в своем составе остатки магния.

Следует отметить, что для любой простой гетерогенной реакции обычно легко предсказать характер влияния температуры, давления: скорость увеличивается с ростом температуры и давления. Для гетерогенных реакций в пористых образцах значительную роль могут сыграть некоторые другие явления и изменение температуры, давления, поверхности образца может оказывать непредвиденное влияние на ход процесса.

Так, например, на рис. 2 кривые 1,4,6 иллюстрируют, что с увеличением поверхности пористого образца удельный прирост массы в процессе окисления (скорость окисления) падает. Это вызвано значительным влиянием физических факторов (диффузии окислителя в порах образца) на процесс окисления. Действительно, глубина проникновения окислителя вглубь пористого образца (L) зависит как от температуры, давления, так и от его поверхности:

$$L = \sqrt{\frac{D_{эф} C_{O_{2\infty}}}{S_{уд} \frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta m}{S} \right)}}.$$

Здесь: $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии O_2 в порах образца; $C_{O_{2\infty}}$ – концентрация кислорода в среде, $S_{уд}$ – удельная поверхность образца; $\frac{d}{dt} \left(\frac{\Delta m}{S} \right)$ – удельная скорость потребления кислорода.

Если $L \gg R_0$ (R_0 – радиус образца), то вся поверхность пористого образца доступна окислителю. В противном случае ($L \leq R_0$) реагирование горючего с окислителем может протекать лишь в некотором приповерхностном слое и, следовательно, полная поверхность конгломерата будет не совпадать с его реакционной поверхностью. Таким образом, конкретное значение реакционной поверхности, как следует из (1) зависит от температуры, давления и геометрических характеристик образца.

Суммируя сказанное выше, отметим, что именно по этой причине нельзя экстраполировать данные, полученные в одних режимных условиях на другие. Следовательно, нельзя утверждать, что проведенное выше сопоставление ЭС по активности сохранится и при других режимных условиях.

Поэтому, для проведения корректного кинетического эксперимента необходимо выбирать такие режимные условия, при которых глубина проникновения окислителя вглубь пористого образца была бы намного больше его размера. Применительно к TiB_2 эти условия выполняются при температурах среды $T_\infty < 1000$ К и полной поверхности конгломерата $S \leq 1$ см² – кривая 1, рис. 2.

Низкотемпературное окисление является высокоэкзотермичным процессом, скорость окисления быстро растет с температурой, что при соответствующих условиях может привести к воспламенению. Поэтому, для проведения изотермического эксперимента необходимо обеспечить отсутствие перегревов образцов над температурой среды. Термографирование образцов TiB_2 -1 с $S < 1$ см² показало, что перегревы отсутствуют при температурах среды $T_\infty < 1000$ К – Рис. 3. Отметим, что время прогрева образца до температуры среды не превышало 30-40 с.

Таким образом для образца TiB_2 -1 установлены режимные условия проведения изотермического гравиметрического эксперимента: по поверхности образца - $S \leq 1$ см², по температуре – 750-1000 К (нижний предел связан с чувствительностью весов - $5 \cdot 10^{-6}$ г).

Характерные весовые кривые, полученные при окислении сплава TiB_2 п. 1 на воздухе в изотермических условиях представлены на Рис. 4. Видно, что ин-

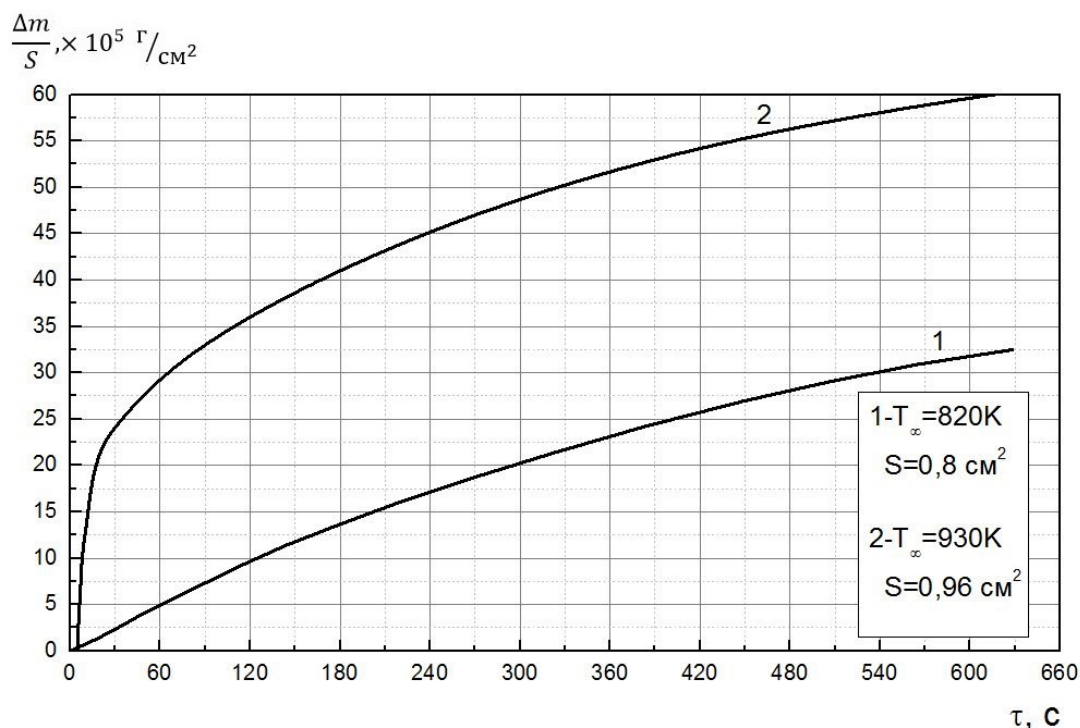


Рис. 4. Зависимость удельного прироста массы от времени для $\text{TiB}_2\text{-1}$

тенсивность окисления усиливается с ростом температуры, а изменение тангенса угла наклона кривой $\Delta m(t)$ в ходе окисления, свидетельствует об увеличении степени торможения окисления по мере роста пленки окислы. Из данных визуального наблюдения отметим, что при температурах среды 800-900 К в процессе окисления образцы покрываются светло-коричневой, желтой окисью (по-видимому фазы рутила и TiO). В температурном интервале 950-1050 К образцы покрываются стекловидной пленкой, в которой присутствуют голубоватые и фиолетовые фазы окислов титана. Но вероятнее всего взаимная растворимость окислов TiO в V_2O_3 незначительна – соединения типа стекол не образуются.

Установим вид кинетического закона окисления образцов диборида титана. Как следует из кинетической теории окисления металлов и сплавов при логарифмическом законе окисления должно иметь место спрямление экспериментальных данных $\frac{\Delta m}{S}(t)$ в координатах $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \frac{\Delta m}{S}$.

При степенном законе окисления спрямление экспериментальных данных должно наблюдаться в координатах $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \ln\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$ причем тангенс угла наклона кривой $\frac{\Delta m}{S}(t)$ в этих координатах характеризует показатель степени. На рис. 5 представлены зависимости $\frac{\Delta m}{S}(t)$ в координатах $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \ln\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$ и $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \frac{\Delta m}{S}$.

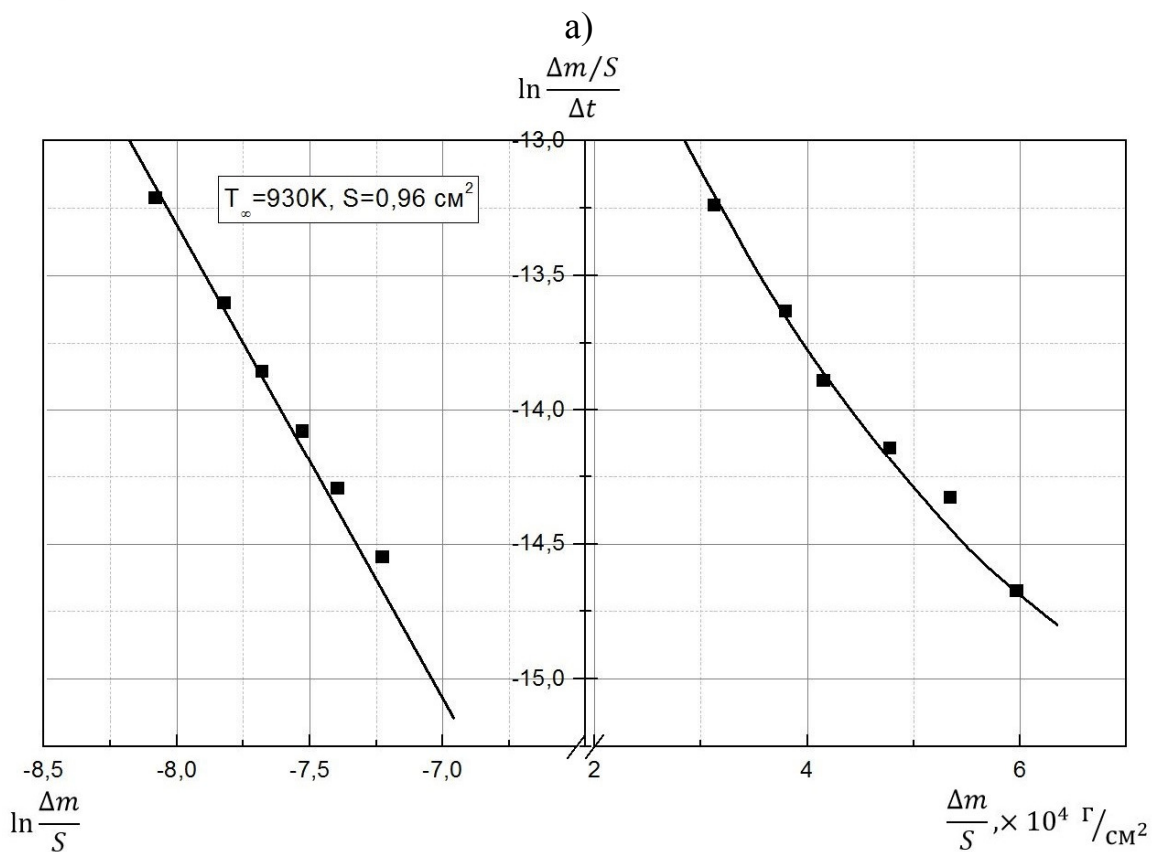
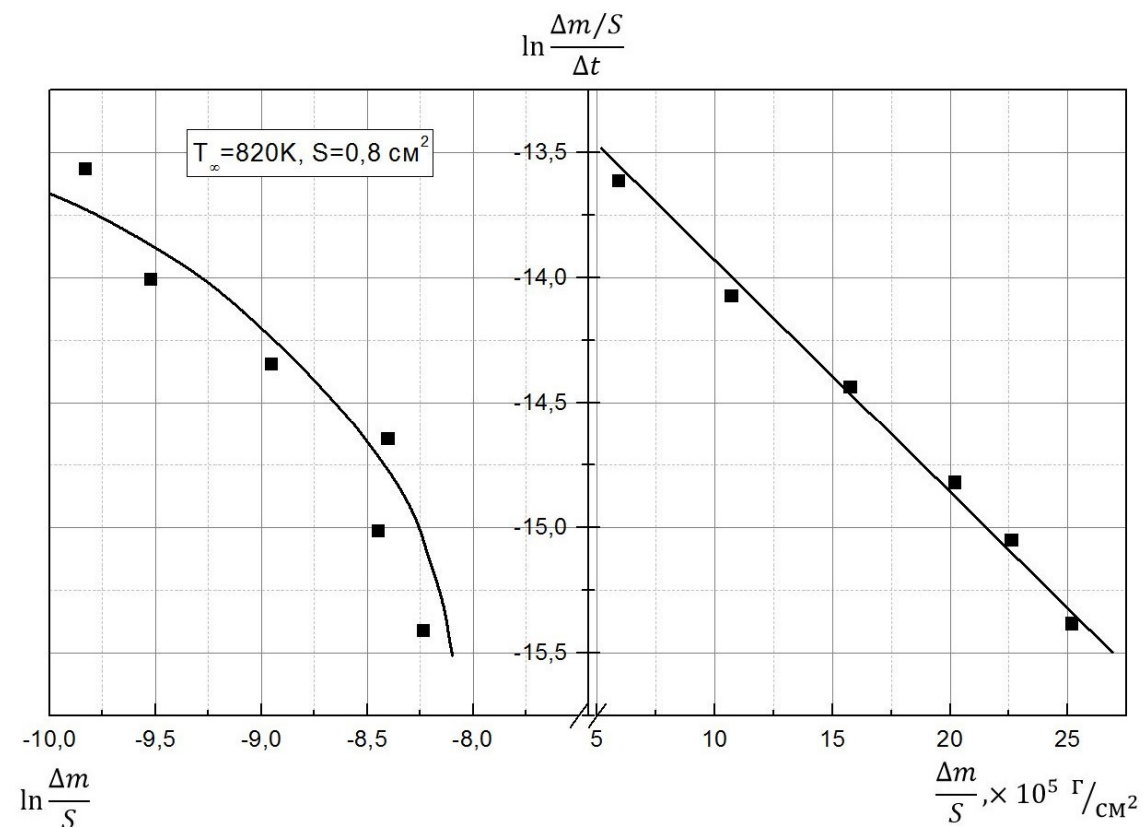


Рис. 5. Весовые кривые, полученные при окислении образца TiB₂-1 в воздухе в изотермических условиях

Видно, что при температуре $T_{\infty} = 820$ К в координатах $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \frac{\Delta m}{S}$ имеет место спрямление экспериментальных данных, свидетельствующее о том, что закон окисления логарифмический. В координатах же $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \ln\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$ спрямление, которое было при степенном законе окисления, не получено, тангенс угла наклона кривой изменяется от 0,53 на участке АВ, до 4,4 на участке ВС. Обратная картина наблюдается при температуре $T_{\infty} = 930$ К – экспериментальные данные спрямляются в координатах $\ln\left(\frac{1}{S} \frac{\Delta m}{\Delta t}\right) - \ln\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$. Следовательно, при температурах ~ 930 К имеет место степенной закон окисления TiB_2 . Тангенс угла наклона прямой ~ 1.82 , что свидетельствует о параболической зависимости удельного прироста массы от времени.

Заключение. Таким образом, экспериментально установлена смена законов окисления диборида титана с изменением температуры – от логарифмического к параболическому. По-видимому, с повышением температуры интенсифицируется реакция окисления бора в сплаве и вследствие большого различия удельных весов B_2O_3 и окислов титана происходит вытеснение борного ангидрида во внешние слои окалины, что играет определенную роль в залечивании пор и трещин окалины из окислов титана с большим объемным соотношением (значение коэффициента Пиллинга-Бэдворса $\phi \sim 1,4-1,8$). Это с одной стороны определяет образование низших и нестехиометрических окислов титана (по данным визуального наблюдения за цветом окалины), с другой – наличие слоев (островков), состоящих из B_2O_3 способствует сокращению фронта диффузии ионов кислорода и этим уменьшает скорость окисления сплава в сравнении с титаном.

Литература:

1. Алексеев А.Г., Бовчук Г.А., Болгар А.С. и др. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник // Металлургия. – 1986, – 928 с.
2. Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л. и др. Газотермические покрытия из порошковых материалов // Наукова думка. – 1987, – 544 с.
3. Gany A. Combustion of Boron-containing fuels in solid fuel ramjets. // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion – 1993. Vol. 2, №1-6. – P. 91-112.
4. Ягодников Д.А., Воронецкий А.В., Сарабьев В.И. Воспламенение и горение пиротехнических составов на основе микро- и наночастиц диборида алюминия в воздушном потоке в двухзонной камере сгорания // Физика горения и взрыва. – 2016, - т.52, №3. – С. 51-58.
5. Ягодников Д.А. Воспламенение и горение порошкообразных металлов. – М. Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009.

**Буланин Ф. К., Сидоров О. Є., Політаєв М. І., Шевчук В. Г.,
Буйновський С. М.**

Експериментальні дослідження окислення боридів металів

АНОТАЦІЯ

Методом ізотермічної термогравиметрії експериментально досліджено низько-температурне окиснення конгломератів частинок енергоємних сполук боридів металів. За активністю до окиснення бориди можна розташувати в наступний ряд TiB_2 , ZnB_2 , AlB_2 , В. Для TiB_2 експериментально встановлена зміна закону окиснення зі зміною температури від логарифмічного до параболічного.

**Bulanin Ph. K., Sydorov A. E., Poletaev N. I., Shevchuk V. G.,
Buynovsky S. N.**

Experimental studies of the oxidation of metal borides

SUMMARY

Low-temperature oxidation of metal borides particles energetic compounds conglomerates have been studied via thermogravimetry method. By oxidation activity borides can be arranged in the following series of TiB_2 , ZnB_2 , AlB_2 , В. Experiment showed the change of oxidation law temperature dependence from logarithmic to parabolic.

ГАЗОДИНАМІКА

УДК 551.577

Асланов С. А., Косой М. Б.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

Моделирование распада тонкой жидкой струи на капли

На основе уравнений баланса массы и энергии построена замкнутая модель процесса непрерывной деформации и последующего распада тонкой жидкой струи на капли под воздействием сил поверхностного натяжения. Построенная модель включает две стадии непрерывной деформации участка цилиндрической струи: деформация слабо возмущённой поверхности синусоидального типа до эллиптической капли с конечными значениями кривизны; деформация эллиптической капли в равнообъёмную сферическую. Получены выражения работ сил поверхностного натяжения на каждом этапе деформирования. Произведенный математический анализ уравнения баланса массы и энергии позволил однозначно определить относительную величину среднего диаметра образующихся капель и расстояний между ними. Полученные результаты хорошо согласуются с известными экспериментальными наблюдениями Савара и Плато.

Введение. Экспериментальные исследования поведения струи жидкости, выпускаемой в газообразную среду показывают, что эти струи дробятся на мелкие капли. Изучение математическими средствами этого явления начал Рэлей в своей работе [1]. Он показал, что причиной распада струи является неустойчивость движения поверхности струи, вызванная внешними, либо внутренними возмущениями и капиллярными силами, действующими по поверхности. Рэлей решил линейную задачу о распространении малых возмущений по поверхности струи идеальной жидкости без влияния тяготения, но с учётом сил поверхностного натяжения. Он установил, что под воздействием малых возмущений поверхность струи принимает форму синусоидального типа. Такая струя представляет собой чередующиеся области радиального расширения и сжатия к оси. В случае, когда длина волны λ синусоидальной поверхности струи превышает длину окружности её поперечного сечения в невозмущённом состоянии, возмущения поверхности будут нарастать с течением времени. Это вызвано тем, что в областях сужения струи кривизна поверхности, а, следовательно, и силы поверхностного натяжения больше, чем в областях расширения. Это вызовет поток жидкости в струе из области сужения в область расширения, что в свою очередь приведёт к дальнейшему уменьшению радиуса сечения струи в области сужения, и его увеличению в области расширения. Из экспериментальных снимков [2] видно, что дальнейшая деформация струи приведёт к соседним явно выделенным разбухшим фрагментам струи, соединённым жидкой перемычкой. На последней стадии деформации происходит отрыв разбухших фрагментов струи от этой перемычки и разрушение самой перемычки на более мелкие

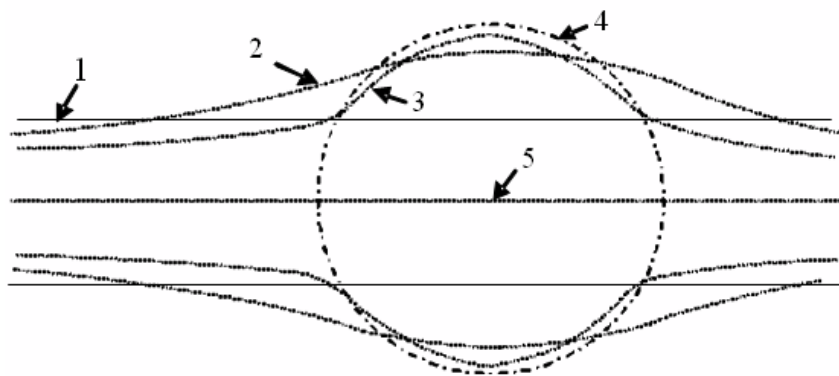


Рис.1 Контур поверхности деформируемой струи:

- 1 – контур участка цилиндрической струи;
- 2 – контур участка синусоидальной струи на этапе малых возмущений её поверхности;
- 3 – контур струи, получающийся при росте возмущений её поверхности;
- 4 – контур сферической капли, полученной в результате разрыва струи;
- 5 – ось струи.

капли. Объем образовавшихся капель под действием сил поверхностного натяжения со временем примет сферическую форму конечного радиуса.

Линейный анализ устойчивости, предпринятый Рэлеем, не может количественно объяснить процесс на стадии распада струи на капли. Однако Рэлей получил величину длины волны синусоидального возмущения поверхности, при которой неустойчивость нарастает с максимальным темпом, а именно $\lambda = 4.51 \times (2a)$. А в работе [3] Плато, по результатам опытных наблюдений Савара, дал оценку для длины волны начинающегося регулярного распада струи $\lambda = 4.38 \times (2a)$.

Стадия распада жидкой струи рассмотрена в работе [4] с использованием интегральных законов сохранения массы и энергии массы. В работе были получены оценки относительного радиуса образованной сферической капли $a/R = 0.53$, а также расстояние между соседними каплями $\lambda + 0.5\Delta\lambda = 4.48 \times (2a)$. Однако разрыв струи и образование капли как непрерывный процесс не моделировался, а рассматривались лишь начальное, до разрыва, и конечное, после разрыва, состояния исследуемой части струи.

В данной работе моделируется процесс разрыва струи на капли, то есть моделируется деформирование цилиндрического фрагмента струи в объем жидкости сферической формы.

Постановка задачи. Анализ экспериментальных снимков [2] позволяет сделать следующие предположения. Цилиндрический участок струи длиной 2λ , при которой наблюдается наиболее сильный рост возмущений её поверхности, под действием сил поверхностного натяжения с течением времени деформируется в выпуклую фигуру вращения, близкую по форме к части эллипсоида вра-

щения без сферических оконечностей (Рис.1). Две соседние выпуклые части соединяются жидкой перемычкой, которая также представляет собой фигуру вращения с общей осью вращения, что и эллипсоид. Кривизна поверхности эллипсоида в каждой точке характеризуется кривизной пересечения поверхности эллипсоида с меридиональным его сечением, проходящим через его большую ось, и кривизной первого вертикала (кривизной пересечения поверхности эллипсоида с поперечным его сечением, нормальным к поверхности). Обе кривизны положительные, так как эти сечения выпуклы по отношению к окружающему пространству. Аналогично определяются кривизны и для перемычки, однако её продольная кривизна имеет отрицательный знак. Так как поверхности вогнутой и выпуклой части струи образуют непрерывную поверхность, симметричную относительно оси струи, то в каждый момент времени существует сечение струи, продольная кривизна поверхности в которой равна нулю.

