

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

Физика аэродисперсных систем

ВЫПУСК 51

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ СБОРНИК

Основан в 1969 г.

**О д е с с а
«Одесский национальный
университет»
2014**

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

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

Редакционная коллегия:

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

Печатается по решению Ученого совета ОНУ
от 27 января 2015 г.

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

Адрес редакционной коллегии:

65082, Одесса, ул. Пастера, 27,

Национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра теплофизики,
тел. 048 / 723-12-03, 723-62-27

Ред. коллегия «Физика аэродисперсных систем»: www.fas-onu.net

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

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕПЛОФИЗИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Михайленко В.И., Поповский А.Ю.

- Зависимость толщины ЭЖК-слоя от температуры. Часть 1.
Эстафетная модель..... 5

Михайленко В.И., Поповский А.Ю.

- Зависимость толщины ЭЖК-слоя от температуры. Часть 2.
Двухкомпонентная модель..... 12

Алехин А.Д., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г., Войтешенко А.В.

- Температурная зависимость вязкости раствора изомасляная кислота-
вода вдоль критической изоконцентрации и границы раздела фаз..... 18

Сайко П. А., Шаповалов И.П.

- Магнитное упорядочение мелкодисперсного магнетика во внешнем
магнитном поле..... 27

Khanchych K.Y., Melnyk Y.A., Gotsulskiy V. Y.

- Peculiarities of the light scattering in dilute water-glucose solutions..... 33

ТЕПЛОМАССОБМЕН

Калинчук В.В., Черненко А.С., Калугин В.В., Софронков А.Н.

- Гистерезис теплообмена при неизотермическом окислении
примесей горючих газов в воздухе на платиновой проволоке..... 41

ФИЗИКА ГОРЕНИЯ

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

- Combustion characteristics of alkane two-droplet array. Part 1. Two
droplet array of n-Octadecane..... 54

Головко В.В.

- Противоточное тление горючих растительных материалов..... 60

Черненко А.С.

- Зажигание и горение частиц древесного угля в азотно-кислородных
смесях комнатной температуры. Часть I. Экспериментальные
исследования в воздухе..... 67

<i>Копейка А.К., Дараков Д.С., Олифиренко Ю.А., Раславичус Л.</i> Воспламенение капель одноатомных спиртов и метиловых эфиров растительных масел.....	73
---	----

ГАЗОДИНАМИКА

<i>Кузнецов А.А., Конопасов Н.Г.</i> Генерация носителей электрического заряда малой подвижности.....	79
--	----

ФИЗИКА АЭРОЗОЛЕЙ

<i>Вишняков В.И., Киро С.А., Опря М.В., Эннан А.А.</i> Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. Часть V. Формирование конечных агломератов.....	87
--	----

<i>Вишняков В.И., Киро С. А., Опря М.В., Эннан А.А.</i> Униполярная зарядка частиц сварочного аэрозоля и их распределение по зарядам.....	99
---	----

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

<i>Контущ С.М., Щекатолина С.А., Гужва А.Ю., Бурлака Т.В.</i> Лазерные счетчики частиц аэрозоля для экологических измерений....	109
--	-----

<i>Черненко А.С., Зинченко Ю.А., Калинин В.В., Косолап Н.В.</i> Определение дисперсного состава и формы частиц пыли методом цифровой микроскопии.....	115
---	-----

<i>Именной указатель</i>	124
<i>Правила для авторов.....</i>	125

ТЕПЛОФИЗИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

УДК 539.2.535.37, 541.18.

Михайленко В.И., Шакурн К.С., Поповский А.Ю., Бутенко А.Ф.

Одесская национальная морская академия,

E-mail: vim22-06-1939m@gambler.ru

Зависимость толщины ЭЖК слоя от температуры.

1. Эстафетная модель

В рамках предложенной ранее теоретической модели проведен расчёт температурной зависимости толщины ориентационно упорядоченного пристенного слоя нитробензола в симметричной прослойке, сформированной твердыми подложками различной природы. Предполагается, что твердая подложка индуцирует ориентационную упорядоченность в сверхтонкой прослойке жидкости (порядка нескольких молекулярных слоёв), а далее параметр порядка переносится вглубь жидкости „эстафетным путем”, обусловленным межмолекулярным взаимодействием. Результаты расчётов согласуются с экспериментальными данными.

Введение. Ранее установлено, что при определенных условиях жидкости с анизометрическими молекулами могут образовывать вблизи поверхности лиофильной твёрдой подложки особую пространственно ограниченную жидкокристаллическую фазу, названную эпитропным жидким кристаллом (ЭЖК) [1]. ЭЖК – слой простирается вглубь жидкости на несколько сотен или даже тысяч молекулярных слоёв и отделен сравнительно резкой границей от изотропной жидкой фазы.

Крайне важным для понимания природы ЭЖК состояния является вопрос о ее температурной устойчивости, т.е. исследование того, как ее характеристики (и, в частности, толщина) изменяются с температурой. В настоящей работе исследуются температурные характеристики классической ЭЖК фазы нитробензола ($C_6H_5NO_2$), которая формируется вблизи проводящей подложки. Известно, что фактор проводимости оказывает существенное влияние на равновесную толщину ЭЖК слоя, это определило особенности проведения экспериментального исследования.

Эксперимент. Для исследования температурной зависимости толщины пристенного ЭЖК слоя применялись различные физические методы [1]. Однако, наиболее удобным оказался метод исследования дихроизма поглощения, который был разработан в варианте сканирования по толщине симметричной клиновидной прослойки на максимуме полосы поглощения препарата [1]. При изучении ЭЖК фазы нитробензола, образованной вблизи лиофилизированных кварцевых подложек, длина волны сканирующего светового зонда составляла

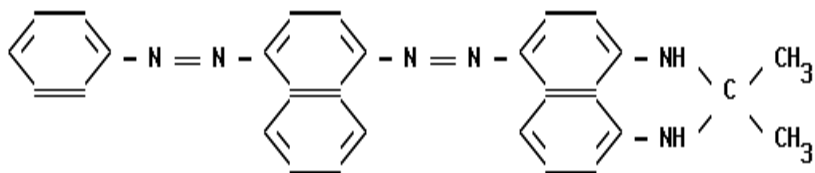


Рис. 1 Структурная формула черного судана.

262 нм, что соответствовало максимуму собственной $\pi-\pi^*$ полосы поглощения. Высокое значение экстинкции на максимуме этой полосы позволяло надежно исследовать особенности структуры симметричной прослойки нитробензола в диапазоне толщин $0,02 \div 0,15$ мкм. Вместе с тем, такая методика становится непригодной для изучения структуры пристенных слоев вблизи проводящих подложек. Поскольку вблизи проводящих подложек равновесная толщина пристенного ЭЖК слоя значительно увеличивается, то фактор высокого значения экстинкции в максимуме полосы собственного поглощения играет скорее отрицательную роль. Это связано с тем, что для диапазона толщин $d \sim 0,5$ мкм уровень полезного сигнала пропускания убывает в ~ 2000 раз, он становится сопоставимым с уровнем шума, что значительно увеличивает погрешность измерений. Поэтому для исследования свойств ЭЖК слоев вблизи проводящих подложек нами применялась модификация метода дихроизма, которая заключалась в изучении примесного поглощения «гостя» растворенного в матрице исследуемого препарата. В качестве такого гостя использовался органический краситель – черный судан, структурная формула которого представлена на рис. 1.

Это соединение обладает хорошей растворимостью в полярных и неполярных органических жидкостях и имеет высокую экстинкцию в области видимого спектра ($\nu \sim 17500$ см⁻¹). Абсолютная величина экстинкции примерно в 10 раз превышает экстинкцию собственных полос поглощения нитробензола. Фактор ориентационной упорядоченности матрицы обуславливает упорядоченность молекул примеси (концентрация примеси $C \sim 0,1 \div 0,3$ весовых % незначительно влияет на характер структуры матрицы). Отметим, что неполная изоморфность молекул матрицы и молекул примеси обуславливает необходимость с известной степенью осторожности подходить к точности абсолютных оценок метода примесного поглощения. Фактор неполной изоморфности в первую очередь сказывается на оценке величины параметра ориентационной упорядоченности молекул матрицы по экспериментально определяемым значениям параметра порядка S примеси, а в меньшей степени влияет на оценку толщины пристенного ЭЖК слоя. С целью дополнительной проверки влияния фактора неизоморфности нами проводились исследования с использованием другой «гостевой» примеси – судана красного, которые привели к сопоставимым значениям оценок параметра порядка и толщины пристенного ЭЖК слоя.

Поскольку сканирование по толщине клиновидной прослойки проводилось в геометрии «на просвет», то толщина металлического покрытия должна была

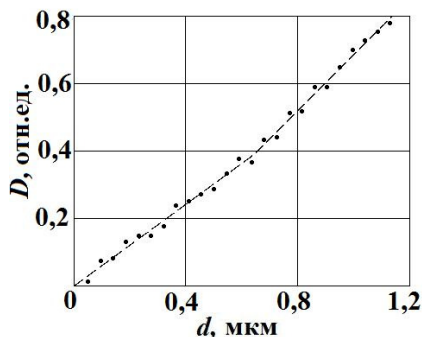


Рис. 2 Оптическая плотность черного судана в растворе нитробензола в функции толщины клиновидной прослойки. Температура 7,2°С.

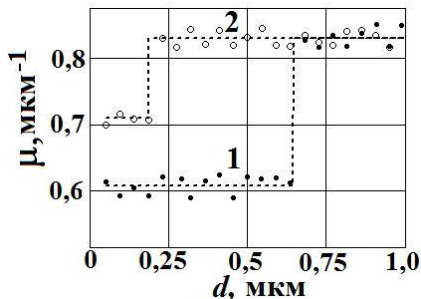


Рис. 3 Зависимость примесного коэффициента поглощения черного судана в прослойке нитробензола для температуры матрицы: 1 – 7,2°С и 2 – 26,5°С.

быть достаточно малой, чтобы обеспечить прозрачность его. Такие сверхтонкие (толщина $h \sim 0,1$ мкм оценивалась интерферометрически и по величине удельного поверхностного сопротивления) полупрозрачные металлические (нихромовые) покрытия наносились методом термического напыления в вакууме на предварительно нагретую (для увеличения величины адгезии) кварцевую подложку. Препарат в кювете термостатировался в диапазоне температур $(6 \div 60)^\circ\text{C}$ с точностью не хуже $\pm 0,2^\circ\text{C}$.

Было установлено, что протяженность ЭЖК слоя существенно выше ($\sim 0,3$ мкм), сравнительно со случаем диэлектрических подложек ($\sim 0,05$ мкм). Характерный вид экспериментальной зависимости оптической плотности исследуемой системы от толщины показан на рис. 2.

Аппроксимация этой зависимости ломаной линейной зависимостью (угловые коэффициенты прямых и точка перелома выбирались из условия минимума общей дисперсии) позволяла получить зависимость «локального» коэффициента поглощения препарата на данной толщине. Близость получаемой зависимости к линейной обуславливает незначительное влияние фактора перекрытия ЭЖК слоев ограничивающих подложек на их свойства. На рис. 3 представлена зависимость коэффициентов поглощения от толщины прослойки для двух температур – $7,2^\circ\text{C}$ и $26,5^\circ\text{C}$.

Температурная зависимость толщины пристенного ЭЖК слоя нитробензола вблизи поверхности проводящей подложки представлена на рис. 4. Как видно из рис.4 при охлаждении и приближении к температуре кристаллизации ($5,7^\circ\text{C}$) толщина ЭЖК слоя существенно возрастает.

Теоретическая модель. Из общих физических соображений следует, что толщина ЭЖК слоя должна уменьшаться при нагревании, поскольку при этом уменьшаются силы взаимодействия частиц жидкости как между собой, так и между твердой подложкой. В работе [2] предложена модель ЭЖК кристалла, в

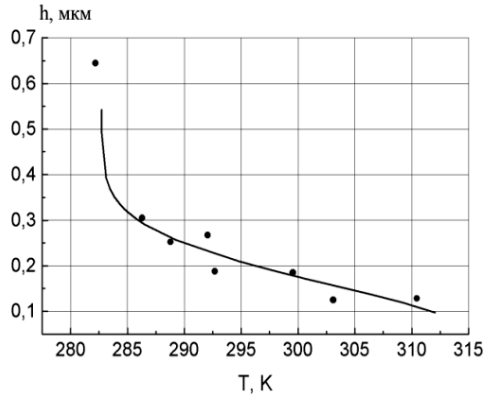


Рис.4 Зависимость толщины ЭЖК слоя нитробензола от температуры. Точки – эксперимент, сплошная линия – теория.

соответствии с которой частицы жидкости «цепляются» за активные центры твёрдой подложки и далее на этой основе образуются длинноцепочечные ассоциаты типа «голова-хвост» или «сэндвичей», в которых дипольные моменты молекул ориентированы параллельно или навстречу друг другу соответственно. Эта модель позволяет рассчитать зависимость толщины пристенного слоя от температуры $h = h(T)$. Оказалось, что в области высоких температур теоретическая кривая более точно описывает экспериментальную зависимость $h = h(T)$, если предположить существование ассоциатов типа «голова-хвост». В то же время для низких температур больше подходят ассоциаты типа «сэндвичей». В дальнейшем [3] удалось достичь лучшего согласия теории и эксперимента путём учёта в модели [2] второго слагаемого в разложении свободной энергии по $\Delta T_m = T - T_m$, где T_m – температура плавления, и учёта влияния дефектов на периферии пристенного слоя.

В данной работе предлагается альтернативный подход для нахождения зависимости $h = h(T)$ на основе модели ЭЖК, описанной в [4]. Предполагается, что твёрдая подложка индуцирует ориентационную упорядоченность в сверхтонком слое жидкости (порядка нескольких молекулярных слоёв), а далее параметр порядка переносится вглубь жидкости «эстафетным путём», обусловленным ориентационным взаимодействием между молекулами. На основе этой модели было получено дифференциальное уравнение, решая которое можно найти зависимость параметра порядка от расстояния до подложки:

$$\frac{dS}{dz} = - \sqrt{\frac{2}{\tilde{J}_2^{(2)}}} \int_S^{S_\infty} dS \frac{SI_0(S) - I_1(S)}{SI_1(S) - I_2(S)}, \quad (1)$$

$$I_k(S) = \int_{-1}^{+1} dt P_2^k(t) \exp \left[\tilde{J}_0^{(2)} P_2(t) \right], \quad (2)$$

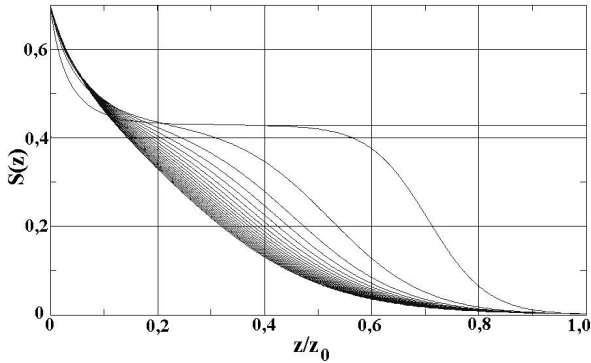


Рис.5 Теоретическая зависимость параметра порядка в зависимости от расстояния до поверхности твердой подложки при различных значениях параметра $\tilde{J}_0^{(2)}$. z_0 – некоторая характерная длина образца.

где параметры $\tilde{J}_0^{(2)}$ и $\tilde{J}_2^{(2)}$ представляют собой коэффициенты разложения по полиномам Лежандра потенциала межмолекулярного взаимодействия и являются функциями плотности и температуры

$$\tilde{J}_0^{(2)} = \rho J_0^{(2)} / kT, \quad \tilde{J}_2^{(2)} = \rho J_2^{(20)} / kT. \quad (3)$$

Решения уравнения (1) при различных значениях параметра $\tilde{J}_0^{(2)}$ на рис.5.

В зависимости от величины параметра $\tilde{J}_0^{(2)}$ можно выделить три типа решений:

1) $\tilde{J}_0^{(2)} < \tilde{J}_N^*$, где \tilde{J}_N^* – точка потери нематической фазы. В этом случае молекулы представляются «сильно немезогенными» и уравнение (1) имеет единственное решение соответствующее изотропной жидкости (нижняя кривая на рис. 5);

2) $\tilde{J}_0^{(2)} > \tilde{J}_N^*$ – молекулы вещества сильно мезогенны и уравнение (1) имеет единственное решение соответствующее нематической фазе (верхняя кривая на рис. 5);

3) $\tilde{J}_N^* < \tilde{J}_0^{(2)} < \tilde{J}_i^*$, где \tilde{J}_i^* – точка потери устойчивости изотропной фазы. В этом случае вещество «недостаточно мезогенно», но при выполнении этого условия возможно образование ЭЖК фазы (промежуточные кривые на рис. 5).

Толщину ЭЖК слоя можно оценить как расстояние от поверхности подложки до точки перегиба на кривой зависимости $S = S(z)$. Это расстояние зависит от величины параметра $\tilde{J}_0^{(2)}$, который, в свою очередь зависит от температуры (3). Таким образом, можно получить зависимость $h = h(T)$. Для привязки к экспериментальным данным, полученных нами для тонких слоёв нитробензола на металлической подложке, необходимо проварьировать два параметра:

1) $J_0^{(2)}$ для преобразования оси абсцисс, т.е. перевода значений $\tilde{J}_0^{(2)}$ в температуру T и 2) $\tilde{J}_2^{(2)}$ для изменения масштаба ординат функции $h = h(T)$.

Сопоставление теории и эксперимента. Результаты расчётов показаны на рис.4. Как видно из рисунка, использование двух масштабирующих подгруппных параметров $\tilde{J}_0^{(2)}$ и $\tilde{J}_2^{(2)}$ позволяет в рамках используемой феноменологической модели адекватно воспроизвести поведение экспериментальной зависимости в широком температурном диапазоне существования жидкой фазы нитробензола. Вместе с тем, отметим, что также как и для двухкомпонентной модели ЭЖК слоя [5] недостатком рассмотренного метода является то, что, как видно из рис.5, в пределах пристенного слоя параметр порядка существенно изменяется. Это не соответствует наблюдаемой в эксперименте однородности свойств ЭЖК и требует дальнейшего усовершенствования теоретической модели.

Литература:

1. *Altoiz B.A., Popovskii Yu.M., Popovskii A.Yu.* The structure of orientationally ordered boundary layers of liquids // *Molecular Materials*. – 1995. – V.95. – P. 113-122.
2. *Алтоиз Б.А., Бондарев В.Н., Шатагина Е.А., Кириян С.В.* Модель организации эпитропной жидкокристаллической фазы // *Журнал технической физики*. – 2014. – Т.84, №7. – С. 58-61.
3. *Алтоиз Б.А., Бондарев В.Н., Шатагина Е.А.* К теории образования квази-макроскопической ориентационно упорядоченной фазы немезогена // *Дисперсные системы. Материалы XXVI международной научной конференции*. 22-26 сентября, 2014. – С.24-25.
4. *Поповский А.Ю., Михайленко В.И., Шакун К.С.* Поведение жидкости вблизи поверхности твердого тела // *Физика аэродисперсных систем*. – 2008. – №.45. – С.89-96.
5. *Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I.* Properties of wall-adjacent epitropic liquid crystalline layers // *Ukrainian journal of physics*. – 2012. – V.57, №2. – P.224-229.

Михайленко В.І., Шакун К.С., Поповський О.Ю., Бутенко О.Ф.

Залежність товщини ЕРК шару від температури

1. Естафетна модель

АНОТАЦІЯ

В рамках запропонованої раніше теоретичної моделі проведено розрахунок температурної залежності орієнтаційно-впорядкованого пристінного шару нітробензолу в симетричній прошарці сформованої твердими підкладками різної природи. Вважається, що тверда підкладка індукує орієнтаційну впорядкованість у надтонкій прошарці рідини (біля декількох молекулярних шарів), а далі параметр порядку переноситься у глибину рідини завдяки естафетного механізму, який обумовлен міжмолекулярною взаємодією. Результати розрахунків добре узгоджуються із результатами експериментів.