По мере развития процесса эллиптические части приобретают полноту, а перемычка становится тоньше. Но разрыва перемычки в самом тонком месте не происходит. Это можно объяснить тем, что уменьшение толщины перемычки приводит к уменьшению продольной кривизны её поверхности, а поперечная кривизна хоть и увеличивается, но стремится равномерно распределиться вдоль жидкой перемычки. То есть силы поверхностного натяжения стремятся к равномерному распределению вдоль перемычки и равномерному выдавливанию жидкости в выпуклые части струи. Но на концах перемычки с течением времени продольная кривизна поверхности увеличивается и, соответственно, напряжения поверхностных сил в этих областях больше. Это вызывает наряду с вытеснением жидкости в выпуклые части, ещё и обратный поток жидкости к центру перемычки от её концов. В пользу такого толкования явления говорит веретенообразная форма перемычки непосредственно перед отрывом выпуклых частей струи: центральная часть перемычки тоже начинает выпучиваться. Т. о. в области струи, где перемычка соединяется с выпуклой частью, происходит движение жидкости в противоположных направлениях от некоторого условного сечения, что и приводит к отрыву капель от перемычки.

В момент разрушения струи выпуклые части струи близки по форме к полным эллипсоидам вращения и с этого момента они деформируются в сферическую форму. Поэтому деформацию этого участка струи целесообразно рассматривать состоящей из двух этапов:

1. на первом этапе рассматриваемый цилиндрической объём струи под действием сил поверхностного натяжения деформируется в часть эллипсоида вращения с большей полуосью a , совпадающей с осью струи. Причём значение a меняется от бесконечности в начале первого этапа до некоторого конечного значения в конце. Это значение меньше половины длины рассматриваемого цилиндрического объёма струи, то есть эта часть струи после разрыва деформируется в эллиптическую каплю;

2. на втором этапе эллиптическая капля жидкости под действием сил поверхностного натяжения деформируется в сферическую каплю радиуса R (если абстрагироваться от малых радиальных колебаний капли).

В каждый момент времени деформации жидкой струи должны выполняться законы сохранения массы, импульса и энергии. Величины малой и большой полуосей связаны законом сохранения массы. Изменение количества движения жидкости при её вытеснении из сужающейся части струи в выпуклую равно суммарному импульсу сил поверхностного натяжения, который равен нулю, в силу симметрии, (осевой и относительно середины эллипсоида) распределения этих сил. Тем самым, закон изменения количества движения выполняется интегрально. Для составления уравнения баланса энергии следует учесть, что в процессе деформации на разных участках струи совершаются разные по знаку работы: на участках сужения совершается положительная работа, на участках расширения отрицательная. В итоге вся работа деформации под действием сил поверхностного натяжения должна быть равна нулю. Потенциальность сил поверхностного натяжения позволяет рассматривать работу деформации струи как сумму работ деформации на каждом из указанных этапов.

Геометрия поверхности деформируемой струи на первом этапе. Рассмотрим цилиндрическую струю жидкости длиной $2L$ и радиусом a , которая деформируется и становится частью эллипсоида. В качестве параметра, отслеживающего этапы процесса деформации, примем безразмерный параметр t , меняющийся от 0 до 1. Для любого значения t поверхность струи можно описать уравнением некоторого эллипсоида, частью которого является эта струя и явля-

ется. Это уравнение имеет вид $\frac{x^2}{\alpha^2} + \frac{y^2 + z^2}{\beta^2} = 1$, где α и β длины большой и

малых полуосей, которые изменяются с изменением значения t и связаны законом сохранения массы рассматриваемого жидкого объёма, причём α меняется от бесконечности до некоторого конечного значения, а начальное значение β равно первоначальному радиусу цилиндра a . При деформации цилиндрической струи следует учесть, что точки поверхности струи будут перемещаться по нормали собственно к поверхности.

Рассмотрим уравнение меридионального сечения эллипсоида:

$$\frac{x^2}{\alpha^2} + \frac{y^2}{\beta^2} = 1 \quad (1)$$

Точка C пересечения эллипса с перпендикуляром $B'B'$ должна перемещаться по нормали к поверхности эллипсоида, то есть траектория точки C должна быть ортогональна эллипсу меридионального сечения в точке его пересечения в каждый момент деформации. В простейшем случае такой траекторией можно принять дугу окружности радиуса a , равного начальному радиусу цилиндрической струи, с центром в точке O . Можно показать, что нормали к этим окружностям и к эллипсу пересекаются под углом, близким к прямому. Тогда значение α в конце первого периода деформации струи должно быть равно $L - a$. Из закона сохранения массы и несжимаемости жидкости следует равенство объёмов цилиндрической струи длины $2L + \Delta L$ и струи, имеющей форму эллипсоида, которую струя принимает после первого этапа деформации:

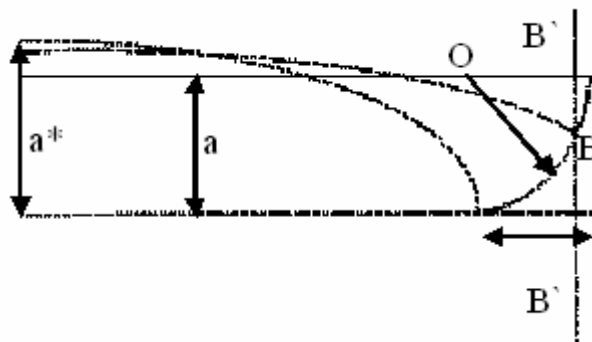


Рис. 2. Траектория концевой точки поверхности струны

$\pi a^2(2L + \Delta L) = 4/3\pi\beta^2(L - a)$. Из этого выражения определяется значение β в конце первого этапа деформации: $\beta = a\sqrt{1.5\frac{L + 0.5\Delta L}{L - a}}$. Таким образом при $t \rightarrow 0$ $\beta \rightarrow a, \alpha \rightarrow \infty$, и рассматриваемая часть струи цилиндрическая; при $t = 1$ $\beta = a\sqrt{1.5\frac{L + 0.5\Delta L}{L - a}}, \alpha = L - a$ и рассматриваемая часть струи образует эллипсоид вращения, а струя разорвана. Закон изменения β задаёт и изменение уравнения эллиптической поверхности струи, и принят в модели линейным:

$$\beta(t) = a \left(1 + \left(\sqrt{1.5\frac{L + 0.5\Delta L}{L - a}} - 1 \right) t \right), \quad 0 < t \leq 1. \quad (2)$$

Зависимость $\alpha(t)$ находится из следующих соображений. Из рис.2. видно, что координаты точки дуги окружности, по которой перемещается концевая точка меридионального сечения поверхности рассматриваемой части струи, равны: $x = L - at, y = a(1 - \sqrt{2t - t^2})$.

Из уравнения эллипса $\frac{(L - at)^2}{\alpha^2(t)} + \frac{a^2(1 - \sqrt{2t - t^2})^2}{\beta^2(t)} = 1$ следует

$$\alpha(t) = \frac{(L - at)\beta(t)}{\sqrt{\beta^2(t) - a^2(1 - \sqrt{2t - t^2})^2}}. \quad (3)$$

Таким образом, законы изменения длин полуосей эллипсоида заданы, а следовательно и задано уравнение меняющейся поверхности рассматриваемой части жидкой струи на первом этапе деформации.

Геометрия поверхности деформируемой струи на втором этапе. На втором этапе жидкий объём под действием сил поверхностного натяжения из эллиптического деформируется в сферический. Следовательно поверхность

рассматриваемой части струи так же описывается уравнением эллипсоида вращения с соответствующим образом меняющимися длинами осей.

Пуст параметр t , меняющийся от 0 до 1 характеризует этапы деформации и на втором этапе. При $t = 0$ должны выполняться условия $\beta = a\sqrt{1.5\frac{L+0.5\Delta L}{L-a}}$, $\alpha = L - a$, а при $t = 1$ выполняется равенство $\alpha = \beta = R$, где R – неизвестный радиус сферической капли. Закон изменения значений большей полуоси эллипсоида на втором этапе в модели также принят линейным $\alpha(t) = (R - L + a)t + (L - a)$. Из закона сохранения массы и условия несжимаемости жидкости следует равенство объёмов эллиптической и сферической капли: $\beta^2(t)\alpha(t) = R^3$. Из этого выражения определяется закон изменения

$$\beta(t) = \sqrt{\frac{R^3}{\alpha(t)}}. \quad (4)$$

Таким образом, уравнение меняющейся поверхности рассматриваемой части жидкой струи задано и на втором этапе деформации.

Работа поверхностных сил при деформации струи. В результате деформации элементарного кольца поверхности эллипсоида под действием сил поверхностного натяжения будет совершена работа

$$\delta A = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) dR_1 dR_2 dl. \quad (5)$$

где σ – напряжение сил поверхностного натяжения, R_1 и R_2 – радиус кривизны первого вертикала и меридиональный радиус кривизны поверхности эллипсоида соответственно, $dR_1 dR_2$ – элементарная площадка поверхности эллипсоида, dl – элементарное перемещение точки поверхности эллипсоида в результате деформации. Из рис.3. видно, что $dR_2 = R_2 d\gamma = |d\vec{r}|$, где $\vec{r}$ – радиус-вектор точки поверхности эллипсоида, а γ – угол между осью эллипсоида и нормалью к его поверхности. Откуда определяем радиус кривизны $R_2 = \frac{|d\vec{r}|}{d\gamma} = \frac{|\dot{\vec{r}}_\theta|}{\dot{\gamma}_\theta}$. Далее,

$$dR_1 = R_1 d\varphi = \frac{|\vec{r}| \sin(\theta)}{\sin(\gamma)} d\varphi, \text{ откуда } R_1 = \frac{|\vec{r}| \sin(\theta)}{\sin(\gamma)}, \text{ где } \varphi - \text{долгота эллипсоида,}$$

$0 < \varphi \leq 2\pi$; θ – сферическая координата точки поверхности эллипсоида. Перемещение dl точки поверхности эллипсоида перпендикулярно самой поверхности, поэтому $dl = (\vec{n} \cdot \dot{\vec{r}}_t) dt$, где $\vec{n}$ – единичная нормаль к поверхности эллипсоида. После подстановки полученных выше выражений в (5) получаем

$$\delta A = \sigma \left(\left| \dot{\vec{r}}_\theta \right| - \frac{|\vec{r}| \sin(\theta)}{\sin(\gamma)} \dot{\gamma}_\theta \right) (\vec{n} \cdot \dot{\vec{r}}_t) d\theta d\varphi. \quad (6)$$

Из уравнения (1) в полярной системе координат следует:

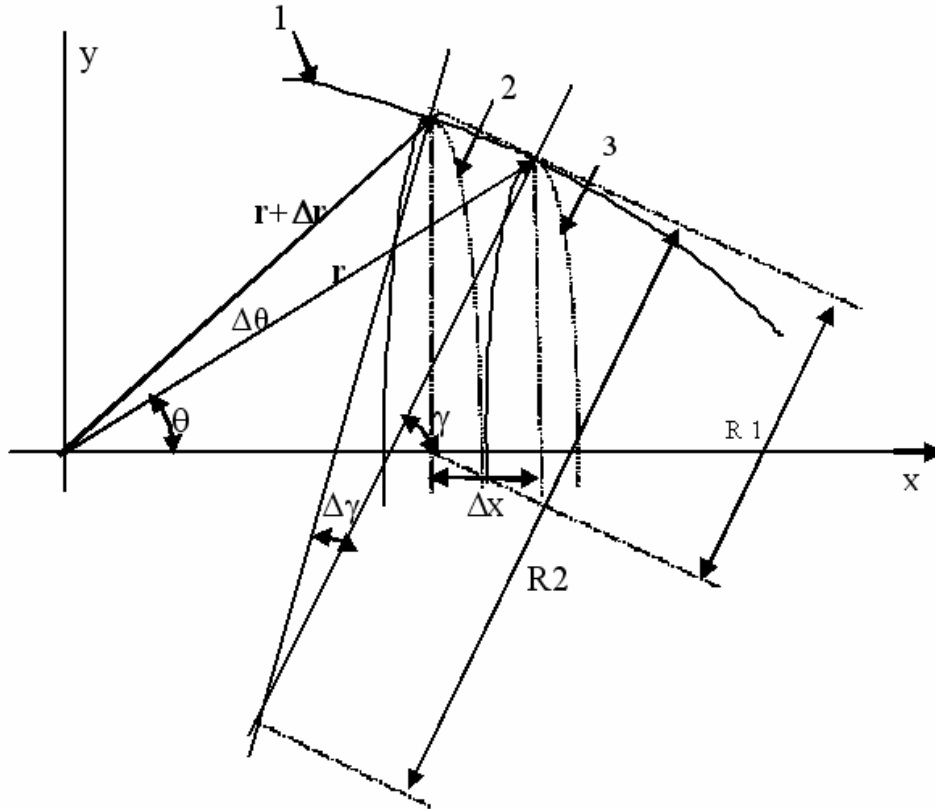


Рис.3 Геометрические характеристики сечения эллипсоида.

1 – контур поверхности эллипсоида;

2, 3 – сечения эллипсоида, перпендикулярные его оси.

$$\bar{r} = \frac{\alpha\beta(\cos(\theta)\bar{i} + \sin(\theta)\bar{j})}{\sqrt{\alpha^2 \sin^2(\theta) + \beta^2 \cos^2(\theta)}}; |\bar{r}| = \frac{\alpha\beta}{\sqrt{\alpha^2 \sin^2(\theta) + \beta^2 \cos^2(\theta)}}; \quad (7)$$

$$\dot{\bar{r}}_t = \frac{\dot{\beta}_t \alpha^3 \sin^2(\theta) + \dot{\alpha}_t \beta^3 \cos^2(\theta)}{\sqrt{\alpha^2 \sin^2(\theta) + \beta^2 \cos^2(\theta)}} (\cos(\theta)\bar{i} + \sin(\theta)\bar{j}); \quad (8)$$

$$\dot{\bar{r}}_\theta = \frac{-\alpha^3 \beta (\alpha^2 \sin(\theta)\bar{i} - \beta^2 \cos(\theta)\bar{j})}{\sqrt{\alpha^2 \sin^2(\theta) + \beta^2 \cos^2(\theta)}}; |\dot{\bar{r}}_\theta| = \frac{\alpha\beta \sqrt{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)}}{\sqrt{\alpha^2 \sin^2(\theta) + \beta^2 \cos^2(\theta)}}. \quad (9)$$

Нормаль $\bar{n}$ лежит в плоскости меридиана эллипсоида и может быть определена по формуле $\bar{n} = \bar{k} \times \frac{\dot{\bar{r}}_\theta}{|\dot{\bar{r}}_\theta|} = -\frac{\alpha^2 \sin(\theta)\bar{i} - \beta^2 \cos(\theta)\bar{j}}{\sqrt{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)}}$. Тогда элементарная

работа примет вид

$$\delta A = -\sigma \left(|\dot{\bar{r}}_\theta| - \frac{|\bar{r}| \sin(\theta)}{\sin(\gamma)} \dot{\gamma}_\theta \right) |\dot{\bar{r}}_\theta| \frac{\alpha^2 \sin(\theta) + \beta^2 \cos(\theta)}{\sqrt{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)}} dt d\theta d\varphi. \quad (10)$$

Далее находим выражение для $\sin(\gamma)$ и $\dot{\gamma}_\theta$. Из рис.3 видно, что $\gamma = \varphi - 0.5\pi$ и $\operatorname{tg}(\varphi) = \frac{(\dot{\vec{r}}_\theta)_y}{(\dot{\vec{r}}_\theta)_x} = -\frac{\beta}{\alpha} \operatorname{ctg}(\theta)$. Следовательно, $\operatorname{tg}(\gamma) = \frac{\beta^2}{\alpha^2} \operatorname{tg}(\theta)$. Отсюда

$$\sin(\gamma) = -\cos(\varphi) = -\frac{\alpha^2 \sin(\theta)}{\sqrt{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)}} \text{ и } \dot{\gamma}_\theta = \frac{|\vec{r}| \beta^2}{\sqrt{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)}}.$$

Рассмотрим отдельно слагаемые, входящие в выражение элементарной работы (10).

В первом слагаемом подынтегральная функция

$$|\dot{\vec{r}}_\theta| |\dot{\vec{r}}_t| \frac{\alpha^2 \sin(\theta) + \beta^2 \cos(\theta)}{\sqrt{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)}} = |\dot{\vec{r}}_t| |\vec{r}|$$

и имеет смысл элементарной работы силы поверхностного натяжения, обусловленной кривизной первого вертикала.

Второе слагаемое после подстановки выражения для $\sin(\gamma)$ и $\dot{\gamma}_\theta$ имеет вид $|\dot{\vec{r}}_t| |\vec{r}| \frac{\alpha^2 \sin(\theta) + \beta^2 \cos(\theta)}{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)}$ и имеет смысл элементарной работы силы поверхностного натяжения, обусловленной кривизной меридионального сечения.

Из сравнения этих выражений ясно, что элементарная работа, обусловленная продольной кривизной поверхности эллипсоида, составляет некоторую часть элементарной работы, обусловленной его поперечной кривизной. На первом этапе для малых значений t , когда меридиональная кривизна по всей поверхности мала, а так же при $t \rightarrow 1$ в центральных частях эллипсоида эта часть работы мала. Напротив, для второго этапа при $t \rightarrow 1$ эллипсоид обретает полноту, приближаясь к сфере, а, следовательно, и кривизны стремятся к одной величине. Поэтому на втором этапе работа, обусловленная меридиональной кривизной, будет составлять существенную часть работы, обусловленной кривизной первого вертикала. Таким образом, элементарную работу можно представить в виде

$$\delta A = -\sigma |\dot{\vec{r}}_t| |\vec{r}| \left(1 + \beta^2 \frac{\alpha^2 \sin(\theta) + \beta^2 \cos(\theta)}{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)} \right) dt d\theta d\varphi. \quad (11)$$

Интегрируя (11) по долготе φ , и принимая во внимание, что

$$|\dot{\vec{r}}_t| |\vec{r}| = \frac{d}{dt} \left(\frac{|\vec{r}|^2}{2} \right) \text{ получаем выражение для работы деформации струи на каждом}$$

этапе:

$$A = -2\pi\sigma \int_0^1 \int_0^A \frac{d}{dt} \left(\frac{|\vec{r}|^2}{2} \right) \left(1 + \beta^2 \frac{\alpha^2 \sin(\theta) + \beta^2 \cos(\theta)}{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)} \right) d\theta dt. \quad (12)$$

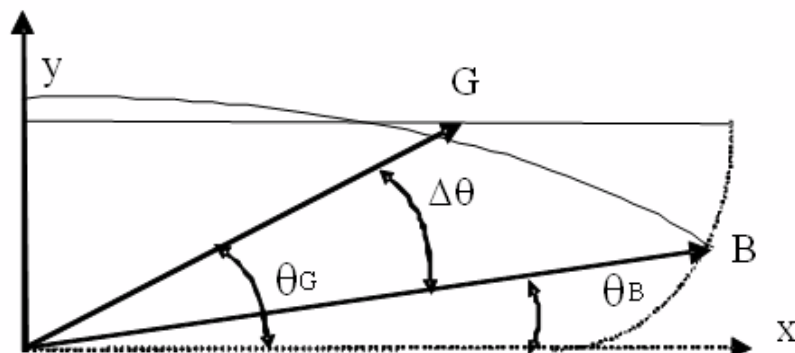


Рис.4 К определению величины $\Delta\theta$

Из рис.4 видно, что на первом этапе преобразования цилиндрической струи в эллиптическую каплю, пределы интегрирования $\theta_B(t)$ и $\theta_A(t)$ зависят от радиус-векторов перемещающихся точек A и B пересечения эллиптического и цилиндрического контуров. На втором этапе преобразования эллиптической капли в сферическую $\theta_B = 0$, $\theta_A = \pi$ для любого значения t , так как точки A и B лежат на оси струи.

Определение работы на первом этапе деформации струи. Найдём зависимость $\theta_B(t)$ и $\theta_A(t)$ для первого этапа. Из Рис.4. ясно, что $\operatorname{tg}(\theta_B) = \frac{y_B}{x_B}$, где (x_B, y_B) – координаты пересечения меридионального сечения эллипсоида и траектории точки B находятся из системы уравнений

$$\begin{cases} \frac{x^2}{\alpha^2} + \frac{y^2}{\beta^2} = 1 \\ (x - L + a)^2 + (y - a)^2 = a^2 \end{cases} \quad (13)$$

Из второго уравнения (13) и того факта, что y_B может только убывать до нуля, следует $y_B = a - \sqrt{a^2 - (x_B - L + a)^2}$. Из первого уравнения (13) при подстановке выражения y получаем

$$x_B^2 + \frac{\alpha^2}{\beta^2 - \alpha^2} \left(2(L - a)x_B + (a - L)^2 - 2a\sqrt{a^2 - (x_B - L + a)^2} - \beta^2 \right) = 0. \quad (14)$$

Выражение $\sqrt{a^2 - (x_B - L + a)^2}$ в пределах изменения x допускает аппроксимацию $(x_B - L + 2a)t$. Подставляя эту замену в (14) находим уравнение для координаты x :

$$x_B^2 + \frac{\alpha^2}{\beta^2 - \alpha^2} \left(2(L - a)x_B + (a - L)^2 - 2a(x_B - L + 2a)t - \beta^2 \right) = 0. \quad (15)$$

Из двух корней уравнения (15) следует выбирать корень с отрицательным квадратным корнем дискриминанта, так как x может только уменьшаться. Та-

ким образом, известен закон изменения $\theta_B(t) = \arctg\left(\frac{y_B}{x_B}\right)$. Так как точка A (на рис. 4 не показана) симметрична точке B относительно малой полуоси эллипсоида вращения, то $\theta_A(t) = \pi - \theta_B(t)$.