Mikhailenko V.I., Shakun K.S., Popovskii A.Yu., Butenko A.F.

Temperature dependence of ELC layer thickness.

1. Relay-race model

SUMMARY

The calculation of temperature dependence of thickness of orientationally ordered nitrobenzene layer bounded by solid substrates of different nature was done in the framework of early proposed theoretical model. We supposed that solid substrate induces the orientational ordering in ultrathin interlayer (thickness ~ some molecular lengths), which directly contact it. Further the order parameter of studied liquid transferred into the depth of the liquid by relay-race mechanism, which in turn is conditioned by the factor of intermolecular interaction. Theoretical calculations coincide with experimental results.

УДК 539.2.535.37, 541.18.

Михайленко В.И., Поповский А.Ю.

Одесская национальная морская академия
E-mail: vim22-06-1939m@rambler.ru

Зависимость толщины ЭЖК-слоя от температуры. Часть 2. Двухкомпонентная модель

Проведен расчёт температурной зависимости толщины ориентационно упорядоченного пристенного слоя эпитропно жидкокристаллической (ЭЖК) фазы нитробензола, образованного на диэлектрической подложке. Предполагается, что ЭЖК фаза образуется вследствие ориентационного взаимодействия частиц жидкости (мономеров и димеров) между собой и твёрдой подложкой. С повышением температуры происходит послойное плавление ЭЖК, т.е его толщина убывает, а параметры порядка мономеров внутри слоя остаются неизменными. Это дает возможность рассчитать зависимость толщины ЭЖК от температуры.

Введение. С точки зрения характера структуры межфазной границы раздела жидкость – твердое тело все жидкости можно условно разделить на три класса:

1) термо- и лиотропные классические жидкие кристаллы (ЖК), для которых характерна упорядоченность во всём объёме жидкости, а в пристенном слое наблюдается изменение степени упорядоченности;

2) изотропные жидкости, для которых нехарактерно изменение структуры в пристенном слое;

3) эпитропные жидкие кристаллы, молекулы которых недостаточно «мезогенны» для формирования надмолекулярной структуры в объёме, однако поле дальнедействующих сил твёрдой подложки способно индуцировать ориентационно упорядоченный пристенный слой (ОУПС), простирающийся вглубь жидкости на расстояние до сотен молекулярных слоёв и отделённый от изотропной жидкой фазы сравнительно резкой границей раздела.

К настоящему времени известны несколько моделей, объясняющих свойства ЭЖК, – модель Майера-Заупе [1,2], двухкомпонентная статистическая модель, допускающая возможность образования димеров в тонком пристенном слое [3-7], модель Изинга [8--12], модель Ландау де Жена [13-16], многокомпонентная модель, допускающая существование ассоциатов в виде волокон различной длины [17-18].

В данной работе предлагается альтернативный подход для нахождения зависимости $h = h(T)$ на основе двухкомпонентной модели ЭЖК, подробно описанной в работе [1].

Анализ результатов. Модель ОУПС, адекватно описывающая эксперимент, должна учитывать следующие типы взаимодействий:

1) диполь-дипольное взаимодействие между мономерами;

2) дисперсионное взаимодействие между парами “мономер-мономер”, “мономер-димер” и “димер-димер”;

3) ориентационное взаимодействие мономеров и димеров с твёрдой подложкой.

В рамках этих допущений в [1] была получена самосогласованная система уравнений для определения параметров порядка мономеров S_1 , димеров S_2 , а также относительной концентрации мономеров p :

$$\left\{ \begin{aligned} S_k &= \frac{1}{I_1^a} \int_{-1}^{+1} P_2(x) \exp \left\{ \left[p A_2^{k1} S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{k2} S_2 + W_k(h, T) B_2^k S_k \right] P_2(x) \right\} dx \\ p &= \frac{p_0}{p_0 + (1-p_0) \cdot \frac{I_2}{I_1} \cdot \exp \left(\frac{E_d}{kT} \right)} \quad (k=1,2) \end{aligned} \right. \quad (1)$$

где p_0 – концентрация мономеров в объёмной жидкости (её значение принималось близким к единице); E_d – энергия связи димеров; значение $k=1$ соответствует мономеру, $k=2$ – димеру. При этом введены следующие обозначения:

$$I_k^a = \int_{-1}^{+1} \exp \left\{ \left[p A_2^{k1} S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{k2} S_2 + W_k(h, T) B_2^k S_k \right] P_2(x) \right\} dx$$

$$I_k = \exp \left\{ p A_0^{k1} + \frac{1-p}{2} A_0^{k2} + W_k(h, T) B_0^k \right\} I_1^a \quad (k=1,2)$$

При получении системы уравнений (1) эффективные потенциалы дисперсионного взаимодействия между частицами жидкости ($A_{ij}(x)$) и частицей жидкости с твёрдой подложкой ($C_i(h, x, T)$) представлялись в виде разложения по полиномам Лежандра:

$$A_{ij}(x) = A_0^{ij} + A_2^{ij} S_i P_2(x); \quad B_i(h, x, T) = [C_0 + C_2 S_i P_2(x) + \dots] W_i(h).$$

Изотропная часть потенциала ориентационного взаимодействия частицы жидкости с подложкой (коэффициент C_0) не оказывает никакого воздействия на образование ЭЖК слоя, поэтому этому коэффициенту можно придать произвольное значение. Формирование такого слоя обусловлено анизотропной частью этого потенциала, характеризуемого величиной коэффициента C_2 . При этом параметр порядка ЭЖК не зависит от величины этого коэффициента, а определяется лишь его знаком:

При $C_2 < 0$ образуется ЭЖК смектического (или смектоподобного) типа с повышенным значением величины параметра порядка $S_{1,2} = 0.8$.

При $C_2 > 0$ возникает ЭЖК нематического типа с параметром порядка $S_{1,2} = 0.4$.

Если же $C_2 = 0$ (т.е. при отсутствии взаимодействия частиц жидкости с твёрдой подложкой), то упорядоченность исчезает – $S_{1,2} = 0$.

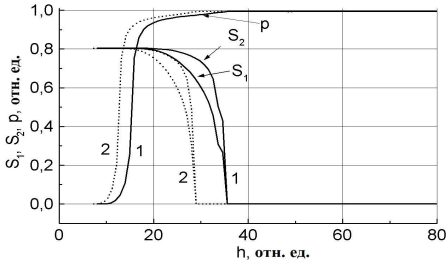


Рис.1 Зависимости параметров порядка S_1 , S_2 и доли мономеров p от расстояния до подложки для двух значений коэффициента C_2 : -0.7 (1) и -0.4 (2).

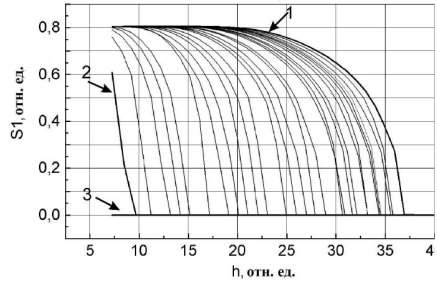


Рис.2 Зависимость параметра порядка мономеров от толщины пристенного слоя нитробензола при различных значениях параметра C_2

Следует иметь в виду, что коэффициент C_2 с повышением температуры убывает: $C_2 = G_2/kT$ и соответственно уменьшается толщина ЭЖК слоя.

На рис.1 показаны зависимости параметров порядка мономеров S_1 , димеров S_2 и относительной доли мономеров p от расстояния до подложки при двух значениях коэффициента C_2 . Видно, что с увеличением параметра C_2 (т.е. с понижением температуры) толщина ОУПС возрастает. Эту толщину можно определить в точке, где $S_1 = 0$.

На рис.2 показана серия кривых зависимости параметра порядка мономеров в окрестности границы раздела ЭЖК– изотропная жидкость от расстояния до подложки при различных значениях параметра C_2 от -0.8 до 0 . Результаты этой серии позволяют определить зависимость $h(C_2)$. Затем эта зависимость пересчитывалась в координатах h и $1/C_2$. Тем самым можно получить зависимость толщины ЭЖК слоя от температуры в относительных единицах.

Для привязки этой зависимости к эксперименту (т.е. для перехода к абсолютным величинам) необходимо подобрать три параметра (рис.3). Два из них необходимы для получения необходимого температурного интервала существования ЭЖК: один из них необходим для привязки температурной шкалы к точке кристаллизации, а второй – для масштабирования шкалы температур. Третий параметр подбирается так, чтобы расчётная кривая как можно лучше согласовывалась с экспериментальными данными. Это достигается умножением расчётных значений h на соответствующий коэффициент.

Температурная зависимость толщины ЭЖК слоя нитробензола на лиофилизированной диэлектрической подложке (кварце) измерялась различными физическими методами (калориметрически, методом дихроизма поглощения, методом определения величины индуцированного двулучепреломления и др.). На рис.3 приведены наиболее надежные результаты экспериментальных измерений методом дихроизма собственного поглощения [17] и расчётов в рамках предложенной модели. Можно видеть неплохое совпадение теории и экспери-

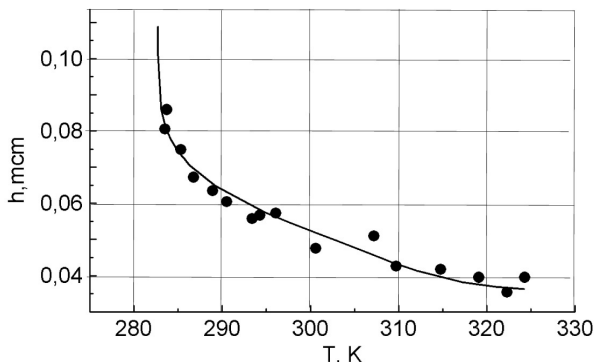


Рис.3 Зависимость толщины ЭЖК слоя нитробензола на кварце от температуры. Сплошная кривая – расчёт, точки эксперимент.

мента во всём температурном интервале существования нитробензола в жидкой фазе, что дает право утверждать, что двухкомпонентная модель ЭЖК фазы обладает хорошим потенциалом описания ее различных физических характеристик. К недостаткам такого метода описания можно отнести то, что при повышении температуры практически исчезает участок «плато» – постоянного значения параметра порядка (рис. 2). Это находится в противоречии с наблюдаемым в эксперименте феноменом однородности характеристик ЭЖК слоя и требует дальнейшего развития модели.

Литература:

1. Поповский А.Ю., Михайленко В.И., Шакун К.С. Поведение жидкости вблизи поверхности твердого тела // Физика аэродисперсных систем. – 2008. – №45.– С.89-96.
2. Сузаков В.И., Шияновский С.В. Фазовые превращения в ограниченных жидких кристаллах // Украинский физический журнал. – 1977. – Т.25, №.9. – С.1441-1449.
3. Кузнецова А.А., Михайленко В.И., Поповский А.Ю. Ориентационная упорядоченность приповерхностных слоёв нитробензола // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т.71, №5. – С. 596-600.
4. Popovskii A.Yu., Kuznetsova A.A., Mikhailenko V.I. Two component model of orientationally ordered wall adjacent liquid layers // Advance in Colloid and Interface Science. – 2003. –V.104. – P.285-292.
5. Popovskii A.Yu., Kuznetsova A.A., Mikhailenko V.I. Orientational ordering and effect dimerization in wall adjacent liquid layers // Journal of molecular liquids. – 2005.– V.120. – P.127-130.

6. *Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I.* Properties of wall-adjacent epitropic liquid crystalline layers // Ukrainian journal of physics. – 2012. – V.57, №2. – P.224-229.
7. *Popovskii A.Yu., Mikhailenko V.I.* Thickness dependence of refractivity in wall-adjacent liquid crystal // Ukrainian journal of physics.– 2014. –V.59, №3. – P.301-304.
8. *Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М.* Физика приповерхностных слоев. – Одесса: Астропринт, 1995. – 153 с.
9. *Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М., Ляхова Е.С.* Модель Изинга эпитропной жидкокристаллической фазы // Коллоидный журнал. – 2000. – Т.62, №3. – С.299-302.
10. *Lyakhova E.* Ising model of Epitropic liquid crystalline phase // Journal of molecular liquids. – 2001. – V. 93. – P. 203-206.
11. *Алтоиз Б.А., Дадонова Е.Ю, Недялков Д.Д., Макуха Е.В.* Свойства Изинговой модели эпитропной мезофазы в симметрично ограниченной прослойке // Международный периодический сборник "Обработка дисперсных материалов и сред". – 2003. – №. 13. – С.42-48.
12. *Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М., Ляхова Е.С.* Модель Изинга эпитропной жидкокристаллической фазы // Коллоидный журнал. – 2000. – Т.62, №3. – С.299-302
13. *Sheng P.* Phase transition in surface aligned nematic films // Physical Review Letters. – 1976.– V.16, №16. – P.1059-1062.
14. *Поповский А.Ю.* Феноменологическая теория граничной фазы на основе представлений о её жидкокристалличности // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. – 1983. – С.97-104.
15. *Горюк А.А., Поповский А.Ю.* Исследование структурной составляющей расклинивающего давления в смачивающих плёнках // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. – 1986. – С.51-58.
16. *Allender D.W., Henderson G.L., Johnson D.L.* Landau theory of wall-induced phase nucleation and pretransitional birefringence // Physical Review A. – 1980. V.24, №2. – P.1086-109.
17. *Алтоиз Б.А., Бондарев В.Н., Шатагина Е.А., Кириян С.В.* Модель организации эпитропной жидкокристаллической фазы // Журнал технической физики. – 2014. – Т.84, №.7. – С. 58-61.
18. *Алтоиз Б.А., Бондарев В.Н., Шатагина Е.А.* К теории образования квазимикроскопической ориентационно упорядоченной фазы немезогена //Дисперсные системы. Материалы XXVI международной научной конференции.22-26 сентября, 2014. – С.24-25.
19. *Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А.* Структурная упорядоченность в пристенных слоях немезогенных жидкостей. // В кн. «Поверхностные силы и граничные слои жидкостей». – М.: Наука, 1983. – С. 131-139.

Михайленко В.І., Поповський О.Ю.

**Залежність товщини ЕРК шару від температури
2. Двохкомпонента модель**

АНОТАЦІЯ

*Проведено розрахунок температурної залежності орієнтаційно-впорядкованого при-
стінного шару епітропно-рідкокристалічній (ЕРК) фазі нітробензолу в симетричній
прошарці сформованої твердими діелектричними підкладками. Вважається, що ЕРК
фаза формується внаслідок орієнтаційної взаємодії частинок рідини (мономерів та
димерів) між собою та твердою підкладкою. Підвищення температури веде до поша-
рового плавлення ЕРК, тобто його товщина зменшується, а параметри порядку моно-
мерів та димерів вЕРК прошарку залишаються незмінними. Це дає можливість роз-
рахувати залежність товщини ЕРК шару від температури.*

Mikhailenko V.I., Popovskii A.Yu.

**Temperature dependence of ELC layer thickness
2. Two-component model**

SUMMARY

*The calculation of temperature dependence of thickness of orientationally ordered nitroben-
zene layer – ELC phase was done. The interlayer was bounded by dielectric solid substrates.
We supposed that the factors which determine the ELC formation are the orientational inter-
action of liquid particles (dimers and monomers) as well as their interaction with solid sub-
strate. Temperature increasing leads to layer-by-layer ELC melting. It means the decreasing
of their equilibrium thickness with temperature and the order parameters of dimers and mo-
nomers remain practically constant. This fact gives us a possibility to calculate numerically
the temperature dependence of ELC thickness..*

УДК 532.536

Алехин А.Д., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г., Войтешенко А.В.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
E-mail: alekhin@univ.kiev.ua*

Температурная зависимость вязкости раствора изомасляная кислота-вода вдоль критической изоконцентрацы и границы раздела фаз

Представлены результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей регулярной и флуктуационной составляющих сдвиговой вязкости раствора изомасляная кислота-вода вблизи критической температуры расслоения вдоль критической изоконцентрацы и границы раздела фаз. Предложен новый метод исследования вязкости на отдельных ветвях кривой сосуществования. Использовано уравнение вязкости, связанное с радиусом корреляции и учитывающее пространственную дисперсию системы.

Введение. Экспериментальные и теоретические исследования свойств индивидуальных веществ и двойных растворов в окрестности критической точки (КТ), особенно кинетических свойств вещества, являются актуальной задачей физики конденсированного состояния вещества [1, 2]. Актуальность и научно-практическая значимость изучения равновесных и кинетических свойств однокомпонентных веществ и двойных растворов в окрестности КТ связана с широким практическим использованием уникальных свойств вещества в критическом состоянии в современных новейших технологиях [3, 4, 5].

В связи с отмеченным выше в работе методом капиллярного вискозиметра были проведены комплексные исследования кинетической характеристики вещества – сдвиговой вязкости $\eta(T, c)$ двойного раствора изомасляная кислота-вода в широком диапазоне температур $T > T_k$, $T < T_k$ и концентраций $c > c_k$, $c < c_k$, включая их критическое значение $c = c_k$ вблизи критической температуры расслоения.

Анализ экспериментальных данных. Данный раствор исследовался при следующих массовых концентрациях изомасляной кислоты в воде ($c_{m1} = 20\%$, $c_{m2} = 24\%$, $c_{m3} = 29\%$, $c_{m4} = 33\%$, $c_{m5} = 38\%$, $c_{m6} = 39\%$, $c_{m7} = 45\%$, $c_{m8} = 52\%$, $c_{m9} = 58\%$). Полученные экспериментальные данные температурной зависимости вязкости $\eta(T, c)$ для различных концентраций исследуемого двойного раствора в широком диапазоне температур показаны на рис. 1.

Эти исследования позволили впервые одновременно исследовать также поведение вязкости вещества вдоль различных предельных термодинамических критических направлений: границы раздела фаз (I), критической изотермы (II), критической изоконцентрацы (III).

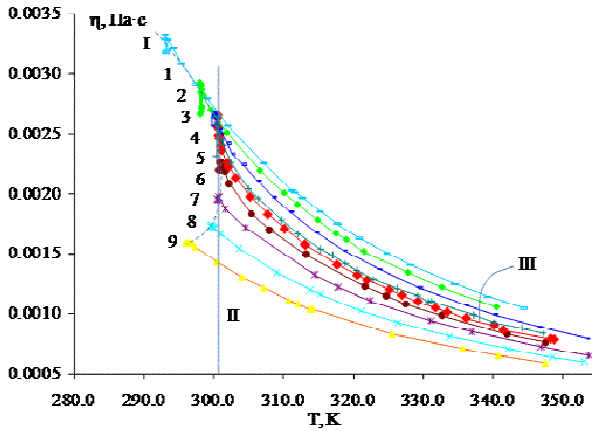


Рис.1 Температурная зависимость вязкости раствора изомасляная кислота-вода вблизи критической температуры расслоения для различных концентраций раствора $c < c_k$ (I), $c > c_k$ (II), $c = c_k$ (III) ($c_{m1} = 20\%$, $c_{m2} = 24\%$, $c_{m3} = 29\%$, $c_{m4} = 33\%$, $c_{m5} = c_k = 38\%$, $c_{m6} = 39\%$, $c_{m7} = 45\%$, $c_{m8} = 52\%$, $c_{m9} = 58\%$).