Найдём интеграл работы (12). Первое слагаемое

$$A_1 = -2\pi\sigma \int_0^1 \int_{\theta_B}^{\theta_A} \frac{d}{dt} \left(\frac{|\bar{r}|^2}{2} \right) d\theta dt. \quad (16)$$

есть, как было указано выше, работа сил поверхностного натяжения, обусловленная кривизной первого вертикала. Используя правило дифференцирования интеграла с переменными пределами, имеем выражение

$$A_1 = -2\pi\sigma \int_0^1 \left\{ \frac{d}{dt} \int_{\theta_B}^{\theta_A} \left(\frac{|\bar{r}|^2}{2} \right) d\theta - \left(\frac{|\bar{r}(\theta_A)|^2}{2} \frac{d\theta_A}{dt} - \frac{|\bar{r}(\theta_B)|^2}{2} \frac{d\theta_B}{dt} \right) \right\} dt.$$

Из симметричности точек A и B следуют равенства $|\bar{r}(\theta_A)| = |\bar{r}(\theta_B)|$ и $\frac{d\theta_A}{dt} = -\frac{d\theta_B}{dt}$. Тогда

$$A_1 = -2\pi\sigma \left\{ \left[\int_{\theta_B(2)}^{\theta_A(1)} \left(\frac{|\bar{r}|^2}{2} \right) d\theta - \int_{\theta_B(0)}^{\theta_A(0)} \left(\frac{|\bar{r}|^2}{2} \right) d\theta \right] + \int_0^1 |\bar{r}(\theta_B)|^2 \frac{d\theta_B}{dt} dt \right\}. \quad (17)$$

Рассмотрим значения пределов интегрирования и подынтегральных функций в (17):

$$\theta_B(0) = \arctg \frac{y_B(0)}{x_B(0)} = \arctg \left(\frac{a}{L + 0.5\Delta L} \right); \quad (18)$$

$$\theta_B(1) = \arctg \frac{y_B(1)}{x_B(1)} = \arctg \left(\frac{0}{L - a} \right) = 0;$$

$$|\bar{r}(0)|^2 = \frac{\alpha^2(0)\beta^2(0)}{\alpha^2(0)\sin^2(\theta) + \beta^2(0)\cos^2(\theta)}; \quad (19)$$

$$|\bar{r}(1)|^2 = \frac{\alpha^2(1)\beta^2(1)}{\alpha^2(1)\sin^2(\theta) + \beta^2(1)\cos^2(\theta)}.$$

Подставим (18) и (19) в (15) и, учитывая, что подынтегральная функция

$\frac{\alpha^2\beta^2}{\alpha^2\sin^2(\theta) + \beta^2\cos^2(\theta)}$ имеет первообразную $\alpha\beta \arctg\left(\frac{\beta}{\alpha} \tg(\theta)\right)$, получим интеграл по переменной θ :

$$A_{1\theta} = -2\pi\sigma \frac{\alpha(1)\beta(1)}{2} \left(\arctg \frac{\beta(1)}{\alpha(1)} \tg(\theta_A(1)) - \arctg \frac{\beta(1)}{\alpha(1)} \tg(\theta_B(1)) \right) +$$

$$+2\pi\sigma\frac{\alpha(0)\beta(0)}{2}\left(\arctg\frac{\beta(0)}{\alpha(0)}\operatorname{tg}(\theta_A(0))-\arctg\frac{\beta(0)}{\alpha(0)}\operatorname{tg}(\theta_B(0))\right). \quad (20)$$

Учтём, что $\alpha(t) = \infty$ при $t \rightarrow 0$. Тогда выражение

$$\frac{\alpha(0)\beta(0)}{2}\left(\arctg\frac{\beta(0)}{\alpha(0)}\operatorname{tg}(\theta_A(0))-\arctg\frac{\beta(0)}{\alpha(0)}\operatorname{tg}(\theta_B(0))\right)$$

приближённо равно $-\frac{\beta^2(0)}{2}\operatorname{tg}(\theta_B(0))$.

Подставим $\beta(0)=a$, $\alpha(t) = \infty$ при $t \rightarrow 0$, $\beta(1)=a\sqrt{1.5\frac{L+0.5\Delta L}{L-a}}$, $\alpha(1)=\frac{(L-a)\beta(1)}{\beta^2(1)-a^2}$

в (20) и получим

$$A_{10}=\pi\sigma\frac{a^3}{2L+\Delta L}. \quad (21)$$

Рассмотрим теперь интеграл $A_{1t}=-2\pi\sigma\int_0^1|\vec{r}(\theta_B)|^2\frac{d\theta_B}{dt}dt$ из (17). Производная $\frac{d\theta_B}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\arctg\frac{y_B}{x_B}\right)=\frac{x_B\dot{y}_B-\dot{x}_By_B}{|\vec{r}|^2}$.

Используя (13),

$$A_{1t}=-2\pi\sigma\int_L^{L-a}\frac{x_B(x_B-L+a)}{\sqrt{a^2-(x-L+a)^2}}-\left(a-\sqrt{a^2-(x_B-L+a)^2}\right)dx. \quad (22)$$

Подынтегральная функция (17) имеет первообразную и в окончательном виде $A_{1t}=2\pi\sigma a\left(\frac{1-\pi}{2}a-L\right)$. Таким образом, на первом этапе деформации струи работа силы поверхностного натяжения, обусловленной кривизной первого вертикала равна

$$A_1=2\pi\sigma a\left(\frac{a^2}{2L+\Delta L}-\frac{1-\pi}{2}a-L\right). \quad (23)$$

Рассмотрим второе слагаемое (12), которое выражает работу силы поверхностного натяжения, обусловленную кривизной меридионального сечения

$$A_2=-2\pi\sigma\int_0^{\theta_A}\int_0^{\theta_B}\frac{d}{dt}\left(\frac{|\vec{r}|^2}{2}\right)\left(\beta^2\frac{\alpha^2\sin(\theta)+\beta^2\cos(\theta)}{\alpha^4\sin^2(\theta)+\beta^4\cos^2(\theta)}\right)d\theta dt. \quad (24)$$

Подынтегральная функция (28) отличается от подынтегральной функции (16) множителем $p(\theta,t)=\beta^2\frac{\alpha^2\sin(\theta)+\beta^2\cos(\theta)}{\alpha^4\sin^2(\theta)+\beta^4\cos^2(\theta)}$. Из Рис.5., на котором пред-

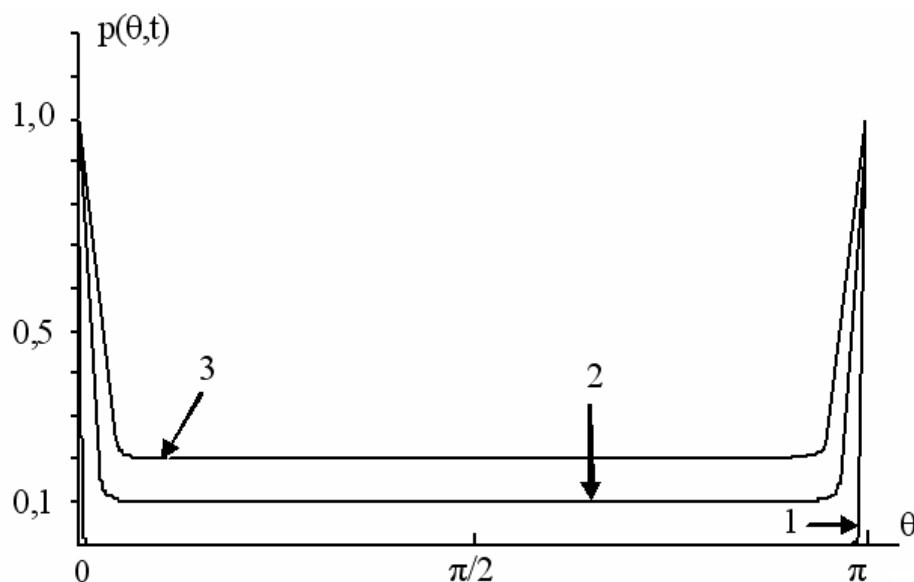


Рис.5 Графики функции $p(\theta, t)$:

1 – кривая при $t \rightarrow \infty$, 2 – кривая при $t = 0.5$, 3 – кривая при $t = 1$.

ставлен график этой функции для $a = 1$, видно, что её значения лежат в пределах интервала $(0, 1)$.

Проведём оценку влияния множителя p на результат интегрирования (28). Из (11) ясно, что функция $p = p(\theta, t)$ есть отношение элементарных работ сил поверхностного натяжения, обусловленных кривизной меридионального сечения и кривизной первого вертикала эллипса. Также из геометрических соображений ясно, что кривизна меридионального сечения эллипса с отношением $\frac{\beta}{\alpha} \simeq 4.5$ при θ , даже не сильно отличающихся от 0 и π , будет мало меняться

вдоль эллипса, и её значение можно принять равным значению при $\theta = \frac{\pi}{2}$. На-

против, при значениях θ , очень близких к 0 и π кривизна меридионального сечения эллипса будет сопоставима с кривизной его первого вертикала. Разобьём интервал интегрирования на три диапазона: $(\theta_B, \theta_B + \Delta\theta)$, $(\theta_B + \Delta\theta, \theta_A - \Delta\theta)$ и $(\theta_A - \Delta\theta, \theta_A)$, где $\Delta\theta$ – интервал, на котором график $p(\theta, t)$ сильно отличается от горизонтального. Представим работу A_2 в виде суммы $A_2 = A_{21} + A_{22}$ и рассмотрим каждое слагаемое. Первое слагаемое

$$A_{21} = -2\pi\sigma \int_0^1 \int_{\theta_B + \Delta\theta}^{\theta_A - \Delta\theta} \frac{d}{dt} \left(\frac{|\vec{r}|^2}{2} \right) \left(\beta^2 \frac{\alpha^2 \sin(\theta) + \beta^2 \cos(\theta)}{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)} \right) d\theta dt.$$

На интервале $(\theta_B + \Delta\theta, \theta_A - \Delta\theta)$ $p(\theta, t) = \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^2$, следовательно,

$$A_{21} = -2\pi\sigma \int_0^1 \left(\frac{\beta}{\alpha} \right)^2 \int_{\theta_B + \Delta\theta}^{\theta_A - \Delta\theta} \frac{d}{dt} \left(\frac{|\vec{r}|^2}{2} \right) d\theta dt \text{ и согласно соотношениям (18-21)}$$

$$A_{21} = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 A_{10}.$$

Второе слагаемое имеет вид

$$A_{22} = -2\pi\sigma \int_0^1 \int_{\theta_B}^{\theta_B + \Delta\theta} \frac{d}{dt} \left(\frac{|\vec{r}|^2}{2} \right) \left(\beta^2 \frac{\alpha^2 \sin(\theta) + \beta^2 \cos(\theta)}{\alpha^4 \sin^2(\theta) + \beta^4 \cos^2(\theta)} \right) d\theta dt$$

в силу симметричности точек A и B относительно малой полуоси эллипсоида вращения. Согласно (18) и принимая во внимание отношение $L = 4.51 \times (2a)$, находим, что θ_B с течением времени меняется в диапазоне $(0; 0.11)$. Таким образом, в окрестности 0 и π функцию p можно заменить выражением

$$p(\theta, t) = 1 + \frac{\alpha^2 (\beta^4 - \alpha^2) \theta^2}{\beta^4} \text{ и } A_{22} \approx -2\pi\sigma \int_0^1 \left(|\vec{r}(\theta_B, t)|^2 \frac{d(\Delta\theta)}{dt} \right) dt.$$

Из рис.6. видно, что $\text{tg}(\theta_G) = \text{tg}(\theta_B + \Delta\theta)$, откуда $\Delta\theta \approx \frac{ax - (L-a)y}{ay - (L-a)x}$. То-

гда
$$\frac{d(\Delta\theta)}{dt} = \frac{(a^2 + (L-a)^2)(\dot{x}y - y\dot{x})}{(ay - (L-a)x)^2 |\vec{r}|^2}.$$

Если представить $\frac{(a^2 + (L-a)^2)}{(ay - (L-a)x)^2} = q|\vec{r}|^2$, то $A_{21} = qA_{1t}$ и $A_2 = \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 A_{21} + qA_{22}$.

При $t \rightarrow 0$, $\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 \rightarrow 0.05$, а при $t = 1$, $\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 \rightarrow 0.13$, а величина $q \leq 0.0045$. Поэтому справедливо $0.05A_1 < A_2 < 0.13A_1$ и работу на первом этапе деформации можно представить в виде

$$A_1 = 2\pi\sigma a(1+p) \left(\frac{a^2}{2L + \Delta L} - \frac{1-\pi}{2} a - L \right), \quad (25)$$

где $0.05 < p < 0.13$.

Определение работы на втором этапе деформации струи. На втором этапе процесса эллиптическая капля, оторвавшаяся от струи, продолжает деформироваться под действием сил поверхностного натяжения в силу их неоднородного распределения по поверхности, пока не достигнет сферической формы.

Работу этой деформации $\tilde{A}$ описывает интеграл (12) с соответствующими пределами интегрирования и значениями коэффициентов подынтегральной функции. Как выше было отмечено, пределы интегрирования остаются постоянными на протяжении всего процесса и равны: $\theta_B = 0$, $\theta_A = \pi$. Коэффициенты подынтегральных выражений определяются на основании (4) и (4'). Интегрирование первого слагаемого (12) даёт выражение (20) со следующими подынте-

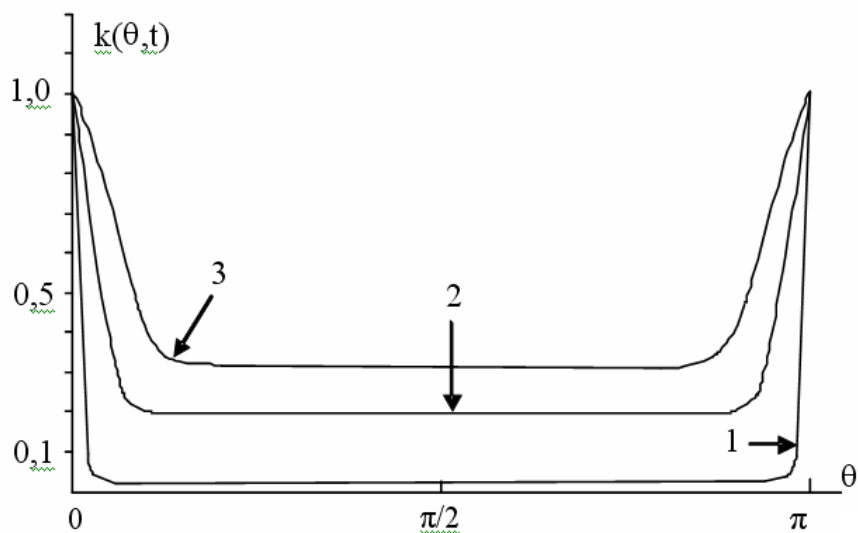


Рис.6. Графики функции $k(\theta, t)$:

1 – кривая при $t \rightarrow \infty$, 2 – кривая при $t = 0.5$, 3 – кривая при $t = 1$.

гальными выражениями: $\alpha(0) = (L - a)$, $\beta(0) = a\sqrt{1.5\frac{L+0.5\Delta L}{L-a}}$, $\alpha(1) = \beta(1) = R$.

Подставляя выше найденные значения в (20) получаем

$$\tilde{A}_1 = \pi\sigma \left(R^2\pi - a\pi\sqrt{1.5\frac{L+0.5\Delta L}{L-5}} \right). \text{ Аналогично случаю, рассмотренному в пре-}$$

дыдущем пункте, второе слагаемое (12) отличается от первого множителем $k(\theta, t)$ и представляется в виде $\tilde{A}_2 = k\tilde{A}_1$, где $0.78 < k < 0.92$. Коэффициент k равен отношению элементарных работ сил поверхностного натяжения, обусловленных кривизной меридионального сечения и кривизной первого вертикала эллипсоида. В течение 80% времени деформации эллипсоида в сферу эти кривизны имеют разный порядок значений, и этот случай разобран выше. За последние 20% времени деформации кривизна меридионального сечения значительно увеличивается, а кривизна первого вертикала уменьшается к одной величине — кривизне сферы.

Таким образом, работа сил поверхностного натяжения, вызвавших деформацию цилиндрической струи и в итоге её разрыв на капли имеет следующий вид

$$A = 2\pi\sigma \left[a(1+p) \left(\frac{a^2}{2L+\Delta L} - \frac{1-\pi}{2}a - L \right) - (1+k)\pi \left(R^2 - a\sqrt{1.5\frac{L+0.5\Delta L}{L-a}} \right) \right]. \quad (26)$$

Определение диаметра капли и расстояния между соседними каплями. Выражение работы (26), приравненное нулю и закон сохранения массы жидкости дают систему уравнений для определения радиуса капли и расстояния между соседними каплями разорвавшейся струи. Введём обозначения

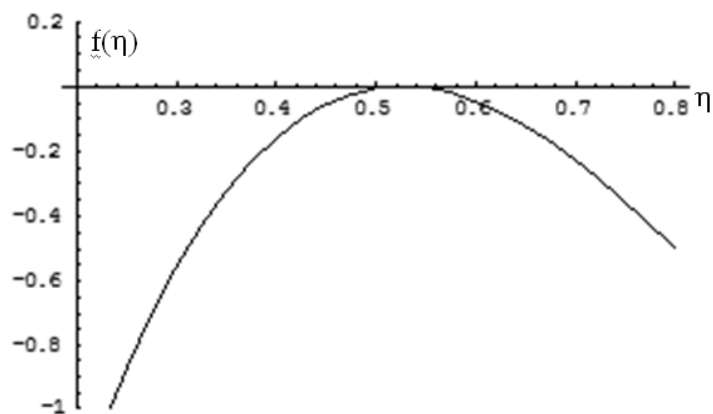


Рис. 7. График зависимости $f(p, k, \eta)$ при $p = 0.1$, $k = 0.86$

$\eta = \frac{a}{R}$ $\varepsilon = \frac{\Delta L}{2L}$ $L = 4.51a$. В безразмерном виде уравнения баланса энергии и массы примет вид

$$f(p, k, \eta) = (1 + p) \left(1.5\eta^5 - (1 - \pi + 9.02)\eta^2 \right) - (1 + k) \pi \left(1 - \eta \sqrt{\frac{3.51}{\eta}} \right) = 0, \quad (27)$$

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \frac{1}{9.02\eta^3} - 1$$

Анализ первого уравнения (27) показал, что в окрестности точек, со значением близким к ожидаемому отношению $\frac{a}{R}$, функция $f(p, k, \eta)$ имеет максимум. Для допустимых диапазонов значений параметров p и k функция $f(p, k, \eta)$, касается оси абсцисс в точке $\eta \approx 0.531$. Соответствующее этому корню значение $\varepsilon = -0.013$, то есть абсолютная величина $\Delta L = 0.117$ и, следовательно, $2L + \Delta L = 4.393 \times (2a)$, что сопоставимо со значениями расстояния между каплями, полученными Саваром и Плато [3].

Заключение. Построена математическая модель процесса разрушения струи жидкости под действием поверхностных сил на основе интегральных уравнений баланса энергии и массы. Полученная модель позволяет оценить величину радиуса сферической капли, образующейся в результате разрушения струи, а также оценить расстояние между соседними каплями.

Литература:

1. Стретт Дж. В. (Рэлей). Теория звука. Т.2. – М.: ГИТТЛ. 1955. – 455с.
2. Альбом течений жидкости и газа: Пер.с англ. / Сост. М. Ван-Дайк. – М.: Мир, 1986. – 184с., ил.
3. Savart M. // Ann. de Chimie – 1883, v.53. P. 337.
4. Асланов С.К. К теории распада жидкой струи на капли. // Журнал технической физики, РАН. – С.-Петербург, – 1999. –Т. 69, Вып. 11. – С.132-134.

Асланов С.А., Косой М.Б.

Моделювання розпаду тонкого рідкого струменя на краплі

АНОТАЦІЯ

На основі рівнянь балансу маси і енергії побудована замкнена модель процесу безперервної деформації і подальшого розпаду тонкого рідкого струменя на краплі під впливом сил поверхневого натягу. Побудована модель включає дві стадії безперервної деформації ділянки циліндричної струменя: деформація слабо обуреної поверхні синусоїдального типу в краплю форми еліпсоїда обертання з кінцевими значеннями кривизни; деформація еліптичної краплі в сферичну. Отримані вирази робіт сил поверхневого натягу на кожному етапі деформування. Виконаний математичний аналіз рівняння балансу маси і енергії дозволив однозначно визначити відносну величину середнього діаметра утворених крапель і відстань між ними. Отримані результати добре узгоджуються з відомими експериментальними дослідженнями Савара і Плато.

Aslanov S.A., Kosoy M. B.

Model operation of a disintegration of a thin fluid stream on drops

SUMMARY

On the basis of weight and energy balance equations self-contained model of the continuous deformation process and the subsequent disintegration of a thin fluid stream on drops under the influence of surface tension forces is constructed. The constructed model includes two stages of the continuous deformation of the site of a cylindrical stream: deformation of poorly indignant surface of sine type to an elliptic drop with terminating values of curvature; deformation of an elliptic drop in coextensive spherical. Expressions of works of surface tension forces at each stage of deformation are received. The made calculus of the equation of balance of weight and energy allowed to uniquely determinate the relative size of effective diameter of the formed drops and distances between them. The received results well will be coordinated with the known experimental observations of Savart and Plateau.

УДК 532.517: 577.115

Ivanitsky G.K., Avdeyeva L.Y., Makarenko A.A.
Institute of Engineering Thermophysics of NAS Ukraine, Kiev

Using the effects of hydrodynamic cavitation for purposeful dynamical action on the supramolecular structures

Evolution of the cavitation cluster and the level of the dynamic cavitation effects in liquid flow within a Venturi nozzle, depending on the design features and the mode of operation of this type cavitator, are considered. The experimental and theoretical investigations have been performed with the view to using the Venturi nozzle as cavitation reactor to efficient influence supramolecular structures in liquid in relation to producing stable liposome dispersions. Structural peculiarities of liposomes, closed biological nanocapsules, as well as bond energy values in these structures have been analyzed. The results of this study prove that using Venturi nozzles in large-scale production of liposome preparations allows increasing production capacity and significant reduction in the mass-related power consumption as compared with traditional acoustic and hydrodynamic methods.

Cavitation is known to be of the most effective ways of intensification of many technological processes related to treatment of liquid products. Various cavitation methods with using acoustic, hydrodynamic or electrohydraulic techniques have presently become widespread for enhancement of hydrodynamic, chemical, biochemical and biophysical processes in different production technologies.

Cavitation processes are usually carried out on a molecular scale. It allows purposefully influence the physical and chemical properties of a processed product. Powerful cavitation actions result in mechanical and thermal breaking up protein molecules, micelles and the bacteria cells, as well as in enhancement of sonochemical reaction, appearance of free radicals and other micro-scale phenomena.

Implementation of cavitation mechanism supposes creation of extremely powerful dynamic pulses in disperse liquid system, which are capable of breaking small solid dispersions and even micro- and nano objects, as well as dramatically affecting the kinetics of chemical and biochemical reactions in liquid solutions

In order to realize the cavitation phenomena it is necessary that pressure in liquid be decreased in a short time to values well below the saturated vapor pressure of the liquid at given temperature ($p_l \ll p_{sat}(T_l)$), and then be quickly increased to values $p_l > p_{sat}(T_l)$ (Fig.1). It is worth noting that in processes of acoustic or hydrodynamic cavitation the fluid pressure may be reduced to negative values due to the action of stretching stresses (see Fig.1). Under these conditions liquid is known to be in an extremely unstable (metastable) state. Until the condition $p_l < p_{sat}(T_l)$ is satisfied in a bulk of the fluid, there would inevitably be occurred formation and intensive growth of a large numbers of vapor bubbles, so-called cavitation cluster [1].

After rapid increase of liquid pressure to the values of $p_l > p_{sat}(T_l)$ the vapor bubbles are intensively collapsed with radiating local high-amplitude pressure pulses,

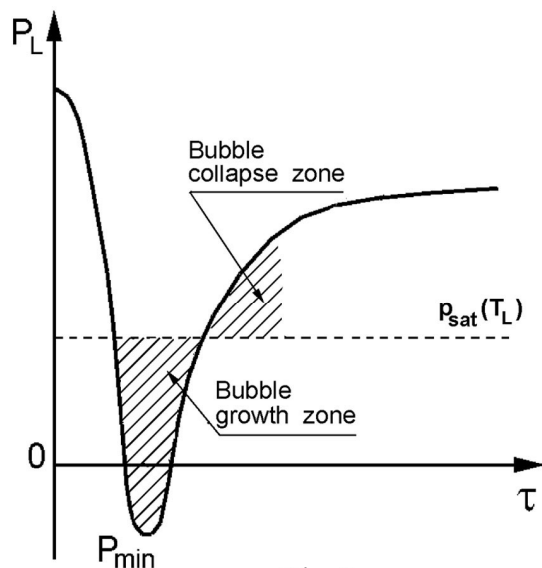


Fig. 1

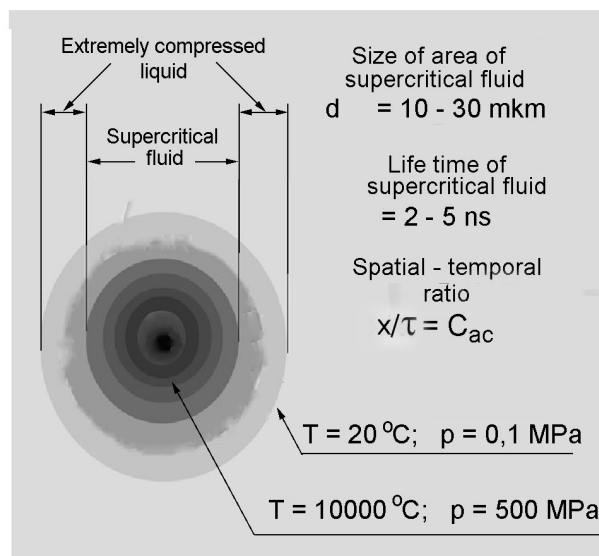


Fig. 2

Fig.1. Characteristics of variation in time of pressure in a local liquid volume for realization the cavitation phenomena.

Fig.2. Schematic presentation of collapsing cavitation bubble in the state of nano-scale and short-lived supercritical fluid.

Characteristic values of size, lifetime, pressure and temperature gradients

which are accompanied by powerful dynamic effects on the nearest microdispersion. Local spatial scope of the cavitation pulse action is about 30 μm . The lifetime of the cavitation cluster is evaluated on a scale of microseconds.

The temporal and spatial scale factor of dynamic effects, which are created by oscillating cavitation cluster, must match the characteristic size of the object and the characteristic time course of biophysical processes.

The characteristic collapse time is much shorter than the characteristic time for heat transfer and therefore this stage of the bubble compression process is considered to be adiabatic. As a consequence, collapsing bubbles are heated to extremely high temperatures. From known estimates maximum values of temperature and pressure inside the collapsing bubbles can exceed 10000 K and 500 MPa, respectively [2-5].

Thus, during the short period of time (of about 10 ns) the very compressed bubble and its nearest environment are in a state of supercritical fluid [2.3].

By definition, a supercritical fluid is any substance at temperature and pressure above its critical point, where distinct liquid and gas phases do not exist. It can effuse through solids like a gas, and dissolve materials like a liquid [5,6]. Water in the state of supercritical fluids is known to be suitable as a substitute for organic solvents in a range of industrial and laboratory processes.[6]. The most pronounced features of a collapsing bubble in the state of supercritical fluid are demonstrate in Fig.5.

There are a number of interesting unusual phenomena, which take place during the bubble collapse process. Dense plasma is formed inside the supercritical fluid, light is emitted, reactive radical molecules are arisen. Besides, there are developed intricate liquid micro-flows in the inter-bubble space, which are capable to deform or even break up polymer macromolecules, due to dynamic action of shear stresses.

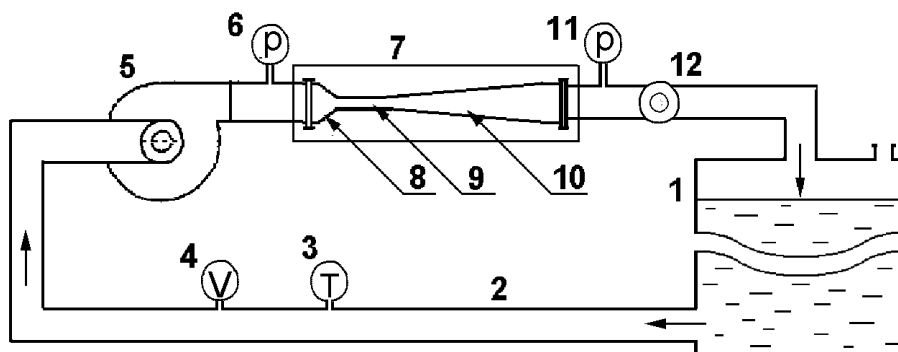


Fig.3. Experimental set-up for generation of hydrodynamic cavitation.

1 – reservoir with processed liquid; 2 – pipeline; 3 – thermometer; 4 – flow rate meter; 5. – centrifugal pump; 6 – manometer; 7. – Venturi tube; 8. convergent cone; 9. throat; 10. diffuser; 11 – manometer; 12. throttle orifice.

The occurrence of powerful cavitation effects is directly concerned with the initiation of the water hammer phenomenon on the surface of a collapsing vapour bubble. During 10 ns liquid radial velocity in the vicinity of a collapsing bubble varies from -1500 m/s to $+300$ m/s and, as a consequence, the value of radial liquid acceleration in the collapse zone exceeds $8 \cdot 10^{12}$ m/s². [2]. So high magnitudes of dynamic parameters and thermal effects of cavitation are likely sufficient to destroy not only the relatively weak intermolecular energy bonds, but also the much more strong intramolecular bonds. Thus, for a protein molecule with a molecular mass 50 kDa maximum inertial force associated with acceleration of ambient liquid, is about 650 pN (pikonewton), whereas the force necessary for the fracture of an C–C bond in long-chain molecules is equal to 450 pN [7].

In various hydrodynamic cavitators, such as Venturi tubes, rotary pulsation apparatus, centrifugal pumps and other, the above-mentioned conditions for cavitation occurrence are fully realized [2,8,9]. Industrial use of a particular type of cavitation reactor depends on the given technological challenges posed and on the level of specific energy costs as well [3,9,10].

To study the processes of hydrodynamic cavitation a laboratory setup was designed, which can be regarded as a static type cavitation reactor. As a hydrodynamic cavitator the profiled Venturi tubes have been used. Schematic diagram of cavitation reactor is shown in Fig.3. The circulation loop includes a reservoir with a processed liquid, pipeline, centrifugal pump, Venturi nozzle, as well as measuring instruments (manometers, thermometer and flow rate meter). In operation of the device the liquid, contained in reservoir under atmospheric pressure, circulates with the centrifugal pump through the Venturi nozzle and the pipeline. In the experiment, the pressure values in the inlet and outlet of the nozzle, temperature and fluid flow rate were registered continuously.

The pipe cross section diameter d_0 , which was the same at inlet and at outlet nozzle, is equal to 42 mm. Convergent angle β_{con} is 90° , and divergent angle of the diffuser β_{dif} is 12° . The nozzle throat length L_{thr} equals 20 mm. The nozzle length L_0

depends on the specified values of other constructive parameters – d_0 , L_{thr} , β_{con} , β_{dif} . The research has been carried out for different values of nozzle throat diameters d_{thr} – from 4 mm to 16 mm.

The pressure at nozzle inlet p_0 can be varied in the range of 2 to 4 bar. In this study the only value of $p_0 = 4$ bar was used. The pressure at nozzle exit p_{ex} (back pressure) was varied by a throttle orifice with changeable cross-section area. To evaluate the degree of back pressure influence on the cavitation cluster behavior a parameter ϕ_{ex} is introduced, which is defined by the ratio of useful area of the throttle orifice to the cross-sectional area of the pipe, and is given in %. Increasing ϕ_{ex} from 0 to 100% lowers back pressure value from $p_{ex} = p_0$ to $p_{ex} = p_a$.

Together with back pressure p_{ex} (or area ratio ϕ_b) throat diameter d_{thr} is one further important factor, affecting the cavitation processes within the nozzle.

When liquid flows through the narrow throat of the nozzle with a sufficient high velocity, the pressure in the liquid drops far below the saturated vapor pressure value, that is, the above condition $p_l \ll p_{sat}(T_l)$ is satisfied. As a result, a great number of growing vapor bubbles arise there and in the throat outlet a cavitation cluster should be formed. The subsequent rapid increase in pressure inside the diffuser leads to the collapse of the cluster and radiation of high-amplitude pressure pulses.

In the first phase of this research the change in pressure and fluid velocity along the Venturi nozzle length, as well as the liquid volumetric flow have been determined for given values of constructive and regime parameters - d_p , L_{thr} , d_{thr} , β_{conf} , β_{dif} , p_a , p_0 , p_{ex} and ϕ_{ex} . On this stage of our investigations distilled water at 20°C was used as a model liquid. The values of fluid flow velocity and pressure in an arbitrary section of the Venturi nozzle were determined theoretically. The problem was solved in the one-dimensional formulation with the coordinate x directed along the axis of pipe. The origin of x is in a cross-section of the pipe at a specified distance ahead of inlet of the convergent cone. In the given cross-section liquid pressure $p_l(0) = p_0$ and velocity $v_l(0) = v_0$, where v_0 is the flow velocity in the pipe with diameter d_0 . From the condition, that volumetric flow rate in the loop is to be constant, it follows, that in any cross-section of the nozzle with coordinate x the fluid velocity $v_x = v_0 d_0^2 / d_x^2$, where d_x is nozzle diameter in this cross-section. The Bernoulli's equation for the initial cross-section and for a cross-section of the nozzle with coordinate x can be written as

$$p_0 + \rho_l \frac{v_0^2}{2} = p_x + \rho_l \frac{v_0^2}{2} \frac{d_0^4}{d_x^4} + (\zeta_{fr} + \zeta_{loc}) \cdot \rho_l \frac{v_0^2}{2} \frac{d_0^4}{d_x^4}, \quad (1)$$

where ρ_l is the liquid density; $\zeta_{fr} = \lambda \cdot x / d_x$ is the friction factor, corresponding to frictional pressure losses between these cross-sections; $\lambda = f(\text{Re})$ is the pipe friction coefficient; ζ_{loc} is the local resistance coefficient, corresponding to hydraulic losses due to sudden change of cross-section area.

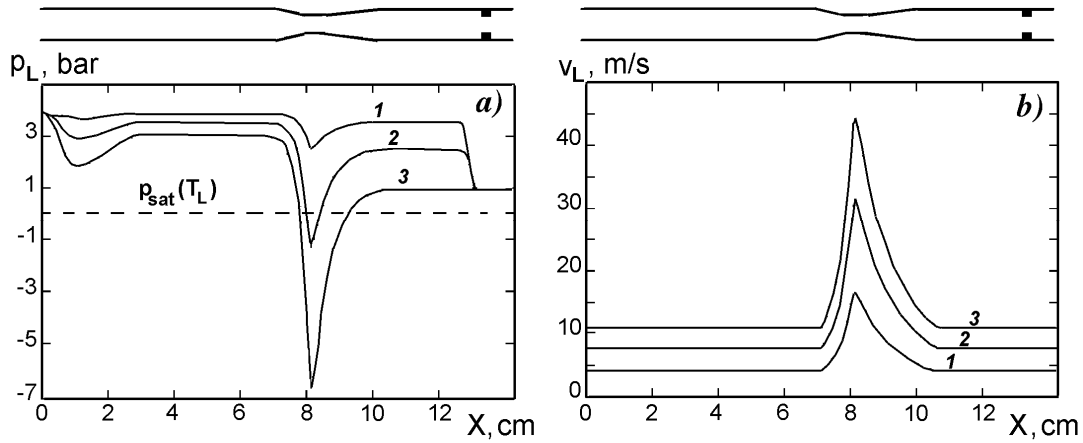


Fig.4. Variation in pressure p_l (a) and velocity v_l (b) of non boiling water flow along the Venturi nozzle length at different values of orifice to pipe area ratio ϕ_{ex} : 1 – 25%; 2 – 50%; 3 – 100%. Operation parameters: $d_{thr} = 18$ mm; $p_0 = 4$ bar; $T_l = 20^\circ\text{C}$.

The fluid pressure in a cross-section with a coordinate x is given by

$$p_x = p_0 - \left[\left(1 + \zeta_{fr} + \zeta_{loc} \right) \frac{d_0^4}{d_x^4} - 1 \right] \rho_l \frac{v_0^2}{2}. \quad (2)$$

In the nozzle outlet diameter $d_x = d_0$ and the pressure $p_x = p_{ex}$. Substituting these values into equation (1), we find the inlet flow velocity

$$v_0 = \sqrt{\frac{2(p_0 - p_{ex})}{\rho_l \sum (\zeta_{fr} + \zeta_{loc})}}, \quad (3)$$

where $\sum (\zeta_{fr} + \zeta_{loc})$ is the sum of all frictional and local hydraulic resistances in the range $(0 < x < L_0)$. [11]

A special computer program has been developed to calculate the distribution of liquid pressure $p_l(x)$ and flow velocity $v_l(x)$ along the Venturi nozzle using the equations (2) and (3). In Figures 4 some results of these calculations are shown with respect to flow of non-boiling water through the nozzle for given regime parameters.

From Fig.4-a it can be seen that with increasing useful area of the throttle orifice ϕ_{ex} flow rate v_l rapidly increases and fluid pressure p_l sharply drops in the nozzle throat. When area ratio $\phi_{ex} > 50\%$ ($p_{ex} < 2,6$ bar) the above condition $p_l < p_{sat}(T_l)$ is satisfied inside the throat and, in accordance with Fig.1, there should arise and grow a large number of vapor bubbles. In the diffuser the fluid pressure quickly increases up to values $p_l > p_{sat}(T_l)$ and on this account the intensive collapse of the cluster would be observed. Lifetime of the cavitation clusters, their oscillation frequency and amplitude values of the pulses are significantly affected by such operation parameters as d_{thr} , p_0 , p_{ex} and T_l .

To investigate the dynamic cavitation effects two our earlier models of bubble dynamics have been used [2]. One of these has been produced to adequately predict

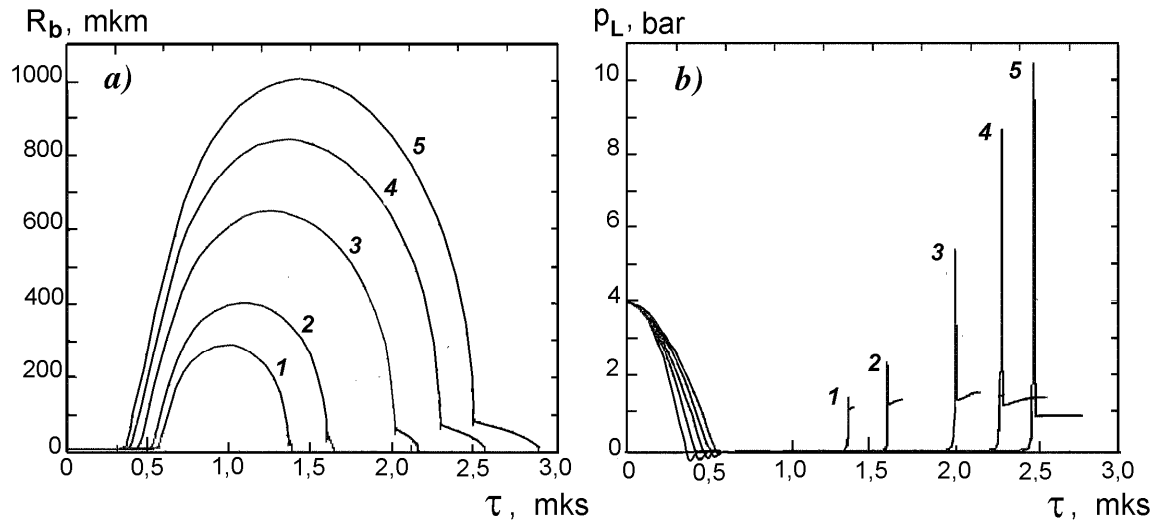


Fig.5. Variation with time in the bubble radius in a monodisperse bubble cluster R_b (a) and the volume averaged liquid pressure within the cluster $\bar{p}_l$ (b) during water flow through the Venturi nozzle at different values of the back pressure p_{ex} : 1 – 2,75 bar; 2 – 2,50 bar; 3 – 2,00 bar; 4 – 1,50 bar; 5 – 1,00 bar.

Operation parameters: $d_{thr} = 8$ mm; $p_0 = 4$ bar; $T_l = 20^\circ\text{C}$.

the behavior of a single vapor bubble in viscid compressible liquid after changing external pressure. A complete set of ordinary equations includes the conservation equations and a state equation for the gaseous phase. Heat and mass transfer through the interface is considered in the term of molecular-kinetic theory. The model is applicable over all the temperature range of liquid phase existence right until the critical point. Another model, constructed on the basis of the first one, is intended for analyses of micro-flow patterns in liquid phase between the bubbles and allows a detailed description on a microscopic scale the both pressure and velocity fields in the inter-bubble liquid space of the cluster.

Within the framework of these models the change of radius of a separate bubbles $R_b(\tau)$ in a cavitation cluster can be determined, as well as the pressure in the liquid phase inside the cluster $\bar{p}_l(\tau)$ averaged over the cluster volume.

In order to calculate the dependences $R_b(\tau)$ and $\bar{p}_l(\tau)$ in a specific cavitation process inside the Venturi nozzle it is necessary to found an equation that describes the variation with time in external liquid pressure $p_{l\infty} = f(\tau)$, concerned with variation in flow velocity $v_x(x)$. The external pressure $p_{l\infty}(\tau)$ in the vicinity of a separate bubble, moving with the flow, can be calculated with the aid of the experimental dependence $p_l = f(x)$ in the form of the equation (2). The temporal τ and spatial x coordinates are related by the correlation $\tau = x/v_x$. Such approach provides a means for estimating the effects of cavitation in the Venturi nozzle.

In Fig.5 the radius of a separate bubble $R_b(\tau)$ in monodisperse cluster and averaged pressure in the inter-bubbly space within the cluster $\bar{p}_l(\tau)$ are presented as function of time τ for different values of back pressure p_{ex} , conditioned by area ratio

φ_{ex} . Back pressure at outlet the nozzle is shown to dramatically affects the maximum size of the bubbles, the cluster lifetime and the amplitudes of the cavitation pulses. It allows the prediction of the optimum operation conditions for cavitation processing of a material, taking account of the reducing energy consumption.

The practical task of the given study is to substantiate the possibility of using the Venturi nozzle, as a cavitation reactor, for making fine-dispersed microbiological materials with unique properties. The subject of particular interest, both from scientific and practical points of view, are supramolecular structures formed by the molecules of phospholipids. Phospholipids are that of a set of complex organic amphiphilic compounds, the molecules of which, being in water, have the ability to self-organize to form closed spherical shells, what is known as liposomes.

Liposomes are closed nanocapsules, the surface of which is formed by phospholipid bilayers membrane with thickness of 4 nm. Diameter of unilamellar liposome is generally from 20 to several hundred nanometers. This structure allows the liposomes to capture and hold inside some volume of continuous liquid phase (water) and dissolved components. The inner volume of an aqueous liposome can include drugs, peptides, proteins, nucleic acids, which enables practical use of liposome to deliver them to specific organs and cells [12]. Today liposomes are used in pharmacology and medicine, food industry, agriculture and to address urgent environmental problems. Liposome production moves to the stage of large-scale production, requiring high-performance equipment with low energy consumption.

Formation of the liposome particles is carried out under mechanical dispersing the slurry of the swollen phospholipides, when the molecules spontaneously combine, to form more complex supramolecular aggregates with a thermodynamically favorable configuration of molecules. [3, 4, 5].

The known methods of dispersing the phospholipide suspension for the making of liposomes (shaking, ultrasonic processing, mixing with agitators) seem to be unfit for the industrial production of liposomal preparation because of their low capacity and undue energy consumption. The hydrodynamic cavitators, in particular, the Venturi nozzles, are expected to be perspective in the production of liposome drugs from the viewpoint of energy conservation.

Depending on the composition and processing method, the phospholipids form the following nanostructures: or large multilamellar liposomes ($d_{lp}=0,5 \div 10 \mu\text{m}$), or relatively large unilamellar liposomes ($d_{lp}=150 \div 500 \text{ nm}$), or small unilamellar those ($d_{lp}=150 \div 500 \text{ nm}$).

Multilamellar liposomes aggregations are linked by weak van der Waals forces with binding energy of the order of $1 \div 4 \text{ kJ/mol}$, which is two orders of magnitude less than the intramolecular bonds in the phospholipid molecule. Stability of multilamellar liposomes is determined by the energy of hydrogen bonds, ionic, ion-dipole, hydrophobic interaction, energy bonds of which does not exceed 40 kJ/mol . At sufficiently strong action on the multilamellar liposome aggregations the unilamellar liposomes are formed, which are the smaller the higher is the impact intensity. For making the unilamellar liposomes of required size the dynamic action level should

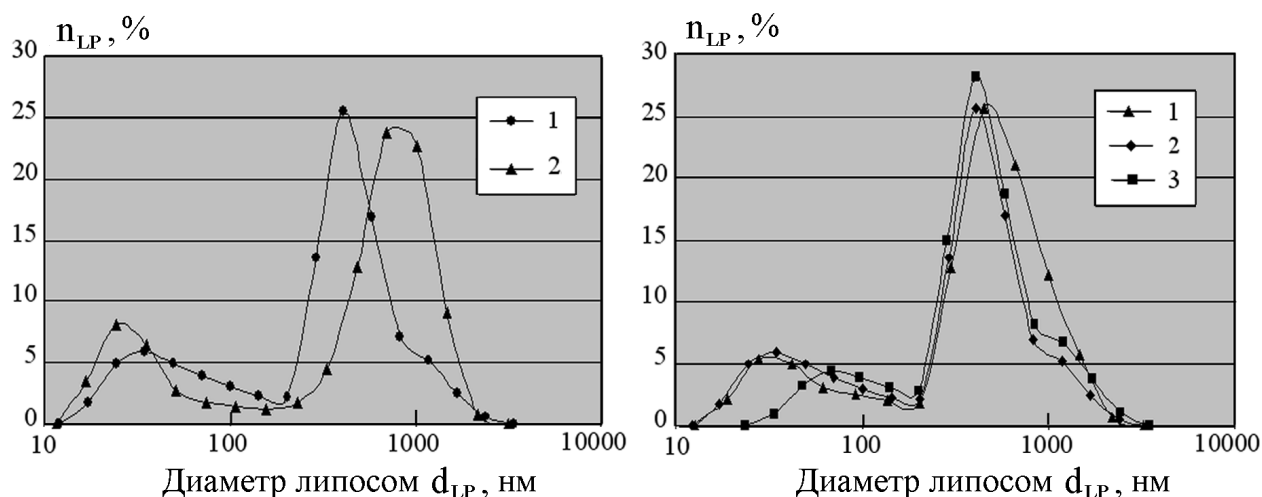


Fig.6. Size distribution of the liposome nanoparticles in aqueous suspension of phospholipides after cavitation processing in the Venturi nozzle.