Эти экспериментальные данные $\eta(T, c)$ (рис.1) были проанализированы с помощью уравнения для критической вязкости, представленного в [6], учитывающего пространственную дисперсию системы [7]:

$$\eta(T) = \eta_r(T) + \eta_f(T) = A \exp \frac{B}{T} + \frac{CR_c(T, c)}{\left[1 + (q \cdot R_c(T, c))^2\right]^{1/2(1-\eta)}} \quad (1)$$

Здесь $\eta_r = A \exp B/T$ – регулярная часть вязкости; $\eta_f(t, \Delta c)$ – флуктуационная составляющая вязкости, учитывающая пространственную дисперсию системы $qR_c \neq 0$. Радиус корреляции R_c вдоль двух термодинамических направлений: критической изоконцентраты и границы раздела фаз соответственно имеет вид: $R_{c1}(t) = r_1 \cdot t^{-\nu}$, $R_{c2}(t) = r_2 \cdot t^{-\nu}$; $t = (T - T_k)/T_k$. Как видно из (1), при критических параметрах раствора T_k , c_k ($qR_c \Rightarrow \infty$) флуктуационная составляющая вязкости η_f (1) принимает конечное значение $\eta_{fk}(t=0, c=0) = C/q$ в критическом состоянии $q_2 R_c \rightarrow 0$.

Анализ полученных данных $\eta(T, c)$ (рис. 1) также показал, что при критических значениях концентрации $c = c_{mk}$ и температуры $T = T_k$, вязкость принимает конечное значение $\eta_{fk} = \text{const}$. Этот результат подтверждается анализом многих других экспериментальных данных поведения вязкости различных растворов вблизи критической температуры расслоения [6, 8,9,10,11].

В работе на основе полученных экспериментальных данных $\eta(T, c)$ рис. 1., были исследованы как регулярная, так флуктуационная составляющая вязкости

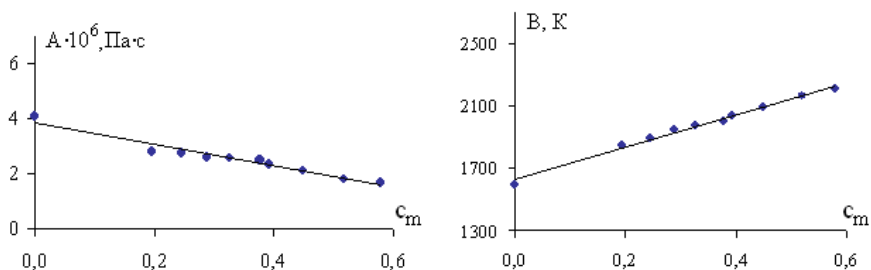


Рис. 2 Зависимость коэффициентов $A(c)$ и $B(c)$ регулярной части вязкости от концентрации изомасляной кислоты в воде вдоль термодинамического направления границы раздела фаз.

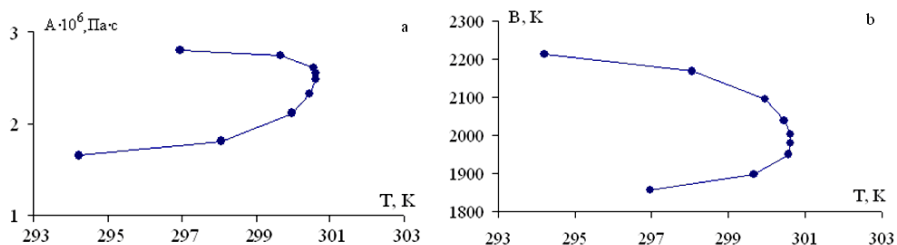


Рис. 3 Температурные зависимости величин параметров а) $A(T)$ и б) $B(T)$.

$\eta_f = \eta - \eta_r$ (1). Для этого, согласно [12], при помощи экспоненциальной формулы

$$\eta_f(T, c) = A(T, c) \exp(B(T, c)/T). \quad (2)$$

первоначально была рассчитана регулярная составляющая вязкости $\eta_r(T, c)$. С этой целью в области температур $\Delta T = T - T_c \geq 10$ К, далеких от критической, были исследованы температурные и концентрационные зависимости величин параметров $A(T, c)$ и $B(T, c)$ регулярной составляющей вязкости (2). Эти результаты показаны на рис. 2 а,б.

Как видно из этих рисунков (рис. 2 а,б), вдоль термодинамического направления границы раздела фаз величины этих параметров $A(c)$ и $B(c)$ являются линейными функциями концентрации. Параметр $A(c)$ линейно уменьшается с увеличением концентрации раствора. С другой стороны, величина параметра $B(c)$ линейно увеличивается при увеличении концентрации раствора.

На основе проведенных расчетов (рис. 2) были исследованы также температурные зависимости величины параметров $A(T, c)$ и $B(T, c)$ вдоль термодинамического направления границы раздела фаз. Эти зависимости представлены на рис. 3.

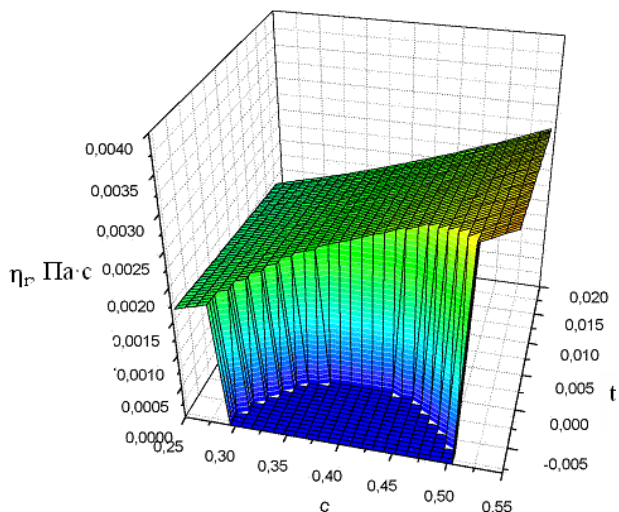


Рис. 4 Трехмерная поверхность регулярной составляющей вязкости $\eta_r(T, c)$.

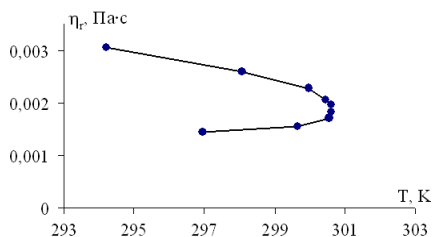


Рис. 5. Температурная зависимость регулярной составляющей вязкости вдоль термодинамического направления границы раздела фаз.

На основе рассчитанных значений концентрационной и температурной зависимости параметров $A(T, c)$ и $B(T, c)$ была построена трехмерная поверхность концентрационной и температурной зависимости регулярной составляющей вязкости раствора изомасляная кислота-вода (4).

Используя значения регулярной составляющей вязкости (рис. 4,5)

$$\eta_r(T, c) = A(T, c) \exp(B(T, c)/T),$$

найжены температурные и концентрационные зависимости флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f = \eta - \eta_r$. Температурные зависимости флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f(T)$ для некоторых концентраций раствора $c \leq c_k$ и $c \geq c_k$ приведены на рис. 6.

Следует отметить, что проведенные экспериментальные исследования температурных зависимостей регулярных составляющих вязкости при различных концентрациях раствора, которые оканчиваются на кривой сосуществования

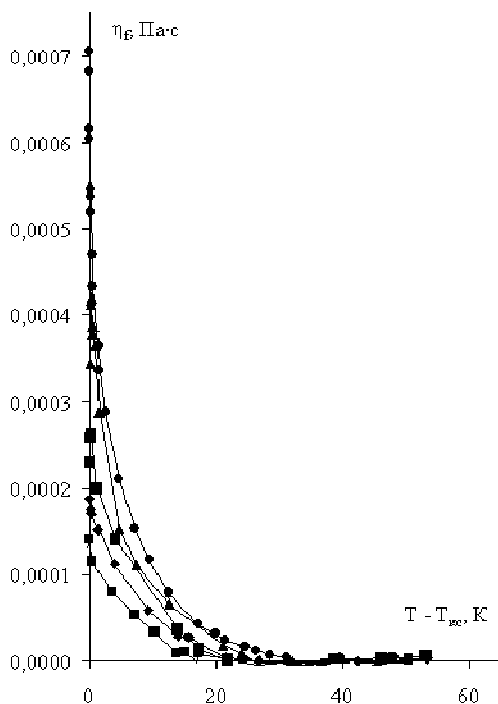


Рис. 6 Температурные зависимости флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f(T-T_{кр}(c))$ раствора для различных концентраций c ; $T_{кр}(c)$ – температура на кривой сосуществования для фиксированной концентрации c .

(рис. 1.), позволили впервые предложить метод определения вязкости вещества на отдельных ветвях кривой сосуществования.

Таким образом, на основе полученных в работе экспериментальных данных температурных и концентрационных зависимостей полной вязкости раствора $\eta(T, c)$ (рис. 1) и вида регулярной составляющей вязкости $\eta_r(T, c)$ (рис. 2-5) были проведены исследования концентрационных и температурных зависимостей флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f = \eta - \eta_r$ вдоль трех предельных критических направлений: критической изотермы $\eta_f(t = 0)$, критической изоконцентрации $\eta_f(c_k, t > 0)$ и границы раздела фаз $\eta_f(t < 0)$. Данные концентрационной зависимости флуктуационной части вязкости вдоль направления критической изотермы, представлены в работе [13]. Данные температурных зависимостей флуктуационных составляющих вязкости вдоль направлений критической изоконцентрации и границы раздела фаз представлены на рис. 7.

Для анализа температурных зависимостей были использованы величины обратных значений флуктуационной составляющей вязкости $1/\eta_f$. Эти темпе-

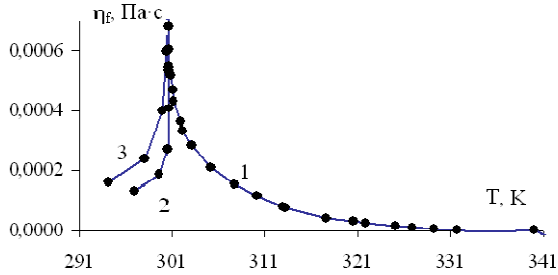


Рис. 7 Температурные зависимости флуктуационных составляющих вязкости η_f для критических направлений: критической изоконцентрации 1 и границы раздела фаз 2 ($c < c_k$) и 3 ($c > c_k$).

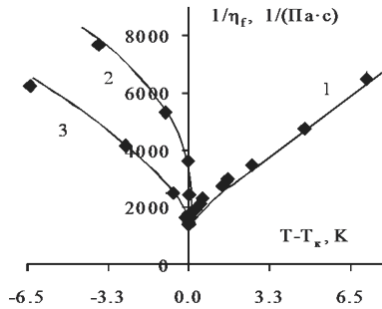


Рис. 8 Температурные зависимости обратных значений флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f^{-1}(t)$ для различных термодинамических направлений: критической изоконцентрации 1 – $\eta_f^{-1}(c_k, t > 0)$ и границы раздела фаз 2 – $\eta_f^{-1}(c > c_k, t < 0)$, 3 – $\eta_f^{-1}(c < c_k, t < 0)$.

ратурные зависимости обратных значений флуктуационных составляющих вязкости $1/\eta_f$ вдоль предельных направлений критической изоконцентрации и границы раздела фаз приведены на рис. 8.

Как видно из рис. 8, при приближении к критической температуре ($t \rightarrow 0$) обратная величина флуктуационной составляющей вязкости $\eta_f^{-1}(t)$ стремится к постоянному значению $\eta_f^{-1}(t=0) = \eta_{fk}^{-1} = qr/\Delta\eta$. Поэтому для анализа температурных зависимостей флуктуационных составляющих вязкости раствора $\eta_f(t)$ согласно ФТФП [14,15], необходимо непосредственно использовать степенные соотношения вдоль направления критической изоконцентрации ($t > 0$) в виде:

$$\Delta\eta_f^{-1}(t, c = c_k) = (\eta_f^{-1}(t) - \eta_{fk}^{-1}) = at^v, \quad a = 6 \cdot 10^4. \quad (3)$$

Вдоль термодинамического направления границы раздела фаз $t < 0$

$$\overline{\Delta\eta_f^{-1}(t < 0)} = [\Delta\eta_f^{-1}(c > c_k, t < 0) + \Delta\eta_f^{-1}(c < c_k, t < 0)]/2 = b|t|^\nu, \quad b = 11 \cdot 10^4. \quad (4)$$

Здесь $\overline{\Delta\eta_f^{-1}(t < 0)}$ – симметризованное значение обратной величины флуктуационной составляющей вязкости вдоль термодинамического направления границы раздела фаз. Исследования показали, что отношение амплитуд a/b в соотношениях (3), (4), согласно уравнениям параметрического скейлинга [16] близко к отношению амплитуд радиусов корреляции $R_{c1}=r_1t^{-\nu}$, $R_{c2}=r_2|t|^{-\nu}$ для направлений критической изоконцентраты и границы раздела фаз ($a/b = r_1/r_2$). Учитывая значения величин критических показателей ФТФП $\beta = 0,338 \pm 0,005$, $\gamma = 1,233 \pm 0,005$, $\nu = 0,636 \pm 0,005$, $B^2 = (\gamma - 2\beta)/(\gamma(1 - 2\beta)) \approx 1,39$, получено, что $a/b = r_1/r_2 \approx 0,5$. Это отношение в пределах ошибок эксперимента, согласуется с теоретическими расчетами [16,17] ($\frac{r_1}{r_2} = \frac{(1 - B^2)^\nu}{1 + \nu(2\gamma B^2 - 3)/\gamma} \approx 0,5$).

Выводы. На основе представленных выше экспериментальных данных температурных и концентрационных зависимостей вязкости раствора изомасляная кислота-вода вблизи критической температуры расслоения можно сделать ряд выводов.

1. Предложенное уравнение критической вязкости (1) с учетом пространственной дисперсии системы в пределах погрешности эксперимента описывает экспериментальные данные $\eta(c, t)$ во всем диапазоне температур $|t| \approx (10^{-4} \div 10^{-1})$ и концентраций $c \leq c_k$ и $c \geq c_k$.

2. В работе впервые предложен метод определения вязкости на отдельных ветвях границы раздела фаз жидкость-жидкость ($\eta(c > c_k, t < 0)$, $\eta(c < c_k, t < 0)$).

3. Полученные экспериментально конечные значения вязкости раствора изомасляная кислота – вода при критических значениях температуры и концентрации подтверждают вид уравнения критической вязкости (2), учитывающее пространственную дисперсию системы $qR_c \neq 0$.

4. Экспериментальные данные температурной зависимости флуктуационной части вязкости вдоль термодинамических направлений критической изоконцентраты и границы раздела фаз подтверждают прямую связь этой кинетической характеристики раствора с радиусом корреляции системы $\eta_f \sim R_c \sim |t|^{-\nu}$.

Литература:

1. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987. – 271 с.
2. Анисимов М.А., Рабинович В.А., Сычев В.В. Термодинамика критического состояния индивидуальных веществ. – М.: Энергоиздат, 1990. – 190 с.
3. Востриков А.А., Федяева О.Н., Фадеева И.И., Сокол М.Я. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2010. – Т.5. № 1.– С. 12.

4. Горбатый Ю.Э., Бондаренко Г.В. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2007.– Т.2. № 2.– С.5.
5. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. – 2006.– том 1, № 1.– С. 27-51.
6. Alekhin A.D. Equations of Critical Viscosity and Limits of their Application // Ukrainian journal of physics. – 2004.– Vol. 49, №2.– P.138-140.
7. Fixman M. Viscosity of Critical Mixtures // Journal of Chemical Physics. – 1962 – 36. – 310-318.
8. Alekhin A.D., Sporkach V.S., Abdikarimov B.Zh., Bilous O.I. Viscosity of Liquid Crystal Pentylcyanbiphenyl Close to the Point of the Nematic - Dielectric Liquid Phase Transition // Ukrainian journal of physics. – 2000. – Vol. 45, №9. – P.1067-1069.
9. Alekhin A.D., Bilous O.I. Behavior of the Viscosity of Liquid Systems near the Critical Temperature of Stratification // Ukrainian journal of physics. – 2007. – Vol. 52, №8. – P.793-797.
- 10.10.Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Alekhin O., Bulavin L. Viscosity of liquid In-Se-Tl alloys in the miscibility gap region //Journal of Alloys and Coumpounds.– 2008. – V. 452. – P. 174-177.
- 11.Oleinikova A., Bulavin L., Pipich V. The Viscosity Anomaly near the Lower Critical Consolute Point // International Journal of Thermophysics. – 1999. – V. 20 №3. – P. 889-898.
- 12.Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей, Пер. с англ. – М.: Изд-во Ин. лит. , 1961. – 929 с.
- 13.Алехин А.Д., Абдикаримов Б.Ж., Остапчук Ю.Л., Рудников Е.Г., Войтешенко А.В. Концентрационная зависимость вязкости раствора изомасляная кислота-вода на границе раздела фаз и критической изотерме // Доклады Академии наук Республики Казакстан. – 2013.– № 4.– С. 65-73.
- 14.Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
- 15.Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления. – М.: Мир, 1973. – 419с.
- 16.Schofield P., Lister J.D., Ho J.T. Correlation between critical coefficients and critical exponents // Physical Review Letters. – 1969.–V.23. – P.1098–1103.
- 17.Алехин А.Д., Дорош А.К., Рудников Е.Г. Критическое состояние вещества в поле гравитации Земли. – Киев, Политехника, 2013. – 402 с.

Альоїн О.Д., Остапчук Ю.Л., Рудніков Є.Г., Войтешенко А.В.

Температурна залежність в'язкості розчину ізомасляна кислота-вода уздовж критичної ізоконцентрати та межі поділу фаз

АНОТАЦІЯ

Представлені результати досліджень температурних та концентраційних залежностей регулярної та флуктуаційної складових зсувної в'язкості розчину ізомасляна кислота-вода поблизу критичної температури розшарування уздовж критичної ізоконцентрати та межі поділу фаз. Запропоновано новий метод дослідження в'язкості на окремих гілках кривої співіснування. Використане рівняння в'язкості, пов'язане із радіусом кореляції та враховуюче просторову дисперсію системи.

Alekhin O.D., Ostapchuk Yu.L., Rudnikov Ye.G., Voitshenko A.V.

Temperature dependence of the viscosity of the isobutyric acid-water solution along the critical isoconcentrate and phase interface

SUMMARY

The temperature dependences of regular and fluctuation parts of viscosity along critical isoconcentrate and phase interface have been studied on the basis of data of shear viscosity behavior of isobutyric acid-water solution near the critical consolute temperature. New method for studying the viscosity on separate branches of the coexistence curve has been proposed for the first time. The viscosity equation, which is connected with the correlation length of the system and takes into account the spatial dispersion, has been used for the experimental data analysis.

УДК 537.61

Сайко П. А., Шаповалов И. П.

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра теоретической физики
E-mail: fesswolf10@gmail.com

Магнитное упорядочение мелкодисперсного магнетика во внешнем магнитном поле

Исследованы возможные типы однородного магнитного упорядочения в мелкоразмерной частице одноосного магнетика с единичным спином ионов во внешнем поле. Рассмотрен случай, когда между магнитными ионами наряду с гейзенберговским обменным взаимодействием присутствует биквадратичное обменное взаимодействие. В координатах напряженность поля - температура построена фазовая диаграмма магнетика при определенных значениях параметров гамильтониана. На фазовой диаграмме кроме тройной точки также присутствует тетракритическая точка.

Введение. Одним из основных свойств очень мелкой магнитной пыли является ее однодоменность. Иными словами, если размер частицы d меньше некоторого критического размера d_c , разбиения частицы на домены не происходит [1]. В этом случае частица пыли может обладать макроскопическим магнитным моментом в отсутствие внешнего магнитного поля и без предварительной намагниченности. Возможность возникновения однодоменного состояния обоснована Френкелем и Дорфманом [2]. Изменение магнитных свойств обусловлено тем, что при уменьшении размера частицы до значений ниже d_c разделение областей намагниченности на домены становится энергетически невыгодным. Т.е происходит преобразование мультидоменной магнитной структуры, свойственной макроскопическим материалам, в однодоменную структуру – присущую микрочастицам (наночастицам). Размеры таких частиц определяются свойствами конкретного вещества индивидуально для каждого магнитного материала.