Operation parameters: $p_0=4$ bar; $T_l=40^\circ\text{C}$.

a) Influence of the nozzle throat diameter d_{thr} : 1 – 10 mm; 2 – 16 mm.. ($\varphi_{ex}=75\%$)

b) Influence of area ratio φ_{ex} : 1 – 25%; 2 – 75%; 3 – 100%.. ($d_{thr}=10$ mm)

correspond to the amount of energy for breaking the bonds. It is of importance that extremely strong effects can lead to undesirable disruption of unilamellar liposomes which is necessary to overcome the binding energy of about 100 kJ/ mol.

For this reason in cavitation technologies of production unilamellar liposomes with a required diameter the range optimum operation parameters is rather short

Experimental studies on the cavitation treatment of phospholipid dispersions in a Venturi nozzle for obtaining liposome nanostructures were carried out on the above mentioned laboratory set-up (see Fig.3). As an object of the study the aqueous suspension of phospholipids with concentration of 5% was used. It was required to make stable liposomes with mean diameter of about 500 nm.

Experiment were done at constant values of inlet pressure $p_0=40$ bar and liquid mixture temperature $T_l=40^\circ\text{C}$ for three values of area ratio φ_{ex} : 25%, 75% and 100%. The latter allows the estimation of back pressure influence on the cavitation intensity. The throat diameter d_{thr} could change in the range from 4 mm to 16 mm

The degree of influence of the cavitation effects, arising in the Venturi nozzle, on the efficiency factor of phospholipid processing was evaluated through the size of the formed liposomes, whose diameter was measured by method of photon-correlation spectroscopy. The liposome sizes were recorder after threefold circulation of the liquid mixture through the nozzle.

Some results of this experimental investigation of the liposome formation are shown in Fig.6. It seen that the curve of size distribution exhibits two distinct areas of liposome diameter. One of them is that of small unilamellar liposomes (30 ÷ 50 nm) and another is a more extensive area with a large amount of large uni- and multilamellar liposomes (150 ÷ 1000 nm).

From Fig. 6,a it can be seen that with decreasing the throat diameter d_{thr} from 16 mm to 10 mm the mean diameter of the liposomes $\bar{d}_{lp}$ is reduced from 650 nm to 490 nm, or almost 1.5 times. When decreasing the throat diameter d_{thr} to 4 mm, the liposome diameter $\bar{d}_{lp}$ was reduced only to 450 nm, but most of the phospholipid dispersion proved to remain crude even after tenfold recirculation. Therefore, further reduction in the size of the dispersion requires unjustified high energy costs.

In Fig.6,b it can be observed that variation of area ratio ϕ_{ex} from 25 to 100% slightly influences the liposome diameter both in the area of small particle size and in that of large liposomes. The analyses have shown high stability of the resulting liposomes. The liposome dispersion remains unchanged after 7 days incubation of the samples at 4°C.

The results of the laboratory tests proved that the geometry of the Venturi nozzle device and regime processing parameters significantly affect the intensity of the cavitation process and the degree of dispersion that allows to propose and substantiate the optimum conditions of the process with respect to the set of technological problems.

References:

1. *Hansson I, Mørch K.A.* The dynamics of cavity clusters in ultrasonic (vibratory) cavitation erosion. // Journ. of Appl. Phys.–1980.–Vol.51, N.9.–pp.4651–4658.
2. *Долинский А.А., Иваницкий Г.К.* Тепломассообмен и гидродинамика в парожидкостных дисперсных средах.–Киев: Наукова думка, 2008.–381 с.
3. *Kanthale P.M. et al.* Dynamic of cavitation bubbles and design of hydrodynamic cavitation reactor: cluster approach. // Ultrasonic Sonochem.–2005.–N12.–pp.441–452.
4. *Rooze J. et al.* Hydrodynamic cavitation in micro channels with channel sizes of 100 and 750 micrometers. // Microfluid Nanofluid.–2012.–N12.–499–508.
5. *Suslick K.S. et al.* Acoustic cavitation and its chemical consequence. //Phil. Trans. Roy. Soc., London.–1999.–Vol.357.–pp.335–353.
6. *Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В.* Сверхкритическое состояние воды // Сверхкритические флюиды: Теория и практика.–2007.–№ 2.–С.5–19.
7. *Wiita A.P. et al.* Force-depend chemical kinetics of disulphide reduction observed with single-molecule technique //Proc. Natl. Acad., USA.–2006.–Vol.103, N19.–pp.7722–7727.
8. *Промптов М.А.* Машины и аппараты с импульсными энергетическим воздействиями на обрабатываемые вещества.–М.: Машиностроение-1, 2004.–136 с.
9. *Вітенько Т.М.* Гідродинамічна кавітація у масообмінних, хімічних і біологічних процесах. – Тернопіль: ТДТУ, 2009.–224 с.
10. *Gogate P.R.* A review and assessment of hydrodynamic cavitation as a technology for the future. //Ultrasonic. Sonochem.2005. –Vol.12, pp.21–37.]
11. *Баишта Т.М., Руднев С.С., Некрасов Б.Б.* Гидравлика, гидромашины и гидроприводы.М.: –Машиностроение, 1982.–423 с.

12. Сейфулла Р.Д. Фармакология липосомальных препаратов.-М.: Глобус Континенталь, 2010. 241 с.
13. Yegin B., Lamprecht F.L. Lipid nanocapsule size analysis by hydrodynamic chromatography and photon correlation spectroscopy //Int. Jour. Farmac. –2006.– N320.pp.165–170

Іваницький Г.К., Авдєєва Л.Ю., Макаренко А.А.

Застосування ефектів гідродинамічної кавітації для спрямованого динамічного впливу на супрамолекулярні структури

АНОТАЦІЯ

Розглянуто еволюцію кавітаційного кластера та рівень динамічних кавітаційних ефектів в потоці рідини всередині сопла Вентурі в залежності конструктивних характеристик та режимних параметрів кавітатори цього типу. Експериментальні та теоретичні дослідження проведено з метою обґрунтування можливості застосування сопла Вентурі як кавітаційного реактора для ефективного впливу на супрамолекулярні структури в рідині відповідно до одержання стабільних ліпосомних препаратів, які використовуються сьогодні як ефективний засіб транспортування мікродоз ліків або біоактивних речовин, до клітин живих організмів. Проаналізовано специфічні структурні особливості ліпосом, які являють собою замкнені нанокapsули з товщиною мембранної стінки 4 нм, а також величини енергії зв'язку в цих структурах. Показано, що створення кавітаційних реакторів на основі сопла Вентурі для промислового виробництва ліпосомних препаратів має значно підвищити продуктивність і суттєво зменшити питомі енергетичні витрати у порівнянні з існуючими традиційними методами.

Іваницький Г.К. Авдеева Л.Ю., Макаренко А.А.

Использование эффектов гидродинамической кавитации для целенаправленного динамического воздействия на супрамолекулярные структуры

АННОТАЦИЯ

В данной статье рассматривается эволюция кавитационного кластера, а также уровень динамических кавитационных эффектов в потоке жидкости в сопле Вентури в зависимости от конструктивных особенностей данного сопла и от режима работы кавитатора этого типа. Конечная цель работы заключается в использовании сопла Вентури в качестве кавитационного реактора для направленного воздействия на супрамолекулярные структуры применительно к созданию требуемых стабильных коллоидных дисперсий в заданном диапазоне размеров. Рассматриваются возможности и преимущества использования кавитационных эффектов сопла Вентури в производстве липосомных препаратов.

ЕЛЕКТРОФІЗИКА

УДК: 621.791; 533.9

Вишняков В. И.

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

E-mail: eksvar@ukr.net

Взаимодействие нано-размерных частиц в электронно-пылевой плазме

Рассмотрена электронно-пылевая плазма, состоящая из нано-размерных частиц и эмитированных ими электронов. Показано, что при однородном пространственном распределении электронов, которое отклоняется от однородности только в окрестности частиц, заряд частиц может быть формально разделен на две части: индивидуальный для каждой частицы «видимый» заряд и общий для всех частиц заряд нейтрализованного фона. Видимый заряд частиц может быть как отрицательным, так и положительным, тогда как полный заряд всегда положителен. Ввиду того, что взаимодействие частиц определяется видимыми зарядами, возможно их притяжение. Продемонстрировано состояние равновесия между притяжением и отталкиванием частиц.

Введение. Электронно-пылевая плазма состоит из твердых или жидких частиц и эмитированных этими частицами электронов. Эмиссия может происходить за счет нагрева частиц – термоэлектронная эмиссия или за счет взаимодействия с излучением – фотоэлектронная эмиссия. В любом случае все частицы пыли должны заряжаться положительно. Однако экспериментальные исследования термоэмиссионной плазмы, сформированной в продуктах сгорания блока магния, выявили наличие большого количества отрицательно заряженных частиц [1]. Это объяснялось тем, что работа выхода отрицательно заряженных частиц больше, чем работа выхода положительно заряженных частиц. Заряд частиц определяется балансом потоков от частицы – термоэлектронная эмиссия, и на частицу – обратный поток электронов среды за счет спорадических столкновений. В результате, частицы с малой работой выхода за счет термоэлектронной эмиссии создают насыщенную электронами среду и сами заряжаются положительно. Высокая концентрация электронов в среде обеспечивает большой их поток на поверхность частиц с большой работой выхода, который превышает поток термоэлектронной эмиссии. Для баланса этих потоков частица должна принять отрицательный заряд. Понятно, что в такой системе существует притяжение между частицами с зарядом разного знака.

Однако в плазме возможно притяжение и между частицами с одинаковым знаком заряда. Например, предполагается, что в комплексной газоразрядной плазме низкого давления, потоки носителей заряда, на поверхность пылевой частицы увлекают за собой соседние частицы, что может приводить к возникновению эффективной теневой силы, притягивающей частицы [2-5]. Разновидностью теневых сил является сила ионного увлечения, вызываемая потоком ио-

нов [6,7]. В сильно взаимодействующей комплексной плазме также существует притяжение одноименно заряженных частиц [8]. В этом случае взаимодействие частицы с окружающей плазмой приводит к изменению степени ионизации атомов в поле заряженной частицы, которое достигает соседних частиц и вызывает в окрестности последних анизотропию ионной и атомной концентрации которая создает избыточное давление, заставляя сближаться одноименно заряженные частицы.

В рассмотренных случаях притяжение одноименно заряженных частиц обусловлено силами, связанными с ионным взаимодействием. В представленной работе рассматривается возможность притяжения одноименно заряженных частиц при отсутствии в плазме ионов, т.е. в электронно-пылевой плазме [9].

Описание электронно-пылевой плазмы. Описание электронно-пылевой плазмы является непростой задачей. Когда электронный газ, находится в равновесии с заряженными пылевыми частицами, для электронов справедлив закон распределения Больцмана $n_e \sim \exp(e\varphi/kT)$, где n_e - концентрация электронов; e - элементарный заряд; φ - потенциал; k - постоянная Больцмана; T - температура Кельвина. В таком случае, конечной разности потенциалов соответствует конечное отношение концентраций электронов, поэтому нулевому значению концентрации на бесконечности должна соответствовать нулевая концентрация у поверхности частицы; в противном случае, условию $n_e(\infty) \rightarrow 0$ соответствует условие $\varphi(\infty) \rightarrow -\infty$.

Похожая проблема была изучена Эйнштейном в космологии [10]. Для разрешения противоречия он предложил заменить уравнение Пуассона

$$\nabla^2 \phi = 4\pi K \rho$$

модифицированным уравнением

$$\nabla^2 \phi - \lambda \phi = 4\pi K \rho,$$

где решение $\phi_0 = -4\pi K \rho_0 / \lambda$ соответствует равномерному распределению вещества во вселенной с плотностью ρ_0 . Тогда, неравномерности в распределении материи следует описывать гравитационным потенциалом $\phi + \phi_0$.

Этот подход был использован в [11,12] для описания электронно-пылевой плазмы. Было предложено считать, что электронный газ в пространстве распределен равномерно с концентрацией n_{e0} , и только возле заряженных частиц существует отклонение от равномерного распределения,

$$n_e = n_{e0} \exp \frac{e(\varphi - \varphi_0)}{kT}. \quad (1)$$

Тогда, распределение потенциала у поверхности заряженной частицы описывается уравнением Пуассона в виде:

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi e(n_e - n_{e0}) = 4\pi e n_{e0} \left(\exp \frac{e\tilde{\varphi}}{kT} - 1 \right), \quad (2)$$

где $\tilde{\varphi} = \varphi - \varphi_0$, φ_0 - обобщенный потенциал плазмы.

В этом случае условие $n_e \rightarrow 0$ заменяется условием $n_e \rightarrow n_{e0}$, при котором уравнение (2) трансформируется в уравнение Лапласа, и тенденция $\varphi \rightarrow -\infty$ заменяется тенденцией $\varphi \rightarrow \varphi_0$ ($\tilde{\varphi} \rightarrow 0$).

Заряд частицы, согласно условию нейтральности, определяется количеством электронов в ячейке Вигнера-Зейтца [13], т.е. в сфере радиусом $R_W = (4\pi n_d / 3)^{-1/3}$, которая описана вокруг частицы радиусом a_j , где n_d - концентрация пылевых частиц,

$$Z_j = 4\pi \int_{a_j}^{R_W} r^2 n_e(r) dr,$$

откуда, с учетом (2), следует:

$$Z_j = (V_W - V_j) n_{e0} + \frac{1}{e} \left(r^2 \frac{d\tilde{\varphi}}{dr} \right) \Big|_{a_j}^{R_W}, \quad (3)$$

где $V_W = 1/n_d$ - объем ячейки Вигнера-Зейтца; $V_j = (4/3)\pi a_j^3$ - объем частицы. Учитывая, что обычно $R_W \gg a$, и на границе ячейки $\varphi' = 0$, из (3) следует,

$$Z_j = \frac{n_{e0}}{n_d} + \frac{1}{e} a_j^2 E_{sj} \equiv Z_0 + \tilde{Z}_j, \quad (4)$$

где $Z_0 = n_{e0}/n_d$ - заряд фона, который создается равномерно распределенными электронами; E_{sj} - поле около поверхности частицы j , которое в [11] определяется как,

$$E_{sj} = \frac{\sqrt{2}(a_j + r_D)kT}{ea_j r_D \operatorname{sgn}(V_{bj})} \sqrt{\exp \frac{V_{bj}}{kT} - \frac{V_{bj}}{kT} - 1}, \quad (5)$$

и, соответственно, заряд частицы определяется как

$$Z_j = Z_0 + \frac{\sqrt{2}a_j(a_j + r_D)kT}{e^2 r_D \operatorname{sgn}(V_{bj})} \sqrt{\exp \frac{V_{bj}}{kT} - \frac{V_{bj}}{kT} - 1}, \quad (6)$$

где $r_D = (kT / 4\pi e^2 n_{e0})^{1/2}$ - длина экранирования.

Потенциальный барьер на границе плазма-частица V_b определяется отношением концентрации электронов у поверхности частицы n_{es} к равномерной концентрации

$$V_b = kT \ln \frac{n_{es}}{n_{e0}}. \quad (7)$$

Концентрация n_{es} определяется балансом потоков электронов на поверхности частицы, причем баланс обеспечивается зарядом частицы, который является причиной потенциального барьера на границе плазма – частица. Один из потоков – это поток эмиссии электронов с поверхности частиц, который обеспечивает существование электронного газа между частицами. В термической плазме это поток Ричардсона-Дэшмана,

$$I^T = 4\pi a^2 \frac{4\pi m_e (kT)^2}{(2\pi\hbar)^3} \exp \frac{-W}{kT}, \quad (8)$$

где m_e - масса электрона; $\hbar$ - постоянная Планка; W - электронная работа выхода.

Второй поток определяется спорадическими столкновениями электронов с частицей:

$$I^{abs} = \pi a^2 n_{es} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}}. \quad (9)$$

Таким образом, поверхностная концентрация в термоэмиссионной плазме определяется равенством потоков (8) и (9):

$$n_{es} = \nu_e \exp \left(\frac{-W}{kT} \right), \quad (10)$$

и потенциальный барьер на границе плазма – частица:

$$V_b = kT \ln \frac{\nu_e}{n_{e0}} - W, \quad (11)$$

где $\nu_e = 2(m_e kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$ - эффективная плотность состояний электронов.

Итак, равномерное распределение электронов в пространстве, с отклонением от значения концентрации n_{e0} только около частиц, привело к формальному разделению заряда частиц на две части. Первая часть Z_0 является общей для всех частиц и определяется только равномерной концентрацией электронов и концентрацией частиц. Условием нейтральности системы является равенство $Zn_d = \bar{n}_e$, где Z - средний заряд частиц. Тогда, равенство $Z_0 n_d = n_{e0}$ можно рассматривать как условие нейтрализации фона, т.е. равномерно распределенные электроны нейтрализуются частью заряда частиц Z_0 .

Девияция электронной концентрации около поверхности частицы описывается второй частью заряда $\tilde{Z}_j$, для среднего значения которой справедливо равенство $\tilde{Z} n_d = \bar{n}_e - n_{e0}$. Как следует из (4) поле у поверхности частицы определяется только этой частью заряда: $E_{sj} = e\tilde{Z}_j / a_j^2$. Можно допустить, что существует некоторое распределение частиц по зарядам. Тогда возможно, что заряд какой-либо частицы окажется меньше, чем заряд фона, $Z_0 > Z_k > 0$, т.е. индивидуальная часть заряда $\tilde{Z}_k < 0$ и поле возле этой частицы $E_{sk} < 0$. Если, при этом соседняя частица имеет заряд $Z_j > Z_0$, то распределение потенциала между этими частицами будет представлено монотонной функцией (рис.1а) и между ними возникнет сила притяжения. Заметим, что полный заряд обеих частиц положителен, но они притягиваются.

Следует отметить, что взаимодействующие частицы «не знают» о существовании заряда фона, так как их взаимодействие определяется только частью заряда $\tilde{Z}$, которую уместно назвать «видимой» частью заряда. Если бы наблюдатель находился внутри этой системы, он мог бы определить только видимый

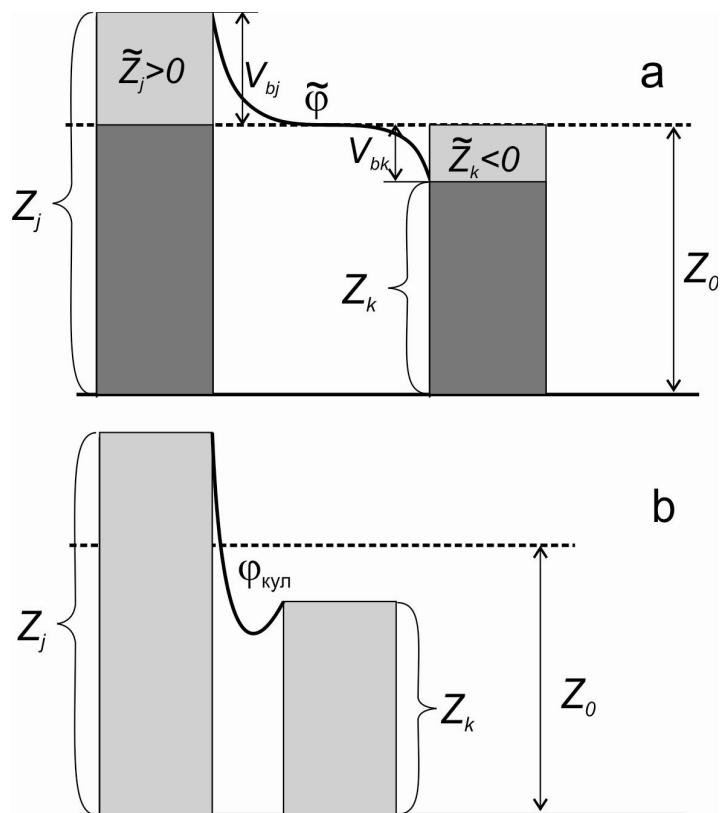


Рис.1. Схема возможного распределения потенциала между одноименно заряженными частицами: а – дальнейшее притяжение частиц, б – ближнее кулоновское отталкивание.

заряд, но не заряд фона. Это похоже на ситуацию с темной материей в современной космологии. Как отмечено в [14], “although we may possess measurements ∇u and $\nabla^2 u$, we cannot determine the nature of the scalar field ϕ simply from the Poisson equation or Gauss’ Theorem.”

Распределение нано-размерных частиц по зарядам. Пылевые частицы в термической плазме формируются в результате конденсации и дальнейшей коагуляции. Такое происхождение частиц предполагает их логнормальное распределение по размерам:

$$f(d) = \frac{n_d}{d \ln \sigma \sqrt{2\pi}} \exp \frac{-(\ln d - \ln d_0)^2}{2 \ln^2 \sigma}, \quad (12)$$

где $d_0 = 2\bar{a} \exp(-\ln^2 \sigma / 2)$ - медиана; σ - стандартное отклонение.

Распределение частиц по размерам предполагает существование распределения частиц по зарядам. Во-первых, заряд частицы связан с ее размером уравнением (6); во-вторых, для частиц малого размера существует зависимость электронной работы выхода от радиуса частицы [15]:

$$W(r_d) = W_0 + \frac{0.39e^2}{a}. \quad (13)$$

Среднее значение заряда частиц определяется условием нейтральности $Zn_d = \bar{n}_e$, где среднее значение концентрации электронов,

$$\bar{n}_e = n_{e0} \exp \frac{e\varphi_0}{T}, \quad (14)$$

и обобщенный плазменный потенциал, согласно [12], определяется кулоновской энергией, приходящейся на один электрон [16] и на нейтрализованный заряд пылевых частиц:

$$\varphi_0 = \frac{3e}{2n_d} (Z_0^2 n_d^{4/3} - \bar{n}_e^{4/3}). \quad (15)$$

Тогда, принимая во внимание, что $n_{e0} = Z_0 n_d$, из (14) и (15) следует уравнение для нейтрализованного заряда

$$Z(Z_0) = Z_0 \exp \left[\frac{3e^2}{2T} n_d^{1/3} (Z_0^2 - Z(Z_0)^{4/3}) \right], \quad (16)$$

где $Z(Z_0)$ - среднее значение заряда (6).

После решения уравнения (16) относительно Z_0 , можно легко получить остальные параметры, которые описывают плазму. Пусть пылевые частицы со средним радиусом $a = 1 \text{ нм}$ и концентрацией $n_d = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ находятся в равновесии с нейтральным буферным газом атмосферного давления при абсолютной температуре $T = 3000 \text{ К}$. Пусть электронная работа выхода $W_0 = 4.3 \text{ эВ}$, как у некоторых распространенных металлов (например, Fe, Al, Mo). При таких условиях термоэлектронная эмиссия с поверхности частиц обеспечит среднюю концентрацию электронов в плазме $\bar{n}_e = 3.1 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, невозмущенную (равномерно распределенную) концентрацию $n_{e0} = 3.0 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и заряд фона $Z_0 = 3.0$.

Увеличение среднего радиуса частиц до значения $a = 5 \text{ нм}$ приводит к увеличению заряда фона до значения $Z_0 = 6.8$ и, соответственно, к увеличению концентрации электронов $\bar{n}_e = 8.6 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $n_{e0} = 6.8 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Пусть распределение частиц по размерам описывается распределением (12) со стандартным отклонением $\sigma = 2$. Распределения для двух средних значений радиуса частиц $a_1 = 1 \text{ нм}$ и $a_2 = 5 \text{ нм}$ представлены на рис.2.

Потенциальный барьер (11) является функцией радиуса частицы в соответствии с (13). Тогда, зависимость видимого заряда от радиуса частицы $\tilde{Z}(a)$ определяется не только линейной функцией (6), но и зависимостью (13). Результирующие зависимости представлены на рис.2. В области малых радиусов частиц функция $\tilde{Z}(a)$ имеет минимум, т.е. частицы разных радиусов могут иметь одинаковый заряд, что надо учитывать при построении распределения частиц по зарядам. Такие распределения частиц по зарядам представлены на рис.3. Наличие минимума $\tilde{Z}(a)$ определяет тот факт, что значительная доля частиц находится в области минимального заряда.

Таким образом, в термоэмиссионной плазме могут присутствовать частицы с положительным и отрицательным видимым зарядом. Как следует из распределений рис.3, значительная доля частиц имеет полный заряд $Z < Z_0$. Меж-

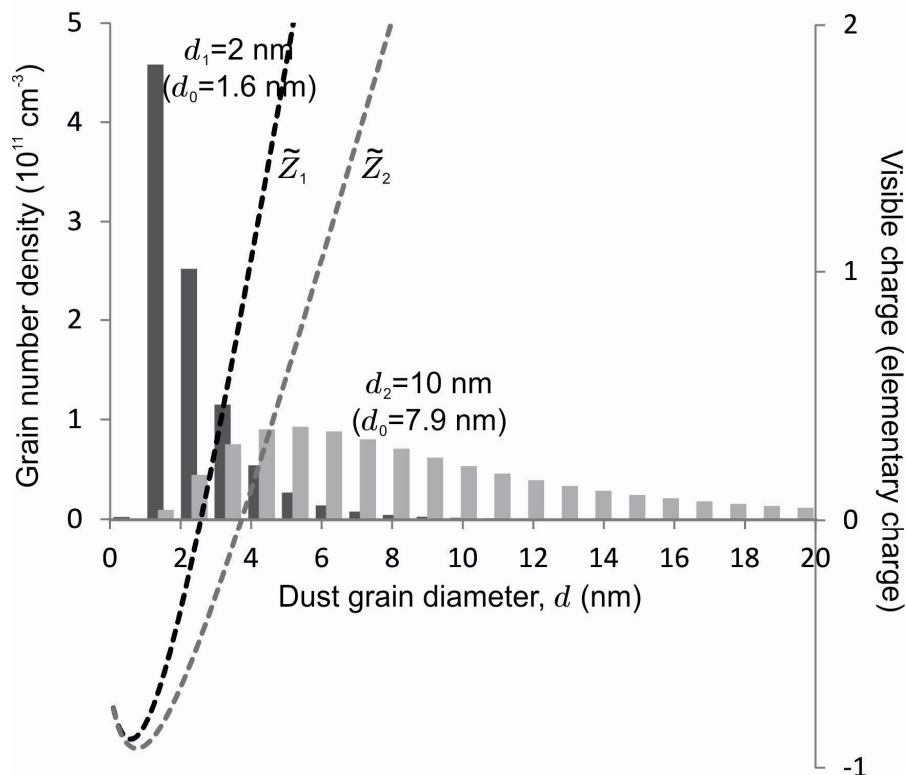


Рис.2. Распределения частиц по размерам и зависимости видимого заряда $\tilde{Z}$ от радиуса частиц в термоэмиссионной плазме для среднего диаметра частиц $d_1 = 2$ нм (черный) и $d_2 = 10$ нм (серый).

ду этими частицами и частицами с полным зарядом $Z > Z_0$ реализуется ситуация, схематически представленная на рис.1а. Для частиц с диаметром 2 нм заряд нейтрализованного фона $Z_0 = 3$, т.е. частицы с полным зарядом $Z = 3$ не имеют потенциального барьера на границе с плазмой. Частицы с полным зарядом $Z = 2$ имеют отрицательный барьер, и частицы с полным зарядом $Z > 3$ имеют положительный барьер. Увеличение n_{e0} при увеличении радиуса диаметра частиц до значения 10 нм приводит к уменьшению потенциального барьера (см. (11)) и видимого заряда $\tilde{Z}$. Сдвиг функции распределения приводит к уменьшению доли частиц с минимальным зарядом. В этом случае заряд нейтрализованного фона $Z_0 \sim 7$, т.е. частицы с полным зарядом $Z = 7$ не имеют потенциального барьера на границе с плазмой. Частицы с полным зарядом $Z = 5$ и $Z = 6$ имеют отрицательный барьер, и частицы с полным зарядом $Z > 7$ имеют положительный барьер. Монотонное распределение потенциала между частицами означает, что поле не меняет направление и между такими частицами действует сила притяжения.

Взаимодействие частиц. Существование разной величины заряда даже у частиц одного химического состава обусловлено распределением частиц по размерам и зависимостью электронной работы выхода от радиуса частицы. Такая зависимость существенна только для нано-размерных частиц, соот-

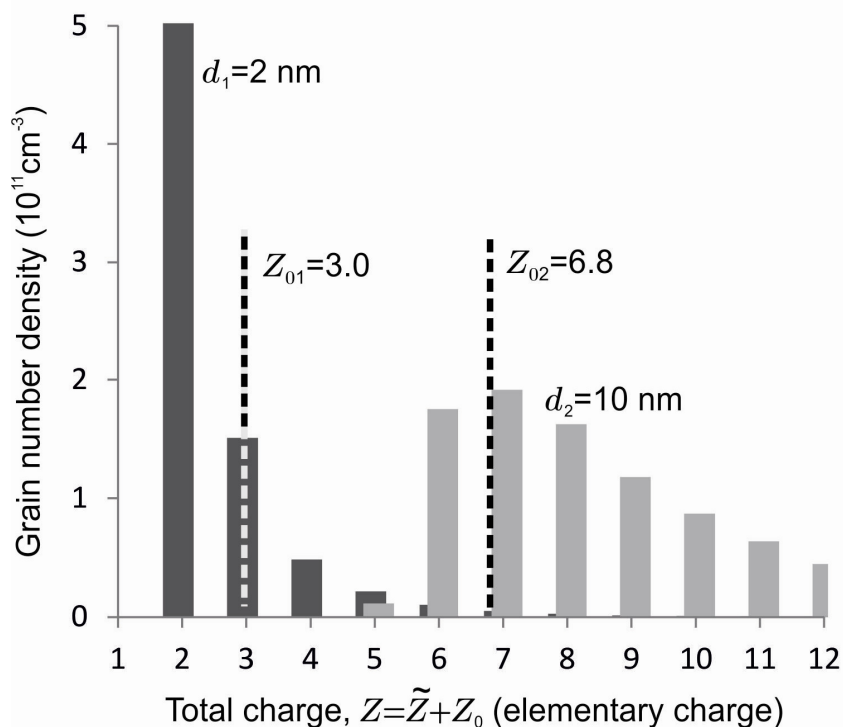


Рис.3. Распределения пылевых частиц по зарядам в термоэмиссионной плазме для среднего диаметра частиц $d_1 = 2$ нм (черный) и $d_2 = 10$ нм (серый).

ветствено, именно такие частицы могут притягиваться за счет рассмотренного механизма. Такие эффекты могут наблюдаться при конденсации паров, когда на фоне уже существующих частиц образуются зародыши размером меньше нанометра. Например, при гомогенном горении металлизированного топлива без щелочной присадки происходит конденсация окислов из паровой фазы. Такая система может быть рассмотрена как электронно-пылевая плазма. Как было показано в [17] большая концентрация жидких зародышей приводит к их коалесценции. В результате, формируется бимодальное распределение по размерам зародышей, причем средний размер одной моды ~ 2 нм, и средний размер второй моды ~ 10 нм. При одинаковом химическом составе этих зародышей, их электронная работа выхода будет разной за счет зависимости (13). В этом случае возможно возникновение описанной выше ситуации, и частицы разных мод будут притягиваться друг к другу, что приведет к увеличению интенсивности коалесценции.

Образование нано-размерных частиц возможно и в вакууме при формировании космической пыли за счет конденсации газа. В присутствии излучения звезды (например, Солнца) эти частицы будут заряжаться за счет внешнего фотоэффекта. Заряженные частицы и эмитированные ими электроны образуют электронно-пылевую. В этом случае поток эмиссии электронов [18]:

$$I^{ph} = \pi a^2 Y j_{ph} \exp \frac{-V_b}{kT}, \quad (17)$$

где Y - квантовый выход; j_{ph} - плотность потока фотонов с энергией, превышающей электронную работу выхода:

$$j_{ph}(r_d) = \frac{2\pi(kT_S)^3}{c^2 h^3} \int_{x_d}^{\infty} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1}, \quad (18)$$

$T_S = 5778\text{K}$ – температура Солнца; нижний предел интегрирования $x_d = W(r_d)/kT_S$.

Потенциальный барьер на границе плазма – частица определяется балансом потоков (9) and (17):

$$V_b = \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{Y j_{ph}}{n_{e0}} \sqrt{\frac{\pi m_e}{8kT}} \right), \quad (19)$$

где температуру частиц можно считать равной $T \sim 280\text{K}$ [19].

В этом случае также существует зависимость заряда частиц от электронной работы выхода, которая ограничивает поток фотонов, вызывающих эмиссию электронов (18). Таким образом, для частиц космической пыли можно применить изложенный выше механизм, и для них возможна ситуация, продемонстрированная на рис.1а, а именно, возможно возникновение притяжение между частицами разного размера.

Существование силы притяжения между частицами в соответствии с описанным механизмом обеспечивает сближение частиц. Однако этот механизм работает только в том случае, если между частицами находятся свободные электроны, которые обеспечивают нейтрализованный заряд фона. В противном случае нейтрализованный фон отсутствует и происходит отталкивание частиц за счет кулоновского взаимодействия их полных зарядов (рис.1б). Среднее значение заряда нейтрализованного фона определяется как $Z_0 = n_{e0}/n_d$. При сближении частиц имеет смысл определить этот заряд как функцию расстояния между ними:

$$z_0(x) = \begin{cases} n_{e0}V_x, & V_x < 1/n_d \\ n_{e0}/n_d, & V_x \geq 1/n_d \end{cases}, \quad (20)$$

где $V_x = \pi x^3/6$ - объем плазмы, приходящийся на одну частицу, определяемый расстоянием между частицами x .

Тогда, видимый заряд частиц зависит от расстояния между ними: $\tilde{Z}(x) = Z - z_0(x)$, где Z - полный заряд. В этом случае силу взаимодействия частиц можно определить как

$$F(x) = \frac{e^2 [Z_1 - z_0(x)] [Z_2 - z_0(x)]}{x^2}, \quad (21)$$

т.е. при малых расстояниях между частицами $z_0(x) = 0$ и происходит отталкивание частиц. При больших расстояниях $z_0(x) = Z_0$ и происходит их притяжение.

Рассмотрим две частицы с радиусами $a_1 = 1\text{ нм}$ и $a_2 = 7\text{ нм}$, которые находятся в термоэмиссионной плазме, описанной выше со средним радиусом частиц 5 нм . В этом случае $Z_0 = 6.8$ и полные заряды частиц $Z_1 = 5$ и $Z_2 = 12$. За-

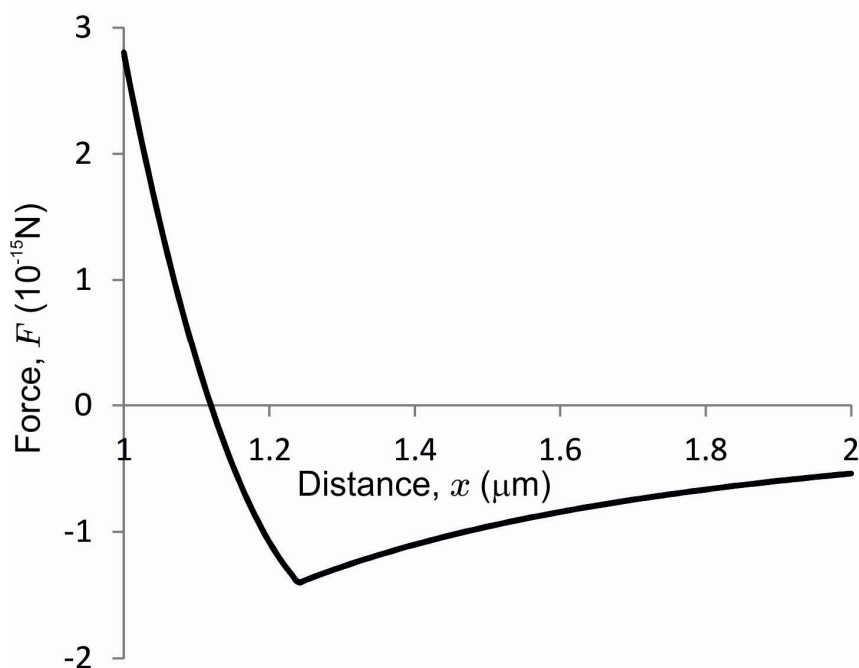


Рис.4. Зависимость силы взаимодействия от расстояния между частицами.

висимость силы (21) от расстояния между частицами представлена на рис.4. Равновесие достигается при расстоянии между частицами ~ 1.1 мкм.

Начальная концентрация частиц в рассмотренном примере составляет $n_d = 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Сближение частиц на равновесную дистанцию обеспечивает локальное увеличение их концентрации до значения $1.4 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Таким образом, возможна самоорганизация электронно-пылевой плазмы и образование упорядоченных структур частиц.

Заключение. Было показано, что взаимодействие пылевых частиц в электронно-пылевой плазме определяется их относительным (видимым) зарядом, поэтому положительно заряженные частицы, имеющие разный по величине заряд, могут притягиваться. Существование разной величины заряда у частиц одного химического состава обусловлено распределением частиц по размерам и зависимостью электронной работы выхода от радиуса частицы. Такая зависимость существенна только для нано-размерных частиц, например, поправка к работе выхода для частиц диаметром 1 нм составляет 1,1 эВ, а для частиц диаметром 10 нм – 0,1 эВ. Соответственно, частицы размером меньше 10 нм могут притягиваться за счет рассмотренного механизма при условии, что среднее расстояния между частицами больше длины экранирования, т.е. выполняется условие $n_0 > 5T(K)n_p^{2/3} \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$.

Такие эффекты могут наблюдаться при конденсации паров, атмосфере, например, в плазме продуктов сгорания, в плазме сварочного аэрозоля, или в результате конденсации паров в вакууме при формировании космической пыли в присутствии излучения звезды. Работа выхода зародышей может быть значительно больше, чем работа выхода сформированных частиц, что обуславливает

большую разницу в величине заряда и, соответственно, может привести к их притяжению. На малых расстояниях между частицами количества электронов между ними недостаточно для нейтрализации частиц их заряда. В этом случае действует кулоновская сила отталкивания, определяемая полными зарядами частиц.

Литература:

1. Вишняков В.И., Драган Г.С., Флорко А.В. Образование отрицательно заряженных частиц в термоэмиссионной плазме. // ЖЭТФ. – 2008. – Т.133, В.1 – С.215-219.
2. Цытович В.Н. Плазменно-пылевые кристаллы, капли и облака.// УФН. – 1997. – Т.167, В.1. – С.57-99.
3. de Angelis U., Forlani A., Masiello G. Mean spherical model for strongly coupled dusty plasmas. // Phys. Plasmas. – 2000. – V.7, Is.8. – P.3198-3203.
4. Avinash K. "Voids" and phase separation in complex (dusty) plasmas. // Phys. Plasmas. – 2001. – V.8, Is.6 – P.2601-2604.
5. Samsonov D., Ivlev A.V., Morfil G.E., Goree J. Long-range attractive and repulsive forces in a two-dimensional complex (dusty) plasma. // Phys. Rev. E. – 2001. – V.63, Is.2. – P.025401(R).
6. Ignatov A. M., Amiranashvili S. G. Radiometric force in dusty plasmas. // Phys. Rev. E. – 2001. – V.63, Is.1. – P.017402
7. Morfill G., Tsyrovich V.N. Modelling of complex plasmas under micro-gravity conditions. // Phys. Plasmas. – 2002. – V.9, Is.1. – P.4-16.
8. Vishnyakov V.I., Dragan G.S. Ordered spatial structures of dust grains in the thermal plasma. // Phys. Rev. E. – 2006. – V.73. – P.026403.
9. Vishnyakov V.I. Attraction of likely charged nano-sized grains in dust-electron plasmas. // Phys. Plasmas. – 2016. – V.23, Is.1. – P.013708.
10. Эйнштейн А. Вопросы космологии и общая теория относительности. – в сб. Альберт Эйнштейн теория гравитации, Москва, Мир, 1979. – 592 с.
11. Vishnyakov V.I., Dragan G.S. Thermoemission (dust-electron) plasmas: Theory of neutralizing charges // Phys. Rev. E. – 2006. – V.74, Is.3. – P.036404.
12. Vishnyakov V. I. Charging of dust in thermal collisional plasmas. // Phys. Rev. E. – 2012. – V.85, Is.2. – P. 026402.
13. Фортков В.Е., Храпак А.Г., Храпак С.А., Молотков В.И., Петров О.Ф. Пылевая плазма // УФН – 2004. – Т.174, В.5. – С.495-544.
14. Baugher J.P. The Poisson Equation, the Cosmological Constant and Dark Energy. // Progress in Physics. – 2013. – V.1, Is.1. – P.15-18.
15. Смирнов Б.М. Кластерная плазма // УФН. – 2000. – Т.170, В.5. – С.495-534.
16. Ichimaru S. Strongly coupled plasmas: high-density classical plasmas and degenerate electron liquids. // Rev. Modern Phys. – 1982. – V.54, Is.4. – P.1017-1059.
17. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Ennan A.A. Bimodal size distribution of primary particles in the plasma of welding fume: Coalescence of nuclei. // Journal of Aerosol Science. – 2014. – V.67. – P.13-20.

18. *Фортков В.Е., Нефедов А.П., Ваулина О.С. и др.* Пылевая плазма, индуцированная солнечным излучением, в условиях микрогравитации: эксперимент на борту орбитальной станции «Мир». // ЖЭТФ. – 1998. – Т.114, В.6. – С.2004-2021.
19. *Mann I.* Charging effects on cosmic dust // Proceedings of the 7th Spacecraft Charging Technology Conference. – European Space Agency. – 2001. – P.629-635.

Vishnyakov V. I.

Interaction of nano-sized particles in a dust-electron plasma

SUMMARY

Dust-electron plasma, consisting of nano-sized particles and electrons emitted by them, is studied. It is demonstrated that the particle charge can be suitably divided into two parts: the own for each particle "visible" charge and the common charge of the neutralized background with assumption of almost uniform spatial distribution of electrons, that deviates from the uniformity only near the dust particles. The visible charge can be both negative and positive, while the total particle charge is only positive. The attraction of likely charged particles is possible, because the particle interaction is determined by the visible charges. The equilibrium state between attraction and repulsion of the particle is demonstrated.

Вишняков В. И.

Взаємодія нано-розмірних частинок в електронно-пиловій плазмі

АНОТАЦІЯ

Розглянута електронно-пилова плазма, що складається з нано-розмірних частинок і емітованих ними електронів. Показано, що при однорідному просторовому розподілі електронів, який відхиляється від однорідності тільки в околиці частинок, заряд частинок може бути формально роздільний на дві частини: індивідуальний для кожної частинки «видимий» заряд і загальний для всіх частинок заряд нейтралізованого фону. Видимий заряд частинок може бути як негативним, так і позитивним, тоді як повний заряд завжди позитивний. З огляду на те, що взаємодія частинок визначається видимими зарядами, можливе їх притягіння. Продемонстрований стан рівноваги між притягуванням і відштовхуванням частинок.

ФІЗИКА АЕРОЗОЛІВ

УДК 585.211; 532.62

**Ангельский О.В.¹, Бекшаев А.Я.², Максимяк П.П.¹, Максимяк А.П.¹,
Контущ С.М.²**

¹Кафедра корреляционной оптики, Черновицкий национальный университет, Коцюбинского 2, Черновцы 58012, Украина

²НИИ физики, Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Дворянская 2, Одесса 65082, Украина
*angelsky@itf.cv.ua

Лазерно-индуцированная управляемая генерация микропузырьков в водной суспензии поглощающих коллоидных частиц

Парогазовые пузырьки микронных и нанометровых размеров образуются в результате локального нагрева водной суспензии, содержащей поглощающие частицы пигмента диаметром 100 нм. Нагрев осуществляется с помощью непрерывного лазерного излучения регулируемой мощности ближнего ИК диапазона (980 нм), сфокусированного в фокальное пятно диаметром примерно 100 мкм в слое суспензии толщиной 2 мм. В зависимости от мощности лазера, можно осуществить четыре режима: (1) первичное образование пузырьков, (2) устойчивый рост существующих пузырьков, (3) стационарное существование пузырьков и (4) сокращение и коллапс пузырьков. Такое поведение интерпретируется на основании температурных условий в кювете. Показана возможность образования единичных пузырьков и групп пузырьков с управляемыми размерами. Пузырьки сосредоточены в освещенной лазером области и формируют квазиупорядоченные структуры; они могут быть легко перемещены в объеме жидкости вместе с фокальным пятном. Полученные результаты могут быть полезны для приложений, связанных с прецизионной манипуляцией и нанотехнологиями.

Введение. Нано- и микроразмерные пузырьки газа и пара в водных растворах представляют интерес для многих проблем: термодинамический анализ перегрева жидкости и фазовых переходов в микроскопических масштабах [1–6], микрогидравлика и микроманипуляция [7, 8], микрооптика [9], разнообразные биомедицинские приложения, в том числе исследования клеток, прецизионной доставки лекарств и нанотерапии [11–13].

Поэтому задача управляемого формирования пузырьков является очень важной, и лазерное излучение обеспечивает эффективные подходы к ее реализации. В течение долгого времени главным образом исследовались пузырьки, образованные под действием импульсного лазерного излучения [6, 14–17]. Большое количество энергии, поступающей от коротких лазерных импульсов, приводит к быстрому испарению воды и росту пузыря, который завершается столь же быстрым схлопыванием с возможными «отскоками» и выделением энергии в виде люминесценции и/или ударных волн (оптическая кавитация). Однако образование пузырьков с помощью непрерывного лазерного излучения

предоставляет лучшие возможности для различных технологических целей. В этом случае также возможна богатая деталями динамическая картина с участием перегрева жидкости и взрывного образования пузыря [18-20], но более важно существование почти стационарных режимов эволюции пузырьков, допускающих их детальное исследование и контроль [2, 21].