По расчетам Кондорского [3] для железа, например, $d_c \approx 200 \text{ \AA}$, а для никеля $d_c \approx 600 \text{ \AA}$. Расчеты Киттеля [4] для никеля дают такое же значение: $d_c \approx 600 \text{ \AA}$. Анализ различных методов получения однодоменных частиц дан в работе [5].

Традиционно исследование магнитных свойств однодоменных частиц проводят на основе модели Гейзенберга. Однако существует широкий класс магнитных соединений, для исследования которых эта модель оказывается неприемлемой. В частности, для адекватного описания свойств многих магнитных диэлектриков наряду с гейзенберговским обменным взаимодействием (ОВ) необходимо учитывать взаимодействие ионов с кристаллическим полем и ОВ высших степеней по спину [6]. При значении спина $S = 1$, которое рассматрива-

ется в настоящей работе, ОВ высших степеней по спине сводятся к биквадратичному ОВ.

Целью настоящей работы является построение фазовой диаграммы мелко-размерной частицы ($d < d_c$) одноосного магнетика с единичным спином при наличии кристаллического поля и анизотропного биквадратичного ОВ.

Модель системы. Гамильтониан одноосного магнетика со спином $S = 1$ в продольном магнитном поле при наличии кристаллического поля и биквадратичного ОВ в наиболее общем случае имеет вид (см., например, [7]):

$$H = -h \sum_i S_i^z - \sum_{i,j} J_{ij} \left[S_i^z S_j^z + \xi (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) \right] + \frac{1}{3} D \sum_i Q_i^0 - \sum_{i,j} K_{ij} \left[\frac{1}{3} Q_i^0 Q_j^0 + \eta (Q_i^1 Q_j^1 + Q_i^{-1} Q_j^{-1}) + \zeta (Q_i^2 Q_j^2 + Q_i^{-2} Q_j^{-2}) \right], \quad (1)$$

где h – напряжённость внешнего продольного магнитного поля; J_{ij} и K_{ij} – константы гейзенберговского и биквадратичного ОВ; D – константа кристаллического поля; ξ – константа анизотропии гейзенберговского ОВ; η, ζ – константы анизотропии биквадратичного ОВ; S^l ($l = x, y, z$) – спиновые операторы; Q^p ($p = 0, \pm 1, \pm 2$) – операторы компонент квадрупольного магнитного момента; индексы i, j нумеруют узлы кристаллической решётки.

Гамильтониан (1) имеет единственную ось симметрии (ось Z), т.е. является одноосным.

Первый член в гамильтониане представляет собой энергию магнитных моментов ионов во внешнем поле (зеemanовскую энергию). Второй член – энергия гейзенберговского ОВ. Это взаимодействие при условии $\xi = 1$ становится изотропным. Третий член гамильтониана соответствует энергии взаимодействия магнитных ионов с кристаллическим полем (ее величина зависит от константы D). Четвертый член – энергия биквадратичного ОВ, которое при условии $\eta = \zeta = 1$ является изотропным. Таким образом, отличие констант ξ, η, ζ от единицы характеризует степень анизотропии ОВ.

Мы рассматриваем такой случай, когда в системе могут реализовываться только одноподрешёточные фазы. Это обеспечивается выполнением условий $J_{ij} > 0$ и $K_{ij} > 0$.

Кроме неупорядоченной парамагнитной фазы (ПМФ) и фазы ферромагнитного упорядочения (ФМФ) модельный гамильтониан (1) допускает реализацию в системе плоскостной и осевой квадрупольных фаз (ПКФ и ОКФ), а также угловой фазы (УФ) [8]. Таким образом, число возможных фаз в системе равно пяти.

Главная отличительная черта квадрупольных фаз состоит в том, что в отсутствие внешнего магнитного поля намагниченность исследуемой частицы равна нулю, а квадрупольный магнитный момент отличен от нуля. При этом в ПКФ магнитные моменты отдельных ионов частицы свободно вращаются в плоскости, перпендикулярной оси симметрии частицы, а в ОКФ магнитные

моменты ионов с равной вероятностью могут быть направлены вдоль или против оси симметрии. В угловой фазе намагниченность образует некоторый угол с осью симметрии частицы.

Фазовая диаграмма. Исследование гамильтониана (1) в приближении молекулярного поля позволяет получить систему двух неявных уравнений для средних значений операторов S^Z и Q^0 (см., например, [7]):

$$\langle S^Z \rangle = \frac{2sh\left(\left(h + 2J_0\langle S^Z \rangle\right)/kT\right)\exp(kT)}{1 + 2ch\left(\left(h + 2J_0\langle S^Z \rangle\right)/kT\right)\exp\left(\left(6K_0\langle Q^0 \rangle - D\right)/kT\right)}$$

$$\langle Q^0 \rangle = \frac{1}{3} - \frac{1}{1 + 2ch\left(\left(h + 2J_0\langle S^Z \rangle\right)/kT\right)\exp\left(\left(6K_0\langle Q^0 \rangle - D\right)/kT\right)}, \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, J_0 и K_0 определяются выражениями

$$J_0 = \sum_i J_{ij}, \quad K_0 = \sum_i K_{ij}. \quad (3)$$

Величины $\langle S^Z \rangle$ и $\langle Q^0 \rangle$ играют роль относительных намагниченностей (дипольной и квадрупольной) частицы. Зависимости этих величин от температуры, полученные путем численного решения системы уравнений (2), позволяют определить границы ПМФ [9]. Так в ПКФ при фиксированном значении магнитного поля h с ростом температуры намагниченность $\langle S^Z \rangle$ увеличивается, а в ПМФ – уменьшается. Поэтому температуре перехода между ПКФ и ПМФ соответствует максимальное значение функции $\langle S^Z \rangle = f(T)$. В ФМФ при фиксированном значении h с ростом температуры квадрупольная намагниченность $\langle Q^0 \rangle$ уменьшается, проходя через ноль, а в ПМФ увеличивается, стремясь к нулю. Следовательно, температуре перехода между ФМФ и ПМФ соответствует минимальное значение функции $\langle Q^0 \rangle = f(T)$.

Границы ФМФ для модели магнетика, задаваемой гамильтонианом (1), приведены в [7]. Так, для границы ФМФ ↔ ОКФ имеем:

$$h + 2\langle S^Z \rangle(J_0 - \zeta K_0) = 0,$$

а для границы ФМФ ↔ УФ, соответственно:

$$h + \langle S^Z \rangle(2J_0 - \xi J_0 - \eta K_0) =$$

$$= \left\{ \left(\langle S^Z \rangle\right)^2 (\xi J_0 - \eta K_0)^2 + \left[D - 2\langle Q^0 \rangle (K_0 - \xi J_0) \right] \left[D - 2\langle Q^0 \rangle K_0 (1 - \eta) \right] \right\}^{1/2}.$$

Выражение, описывающее границу ПКФ ↔ УФ, по виду совпадает с приведенным выше выражением для границы ФМФ ↔ УФ. При этом следует учиты-

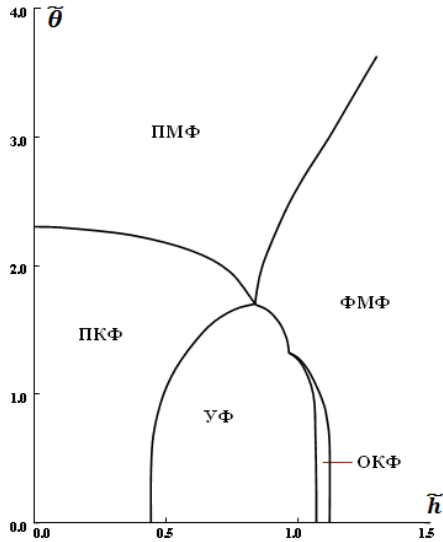


Рис.1 Фазовая диаграмма магнетика с сильным кристаллическим полем и биквадратичным обменным взаимодействием. Диаграмма построена при $J_0 = 1.0$; $D = 1.0$; $K=0.8$; $\xi = 1.0$; $\zeta = 1.95$; $\eta = 1.0$.

вать, что численные значения величин $\langle S^z \rangle$ и $\langle Q^0 \rangle$ в обоих случаях различаются.

Уравнение границы $УФ \leftrightarrow ОКФ$ было получено в [10], однако ввиду чрезвычайной громоздкости мы его не приводим.

На рис.1 в безразмерных координатах $\tilde{h} - \tilde{\theta}$, где $\tilde{\theta} = kT/J_0$; $\tilde{h} = h/J_0$, построена фазовая диаграмма исследуемого магнетика, содержащая все описанные выше границы.

На фазовой диаграмме присутствуют мультикритические точки: тройная и тетракритическая. Численные расчеты показывают, что безразмерные координаты обеих мультикритических точек сильно зависят от величины кристаллического поля D .

Выводы. Из полученной в работе фазовой диаграммы следует, что в мелких частицах магнетика с негейзенберговскими взаимодействиями могут реализовываться сложные каскады фазовых переходов по полю и по температуре. Для экспериментального наблюдения таких каскадов необходимо использовать магнетик, в котором наряду с ФМФ и ПМФ могут реализовываться квадрупольные и квадрупольно-угловая фазы. Возможность реализации этих фаз обусловлена негейзенберговскими членами в гамильтониане [6]. Подходящим может оказаться магнетик, принадлежащий к классу веществ RT_2X_2 , где R – ред-

коземельний елемент, T – переходний метал, а X – Ge або Si . В речовинах цього класу іменно негеізенберговські взаємодії грають домінуючу роль в формуванні магнітного упорядкування.

Література:

1. Петров Ю.И. Фізика малих частиц. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
2. Frenkel J., Dorfman J. Spontaneous and induced magnetization in ferromagnetic bodies // Nature. – 1930. – V.126. – P.274 – 275.
3. Кондорский Е.И. Микромагнетизм и перемагничивание квазиоднодоменных частиц // Известия АН СССР, Сер. физ. – 1978. – Т. 42, №8. – С.1638-1645.
4. Kittel C., Galt J.K. Ferromagnetic domain theory. Solid state physics // Ed. by F. Seitz, D. Turnbull. – N.Y: Academic Press. – 1956.– V.3 – P. 437-564.
5. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии. – 2005. – Т.74, №6. – С.539–574.
6. Шаповалов И.П. Мелкодисперсные одноосные магнетики с анизотропным биквадратным обменным взаимодействием. // Фізика аеродисперсних систем. – 2008. – №. 45. – С.5–9.
7. Fridman Yu.A., Kosmachev O.A., Klevets Ph.N. Phase states of an S=1 magnet with anisotropic exchange interactions.// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. –V.320. – P. 435-449.
8. Шаповалов И.П., Сайко П.А. Фазовые переходы в магнетиках с тензорными взаимодействиями и низкотемпературные датчики магнитного поля // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2010. – Т.1, №4. – С.17-20.
9. Shapovalov I.P., Sayko P.A. Axial quadrupole phase of a uniaxial spin-1 magnet // arXiv:1405.0606 [cond-mat.str-el] [3 May 2014].
10. Massidda V. Transitions involving conical magnetic phases in a model with bilinear and biquadratic interactions.// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2008. – V.320. – P. 851–856.

Сайко П. О., Шаповалов І. П.

Частинка дрібнодисперсного магнетика зі складними обмінними взаємодіями у зовнішньому магнітному полі

АНОТАЦІЯ

Досліджені можливі типи однорідного магнітного впорядкування в дрібнорозмірній частинці одновісного спін-1 магнетика у зовнішньому полі. Розглянуто випадок, коли в системі присутні складні обмінні взаємодії. У координатах поле – температура побудована фазова діаграма магнетика при певних значеннях параметрів гамільтоніана. На фазовій діаграмі окрім потрійної точки присутня тетракритична точка.

Sayko P.O., Shapovalov I.P.

The particle of highly dispersed magnetic with complex exchange interactions in an external magnetic field

SUMMARY

The possible types of uniform magnetic ordering in small-sized particle of the uniaxial spin-1 magnet in an external field have been investigated. The case of the system with complex exchange interactions is considered. The phase diagram of a magnet in the field – temperature coordinates is constructed for certain values of the Hamiltonian parameters. There is a tetracritical point besides a triple point on the phase diagram.

UDK 538.9, 535.36

Khanchych K.Y., Melnyk Y.A., Gotsulskiy V.Y.

Odessa I.I. Mechnikov National University Dept. of General and Chemical Physics

E-mail :khanchich_e@mail.ru

Peculiarities of the light scattering in dilute water-glucose solutions

This work is devoted to the behavior of the light scattering coefficient study in dilute water-glucose solutions near the characteristic temperature $T=315\text{K}$ (42°C). Two methods of the integral light scattering are applied. Evolution and temperature dependence of the angular anisotropy index for different solutions' concentrations are studied. We detected peaks of the light scattering intensity in a 5 wt % aqueous solution of glucose near the characteristic temperatures of a human body. In our opinion, this could be related to the percolation cluster formation and solution's structuring.

Introduction. Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) is a carbohydrate of the great biological importance. It is highly soluble in water, where exists in the two anomeric α and β forms [1], characterized by a similar cyclic structure. Glucose is a simple sugar that constitutes the basic units of important polysaccharides, such as trehalose and dextrans; thus it represents a suitable system for the characterization of the structure and the dynamics of aqueous sugar solutions [2]. Carbohydrates have a good potential in cryopreservation and cryoprotection. They have already been used as antifreezes [3-5].

There are many modern studies of the dynamical processes in dilute aqueous solutions of biological substances and alcohols. Kaminski *et al.* [6] analyses dielectric and FTIR measurement on D-glucose in its supercooled liquid phase. There are two relaxation modes and the slower one characterizes the cluster relaxation process. FTIR measurements of the OH bands allow authors to conclude that at temperatures above 366K the clusters become unstable and likely disintegrate.

In [7-8] authors studied aqueous solution of glucose using dynamic light scattering (DLS). Data show the existence of clusters in a size range between 30 and 60 nm and a percolation of a hydrogen-bonded (H-bonded) glucose network.

The characteristic temperature of water, where H-bonded network in molecular interaction tends to zero, is close to $T=315\text{K}$ [9-11]. At higher temperatures the character of the molecular motion becomes similar to the argon-bonded substances.

For albumin, a human blood protein, parameters of it's molecules are critically changed near $T=315\text{K}$ [12].

The similar percolations were detected in some dilute aqueous solutions in the anomalous light scattering studies [13-14]. It was shown that the size of inhomogeneities obtained by a correlation spectroscopy ten times differs with that obtained by an angular anisotropic scattered light. A time factor is also significant. Optical and dielectrical characteristics of aqueous solutions reaches their equilibrium values in a long time - from several days to several weeks [15].

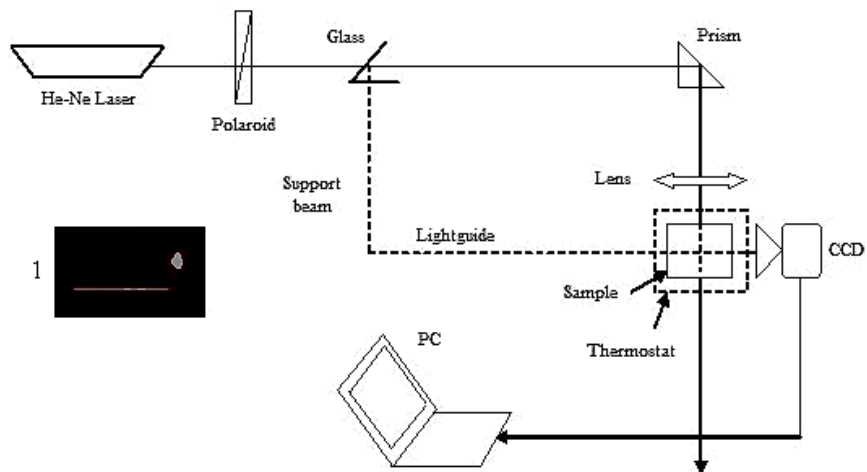


Fig. 1 Schematic diagram of the integral light scattering instrument; 1 – a photo of the scattered light (a line) and the reference beam (a point) obtained by CCD.

The main aim of this article is to present the light scattering study of the temperature, concentration and time dependences of dilute water-glucose solutions' parameters near the characteristic temperatures.

Experiment. Aqueous solutions of glucose of the 1, 5, 9 and 17 wt % glucose concentrations were produced by mixing a highly pure glucose powder with double distilled water until completely dissolved. Dilute water-glucose solutions were studied by two integral light scattering methods. In the first one measurements of the light scattering intensity were conducted by classical methods [16-18], but with an upgraded implementation of a reference beam derived from Fresnel reflection. The reference beam was needed to eliminate the influence of the laser intensity's instability and CCD sensitivity to the measurement results in long-term monitoring.

In Fig. 1 a linearly polarized light from He-Ne Laser LHN-215 with a wavelength $\lambda=633\text{nm}$ and a vertical orientation of the polarization vector passes through a Polaroid and then is divided in two with a Glass plate. The intensity of the primary beam almost unchanged and the reflected beam is formed. According to Fresnel law [19] the intensity of the reflected beam can be changed from 0 to 100% of the primary beam intensity. Therefore, we can manage the reference beam intensity with little energy loss of the primary beam, which is important for small scattering coefficients. Reflected light is passed through the light guide and intersected the primary beam in the sample at the angle 90° to the reference beam. The intensity of the reference beam was chosen approximately equal to the primary beam intensity. The scattered light and the reference beam are registered by a CCD-matrix and recorded to a PC hard drive.

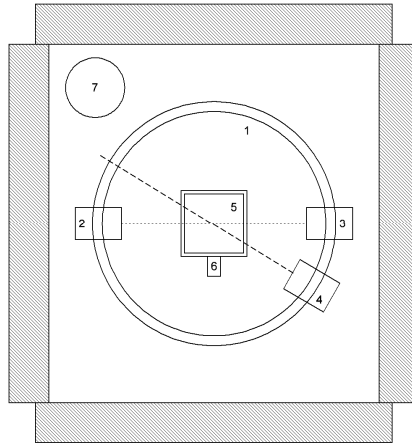


Fig.2 Schematic diagram of the optical instrument: 1 – steel disc; 2, 3 – photo-sensors OPT101; 4 – a semiconductor laser diode; 5 – sample; 6 – a semiconductor digital temperature sensor DS18B20; 7 – electric heater.

Thermostat is placed on the table of a goniometer Г-1,5. This allowed us to control the angle scattering with an accuracy up to 20". Optical vibrations are absorbed by the optical table.

Fig. 1.1 represents the photo of the scattered light (a line) and the reference beam (a point) obtained by CCD. The original program “Intensity” is used for the calculations of the average light scattering intensity.

We used the theory of Debye [20] for calculations. The angle anisotropy index is $Z = I_{45^\circ} / I_{135^\circ}$, here, I_{45° and I_{135° – intensities corresponded to angles 45° and 135°. Z parameter allows us to calculate a size of inhomogeneities in accordance with a relation (1) depending on the light scattering intensity, on the scattering angle and the quantity $\Delta T = T - T_{critical}$ (the difference between the measurements temperature and the critical temperature of stratification).

$$I_\Theta = C \frac{\frac{\Delta T}{T_K}}{\frac{\Delta T}{T_K} + \frac{8\pi^2 l^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\Theta}{2}} (1 + \cos^2 \Theta), \quad (1)$$

where C – a constant at the point T, Θ – the angle between the laser beam direction and the observation point, λ – wave length of the emitted light, l – the radius of molecular interactions.

The second method of the light scattering intensity study is realized by an original optical experimental instrument shown in Fig. 2. The angular anisotropy of the scattered light was measured.

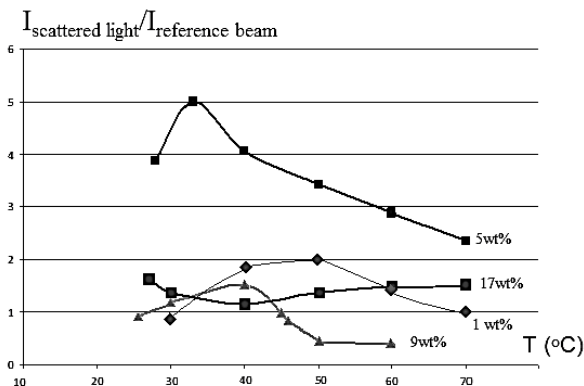


Fig.3 Temperature dependences of the light scattering intensity in dilute water-glucose solutions of different concentrations.

Two photosensors OPT101 2 and 3 with a semiconductor laser diode 4 are attached on a steel disk 1. In the center of the disk 1 is placed a sample of the studied solution 5. All these pieces are put into a metallic light-tight box. The box is insulated by penopoliestiroл and equipped with a semiconductor digital temperature sensor DS18B20, 6, and the electric heater 7. A car battery with a capacity of 60 A/h is used as a power supply. It's power is enough for the instrument's work for 30 days with a turned on thermostat. The system is controlled by the board STM32-Discovery with the microcontroller STM32F100R8T6B. The microcontroller has ADC with 16 channels and 12 bits, 51 lines IO, 64kB program's memory (FLASH) and 4kB RAM.

The board STM32-Discovery is installed on a breadboard where are also installed a power supply, a heater control and a laser diode control keys, ICs of a matching between the microcontroller ADC inputs to the photosensors OPT101 outputs, a connector for the temperature sensor and connector for memory card SD.

Results and discussion. In Fig. 3 temperature dependences of the light scattering in water-glucose solutions are shown. The peak of the light scattering is observed at the concentration 5 wt% near $T=35^{\circ}\text{C}$ and at the water characteristic temperature.

To explain this phenomenon it is appropriate to draw an analogy with aqueous solutions of glycerol and albumin studies [21, 12]. It was found that the maximal value of the scattering coefficient for dilute water-glycerol solutions is observed for a solution of $x=0,046$ mole fraction of glycerol, which corresponds to the formation of the percolation cluster in the solution. For solutions with other mole fraction values the light scattering peak's value decreases and it's position is shifted to higher temperatures.

An additional low-concentration peak of the light scattering in water-glycerol solutions is associated with a structuring of solutions and a peculiar cluster formation [21]. Critical behavior of water-albumin solutions is explained by a phase transition – pre-denaturation [12]. All these facts allow us to assume that the peculation in water-glucose solutions can be explained in terms of a solutions' structuring.

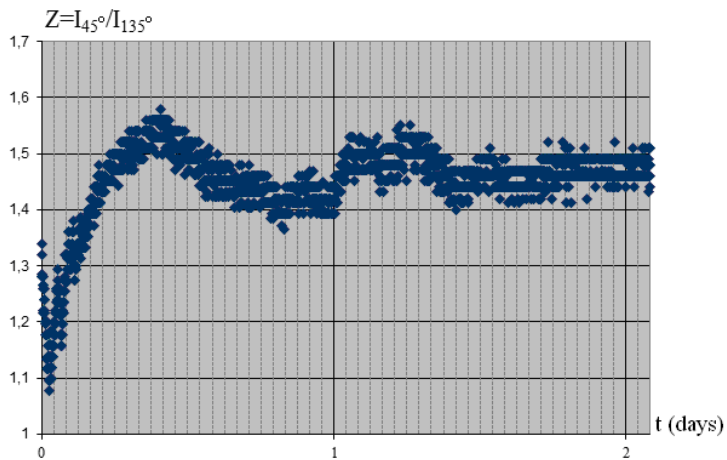


Fig.4 Time dependence of the angular anisotropy index $Z = I_{45^\circ} / I_{135^\circ}$ in 5 wt% water-glucose solution at room temperature.

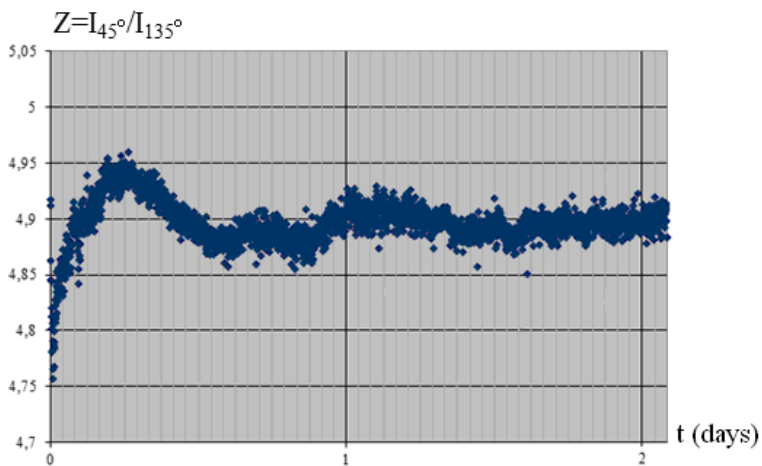


Fig.5 Time dependence of the angular anisotropy index $Z = I_{45^\circ} / I_{135^\circ}$ in 5 wt% water-glucose solution at 28°C.

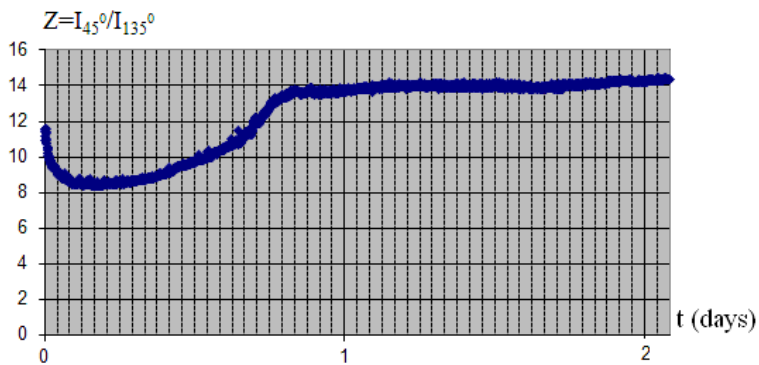


Fig.6 Time dependence of the angular anisotropy index $Z = I_{45^{\circ}} / I_{135^{\circ}}$ in 9 wt% water-glucose solution at room temperature.

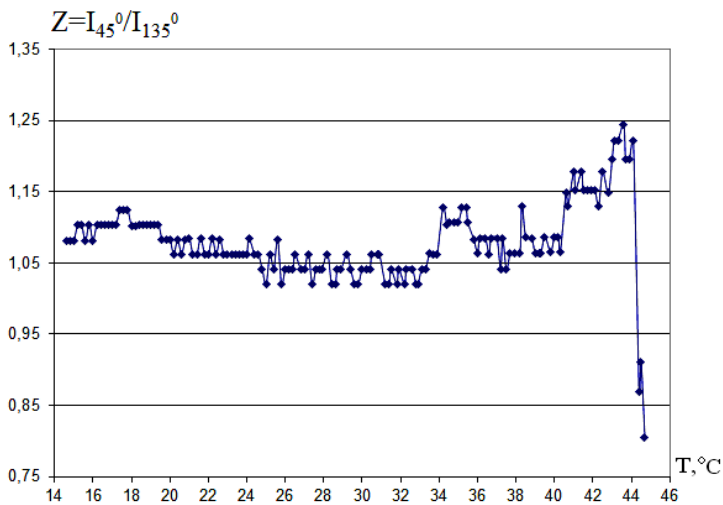


Fig.7 Temperature dependence of the angular anisotropy index $Z = I_{45^{\circ}} / I_{135^{\circ}}$ in 5 wt% water-glucose solution.

We studied relaxation processes in water-glucose solutions by an instrument in Fig. 2. Results of the evolution of the angular anisotropy index for 5 wt% and 9 wt% glucose concentrations are presented in Fig. 4, 5 and 6.

Obviously, the angular anisotropy index changes non-monotonically and reaches its equilibrium value in a few days. In this case, the initial stages of the 5 wt% and 10wt% dependences are radically different.

It is important to note that the evolution of water-glucose solutions' parameters significantly differs from those of water-alcohol solutions. The angular anisotropy index changes not more than in 10% range. Therefore, in homogeneities grow slightly, but we can see evolution of the angular anisotropy depending on the sample's temperature. Measurements are conducted at room temperature.

It is established that the evolution of solutions occurs, the equilibration time is about a week, the temperature dependence of the angular anisotropy index is significant.

We also conducted the measurements of the angular anisotropy index depending on the sample's temperature. Results are presented in Fig 7. This dependence has two peculiarities at characteristic temperatures 36°C and 42-44°C.

Conclusions.

1. The light scattering intensity in water-glucose solutions increases sharply at the temperature of 35°C, has a maximum at a concentration of 5 wt% that is similar aqueous solutions of alcohols, which suggests that the characteristic temperatures are associated with structural peculiarities of water.

2. The angular anisotropy of light scattering in water-glucose solution indicates the existence of ~100nm mesoscale inhomogeneities in solutions and a slow equilibrium achieving (about a week), which strongly depends on the temperature.

References:

1. *Sugget A., Franks F. (Ed.) Water a comprehensive treatise, aqueous solutions of amphiphiles and macromolecules // Plenum Press, New York, 1975. – Vol. 4.*
2. *Fioretto D., Comez L., Gallina M.E., Morresi A., Palmieri L., Paolantoni M., Sassi P., Scarponi F. // Chemical Physics Letters. – 2007. – V. 441. – P. 232–236.*
3. *Amalfa F. // Biophysical Journal. – 2000. – V. 78. – P. 2452.*
4. *Benaroudj N., Hee Lee D., Goldberg A.L. // Journal of Biological Chemistry. – 2001. – V. 276. – P. 24261.*
5. *Crowe J.H. // Annual Review of Physiology. – 1998. – V.60. – P. 73.*
6. *Kaminski K., Kaminska E., Adrjanowicz K., Wojnarowska Z., Włodarczyk P., Grzybowska K., Dulski M., Wrzalik R. and Paluch M. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – V.12. – P. 723–730.*
7. *Sidebottom D.L. // Physical Review E. – 2007. – V. 76. – P. 011505.*
8. *Sidebottom D.L. and Tri D. Tran // Physical Review E. – 2010. V. 82. – P.051904.*
9. *Bulavin L.A., Fisenko A.I., Malomuzh N.P. // Chemical Physics Letters. – 2008. – V. 453, P. 183.*

10. Bulavin L.A., Malomuzh N.P., Pankratov K.N. // Journal of Cell Science. – 2006. – V. 47. – P. 52.
11. Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Zakharchenko V.L. // Journal of Cell Science. – 2003. – V. 44. – P. 1101.
12. Bardik V., Gotsulskii V., Pavlov E., Malomuzh N., Nerukh D., Yanchuk I., Lavoryk S. // Journal of Molecular Liquids. – 2012. – V. 176. P. 60-64.
13. Chechko V.E., Gotsulsky V.Ya., Malomuzh M.P. // Condensed Matter Physics. – P. 2013. – V. 16. № 2. DOI: 10.5488/CMP.16.23006.
14. Gotsulskiy V.Ya., Malomuzh N.P., Chechko V.E. // Journal of Physical Chemistry. – 2013. – V. 87, № 10. – P. 1660–1667.
15. Bulavin L.A., Gotsulskiy V.Ya., Chechko V.E. // Ukrainian Journal of Physics. – 2014. – V. 59. – P. 689.
16. Chechko V.E., Gotsulskiy V.Ya., Zaremba V.G. // Journal of Molecular Liquids. – 2003. – V. 105, № 2-3. – P. 211.
17. Chechko V.E., Zaremba V.G. // Chemical physics. – 1993. – V. 12, № 7. – P. 1036-1039.
18. Cummins H.Z., Pike E.R. Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy. – Plenum Press, New York, 1974. – P. 285.
19. Landsberg G.S. Optics. – Fizmatlit, Moscow, 2006.
20. Debye J.P. The collected papers of Peter J. W. Debye. – Interscience, New York-London, 1954.
21. Chechko V.E. Light scattering study of aqueous solutions of glycerol [in Russian] // Ukrainian Journal of Physics. – 2001. – V. 46, № 9. – P. 920-921.

Ханчич К.Ю., Мельник Ю.А., Гоцульський В.Я.
Особливості розсіяння світла в водних розчинах глюкози

У даній роботі досліджено поведінку коефіцієнта розсіяння у низько концентраційних водних розчинах глюкози поблизу характеристичної температури 315K (42°C). Методами інтегрального розсіяння світла отримано температурні залежності інтенсивності світлорозсіяння для розчинів різних концентрацій. Виявлено існування максимуму світлорозсіяння при температурі, близькій до нормальної температури людського тіла, та масовій концентрації розчину 5%. Є всі підстави вважати, що це пояснюється утворенням кластерів та структуриванням розчину.

Ханчич Е.Ю., Мельник Ю.А., Гоцульський В.Я.
Особенности рассеивания света в водных растворах глюкозы

В данной работе исследовано поведение коэффициента светорассеяния в низкоконцентрационных водных растворах глюкозы вблизи характеристической температуры 315K (42°C). Методами интегрального светорассеяния получены температурные зависимости интенсивности рассеянного света для растворов различных концентраций. Обнаружено существование максимума светорассеяния при температуре, близкой к нормальной температуре человеческого тела, и массовой концентрации 5%. Есть все основания полагать, что это объясняется образованием кластеров и структурированием раствора.

ТЕПЛОМАССОБМЕН

УДК. 536.46

Калинчак В.В.¹, Черненко А.С.¹, Калугин В.В.¹, Софронков А.Н.²

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра теплофизики,

²Одесский государственный экологический университет
E-mail: vakaaka@yandex.ru, chernalex@ukr.net

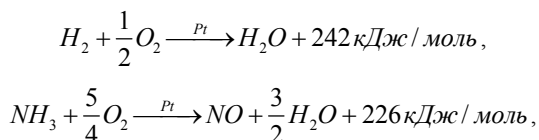
Гистерезис тепломассообмена при неизотермическом окислении примесей горючих газов в воздухе на платиновой проволоке

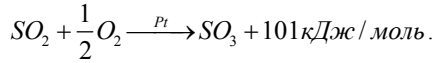
Проанализировано влияние примесей горючих веществ на теплообмен инертной платиновой проволоки в условиях естественной и вынужденной конвекции. Основываясь на аналогии Льюиса, проведено обобщение результатов по низко- и высокотемпературному каталитическому окислению. Определены критические условия каталитического самовоспламенения и погасания малых примесей горючих веществ в воздухе на платиновой проволоке, определяющие гистерезисную зависимость температуры и сопротивления.

Введение. Использование катализаторов платиновой группы для определения малых содержаний горючих газообразных веществ (NH₃, CO, H₂ и др.) в воздухе является в наше время актуальной задачей. В основе лежит использование зависимости мощности химического тепловыделения или температуры катализатора от концентрации горючего вещества в воздухе [1]. Преимуществом является высокая активность таких катализаторов и воспроизводимость результатов. При более низких температурах тонкие платиновые нити используют в кондуктометрах для определения состава газовой смеси по коэффициенту теплопроводности [2].

Использование катализаторов требует знания критических условий тепломассообмена катализатора с окружающим газом, которые определяются, в частности, характерным размером катализатора. В зависимости от параметров газовой среды и условий нагрева возможно наблюдение двух качественно различных режимов тепломассообмена катализатора. Это низкотемпературный и высокотемпературный режимы.

Формально гетерогенно-каталитические реакции окисления малых примесей горючих веществ в воздухе на платиновом катализаторе представим в виде термохимических уравнений:





Целью данной работы является исследование устойчивых стационарных низкотемпературных, высокотемпературных и гистерезисных режимов тепло-массообмена и каталитического окисления малых примесей горючих газов (водорода, аммиака и сернистого ангидрида) в воздухе на платиновой проволоке.

Низкотемпературное окисление. Скорость химической реакции в этих режимах настолько мала, что практически проволока ведет себя как инертная. Может показаться, что описание теплообмена инертной проволоки очень простое. Однако не стоит забывать, что проволока находится в смеси газов. Поэтому необходимо оценивать зависимость теплофизических свойств от состава смеси.

При нагреве инертной проволоки малого диаметра постоянным током условие стационарности ее температуры определяется тепловыделением при нагреве постоянным током (схема со стабилизацией силы тока) и теплообменом с газом:

$$I^2 \eta \frac{4L}{\pi d^2} = \alpha \pi d L (T - T_g) + \pi d L \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

$$\alpha = \frac{\lambda_g Nu}{d}, \quad \eta = \eta_0 \left(1 + A(T - T_0) - B(T - T_0)^2 \right).$$

$$\alpha = \beta c_{pg} \rho_g Le^{-1+m}, \quad \beta = \frac{D_a Sh}{d}, \quad Sh = Nu \cdot Le^{-m}, \quad Le = \frac{D_a}{a_g}.$$

Здесь η – удельное сопротивление платины, λ_g – коэффициент теплопроводности смеси; d, L – диаметр и длина проволоки; T, T_g – температуры проволоки и газовой смеси; α и β – коэффициенты тепло- и массообмена; Le – число Льюиса, D_a – коэффициент диффузии горючего (активного) компонента в смеси.

Для платиновой проволоки ($\varepsilon < 0.15$) диаметром 20-100 мкм теплообмен излучением мал по сравнению с ньютоновским теплообменом с газом.

Анализ инертных состояний удобно проводить в виде зависимости силы тока от стационарной температуры:

$$I^2 = \frac{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu}{4 \eta} (T - T_g) = \frac{\pi^2 d^2 D_a c_{pg} \rho_g Sh}{4 \eta} Le^{-1+m} (T - T_g). \quad (1)$$

Числа Нуссельта Nu и Шервуда Sh определяется при естественной и вынужденной конвекции через числа Грасгофа Gr , Рейнольдса Re , Прандтля Pr и Шмидта Sc [3]:

$$Nu = 1.18 Gr^{0.125} Pr^{0.125}, \quad Sh = 1.18 Gr^{0.125} Sc^{0.125} \quad (\text{для } 10^{-3} < Gr \cdot Pr < 10^3), \quad (2)$$

$$Nu = 0.99 Re^{0.305} Pr^{0.33}, \quad Sh = 0.99 Re^{0.305} Sc^{0.33} \quad (\text{для } 0.1 < Re < 4), \quad (3)$$

$$Gr = \frac{g \rho_g^2 d^3 (T - T_g)}{\mu_g^2}, \quad Re = \frac{dU}{\mu_g / \rho_g}, \quad \sqrt{0.5 Gr},$$

Табл. 1 Параметры температурных зависимостей свойств газов [5] при $T_0 = 293$ К и давлении в 1 атм.

	c_{p0} , (Дж/кг·К)	B , (Дж/кг·К ²)	ρ_0 , кг/м ³	$\mu_0 \cdot 10^6$, кг/(м·с)	n_1	$\lambda_0 \cdot 10^3$, Вт/(м·К)	n_2
O ₂	923	0.25	1.43	19.2	0.693	26.9	0.87
SO ₂	609	0.4	2.93	12.5	0.912	9.8	1.4
NH ₃	1750	1.5	0.77	10.1	0.96	22	0.75
H ₂	13640	1.63	0.09	9.0	0.67	183	0.74
воздух	1005	0.25	1.29	17.1	0.672	24.4	0.82

$$Pr = \frac{\mu_g}{\rho_g a_g}, Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D_a}, a_g = \frac{\lambda_g}{c_{pg} \rho_g}.$$

Коэффициент m возникает в связи между числами Нуссельта и Шервуда, если использовать формулы вида (2) и (3), где m – показатель степени числа Прандтля. В нашем случае при естественной конвекции он равен 0.125, а при вынужденной конвекции – 0.33. Свойства газа, входящие в критерии, рассчитываются при температуре газа.