В этой работе описывается простая схема генерации микропузырьков и их ансамблей в водной суспензии, содержащей коллоидные светопоглощающие наночастицы (например, разбавленная суспензия черных чернил для струйных принтеров), на основе нагрева суспензии умеренно сфокусированным пучком лазерного излучения в ближней ИК-области. Пузырьки образуются вокруг частиц пигмента вследствие испарения перегретой воды. Однако, в отличие от работы [2], большое число близко расположенных центров нагрева (частиц) приводит к макроскопическим коллективным эффектам неоднородного распределения температуры, которые могут целенаправленно регулироваться путем изменения мощности лазера. В результате появляется возможность контролируемого роста пузырьков до субмиллиметровых размеров. При использовании особых режимов нагрева, на основе специальной временной вариации падающей мощности лазерного излучения, возможна генерация пространственно-упорядоченных систем пузырьков с регулируемым распределением по размерам. Полученные пузырьки и их ансамбли демонстрируют высокую стабильность и могут существовать длительное время, если условия освещения сохраняются. Пространственно пузырьки локализуются в пределах освещенного пятна, и возможно их целенаправленное перемещение по объему жидкости вместе с фокальным пятном лазера.

1. Описание экспериментальной установки. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Излучение полупроводникового лазера (Wavespectrum, WSLD-980-004-C, длина волны в вакууме $\lambda = 980$ нм, максимальная мощность 4 Вт) фокусировалось в кювете с водной суспензией. Кювета образована стеклянной подложкой и кольцом высотой 2 мм с внутренним диаметром $D = 10$ мм. Лазерное излучение фокусируется в коническом угле 5° , и без специальной пространственно-частотной фильтрации формируется фокальное пятно диаметром

$$2b \approx 100 \text{ мкм.} \quad (1)$$

В этих условиях (волновое число $k = 2\pi/\lambda = 6.41 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$) длина Рэлея сфокусированного пучка составляет

$$kb^2 \sim 16 \text{ мм,} \quad (2)$$

так что размер пучка в пределах кюветы практически постоянен.

Изображение кюветы регистрируется с помощью 1.3 мегапиксельной CCD камеры со снятым защитным стеклом, что позволяло наблюдать пузырьки в видимом свете, а также рассеянное ИК излучение лазера. Поскольку при нормальном падении лазерного пучка на кювету ИК засветка камеры была слишком сильна даже при наличии фильтра 4 (см. рис. 1), мы направляли лазерное

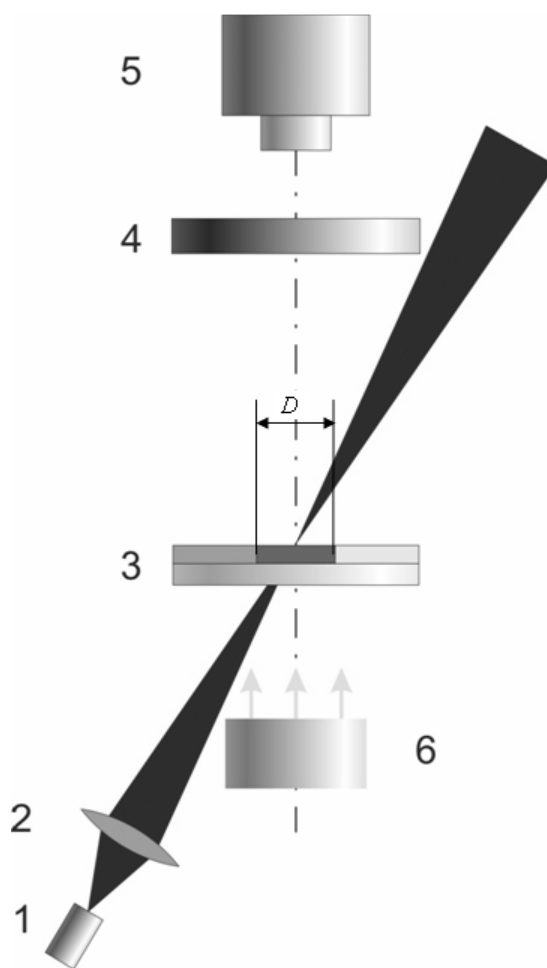


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: (1) ИК лазер, (2) объектив, (3) кювета с водной суспензией, (4) спектральный фильтр для защиты от ИК излучения, (5) CCD камера, (6) источник белого света для подсветки.

излучение под углом примерно 15° . Мощность ИК лазера варьировалась в пределах от 0.1 Вт до 3 Вт.

В кювете находится суспензия черных пигментных чернил (InkTec Corporation [22]). Каждая частица пигмента состоит из сферического полимерного ядра (показатель преломления $n_c = 1.59$) со специальным покрытием и смолы (оболочка) с показателем преломления $n_s = 1.58 + 0.74i$. Средний радиус ядра $a_c = 80$ нм, толщина поглощающей оболочки $a_s = 20$ нм, т.е. суспензия содержит двухслойные частицы со средним радиусом $a_p = a_c + a_s = 100$ нм. В водной среде с показателем преломления

$$n_w = 1.33 \quad (3)$$

теория Ми [23] предсказывает следующие значения сечений экстинкции σ_{ext} и поглощения σ_{abs} :

$$\sigma_{\text{ext}} = 0.587\sigma, \quad \sigma_{\text{abs}} = 0.543\sigma, \quad (4)$$

где геометрическое сечение частицы σ составляет

$$\sigma = \pi a_p^2 = 3.14 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2. \quad (5)$$

В наших условиях использовалась разбавленная суспензия чернил, для которой измеренный коэффициент поглощения равнялся

$$\alpha = 0.60 \text{ см}^{-1}. \quad (6)$$

Это соответствует концентрации частиц

$$N = \frac{\alpha}{\sigma_{\text{abs}}} \approx 0.35 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}. \quad (7)$$

Отсюда объем, приходящийся на одну частицу, равен $N^{-1} = 2.8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3$, и среднее расстояние между частицами составляет $N^{-1/3} \approx 6.6 \cdot 10^{-4} \text{ см} = 6.6 \text{ мкм}$. При плотности частиц $\sim 1 \text{ г/см}^3$, это соответствует концентрации чернил $(4/3)\pi a_p^3 N \approx 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3$.

2. Распределение температуры. Каждая частица эффективно поглощает падающее излучение, и поглощенная энергия в конечном счете передается окружающей воде, повышая ее температуру. Благодаря небольшому расстоянию между частицами, в каждом «физически малом» объеме, содержащем много частиц, устанавливается средняя температура T , а ее распределение может быть определено с помощью закона Фурье для теплопроводности [24]. В стационарных условиях оно описывается уравнением

$$\kappa \nabla^2 T + F = 0, \quad (8)$$

где κ – коэффициент теплопроводности, и F является функцией координат, описывающей плотность источников тепла. Когда пучок света распространяется через среду, поглощенная в единице объема энергия равна $I\alpha$, где I – интенсивность пучка (плотность потока энергии). Очевидно, что при коэффициенте поглощения (6) энергия пучка лишь немного уменьшается при распространении пучка в кювете. Кроме того, в первом приближении можно пренебречь наклоном пучка и предположить, что кювета освещается точно в центре. Тогда можно $I = I(r)$ рассматривать как функцию только одной пространственной координаты – радиального расстояния от оси кюветы r . Будем считать распределение $I(r)$ гауссовым. Тогда функция источника может быть выражена как

$$F(r) = \alpha I(r) = \frac{\alpha Q_0}{\pi b^2} \exp\left(-\frac{r^2}{b^2}\right), \quad (9)$$

где Q_0 есть мощность падающего пучка, а b – радиус фокального пятна (см уравнение (1)). Теперь примем дальнейшие приближения, рассматривая задачу (8) как циркулярно-симметричную, так что T зависит только от r ; это предположение означает пренебрежение теплоотдачей через дно и верхнюю поверхность жидкости в кювете, так что основным механизмом теплопроводности является диффузия тепла в объеме суспензии, где коэффициент теплопроводности равен $\kappa \approx 0.6 \text{ Вт/(м·К)}$. Требуя дополнительно, чтобы на боковых стенках кюветы ($r = D/2$) температура была фиксированной, $T = T_D$ (обычно это комнатная температура, $T_D = 300 \text{ К}$), находим решение задачи (8), (9) в виде

$$\Delta T(r) \equiv T(r) - T_D = \frac{\alpha Q_0}{4\pi\kappa} \left[\text{Ei}\left(-\frac{r^2}{b^2}\right) - \text{Ei}\left(-\frac{D^2}{4b^2}\right) - 2\ln\left(\frac{2r}{D}\right) \right], \quad (10)$$

где $\text{Ei}(-z) = -\int_z^\infty \frac{\exp(-t)}{t} dt$ – интегральная показательная функция [25].

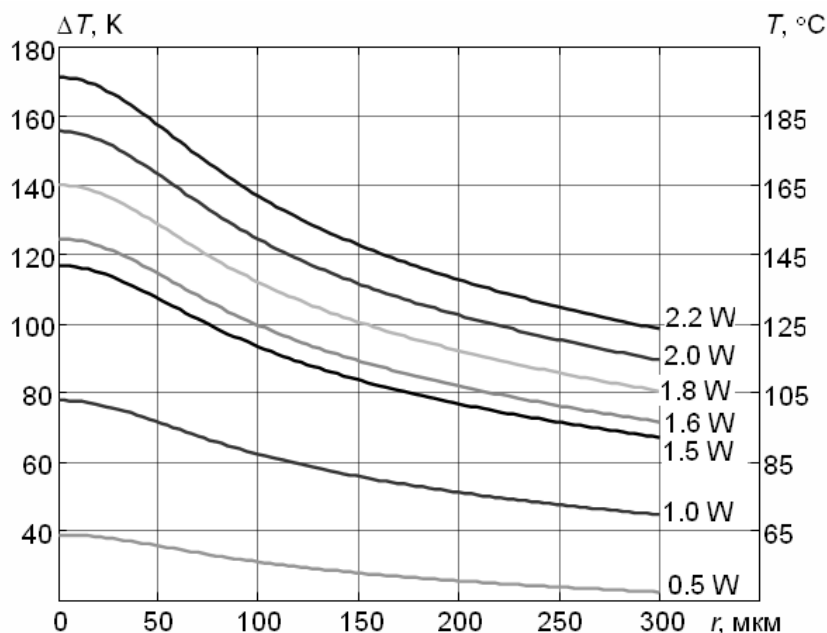


Рис. 2. Распределение температуры вблизи оси кюветы 3 (см. рис. 1), рассчитанное согласно (10) при условиях (1) и (6) для $D = 10$ мм, $\kappa \approx 0.6$ Вт/(м·К) для различных значений падающей мощности Q_0 (указаны около кривых). Левая шкала: локальное превышение температуры над температурой боковой стенки кюветы ($r = D/2$); правая шкала: истинная локальная температура.

Распределение температуры (10) для разных значений мощности лазера приведено на рис. 2.

3. Физическая картина рождения и роста пузырьков. Согласно известным представлениям [2,19–21], первоначальная нуклеация новой фазы (пузырьков) в водной суспензии происходит вокруг одной поглощающей наночастицы в условиях локального перегрева воды выше стандартной температуры кипения 100°C . При этом теоретический предел перегрева – критические условия для воды ($T_c = 374^\circ\text{C}$ при давлении $P_c = 22.09$ МПа) – обычно не достигаются, и новая фаза, благодаря присутствию границ между твердой и жидкой фазами, адсорбированных молекул газа и других дефектов, возникает при более низкой температуре, около $T_g = 200^\circ\text{C}$ [2,21].

В принципе, каждая частица рассматриваемой суспензии представляет собой отдельный источник нагрева и может служить центром нуклеации пузырьков, в образовании которых водяной пар и атмосферные газы, растворенные в воде, играют важную роль [2, 21]. Однако, из-за статистических флуктуаций, рождение единичного пузырька происходит как случайное событие [19, 20] и, скорее всего, случается, когда локальные условия особенно благоприятны, например, когда из-за броуновского движения две или более частицы оказываются аномально близко друг к другу и вызывают местный "избыток" выделившейся энергии. Вероятность такого события выше в областях с более высокой температурой окружающей среды, которая, в свою очередь, является результатом

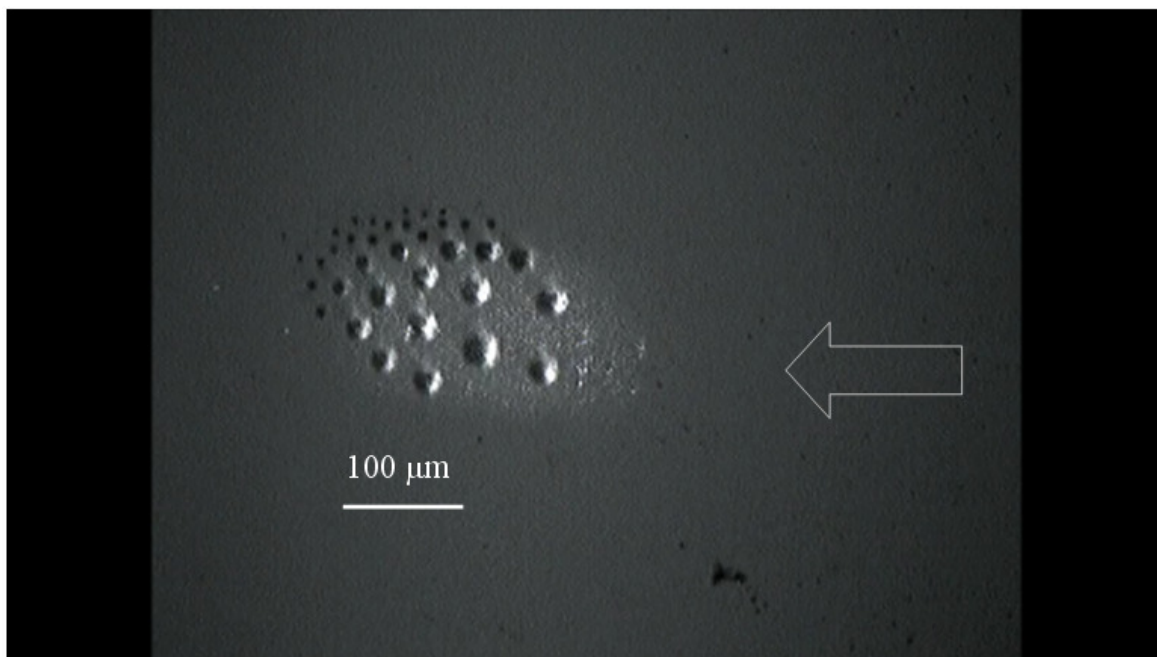


Рис. 3. Вид группы пузырьков через 30 с после их создания ИК пучком мощностью 2.2 Вт. Видно общее смещение группы относительно фокального пятна, обусловленное слабым конвективным потоком жидкости (схематически показан стрелкой).

«коллективного» действия температурных полей отдельных частиц, которые распределены довольно плотно в суспензии. Результирующее среднее распределение температуры обсуждалось выше.

Рис. 2 показывает, что температура среды, близкая к $T_g = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, достигается в центре кюветы, если мощность лазера $Q_0 \geq 2.2\text{ W}$. И действительно, в наших экспериментах значение $Q_0 = 2.2\text{ W}$ определяло порог, ниже которого новые пузырьки не появлялись. Если мощность превышает 2.2 Вт, пузырьки образуются, и, как правило, в возрастающем количестве. Как только мощность опускалась ниже порога, генерация новых пузырьков прекращалась, но эволюция уже возникших продолжалась. Наблюдая за последовательными событиями возникновения пузырьков, мы могли зафиксировать желаемое число пузырьков, а затем, снизив мощность, подавить дальнейшую генерацию.

4. Генерация группы пузырьков. Сразу после рождения пузырьки «чувствуют» среднее температурное поле, соответствующее кривой 2.2 Вт на рис. 2, т. е. находятся при температуре окружающей среды $T_g = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, и продолжают расти. Когда их размеры достигают нескольких микрометров, пузырьки начинают взаимодействовать. Для изучения этой интересной ситуации в эксперименте мы поддерживали мощность лазера выше порога до появления нескольких пузырьков в поле зрения микроскопа, а затем уменьшали ее ниже 2.2 Вт. Дальнейшая эволюция зависит от количества пузырьков и мощности лазера.

Например, рассмотрим ансамбль пузырьков, наблюдаемый через 30 с после начала генерации (рис. 3). Видно, что пузырьки имеют различные размеры, от 10 до 30 мкм, что отражает разное время, прошедшее с момента их рождения, и различия локальных температурных условий, при которых они находят-

ся. Все пузырьки плавают в приповерхностном слое (некоторые из них, первоначально образующиеся в объеме жидкости, быстро поднимаются вверх за счет силы Архимеда). Тем не менее, они не слипаются и не пересекают границы вода-воздух, что может быть объяснено электрическими зарядами пузырьков и водной поверхности. Как известно [26, 27], из-за дипольной природы молекул воды, пузырьки газа в водных растворах адсорбируют отрицательные поверхностные заряды, и формируется двойной электрический слой с диффузным распределением противоположно заряженных (положительных) ионов в окружающем пузырек объеме воды. В результате возникают электростатические силы, которые не дают пузырькам газа сближаться. Подобный двойной электрический слой на границе раздела вода-воздух [28] удерживает пузырьки ниже поверхности жидкости.

Пузырьки всегда держатся вместе в пределах или очень близко к фокальному пятну ИК излучения. Понятно, что это связано с высокой температурой этой области, вне которой они просто не могут существовать – довольно странно, что пузырьки никогда «не пытаются» диффундировать в основную часть объема кюветы. Рис. 3 показывает, что даже поток жидкости со скоростью $v = 150$ мкм/с (который возникает из-за незначительной асимметрии нагрева) не может захватить пузыри. Такой «захват» пузырьков лазерным пучком можно объяснить температурной зависимостью поверхностного натяжения воды, из-за которой на пузырьки действует сила [29]

$$\mathbf{F}_{\text{ST}} = -\pi R^2 \frac{d\gamma}{dT} \nabla T, \quad (11)$$

где R – радиус пузырька и γ – поверхностное натяжение на его границе. Согласно таблицам [30], для воды при температуре кипения $d\gamma/dT = -0.19 \cdot 10^{-3}$ Н/(м·К). Это отрицательное значение вместе со знаком в уравнении (11) означает, что пузырьки имеют тенденцию двигаться в направлении более нагретой области, т.е. к центру фокального пятна.

Для количественных оценок заметим, что в соответствии с рис. 2 градиент температуры в кювете может достигать $|\nabla T| = |dT/dr| \approx 2 \cdot 10^5 \cdot [Q_0]$ К/м, где $[Q_0]$ – падающая мощность в ваттах. Тогда для пузырька с $R = 5$ мкм сила (11) составляет $3.0 \cdot 10^{-9} [Q_0]$ Н. Конечно, это максимальное значение, которое достигается только для пузырьков, находящихся в точках наиболее крутого падения температурной кривой (расстояние от оси кюветы $r \approx 150$ мкм, см. рис. 2), но и для других позиций этой силы достаточно, чтобы удерживать пузырьки вблизи наиболее нагретой области. Можно показать, что в этих же условиях возникает и оптическая (градиентная) сила, стремящаяся «вытолкнуть» пузырьки на периферию пятна, но она оказывается на два порядка меньше тепловой силы (11).

Таким образом, неоднородность температуры удерживает пузырьки вблизи друг друга в области высокой интенсивности ИК излучения, а двойные электрические слои создают отталкивающие силы ближнего радиуса действия между пузырьками. Это создает условия, близкие к условиям формирования ближнего порядка в конденсированных средах: плотно упакованные пузырьки образуют квазиупорядоченные структуры, которые "заполняют" ИК-освещенную

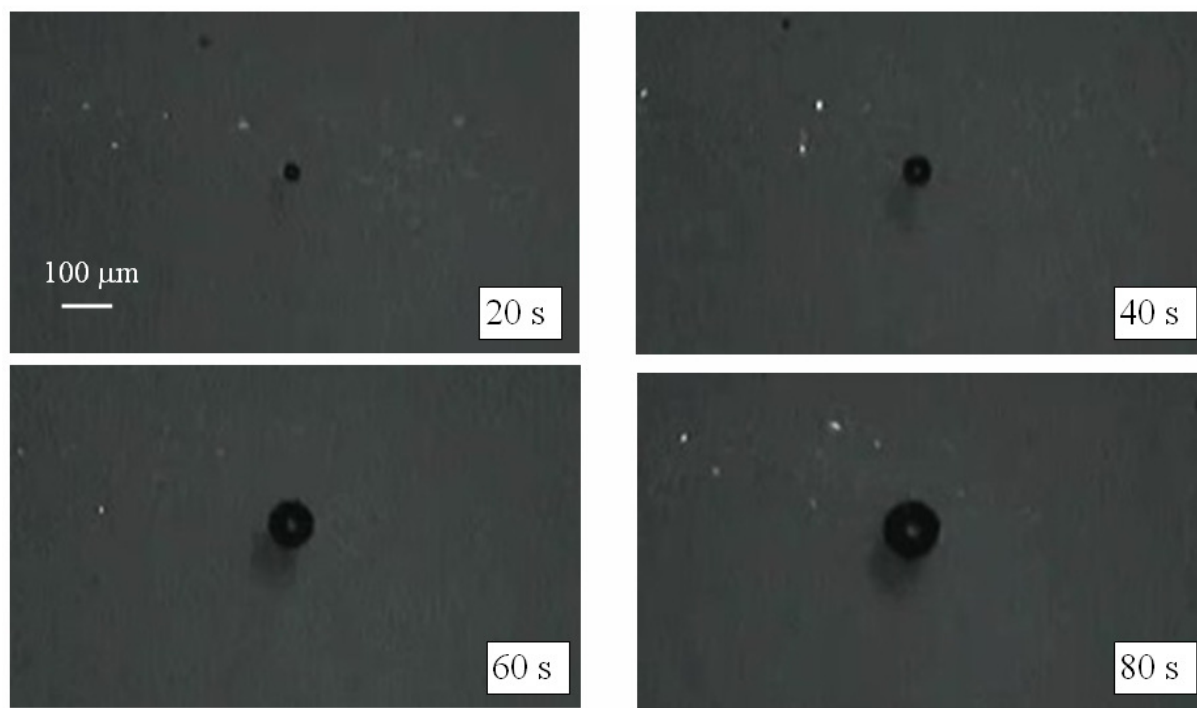


Рис. 4. Последовательные стадии роста пузырька при мощности ИК излучения $Q_0 = 2.0$ Вт; указаны временные интервалы с момента рождения пузырька.

область и устойчивы к механическим возмущениям. Этот факт является перспективным для различных методов манипуляции, так как позволяет легко осуществлять прецизионный перенос групп пузырьков в любую желаемую область кюветы.