Видно, что для смеси газов необходимо определять коэффициенты теплопроводности λ_g и динамической вязкости η_g , плотности ρ_g и удельной изобарной теплоемкости c_{pg} . Аддитивность проявляет лишь удельная теплоемкость. Для определения свойств бинарной смеси используем следующие зависимости [3, С. 378]:

$$\lambda_g = \frac{\lambda_1 Z_1}{Z_1 + Z_2 \psi_{12}} + \frac{\lambda_2 Z_2}{Z_2 + Z_1 \psi_{21}}, \mu_g = \frac{\mu_1 Z_1}{Z_1 + Z_2 \psi_{12}} + \frac{\mu_2 Z_2}{Z_2 + Z_1 \psi_{21}},$$

$$c_{pg} = c_{p1} Z_1 + c_{p2} Z_2, \rho_g = \left(\frac{Z_1}{\rho_1} + \frac{Z_2}{\rho_2} \right)^{-1},$$

где индексы 1 и 2 относятся к различным компонентам смеси; Z_1, Z_2 – относительные массовые концентрации компонентов смеси. Безразмерные поправки ψ_{12} и ψ_{21} определяются как

$$\psi_{12} = \frac{M_1/M_2}{\sqrt{8(1 + M_1/M_2)}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\mu_1}{\mu_2} \right)^{1/2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/4} \right]^{-2},$$

$$\psi_{21} = \frac{M_2/M_1}{\sqrt{8(1 + M_2/M_1)}} \cdot \left[1 + \left(\frac{\mu_2}{\mu_1} \right)^{1/2} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/4} \right]^{-2}.$$

Относительные массовые концентрации компонентов в смеси определяются их молярными массами M_1 и M_2 , а также объемными долями в смеси Z_v :

$$Z_1 = \frac{M_1 Z_{v1}}{M_1 Z_{v1} + M_2 Z_{v2}}, Z_2 = \frac{M_2 Z_{v2}}{M_1 Z_{v1} + M_2 Z_{v2}}.$$

Табл. 2 Зависимости теплофизических свойств смеси от концентраций компонентов при температуре 300 К и давлении в 1 атм.

Добавка O ₂ в SO ₂									
Z _{vO₂} , %	0	5	10	13	15	20	30	40	50
ρ _g , кг/м ³	2.66	2.59	2.52	2.48	2.45	2.38	2.25	2.11	1.97
μ·10 ⁶ , кг/(м·с)	12.8	13.0	13.2	13.3	13.4	13.7	14.2	14.8	15.4
λ·10 ³ , Вт/(м·К)	9.8	10.2	10.7	11.0	11.3	11.8	13.0	14.3	15.8
Pr	0.80	0.78	0.77	0.76	0.76	0.75	0.73	0.71	0.70
Добавка H ₂ в воздухе (D _{H₂} = 0.6 · 10 ⁻⁴ м ²)									
Z _{vH₂} , %	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	5	10
ρ _g , кг/м ³	1.162	1.163	1.163	1.164	1.165	1.165	1.166	1.168	1.174
μ·10 ⁶ , кг/(м·с)	18.66	18.69	18.73	18.76	18.8	18.84	18.87	19.02	19.43
λ·10 ³ , Вт/(м·К)	26.36	26.44	26.51	26.58	26.66	26.74	26.81	27.13	27.97
Pr	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.71	0.71	0.70
Le	3.17	3.17	3.16	3.15	3.14	3.13	3.12	3.09	3.00
Добавка NH ₃ в воздухе (D _{NH₃} = 0.2 · 10 ⁻⁴ м ²)									
Z _{vNH₃} , %	0	1	2	3	4	5	10	15	20
ρ _g , кг/м ³	1.162	1.162	1.162	1.162	1.162	1.162	1.163	1.164	1.165
μ·10 ⁶ , кг/(м·с)	18.66	18.58	18.51	18.44	18.36	18.29	17.92	17.55	17.18
λ·10 ³ , Вт/(м·К)	26.36	26.34	26.32	26.30	26.28	26.26	26.15	26.03	25.92
Pr	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.71	0.71	0.70
Le	1.06	1.06	1.06	1.07	1.07	1.07	1.09	1.11	1.13

В качестве примера выбиралась платиновая нить диаметром 100 мкм в следующих случаях:

1. Длина нити 100 мм, смесь кислорода с сернистым ангидридом с объемной долей кислорода 13% со скоростью обтекания 0.16 м/с [4].
2. Длина нити 108 мм, примесь водорода с объемной долей 1.3 и 2.75% в воздухе со скоростью обтекания 0.16 м/с [1].
3. Длина нити 108 мм, примесь аммиака с объемной долей 3.1 и 5.2 % в воздухе в условиях естественной конвекции [1].

Параметры для компонентов смеси газов представлены в табл. 1, соответствующие температурным зависимостям:

$$c_p = c_{p0} + B(T - T_0), \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_1}, \lambda = \lambda_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{n_2}.$$

В результате получено (табл. 2), что для первой смеси коэффициент теплопроводности смеси выше на 13% относительно чистого сернистого ангидрида (как основного компонента), кинематическая вязкость выше на 12 %, плотность ниже на 7%.

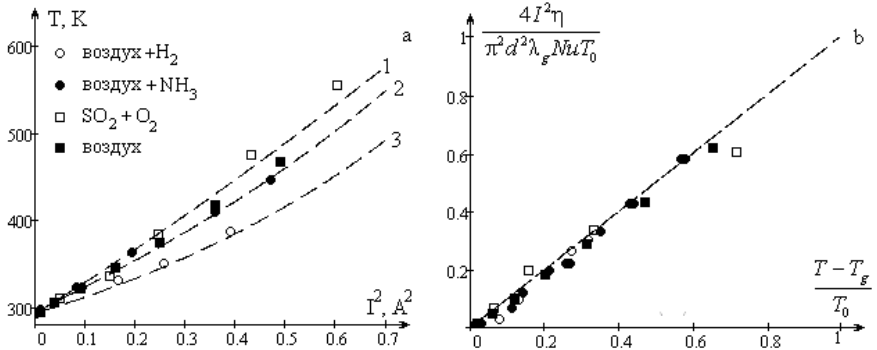


Рис. 1 Зависимость а) стационарной температуры длиной ($L/d=1000$) инертной платиновой проволоки диаметром 100 мкм от квадрата силы нагревающего тока и

б) комплекса $\frac{4I^2\eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}$ от безразмерной температуры $(T - T_g)/T_0$.

- 1) смесь кислорода объемной долей 13% с сернистым ангидридом при скорости обтекания 0.16 м/с. □ – эксперимент [4].
 - 2) смесь аммиака с объемной долей 3.1 и 5.2% с воздухом в условиях естественной конвекции, ● – эксперимент [1].
 - 3) смесь водорода с объемной долей 1.3 и 2.75% с воздухом при скорости обтекания 0.16 м/с, ○ – эксперимент [1].
- – воздух в условиях естественной конвекции.

Для газовых смесей с примесями аммиака и водорода для данных концентраций изменение в свойствах воздуха получились менее 1 %, что позволило в дальнейшем использовать свойства воздуха.

На рис. 1 представлены зависимости стационарной температуры инертной платиновой проволоки ($\eta_0 = 9.8 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, $A = 3.928 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹, $B = 5.841 \cdot 10^{-7}$ К⁻²) от силы нагревающего тока.

Удовлетворительное согласование расчетных и экспериментальных данных говорит о том, что температура инертной проволоки при одном и том же нагреве зависит от уровня конвекции и состава газовой смеси. Например, число Нуссельта при температуре 400 К для рассматриваемых случаев 1-3 равен 1.04, 0.63 и 0.73, соответственно.

Согласно (1) в качестве обобщения результатов теплообмена инертной проволоки (рис.1б) используем зависимость безразмерного разогрева проволоки $(T - T_g)/T_0$ от комплекса $\frac{4I^2\eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}$, являющимся отношением мощности нагрева электрическим током к характерному значению теплового потока в газе. Здесь $T_0 = 273$ К.

Высокотемпературное каталитическое окисление (горение). В этих режимах скорость гетерогенной каталитической реакции достаточно высока. Она определяется диффузией активного компонента к поверхности проволоки.

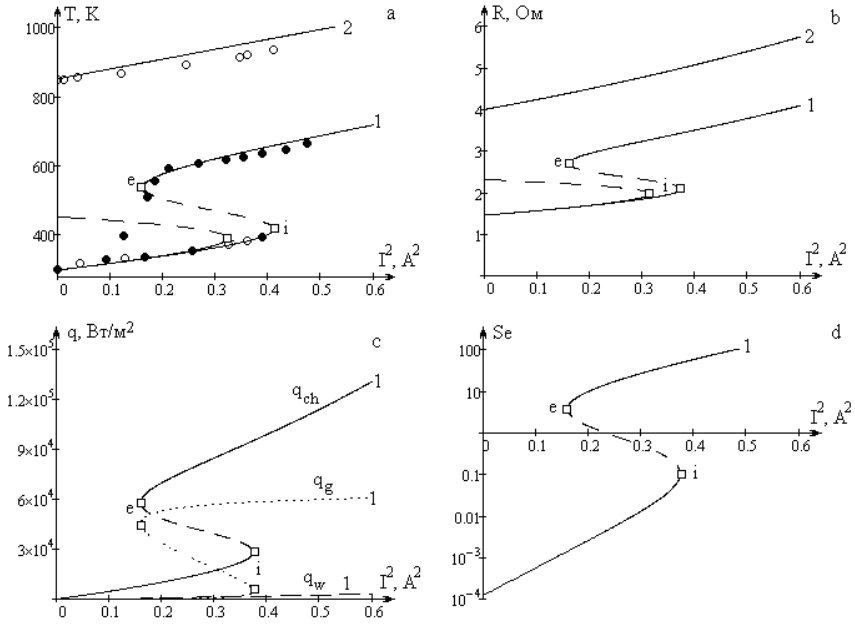


Рис.2 Зависимость а) стационарной температуры и б) сопротивления платиновой проволоки диаметром 100 мкм и длиной 108 мм, в) тепловых потоков и д) числа Семенова от квадрата силы нагревающего тока для примеси водорода в воздухе. 1 и 2 – расчет по (4). Эксперимент [1] ● – $Z_{av1} = 1.3\%$, ○ – $Z_{av2} = 2.75\%$. $U = 0.16$ м/с, $T_g = 293$ К.

Точка i – критическая точка каталитического самовоспламенения газов ($I_{i1}^2 = 0.374$, $T_{i1} = 412$ К, $Se_{e1} = 0.1$; $I_{i2}^2 = 0.314$, $T_{i2} = 390$ К, $Se_{e1} = 0.04$), точка e – критическая точка каталитического погасания газов ($I_{e1}^2 = 0.161$, $T_{e1} = 528$ К, $Se_{e1} = 3.7$).

Условие стационарности температуры катализатора, описывающее равенство теплового потока от единицы поверхности проволоки и мощности тепловыделения в гетерогенно-каталитической реакции с учетом термодиффузии и нагрева электрическим током, имеет вид [6]:

$$\beta c_g \rho_g Le^{-1+m} (T - T_g) + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4) = Z_a (1 + \psi_T) Q_a k \rho_{gs} \left(1 + \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \right)^{-1} + I^2 \eta \frac{4}{\pi^2 d^3},$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \psi_T = k_T \frac{1}{Z_a} \frac{(T - T_g)}{T} Le^m \frac{M_a}{M_g}.$$

Здесь ψ_T – поправка на термодиффузию, k_T – коэффициент термодиффузии, M_a, M_g – молярные массы активного компонента и газа, кг/моль.

Коэффициент термодиффузии k_T пропорционален концентрации активного компонента [1, С.214]:

$$k_T = \frac{M_g}{M_a} A_T (2 - (n+1)) Z_a, \quad A_T = \frac{(M_g - M_a)(1 - Z_{av})}{M_g(1 - Z_{av}) + M_a Z_{av}}.$$

Здесь $n+1$ – показатель степени в температурной зависимости коэффициента диффузии активного компонента, а Z_{av} – объемная доля активного компонента в смеси. Тогда

$$\psi_T = A_T (1 - n) \frac{(T - T_g)}{T} Le^m.$$

Для платиновой проволоки диаметром 100 мкм теплообмен излучением мал.

Условие стационарности удобно представить в виде зависимости квадрата силы тока от стационарной температуры при постоянной концентрации горючего газа в воздухе

$$I^2 = \frac{\pi^2 d^3}{4\eta} \left[\beta c_g \rho_g Le^{-1+m} (T - T_g) - Z_a (1 + \psi_T) Q_a k \rho_{gs} \left(1 + \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \right)^{-1} \right]. \quad (4)$$

В работе [7] теплофизические свойства были взяты при температуре 450 К. Однако исследования показывают [8], что свойства необходимо брать при средней арифметической температуре катализатора и газовой среды. Ввиду того, что в качестве исследуемого параметра в дальнейшем будем использовать эффективную температуру газа, в используемых температурных зависимостях теплофизических свойств выбрано характерное значение температуры газовой среды ($T_* = 450$ К) [9]:

$$\rho_g = \rho_{g0} \frac{2T_0}{T + T_*}, \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \quad D_a = D_{a0} \left(\frac{T + T_*}{2T_0} \right)^{n+1}, \quad c_g = c_{g0} + \gamma \left(\frac{T + T_*}{2} - T_0 \right),$$

Рассмотрим все стационарные состояния температуры катализатора, которые реализуются в результате изменения силы тока.

Расчеты проводились при следующих значениях параметров:

а) аммиачно-воздушная смесь: $E = 139$ кДж/моль, $k_0 = 12.5 \cdot 10^{13}$ м/с, $Q_a = 13.3$ МДж/кгNH₃, $D_{a0} = 0.2 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $m = 0.125$, $n = 0.75$;

б) водородно-воздушная смесь: $E = 55$ кДж/моль, $k_0 = 0.8 \cdot 10^6$ м/с, $Q_a = 120.9$ МДж/кгH₂, $D_{a0} = 0.6 \cdot 10^{-4}$ м²/с, $m = 0.33$, $n = 0.75$.

Критические точки **і** и **е** (экстремумы на зависимости силы тока от температуры катализатора), соответствуют каталитическому воспламенению и погасанию газов [10].

При повышении силы нагревающего тока, температура катализатора увеличивается (рис. 2). При достижении силы тока и температуры катализатора критических значений (точка **і**, каталитическое воспламенение) происходит скачкообразный переход на высокотемпературную ветвь. Дальнейшее увеличение силы тока приводит к плавному росту температуры катализатора. Если на высокотемпературной ветви уменьшать силу тока, то температура будет уменьшаться. Когда I^2 и T уменьшатся до критических значений (точка **е**, каталитическое потухание) произойдет скачкообразный переход на низкотемпера-

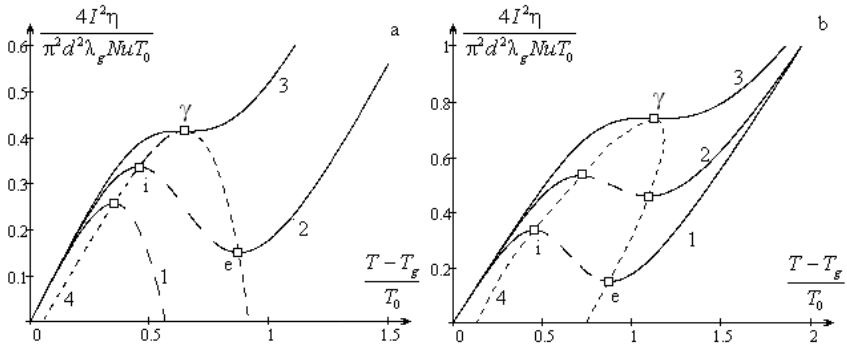


Рис.3 Зависимость комплекса $\frac{4I^2\eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}$ от стационарной безразмерной температуры

$(T - T_g) / T_0$ длинной платиновой проволоки в воздухе с примесью водорода. Температура среды 293 К. Скорость обтекания $U = 0.16$ м/с, $T_g = 293$ К.

- а) диаметр $d = 100$ мкм. Объемная доля водорода Z_{av} : 1) 2.75 %, 2) 1.3 %, 3) 0.77 %.
 - б) объемная доля водорода $Z_{av} = 1.3$ %. Диаметр проволоки d : 1) 100 мкм, 2) 20 мкм, 3) 6 мкм.
- Кривая 4 (мелкий пунктир) – спинодаль (6).

турную ветвь. При большей концентрации (рис. 2, кривая 2) переход на низкотемпературную ветвь невозможен. Даже при нулевом значении силы тока будет поддерживаться высокотемпературный режим за счет химического тепловыделения.

Таким образом, существует гистерезисная область теплообмена проволоки катализатора при каталитическом окислении примесей горючих веществ. На рис. 3 представлены зависимости безразмерного комплекса \tilde{I}^2 от стационарной безразмерной температуры катализатора $(T - T_g) / T_0$ при различных концентрациях горючего компонента и диаметрах проволоки катализатора:

$$\tilde{I}^2 = \frac{T - T_g}{T_0} - Z_a (1 + \psi_T) \frac{T_Q}{T_0} \frac{Se}{1 + Se}, \tag{5}$$

$$\tilde{I}^2 = \frac{4I^2\eta}{\pi^2 d^2 \lambda_g Nu T_0}, \quad T_Q = \frac{Q_a}{c_{pg}} Le^{1-m},$$

$$Se = \frac{k\rho_{gs}}{\beta\rho_g} = \frac{d}{Sh} \frac{k_0\rho_{gs}}{D_a\rho_g} \exp\left(-\frac{T_E}{T}\right), \quad T_E = \frac{E}{R}.$$

Область под кривой 4 является гистерезисной областью: это сововупность параметров, соответствующих стационарным неустойчивым состояниям проволоки катализатора. Слева от нее расположены низкотемпературные стационарные состояния, справа – высокотемпературные.

Поиск экстремума на зависимости (5) $\partial \tilde{I}^2 / \partial T|_{i,e} = 0$ и подстановка в исходное уравнение позволяет построить спинопаль – кривую, проходящую через критические точки каталитического самовоспламенения и погасания примесей горючих газов на платиновой проволоке. Уравнение спинопали на рис. 3 представим в виде:

$$\tilde{I}^2|_{i,e} = \frac{T - T_g}{T_0} - \frac{T^2}{T_E T_0} \left(\frac{1 + Se}{1 + B_T} \right) \Big|_{i,e}, \quad (6)$$

$$B_T = \frac{\Psi_T}{(1 + \Psi_T)} \frac{TT_g}{T_E (T - T_g)} (1 + Se).$$

Здесь коэффициент B_T определяет поправку на термодиффузию.

Уравнение спинопали для зависимости концентрации горючего вещества от стационарной температуры проволоки катализатора имеет вид:

$$Z_a|_{i,e} = \frac{T^2}{T_E T_Q} \frac{(1 + Se)^2}{Se} \cdot \frac{1}{(1 + B_T)}.$$

Обращаем внимание на вырождение критических условий при понижении концентрации горючего вещества в воздухе и диаметра катализатора (точка γ). Анализ показал, что в точке вырождения критических условий для тонких проволок катализатора коэффициент B_T мал. В этом случае параметры точки вырождения нетрудно получить при использовании еще одного условия $\partial \tilde{I}^2 / \partial T|_{\gamma} = 0$:

$$\tilde{I}^2|_{\gamma} = \frac{T - T_g}{T_0} - \frac{T}{T_0} \cdot \frac{2T/T_E}{1 + 2T/T_E}, \quad Z_a|_{\gamma} = \frac{T^2}{T_E T_Q} \cdot \frac{4}{1 - (2T/T_E)^2},$$

$$d_{\gamma}| = \frac{D_a Sh}{k} \cdot \frac{1 - 2T/T_E}{1 + 2T/T_E}.$$

Полученные зависимости представляют собой связь параметров вырождения критических условий в параметрическом виде (параметр – температура катализатора). Например, для платиновой проволоки диаметром 100 мкм значение концентрации водорода в воздухе, соответствующее вырождению, составляет около 0.052 массовых % (0.75 объемных %).

Использование безразмерных комплексов \tilde{I}^2 и $(T - T_g)/T_0$ целесообразно только для низкотемпературных режимов теплообмена (рис. 1б). Для обобщения критических условий и высокотемпературных режимов теплообмена катализатора необходимы другие безразмерные величины.

Обобщение результатов. Нагрев катализатора внутренними (электрический ток) источниками теплоты можно искусственно включить в эффективную температуру газовой среды [7, 9]:

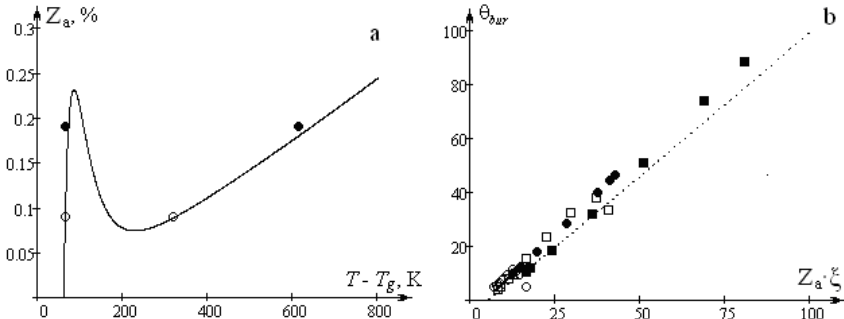


Рис. 4 а) Зависимость концентрации водорода в воздухе от стационарной температуры катализатора. Расчет по (7).

б) Зависимость безразмерной температуры каталитического горения от параметра $Z_a \xi$ для воздуха. Пунктир – расчет по (9). Эксперимент [1]: $\circ - Z_{H_2v} = 1.3\%$, $\bullet - Z_{H_2v} = 2.75\%$, $\square - Z_{NH_3v} = 3.1\%$, $\blacksquare - Z_{NH_3v} = 5.2\%$.

в) Зависимость критического значения безразмерного диаметра катализатора δ/ξ от концентрации горючего газа $Z_a \xi$ для воздуха. Кривая 1 – расчет по (9), кривая (2) – расчет по (8). Эксперимент [1]: каталитическое самовоспламенение: $\circ - Z_{H_2v} = 1.3\%$, $\bullet - Z_{H_2v} = 2.75\%$, $\square - Z_{NH_3v} = 3.1\%$, $\blacksquare - Z_{NH_3v} = 5.2\%$; каталитическое погасание $\blacktriangle - Z_{H_2v} = 1.3\%$.

$$T_{g^*} = T_g + \frac{4I^2}{\pi^2 d^2} \frac{\eta}{D_a c_{pg} \rho_g Le^{-1+m} Sh}.$$

В этом случае все критические и устойчивые режимы тепломассообмена можно описать зависимостью эффективной температуры газа от стационарной температуры катализатора (рис.4а):

$$Z_a = \frac{\beta c_g \rho_g Le^{-1+m}}{Q_a k \rho_{gs} (1 + \psi_T)} (T - T_{g^*}) \left(1 + \frac{k \rho_{gs}}{\beta \rho_g} \right)$$

или

$$Z_a = \frac{c_g (T - T_{g^*})}{Q_a Le^{-1+m} (1 + \psi_T)} \left(1 + \frac{\beta \rho_g}{k \rho_{gs}} \right). \quad (7)$$

При высокотемпературном каталитическом окислении химическая реакция протекает практически в диффузионной области $k \rho_{gs} \gg \beta \rho_g$. Поэтому стационарный уровень высокотемпературного разогрева катализатора при протекании одной реакции в диффузионной области, и согласно классическим представлениям, определяется только лишь концентрацией горючего вещества в несущем газе:

$$T_{bur} = T_{g^*} + \frac{Q_a Le^{1-m}}{c_g} Z_a (1 + \psi_T). \quad (8)$$

Здесь далее используем известные безразмерные величины и параметры:

$$\delta = \frac{d}{Sh} \frac{Q_a \rho_g k_0 (1 + \psi_T)}{D_a c_{pg} \rho_g Le^{-1+m} RT_{g^*}^2 / E} \exp\left(-\frac{E}{RT_{g^*}}\right), \theta = \frac{\bar{T} - \bar{T}_{g^*}}{\bar{T}_{g^*}^2},$$

$$\bar{T} = \frac{RT}{E}, \bar{T}_g = \frac{RT_{g^*}}{E}, \bar{T}_Q = \frac{RQ_a}{Ec_g} Le^{1-m}, \xi = \frac{Q_a Le^{1-m} E}{c_{pg} RT_{g^*}^2} (1 + \psi_T).$$

В безразмерных координатах зависимость (8) представим в виде:

$$\theta_{bur} = \xi Z_a. \tag{9}$$

Линейная зависимость между температурой каталитического горения и концентрацией горючего компонента в воздухе (рис.4б) позволяет использовать платиновую проволоку в качестве первичного преобразователя.

Критические условия каталитического самовоспламенения и погасания примесей горючего газа в воздухе на катализаторе соответствуют экстремумам на зависимости (7) концентрации горючего газа, находящегося в недостатке, от стационарной температуры катализатора $\partial Z_a / \partial T|_{i,e} = 0$ [9]. Применив его, нетрудно получить систему параметрических уравнений (параметр – температура катализатора T), описывающих критические условия каталитического самовоспламенения и погасания газов:

$$\left(\frac{d}{Sh}\right)_{i,e} = \frac{D_g}{k_0} \left(\frac{T - T_{g^*}}{RT^2} E - 1\right) \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad Z_a|_{i,e} = \frac{c_g (T - T_g)^2}{Q_a (1 + \psi_T) Le^{1-m}} \left(T - T_g - \frac{RT^2}{E}\right)^{-1}.$$

В безразмерных координатах данную систему уравнений можно представить в виде

$$\left\{ \begin{aligned} \left. \frac{\delta}{\xi} \right|_{i,e} &= \left(\frac{\theta}{(1 + \bar{T}_g \theta)^2} - 1 \right) \exp\left(-\frac{\theta}{1 + \bar{T}_g \theta}\right) \Big|_{i,e}, \\ \xi Z_a|_{i,e} &= \frac{\theta^2}{\theta - (1 + \bar{T}_g \theta)^2} \Big|_{i,e}. \end{aligned} \right. \tag{10}$$

Обычно при каталитическом самовоспламенении величина $\bar{T}_g \theta \ll 1$. Поэтому критические условия в координатах δ/ξ от ξZ_a (безразмерный диаметр катализатора от концентрации горючего газа) для различных горючих газов должны описываться единой кривой (рис.5).

Известно, что для каталитического самовоспламенения газов хорошо выполняется значение критической температуры катализатора равно $\theta_i = 1$. Умножив правые и левые части уравнений системы (10) и применив условия $\bar{T}_g \theta \ll 1$ и $\theta_i = 1$ получим приближенную зависимость

$$\left. \frac{\delta}{\xi} \right|_i \rightarrow \frac{1}{Z_a \cdot \xi e}. \tag{11}$$

Обратим внимание, что для каталитического самовоспламенения газов в выбранной реакции необходимо значительное значения параметра ξ . Небольшой тепловой эффект реакции и энергии активации для реакции окисления к-

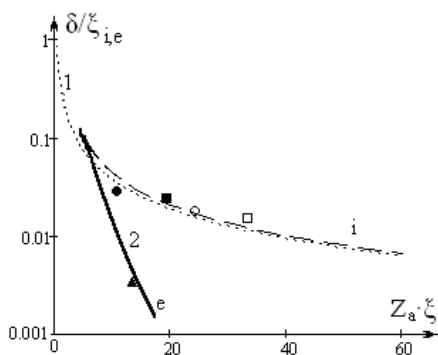


Рис. 5 Зависимость критического значения безразмерного диаметра катализатора δ/ξ от концентрации горючего газа $Z_{a\xi}$ для воздуха. Кривая 1 – расчет по (11), кривая (2) – расчет по (10). Эксперимент [1]: каталитическое самовоспламенение: \circ – $Z_{H_2V} = 1.3\%$, \bullet – $Z_{H_2V} = 2.75\%$, \square – $Z_{NH_3V} = 3.1\%$, \blacksquare – $Z_{NH_3V} = 5.2\%$; каталитическое погасание \blacktriangle – $Z_{H_2V} = 1.3\%$.

слорода с сернистым ангидридом не способствует каталитическому самовоспламенению.

Для критических условий каталитического погасания газов возможно незначительное отличие для различных смесей, что связано с тем, что величина $\bar{T}_g\theta$ очень мала, а также здесь существенное влияние оказывает величина k_0 , различная для различных реакций.

Выводы. Таким образом, учет зависимости теплофизических свойств от состава смеси необходим для описания теплообмена конвекцией инертной проволоки. Для тонких проволок температура каталитического горения примесей горючего газа в воздухе прямо пропорциональна их концентрации.

Предложенный метод определения критических условий тепломассообмена тонких проволок катализатора, а также условий их вырождения, позволяет получить в безразмерном виде области каталитического самовоспламенения и погасания примесей горючих газов в воздухе.

Литература:

1. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетики. – М.: Наука, 1987. – 491 с.
2. Иванова Г.М., Кузнецов Н.Д., Чистяков В.С. Теплотехнические измерения и приборы: учебник для вузов. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 460 с.
3. Цветков Ф.Ф., Григорьев Б.А. Тепломассообмен. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 550 с.
4. Барелко В.В., Абрамов В.Г., Мержанов А. Г. Термографический метод исследования кинетики газофазных гетерогенно- каталитических реакций// Журнал физической химии. – 1969. – Т. 43, № 11. – С. 2828–2832.

5. Таблицы физических величин / Справочник под ред. Кикоина И.К. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006с.
6. Калинчак В.В., Зямылев Е.Р., Софронков А.Н., Заднипрный Ю.Б. Высокотемпературные и гистерезисные режимы окисления аммиака на платиновой проволоке // Физика аеродисперсных систем. – 2004. – № 41. – С. 104 – 117.
7. Kalinchak V.V., Chernenko A.S. and Kalugin V.V. Influence of catalyst particle size on the critical conditions of catalytic oxidation of gases // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014. – Vol. 87, № 2. – P. 325-332.
8. Калинчак В.В., Орловская С.Г. К стационарной теории гетерогенного воспламенения и потухания частицы в нагретом газообразном окислителе // Инженерно-физический журнал. – 1988. – Т.55, № 2. – С. 232-236.
9. Kalinchak V.V., Chernenko A.S. and Kalugin V.V. Critical condition limits for the high temperature oxidation of gases on a catalyst particle // Kinetics and Catalysis. – 2014. – Vol. 55, No. 3. – P. 269–277.
10. Калинчак В.В., Черненко А.С., Калугин В.В. Гистерезис вольтамперных и вольтконцентрационных зависимостей термохимических сенсоров // Физика аеродисперсных систем. – 2012. – № 49. – С. 31-38.

Калинчак В.В., Черненко А.С., Калугин В.В., Софронков А.Н.

Гістерезис тепломасообміну при неізотермічному окисненні домішок горючих газів в повітрі на платиновому дротику

АНОТАЦІЯ

Проаналізовано вплив домішок горючих речовин на теплообмін інертного платинового дротику в умовах природної і вимушеної конвекції. Основуючись на аналогії Льюїса, проведено узагальнення результатів по низько- і високотемпературному окисленню. Визначені критичні умови каталітичного самозаймання і погасання малих домішок горючих речовин в повітрі на платиновому дротику, що визначають гістерезисну залежність температури і опору.

Kalinchak V.V., Chernenko A.S., Kalugin V.V., Sofronkov A.N.

Hysteresis of heat and mass transfer at non-isothermal oxidation of combustible gases additives in air on platinum wire

SUMMARY

Influence of combustible gases impurities is analysed on the heat transfer of inert platinum wire under natural and forced convection. A summary of the results for low and high temperature catalytic oxidation. The critical conditions for the catalytic self-ignition and extinction of combustible gases impurities in the air are determined on a platinum wire.

ФИЗИКА ГОРЕНИЯ

УДК 536.46

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

Odessa National I.I. Mechnikov's University

E-mail: svetor@rambler.ru

Combustion characteristics of alkane two-droplet array. Part 1. Two droplet array of n-Octadecane

Characteristics of ignition and combustion of two n-Octadecane droplets placed vertically are studied by videomicroscopy. Upper droplet burning histories are obtained for different droplet spacing, burning rate constants are determined. To clarify flame spread along fuel droplet array ignition delay is measured at different droplet spacing.

Introduction. In our previous works the experimental data were presented on burning characteristics of single alkane droplet [1, 2]. But as we know, spray combustion is a main way of liquid fuels burning – it is widely used from diesel engines to space rockets. So droplet array burning characteristics are of particular interest for researchers.

Spray combustion is a complex phenomenon, which includes different physical processes starting with atomization of liquid, following by droplets vaporization and ignition, flame spread and extinction. All these processes are complicated by heat and mass transfer, droplet-air and vapor-air mixing, formation of premixed or diffusion flames. So different regimes of spray combustion are possible depending on physical-chemical properties of fuel, size and concentration of droplets, pressure and temperature of ambient gas. In case of fast chemical reactions combustion is diffusion controlled, then its regime is defined by ratio of three characteristic times:

- time of heat diffusion into droplet cloud $t_c = a_c^2 / D_T$;
- droplet vaporization time $t_v = (\rho_d / \rho) \cdot (a^2 / D_T)$;
- characteristic time of the mass and temperature change in surrounding gas due to fuel vaporization $t_g = (4\pi D_T a n / 3)^{-1}$.

Chiu [2] introduced so called group-combustion number G to predict combustion regime of droplet cloud:

$$G = \frac{t_c}{t_g} = \frac{4\pi a_c^2 a n}{3} = \left(\frac{a_c}{a_g} \right)^2,$$

here a_c – radius of a cloud, m; a – droplet radius, m; a_g – characteristic length of thermal diffusion in the spray cloud, m; n – droplets concentration, m^{-3} .

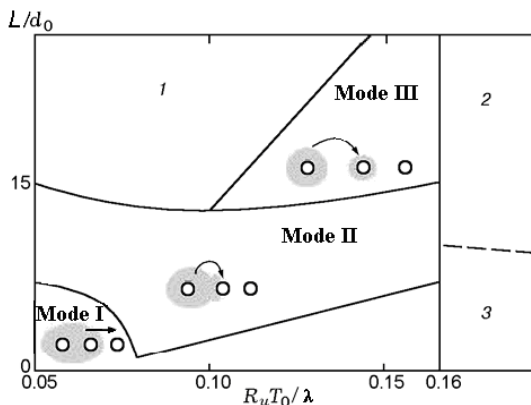


Fig.1 Diagram of flame spread modes: I – flame propagation in premixed fuel vapor-air mixture; II– flame propagation with simultaneous ignition; III – flame propagation by discontinuous ignition, 1 – evaporation without burning; 2 – spontaneous combustion of isolated droplets; 3 – spontaneous combustion of the whole cloud.

Flame spread rate along droplet cloud influences substantially combustion stability and efficiency, so it is a basic burning characteristic, which depends on fuel properties, dimensionless spacing and ambient temperature[3]. As a rule two basic modes of flame spread are considered (Fig.1) – premixed propagation (I) and propagation with discontinuous ignition (III). In addition we can mark out some intermediate flame propagation regime (II): the unburned droplet ahead of the flame front is ignited before the front arrives at his premixed layer. The ignited region is immediately combined with the propagating flame. Hence, this process can be considered as intermediate between premixed propagation and propagation with discontinuous ignition. The flame spread modes are presented in Fig.1 [4]. Here $R_u T_0 / \lambda$ – dimensionless ambient temperature, L / d_0 – dimensionless droplet spacing.

Burning characteristics of a single droplet could be used to describe group droplet combustion with some empirical coefficients. These coefficients depend on droplet spacing and convection currents. At atmospheric and super atmospheric pressure interdroplet distance exceeds flame front thickness, so spray combustion is controlled by fuel evaporation rate.

The presented paper focuses on experimental study of droplet burning characteristics depending on spacing, and flame spread from droplet to droplet.

Experiment and results. Experimental setup to investigate droplet combustion is described in our previous paper [1]. To study two-droplet array it is supplied by additional tungsten filament loop ($d = 0.58$ mm) for second droplet. Inter-droplet spacing is adjusted by a micrometer screw with accuracy higher than 0.1 mm. The upper droplet is registered by camera Trust WB-1400T through microscope objective (x16). Flames of both droplets are imaged by the second camera Genius iSlim 1300

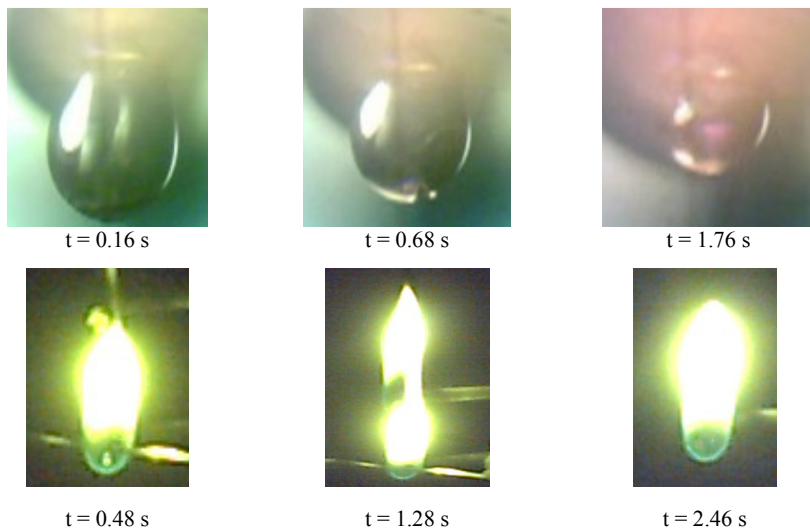


Fig. 2. Images of upper burning droplet and total flame, $d_0 = 2.4$ mm.(spacing $L=15$ mm)

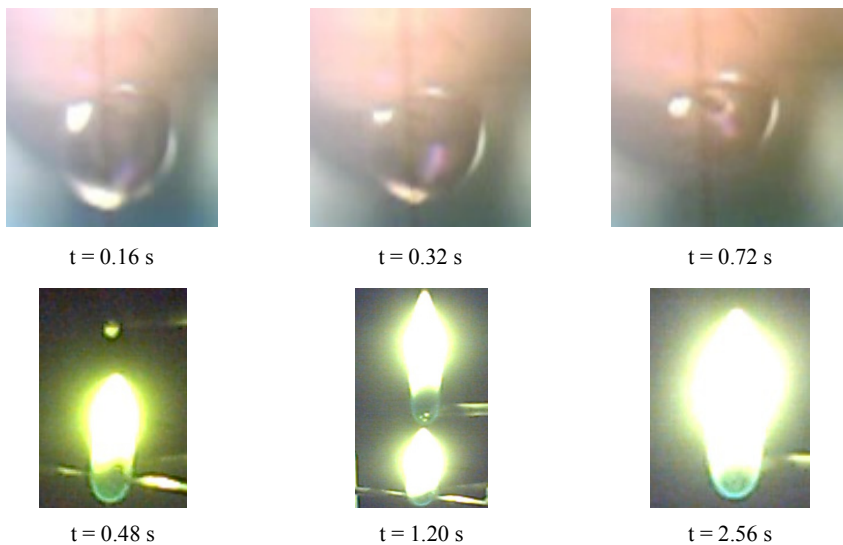


Fig.3. Successive images of upper burning droplet and total flame, $d_0 = 2.17$ mm (spacing $L=21$ mm).