5. Режим генерации единичных пузырьков. В случае множественного образования пузырьков, рассмотренном выше, рост пузырьков ограничивается их размерами. Если на первом этапе, при $Q_0 > 2.2$ Вт, несколько пузырьков возникло в ИК-освещенной области, и затем мощность опущена несколько ниже порога $Q_0 = 2.2$ Вт, они по-прежнему растут, пока не достигается «плотноупакованная» конфигурация типа, представленного на рис. 3. Более подробно закономерности роста пузырька могут быть изучены в более простых ситуациях, которые реализуются, когда наблюдается только один «выживший» пузырек. При этом, после того, как Q_0 снижается ниже порога 2.2 Вт, пузырек продолжает расти со скоростью, которая зависит от фактического значения Q_0 , пока он не расширится практически до размеров всей ИК-освещенной области (см. рис. 4 и 5). Однако по достижении $Q_0 = 1.5$ Вт рост пузырька прекращается и ниже 1.5 Вт сменяется уменьшением его размеров; это второй порог мощности, при котором нагрев воды становится недостаточным для поддержания стабильных пузырьков. При $Q_0 < 1.5$ Вт, чем меньше Q_0 , тем быстрее происходит коллапс пузырька, и при $Q_0 = 0.5$ Вт пузырьки исчезают практически мгновенно (из-за низкого временного разрешения нашего эксперимента можно сказать лишь, что пузырек схлопывается менее чем за секунду).

Эти закономерности могут быть интерпретированы на основании данных рис. 2. Ход кривой для $Q_0 = 1.5$ Вт позволяет предположить, что температура

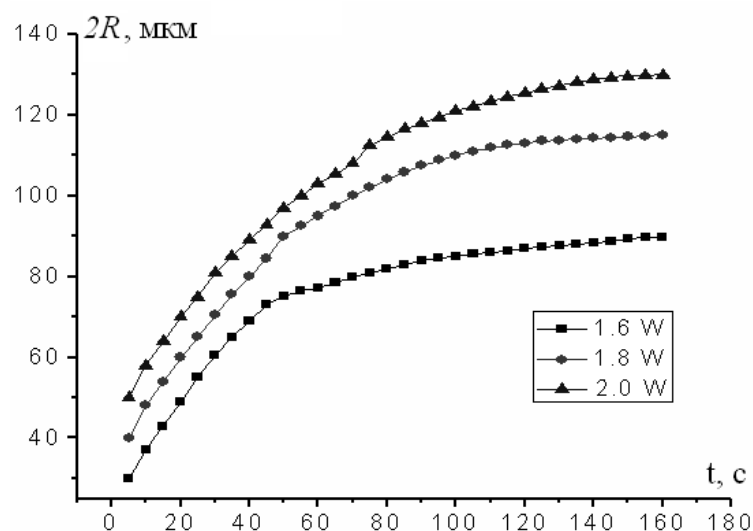


Рис. 5. Временные зависимости размера пузырьков для различных мощностей ИК излучения лазера (сравнить с рис. 2).

$T_B = 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ необходима для поддержания пузырька. Естественно считать, что пузырек растет, пока его граница не достигает области, где локальная температура $T(r) = T_B$. Как видно на рис. 2, это означает, что при $Q_0 = 1.6\text{ Вт}$ стационарный (конечный) диаметр пузырька составляет около 80 мкм, что согласуется с рис. 5. Для $Q_0 = 1.8\text{ Вт}$ и $Q_0 = 2.0\text{ Вт}$, аналогичное рассуждение дает окончательный размер пузыря ~150 мкм и ~220 мкм, соответственно. Расхождение с реально наблюдаемыми значениями, представленными на рис. 5, можно объяснить идеализациями, сделанными при расчете распределения температуры на рис. 2. Кроме того, наличие большого пузырька существенно изменяет условия для поглощения света и передачи тепла; на самом деле, анализ температуры в разделе 2 адаптирован к «начальной» стадии нагрева, которая определяет рождение пузырька, и его применение на поздних стадиях роста пузырька вряд ли может принести что-нибудь большее, чем качественные результаты.

Заметим, что выполненный анализ роста одиночного пузырька проливает дополнительный свет на закономерности «групповой» генерации, рассмотренной в разделе 3. Можно заметить хоть и грубое, но достаточно явное соответствие между «конечными» размерами пузырьков 80 мкм, 150 мкм и 220 мкм (рис. 5) и размерами областей, занятых плотно упакованными пузырьками при падающей мощности 1.6 Вт, 1.8 Вт и 2.0 Вт. Это соответствие вполне ожидаемо, поскольку температурные условия для существования малых (~10 мкм) и больших (~40 мкм) пузырьков в целом аналогичны.

Заключение. Описан метод управляемой генерации парогазовых микропузырьков и их ансамблей в водной суспензии с поглощающими наночастицами. Пузырьки образуются под действием умеренно сфокусированного непрерывного лазерного излучения, которое вызывает неоднородный нагрев тонкого слоя суспензии. После того, как суспензия достаточно перегрета, в освещенной области реализуются пороговые условия для образования пузырьков, и они возникают последовательно в случайные моменты времени; когда нагрев умень-

шается ниже порога, образование новых пузырьков подавляется, но уже существующие остаются стабильными и могут расти дальше, уменьшаться или коллапсировать в зависимости от мощности лазерного пучка. Такие зависимости создают эффективные каналы для регулирования количества пузырьков (от одного до нескольких десятков) и их размеров.

Пузырьки концентрируются в приповерхностном слое жидкости в пределах ограниченной области, приблизительно соответствующей фокальному пятну лазерного пучка. Это связано с распределением температуры перегрева, необходимого для существования пузырьков, и с температурной зависимостью поверхностного натяжения, которая заставляет пузырьки двигаться в сторону более высоких температур. Однако двойные электрические слои, образующиеся на границах пузырьков и на поверхности жидкости, приводят к возникновению отталкивающих сил, которые не дают пузырькам сливаться и прилипать к поверхности воды. В результате образуются квазиупорядоченные пространственные распределения пузырьков, которые устойчивы к механическим возмущениям, вызванным, например, направленными потоками жидкости. Эта особенность открывает интересные и ценные возможности в технике манипулирования микропузырьками, позволяющие легко и надежно транспортировать их к желаемой точке внутри водного раствора. Результаты могут быть полезны в разнообразных применениях для прецизионного переноса и распределения микро- и наночастиц вещества в нанотехнологии и в биомедицинских исследованиях.

Литература:

1. *Baffou G. and Rigneault H.* Femtosecond-Pulsed Optical Heating of Gold Nanoparticles // *Journals Physical Review B.* – 2011. – Vol.84. – P. 035415.
2. *Fang Z., Zhen Y. R., Neumann O., Polman A., García de Abajo F. J., Nordlander P. and Halas N. J.* Evolution of light-induced vapor generation at a liquid-immersed metallic nanoparticle // *Nano Letters.* – 2013. – Vol. 13(4). –P. 1736–1742.
3. *Boyd D. A., Adleman J. R., Goodwin D. G. and Psaltis D.* Chemical separations by bubble-assisted interphase mass-transfer // *Analytical Chemistry.* – 2008. – Vol. 80(7). – P. 2452–2456.
4. *Boyd D. A., Greengard L., Brongersma M., El-Naggar M. Y. and Goodwin D. G.* Plasmon-assisted chemical vapor deposition // *Nano Letters.* 2006. – Vol. 6(11). P. 2592–2597.
5. *C. Li, Z. Wang, P. I. Wang, Y. Peles, N. Koratkar and G. P. Peterson* Nanostructured copper interfaces for enhanced boiling // *Small.* – 2008. – Vol. 4(8). P. 1084–1088.
6. *E. Lukianova-Hleb, Y. Hu, L. Latterini, L. Tarpani, S. Lee, R. A. Drezek, and D.O. Lapotko* Plasmonic nanobubbles as transient vapor nanobubbles generated around plasmonic nanoparticles // *ACS Nano.* 2010. – Vol. 4(4). – P. 2109–2123.

7. *J. Kao, X. Wang, J. Warren, J. Xu, and D. Attinger* A bubble-powered micro-rotor: conception, manufacturing, assembly and characterization // *Journal of Micromechanics and Microengineering*. – 2007. Vol. 17(12). – P. 2454–2460.
8. *A. Hashmi, G. Yu, M. Reilly-Collette, G. Heiman, and J. Xu* Oscillating bubbles: a versatile tool for lab on a chip applications // *Lab on a Chip*. – 2012. – Vol. 12(21). – P. 4216–4227.
9. *C. Zhao, Y. Liu, Y. Zhao, N. Fang, and T. J. Huang*, A reconfigurable plasmofluidic lens // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4. – P. 2305.
10. *P. Marmottant and S. Hilgenfeldt* A bubble-driven microfluidic transport element for bioengineering // *PNAS*. – 2004. – Vol. 101(26). – P. 9523–9527.
11. *S. Lal, S. E. Clare, and N. J. Halas* Nanoshell-Enabled Photothermal Cancer Therapy: Impending Clinical Impact // *Acc. Chem. Res.* – 2008. – Vol. 41(12). – P. 1842–1851.
12. *M. Delcea, N. Sternberg, A. M. Yashchenok, R. Georgieva, H. Baumler, H. Mohwald, and A. G. Skirtach* Nanoplasmonics for Dual-Molecule Release through Nanopores in the Membrane of Red Blood Cells // *ACS Nano*. – 2012. – Vol. 6(5). – P. 4169–4180.
13. *P. Ghosh, G. Han, M. De, C. K. Kim, and V. M. Rotello* Gold Nanoparticles in Delivery Applications // *Advanced Drug Delivery Reviews*. – 2008. – Vol. 60(11). – P. 1307–1315.
14. *S. V. Oshemkov, L. P. Dvorkin, and V. Y. Dmitriev* Trapping and manipulating gas bubbles in water with ultrashort laser pulses at a high repetition rate // *Technical Physics Letters*. – 2009. – Vol. 35(3). – P. 282–285.
15. *V. Kotaidis, C. Dahmen, G. von Plessen, F. Springer, and A. Plech* Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water // *The Journal of Chemical Physics*. – 2006. – Vol. 124(18). – P. 184702.
16. *M. T. Carlson, A. J. Green, and H. H. Richardson* Superheating water by CW excitation of gold nanodots // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12(3). – P. 1534–1537.
17. *I. Akhatov, N. Vakhitova, A. Topolnikov, K. Zakirov, B. Wolfrum, T. Kurz, O. Lindau, R. Mettin, and W. Lauterborn* Dynamics of laser-induced cavitation bubbles // *Experimental Thermal and Fluid Science*. – 2002. – Vol. 26. – P. 731–737.
18. *S. F. Rastopov, and A. T. Sukhodol'sky* Cluster nucleation in the process of CW laser induced thermocavitation // *Physics Letters A*. – 1990. – Vol. 149(4). – P. 229–232 (1990).
19. *J.C. Ramirez-San-Juan, E. Rodriguez-Aboytes, A. E. Martinez-Canton, O. Baldovino-Pantaleon, A. Robledo-Martinez, N. Korneev, and R. Ramos-Garcia* Time-resolved analysis of cavitation induced by CW lasers in absorbing liquids // *Optics Express*. – 2010. – Vol. 18(9). – P. 8735–8742.
20. *J. P. Padilla-Martinez, C. Berrospe-Rodriguez, G. Aguilar, J. C. Ramirez-San-Juan and R. Ramos-Garcia* Optic cavitation with CW lasers: A review // *Physics of Fluids*. – 2014. – Vol. 26 (12). – P.122007.
21. *G. Baffou, J. Polleux, H. Rigneault, and S. Monneret* Super-heating and micro-bubble generation around plasmonic nanoparticles under cw illumination // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – Vol. 118(9). – P. 4890–4898.

22. *O. V. Angelsky, A. Ya. Bekshaev, P. P. Maksimyak, A. P. Maksimyak, S. G. Hanson, and C. Yu. Zenkova* Self-action of continuous laser radiation and Pearcey diffraction in a water suspension with light-absorbing particles // *Optics Express*. – 2014. – Vol. 22(3). – P. 2267-2277.
23. *C. Mätzler* MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption. Version 2. – IAP Research Report. – 2002. – №11 (Institut für angewandte Physik, Universität Bern, 2002).
24. *N. V. Tsederberg*, Thermal conductivity of gases and liquids. – MIT press, 1965.
25. *M. Abramovitz, I. Stegun* Handbook of mathematical functions. – National Bureau of Standards, Applied Mathematics Series, 1964. – 55p.
26. *С.С. Духин, В.В. Дерягин*. Электрофорез. – М.: Наука, 1975. – 332 с.
27. *W. Jia, S. Ren, and B. Hu* Effect of Water Chemistry on Zeta Potential of Air Bubbles // *Electrochem. Sci.* – 2013. – Vol. 8, 5828–5837.
28. *M. Chaplin* Theory vs Experiment: What is the Surface Charge of Water? // *Water*. – 2009. – Vol. 1(1). – P.1–28.
29. *Y.Y. Geguzin* Bubbles. – Moscow, Nauka, 1985. (In Russian).
30. *N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, and L. D. Voljak* International tables of the surface tension of water // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1983. – Vol. 12(3). – P. 817–820.

***Angelsky O. V., Bekshaev A. Ya., Maksimyak P. P.,
Maksimyak A. P., Kontush S. M.***

Laser-induced controllable generation of micro-bubbles on water suspension of absorptive colloid particles

SUMMARY

Micrometer-sized bubbles are formed in the water suspension with absorptive pigment particles due to local heating. The heating is performed by moderately focused CW near-infrared laser radiation with controllable power. Depending on the laser power, regimes of the bubble generation, stable growth of the existing bubbles, stationary bubbles and their shrinkage and collapse are realized. The physical pattern is interpreted based on the temperature conditions in the suspension. We show the possibilities for generation of single bubbles as well as groups of bubbles with controllable sizes and numbers. The bubbles form quasi-ordered structures within the laser-illuminated region. They can be transported together with the focal spot. The results are useful for applications associated with the precise manipulation in nano- and micro-engineering problems.

**Ангельський О. В., Бекшаєв А. Я., Максимяк П. П.,
Максимяк А. П., Контуш С. М.**

**Лазерно-індукована керована генерація мікропухирців
в водній суспензії поглинаючих колоїдних частинок**

АНОТАЦІЯ

Парогазові бульбашки мікронних і нанометрових розмірів утворюються в результаті локального нагріву водної суспензії, що містить поглинаючі частки пігмента діаметром 100 нм. Нагрівання здійснюється за допомогою безперервного лазерного випромінювання регульованої потужності ближнього ІК діапазону (980 нм), сфокусованого в фокальній плямі діаметром приблизно 100 мкм в шарі суспензії товщиною 2 мм. Залежно від потужності лазера, можна здійснити чотири режими: (1) первинне утворення бульбашок, (2) стійке зростання існуючих бульбашок, (3) стаціонарне існування бульбашок і (4) скорочення і колапс бульбашок. Така поведінка інтерпретується на підставі температурних умов в кюветі. Показана можливість утворення одиничних бульбашок і груп бульбашок з керованими розмірами. Бульбашки зосереджені в освітленій лазером області і формують квазіупорядковані структури; вони можуть бути легко переміщені в об'ємі рідини разом з фокальною плямою. Отримані результати можуть бути корисні для додатків, пов'язаних з прецизійною маніпуляцією і наноінженерією.

АВТОРСЬКИЙ ПОКАЖЧИК

А		Л	
Авдєєва Л.Ю.	142	Литвиненко О. О.	69
Альо́хін А. Д.	8	М	
Алтоїз Б. А.	61, 90	Макаренко А.А.	142
Ангельский О. В.	164	Максимьяк А. П.	164
Асланов С. А.	126	Максимьяк П. П.	164
Б		О	
Бекшаєв А. Я.	164	Оліфіренко Ю. А.	96
Буйновський С. Н.	117	Орловська С. Г.	29
Буланін Ф. К.	117		
В		П	
Вишняков В. І.	152	Полетаєв М. І.	117
Волошин В.С.	46		
Г		Р	
Головко В. В.	96	Рокицька Г. В.	36
Гоцульский В. Я.	20	Рокицький М. О.	36
Гуцол О. О.	77		
Д		С	
Дараков Д. С.	96	Савін С. Н.	61, 90
Дорош А. К.	77	Сідоров О. Е.	117
Драган Г. С.	69	Скоржевський А. В.	61, 90
		Стіранец М. В.	20
З		Х	
Зінченко Ю.О.	46	Ханчич К. Ю.	20
І		Ч	
Іваницький Г. К.	142	Черненко О. С.	46, 105
Іонов Р. С.	61		
К		Ш	
Калінчак В. В.	29, 46, 96, 105	Шевченко М. М.	69
Карімова Ф. Ф.	29	Шевчук А. В.	77
Контуш С. М.	164	Шевчук В. Г.	117
Копійка О. К.	96	Шкоропадо М. С	29
Корчагіна М. М.	105	Шут А. М.	36
Косой М. Б.	126	Шут М. І.	36
Куземко Р. Д.	46		

NAME INDEX

A

Alekhin A. D.	8
Altoiz B. A.	61, 90
Angelsky O. V.	164
Aslanov S. A.	126
Avdeyeva L. Y.	142

B

Bekshaev A. Ya.	164
Bulanin P. K.	117

C

Chernenko A. S.	46, 105
-----------------	---------

D

Darakov D. S.	96
Dorosh A. K.	77
Dragan G. S.	69

G

Gotsulskiy V. Ya.	20
Golovko V. V.	96

H

Hutsol O. A.	77
--------------	----

I

Ionov R. S.	61
Ivanitsky G. K.	142

K

Kalinchak V. V.	29, 46, 96, 105
Karimova F. F.	29
Khanchych K. Yu.	20
Korchagina M. N.	105
Kosoy M. B.	126
Kontush S. M.	164
Kopiyka A. K.	96
Kuzemko R. D.	46

L

Lytvynenko O. O.	69
------------------	----

M

Makarenko A. A.	142
Maksimyak A. P.	164
Maksimyak P. P.	164

O

Olifirenko J. O.	96
Orlovskaya S. G.	29

P

Poletaev N. I.	117
----------------	-----

R

Rokitskaya G. V.	36
Rokitskiy M. A.	36

S

Savin S. N.	61, 90
Shevchenko M. M.	69
Shevchuk A. V.	77
Shevchuk V. G.	117
Shkoropado M. S.	29
Shut A. M.	36
Shut N. I.	36
Skorzhevsky A. V.	61, 90
Stiranets M. V.	20
Sydorov O. E.	117

V

Vishnyakov V. I.	152
Voloshin V. S.	46

Z

Zinchenko Yu. A.	46
------------------	----

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ СТАТЕЙ

1. У науковому збірнику публікуються статті з оригінальними результатами наукових досліджень з тематики:

- випаровування, конденсація, коагуляція і електрична зарядка аерозолів, механізми їх утворення і переносу;
- горіння аеродисперсних систем;
- тепломасообмін і газодинамічні явища в дисперсних системах при фазових і хімічних перетвореннях;
- низькотемпературна плазма з конденсованою дисперсною фазою.

2. Статті з результатами досліджень, виконаними в організаціях, подаються з дозволом цієї організації на публікацію і супровідним листом. Рукопис підписується авторами (автором). На окремому листі необхідно вказати прізвище, ім'я, по батькові, місце роботи, посаду, контактні телефони і адреси (електронний і поштовий).

3. Текст статей представляється в двох екземплярах на українській, російській або англійській мові з двома анотаціями на двох (з трьох вказаних) мовах, відмінних від мови оригіналу статті і електронним файлом на електронну адресу редакції. Файл створюється в Word і повинен містити текст статті, анотацію і рисунки. Назва файлу утворюється від прізвища першого автора.

4. Статті проходять наукове рецензування. У разі негативної рецензії стаття присилається на доопрацювання або відхиляється.

Оформлення статті

Матеріал статті повинен бути викладений в наступній послідовності:

- 1) номер УДК;
- 2) ініціали і прізвища авторів;
- 3) назва організації (й), що представляє (ють) статтю (якщо організацій більше, ніж одна, після прізвища кожного автора ставиться знак виноски (1, 2 і т. д.), а нижче указуються всі організації, назви міст, електронна пошта одного з авторів;
- 4) назва статті;
- 5) анотація;
- 6) текст статті;
- 7) література;
- 8) анотації на 2-х згаданих вище мовах, відмінних від мови оригіналу статті, з прізвищами і ініціалами авторів і назвою статті.

Об'єм статті, включаючи рисунки, літературу, анотації, не повинен перевищувати 10 сторінок тексту, надрукованого на комп'ютері через 1 інтервал (з розміром букв 14 pt). Поля: ліве - 20 мм, праве 20 мм, вверху 20 мм, внизу 20 мм. Назва статті, прізвища авторів і назва організацій друкуються буквами, розміром 14 pt з міжрядковою відстанню між УДК, назвою статті і прізвищами авторів 1.5 інтервалу.

Формули: Набираються шрифтом розміру 14 пунктів. Розміри формул однакові по всьому тексту. Слід уникати індексів у індексів і ступенів у ступенів. Застосовується скрізна нумерація формул: (1), (2) і так далі. Грецькі букви та позначення хімічних формул завжди прямі. Вектори і матриці набирати напівжирним прямим шрифтом (стрілка над вектором не використовується). Індеси (латинські букви) у формулах набираються курсивом, за винятком скорочень слів типу *min*, *max*, *eff*, а також нуля, які набирається прямим шрифтом. Прямим шрифтом набираються також функції, наприклад $\sin 2x$, $\cos \omega t$ і так далі.

Таблиці. Таблиці нумерують тільки в тому випадку, якщо їх більше однієї. Відступ до таблиці і після неї – 2 інтервали. При необхідності таблиці можуть мати заголовок і примітку.

Ілюстрації. Ілюстрації виконуються по ходу викладення тексту статті по мірі їх згадки в тексті в rсх - форматі або іншому поширеному форматі. Під рисунком друкується відповідний підпис. Написи, що ускладнюють сприйняття рисунку, замінювати цифровими або буквеними позначеннями і переносити в текст статті або в підпис під рисунком. Всі позначення на рисунку повинні відповідати позначенням в тексті. Нумерацію кривих на рисунку вести зверху вниз, зліва направо. Розмір рисунка повинен бути не менше 50х50 мм і не більше 100х100 мм.

Література. Після тексту статті через 2 інтервали друкується список літературних джерел, використаних в статті, на мові оригіналу за зразком:

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.

Статті:

- 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. *Калинчак В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // *Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки*. – 1999. – Т.4, вип.4. – С.12-16.
- d. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // *Physica A*. – 2001. – V.298. – P. 237-254.

Тези:

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.

Анотація. передуюча тексту статті, пишеться на мові статті одним абзацом, розміром букв 12 pt, об'ємом 6-10 рядків. Анотації на інших мовах до тексту статті надаються після списку літератури. Анотаціям передують прізвища і ініціали авторів і назва статті. Після слова “АНОТАЦІЯ” або “SUMMARY” з абзаца друкується текст анотації.

Наукове видання

**ФІЗИКА
АЕРОДИСПЕРСНИХ
СИСТЕМ**

Випуск 53

Науковий збірник

Російською, українською та англійською мовами

Головний редактор **В.В. Калінчак**

Підписано до друку 10.02.2017. Формат 60х84/16.
Умов.-друк. арк. 8.2 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