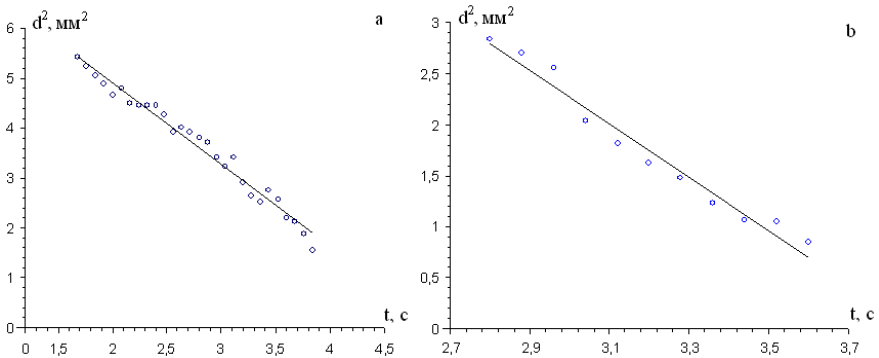


Fig. 4 Squared diameter of burning Octadecane droplet, a) $d_0 = 2.4$ mm; b) $d_0 = 2.17$ mm.

Table. The burning characteristics of upper Octadecane droplet $< d_0 > = 2.26$ mm.

L , mm	d_0 , mm	h_{max} , mm	t_{bur} , s	L/d_0	K_{bur} , mm ² /s
7	2.09	35.6	3.60	3.3	1.46
9	2.43	40.4	4.48	3.7	1.69
11	2.30	55.3	4.72	4.8	1.98
15	2.40	31.3	4.80	6.3	1.63
21	2,17	35.1	4.08	11.6	2.61
25	2,15	21.7	4.48	11.6	0.98

[5]. The video-files then are transferred to computers, decoded and processed by useImage Processing Toolbox of MatLab 7.0 [6]. Two illustrative examples are presented in Fig.2-4 below.

It is shown, that burning history of upper droplet is described by d^2 -law, so we can determine burning rate constant K_{bur} by the slope of the straight-line approximation. Simultaneously we define its burning time t_{bur} .

As well we measure flame height of lower droplet and the total flame height. The results obtained are presented in the Table below. Since the initial diameters of droplets are nearly equal, we calculate average value to be equal 2.26 ± 0.17 mm.

As well we determine ignition delay time of upper droplet versus inter droplet spacing (Fig. 5). We can see that ignition delay increases slowly at short distance and then rises abruptly when spacing exceeds 20 mm. The critical value of dimensionless spacing (L/d_0) above which the flame doesn't spread is about 12.

In Fig.6 the dependence of burning rate constant versus inter droplet spacing is presented. We can see it is non-monotonous and decreases abruptly at $L/d_0 > 10$.

Flame images analysis allows us to conclude that total flame height is maximum at inter droplet spacing ~ 11 mm. When spacing equals 25 mm, upper droplet is beyond the flame of lower droplet.

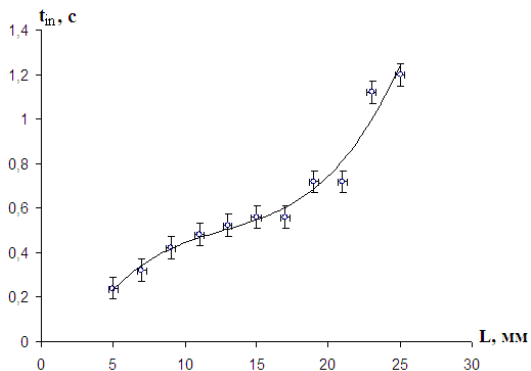


Fig.5 Ignition delay of upper droplet versus inter droplet spacing, $d_0=2.1$ mm.

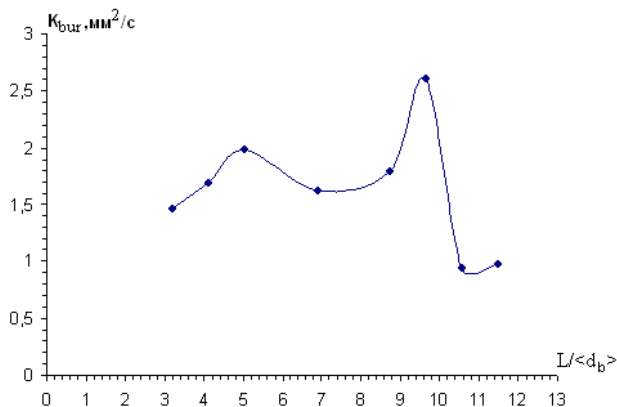


Fig.6 Burning rate constant of upper droplet versus dimensionless spacing.

Conclusions. Combustion of two-droplet array of n-Octadecane is studied experimentally. Applicability of d^2 -law for upper droplet burning history is shown. Burning rate constant is determined to be in range $1,4\div 2,5$ mm²/s depending on spacing. It is shown, that burning rate of upper droplet is lower than one of isolated droplet due to decrease of oxygen concentration in air. It is shown that ignition delay of upper droplet rises with inter droplet spacing increase, critical value of spacing is found, above which flame doesn't spread.

References:

1. Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Karimova F.F., Kalinchak V.V. Experimental study of hydrocarbon droplets combustion // Физика аэродисперсных систем. – 2014. – №.50. – С. 92-96.

2. Orlovskaya S.G., Kalinchak V.V., Shkoropado M.S., Karimova F.F., Chernyak V.Ya., Vergun O.Y. Investigation of the Burning of Paraffin Droplets // Ukrainian Journal of Physics. – 2014. – V. 59, N 4. – P.396-400.
3. H. Chiu, Y.Kim, J. Croke. Internal group combustion of liquid droplets // Proceedings of the Combustion Institute. – 1982. – V.19. – P. 971-980.
4. S. Ranjbaran, S. Tabejamaat. Numerical study of flame spread in an n-heptane droplet array in different ambient temperature and microgravity conditions // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2011. – V 47., N 3. – P.265-273.
5. Орловская С.Г., Шкороподо М.С., Каримова Ф.Ф., Шкороподо А.С., Кусса В.Д. Исследование горения капель n-алканов в воздухе // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сб. научных статей. – Вып.1(12). – Киев: «Триакон», 2013. – С.430-433.
6. Kalinchak V.V., Karimova F.F., Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S. Image processing to define burning rates // 16th International Conference Digital Signal Processing and its Applications. Contributed papers. – 2014. – Moscow. – P. 449-452.

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

**Характеристики горіння системи двох крапель алканів
Частина 1. Система з двох крапель октадекану**

АНОТАЦІЯ

Експериментально вивчено характеристики спалахування та горіння системи з двох однакових крапель октадекану. Визначено час затримки спалахування верхньої краплі в залежності від міжкрапельної відстані, та отримано часові залежності квадрату її діаметру. Знайдено час горіння та константи швидкості горіння крапель різних розмірів та при різних міжкрапельних відстанях.

Орловская С.Г., Каримова Ф.Ф., Шкороподо М.С., Калинчак В.В.

**Характеристики горения системы двух капель алканов
Часть 1. Система двух капель октадекана**

АННОТАЦИЯ

Экспериментально изучены характеристики воспламенения и горения системы двух одинаковых капель октадекана. Найдено время задержки воспламенения верхней капли в зависимости от межкапельного расстояния, получены зависимости квадрата ее диаметра от времени. Определены времена горения и константы скорости горения капель разных размеров при разных межкапельных расстояниях.

Головко В.В.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

E-mail: chem_phys@ukr.net

Противоточное тление горючих растительных материалов

Исследован стационарный режим распространения волны тления по пористым образцам дисперсных растительных горючих материалов (РГМ). Показано, что при противоточном тлении, в условиях фильтрационного подвода окислителя, зависимости скорости тления и температуры в зоне тления от скорости входящего в реактор потока воздуха имеют максимум при $V_n \sim 20$ см/с. Подобие зависимостей свидетельствует о преимущественном влиянии на процесс тления кинетики химических реакций окисления горючего. Полагая, что масштаб гетерогенности вещества мал и глубина превращения полная, решена задача о нахождении скорости распространения волны тления.

Введение. Закономерности распространения волны тления при вынужденной фильтрации окислителя по дисперсному веществу изучены в меньшей степени, чем волновое горение гомогенных систем. Это связано, прежде всего, со стадийностью тления и сложностью учета всех физико-химических процессов, протекающих в волне тления. Теоретические модели вынужденного тления различаются как типом и количеством химических реакций, так и условиями тепло-массообмена между частицами горючего и фильтрующимся через образец окисляющим газом [1-3]. Как правило, это численные модели, что затрудняет количественное сопоставление результатов экспериментов с теоретическими выводами.

Целью настоящей работы было изучение закономерностей противоточного тления дисперсного растительного горючего и разработка аналитической модели процесса.

Экспериментальные исследования. Экспериментальные исследования проводились на установке, схема которой приведена на рис. 1.

Регулируемый поток воздуха подавался по магистрали на вход камеры, где устанавливался цилиндрический кварцевый реактор диаметром 25 мм. Модельное горючее – табак, древесные опилки – уплотнялись в реакторе до пористости $\Pi = 0,7$. Длина образцов составляла 40-50 мм. Поджиг осуществлялся в верхней части образца внешним пламенем. Тогда зона тления распространялась сверху вниз, а поток воздуха снизу вверх. Такой режим тления называют противоточным. В качестве скорости потока воздуха V_n брали среднюю скорость по площади поперечного сечения на входе реактора. Для регистрации температуры образца при распространении волны тления через отверстие в корпусе реактора в образец вводилась термопара, включенная в цепь самописца или ПК. Характерная термограмма приведена на рис. 2.

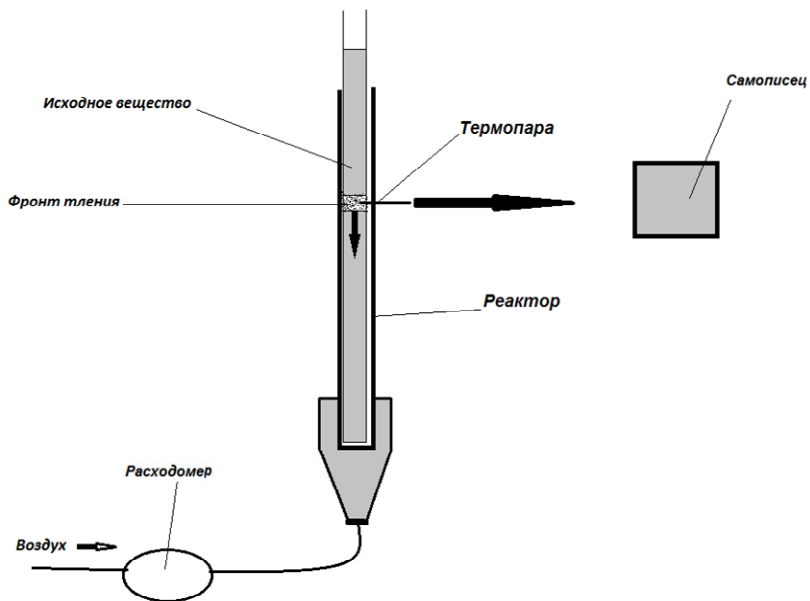


Рис. 1. Схема установки.

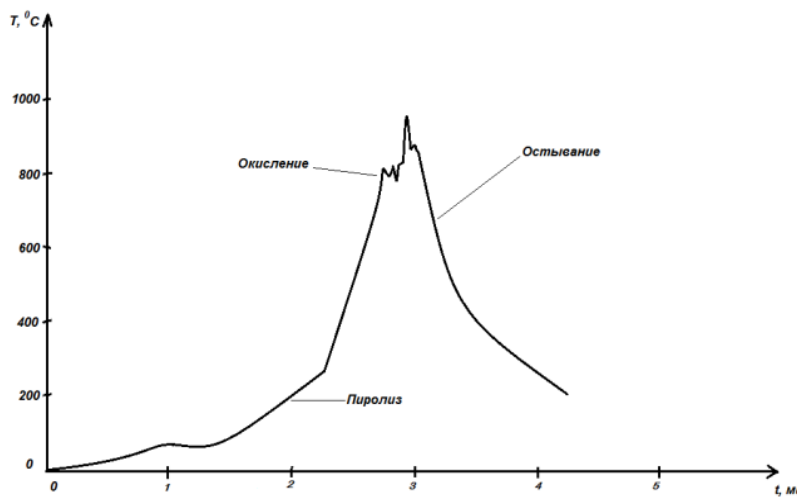


Рис. 2. Термограмма процесса распространения тления.

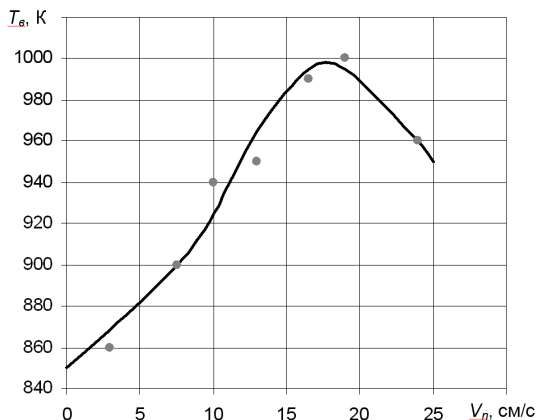


Рис. 3. Зависимость температуры зоны тления табака от скорости потока воздуха.
Кривая 1 – аппроксимирующая зависимость.

Как показали результаты термографирования процесса тления, а также экспериментальные данные, приведенные в работах [1, 4], тление является стадийным процессом. В структуре волны тления можно выделить три зоны химических превращений: зона эндотермического или слабо экзотермического пиролиза клетчатки, зона экзотермической реакции окисления продуктов пиролиза и гетерогенного окисления углистого остатка (кокса). Каждая стадия процесса тления протекает в своём температурном интервале и в своей пространственной области. Влияние отдельных стадий (зон) друг на друга сводится к изменению потоков реагентов и конверсии тепла.

Обратимся к результатам экспериментов. На рис. 3 приведена зависимость температуры фронта тления табака от скорости внешнего потока на входе в реактор.

Видно, что с увеличением скорости потока воздуха температура в зоне тления плавно увеличивается и достигает максимума при скорости потока ~ 20 см/с. Дальнейшее увеличение скорости потока приводит к снижению температуры зоны тления. Такой ход зависимости температуры тления от скорости потока окисляющего газа V_n можно объяснить следующим образом. При противоточном тлении в прогретом слое волны тления имеются оба необходимых для реакции окисления реагента, поэтому следует ожидать, что процесс тления лимитирует кинетика химических реакций окисления горячего. В гетерогенной реакции окисления частиц горячего скорость химической реакции пропорциональна концентрации кислорода. Поэтому при увеличении скорости подвода воздуха увеличивается скорость химической реакции, а значит и скорость тепловыделений в зоне тления. Соответственно растёт и температура тления, что, в свою очередь, увеличивает скорость распространения волны тления. Поскольку

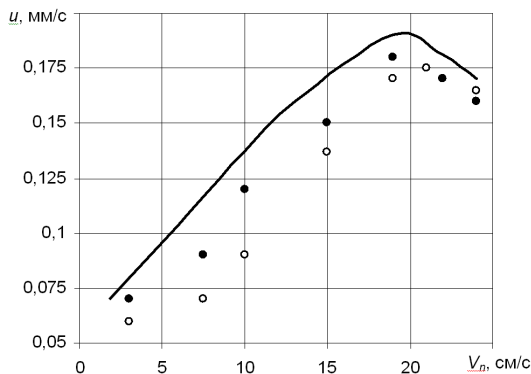


Рис. 4. Зависимость скорости распространения фронта тления от скорости потока воздуха. ● – табак; ○ – древесные опилки; – расчёт.

продукты реакции (пепел) являются хорошим теплоизолятором [1], то отвод тепла, фильтрующимся через зону реакции газом в диапазоне скоростей внешнего потока до 20 см/с, незначителен. Однако, при дальнейшем увеличении скорости потока воздуха начинают сказываться затраты тепла на нагрев избыточного количества холодного воздуха и теплопотери, связанные с отводом тепла из зоны тления в атмосферу фильтрующимся газом. В результате температура зоны тления уменьшается, и процесс тления затухает.

Таким образом, один и тот же внешний фактор (поток воздуха, фильтрующийся через образец) при низких скоростях потока – увеличивает скорость тепловыделений в зоне тления за счёт интенсификации химической реакции окисления горючего, а при высоких – повышает скорость теплопотерь в результате вынужденной конвекции. Понятно, что для стационарного распространения волны тления необходимо, чтобы скорость теплопотерь не превышала скорости тепловыделений.

Для практических приложений [5] представляет интерес зависимость скорости тления u от скорости внешнего потока воздуха V_n , фильтрующегося через образец РГМ. Соответствующие экспериментальные данные при распространении тления по образцам табака и древесных опилок приведены на рис. 4.

Скорость распространения волны тления, также, как и температура в зоне тления, увеличивается с ростом скорости потока, затем при значениях $V_n \sim 20$ см/с проходит через максимум и начинает снижаться при $V_n > 20$ см/с. Аналогичный, с экстремумом, характер зависимости наблюдался в работе [6] при тлении сосновых опилок. Подобие зависимостей $T = f(V_n)$ и $u = f(V_n)$, а также хорошее качественное согласование данных по скоростям тления табака и древесных опилок (рис. 4) позволяет утверждать, что скорость распространения волны тления в противоточном режиме определяется кинетикой химической реакции окисления углистого остатка, обеспечивающей основное тепловыделение в зоне тления.

Для расчета скорости распространения волны тления в условиях вынужденной фильтрации окисляющего газа ограничимся только гетерогенной реакцией окисления углистого остатка. Будем считать, что реализуется режим полного превращения исходного вещества, а гидродинамическая обстановка полностью определяется заданием расхода газа в верхнем (до фронта) сечении. Тогда скорость распространения фронта тления можно определить интегрированием уравнений теплового баланса и кинетики выгорания горючего методом Я.Б. Зельдовича – Д.А. Франк-Каменецкого.

В системе координат, связанной с фронтом тления, уравнения, описывающие стационарное распространение волны тления, в одномерном приближении имеют вид:

$$\varkappa \cdot \frac{d^2 T}{dx^2} - u \cdot \frac{dT}{dx} + \frac{Q}{\rho c} \cdot W(T, a) = 0; \quad (1)$$

$$-u \frac{da}{dx} + \frac{1}{\rho} \cdot W(T, a) = 0; \quad (2)$$

$$W(T, a) = k_0 \cdot (1 - a) \cdot \rho \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (3)$$

Граничные условия:

$$x \rightarrow -\infty; T = T_0; \quad a = 0.$$

$$x \rightarrow +\infty; T = T_g; \quad a = 1; \quad \frac{dT}{dx} = 0, \quad T_g = T_0 + \frac{Q}{c}.$$

Здесь: x – пространственная координата; T – температура; a – относительная концентрация продукта; \varkappa – коэффициент теплопроводности; c – теплоёмкость; ρ – плотность; E , k_0 , Q – энергия активации, предэкспоненциальный множитель, тепловой эффект реакции окисления.

Исключив из уравнений (1), (2) скорость химической реакции $W(T, a)$ и учитывая граничные условия при $x \rightarrow -\infty$, получим первый интеграл этих уравнений

$$\varkappa \cdot \frac{dT}{dx} - u \cdot (T - T_0) + \frac{uQ}{c} \cdot a = 0. \quad (4)$$

Из-за сильной зависимости скорости химической реакции от температуры максимальное тепловыделение будет наблюдаться в узком интервале температур вблизи T_g . Поэтому для зоны тления в уравнении (4) положим $T = T_g$. В результате получим соотношение, определяющее в этой зоне связь между температурой и концентрацией

$$\varkappa \cdot \frac{dT}{dx} = u \cdot \frac{Q}{c} \cdot (1 - a).$$

На передней границе зоны тления, когда $a = 0$, получим условие на значение градиента температуры в момент начала химической реакции

$$\frac{dT}{dx} = \frac{uQ}{c\varkappa}. \quad (5)$$

Для зоны химической реакции (зона тления), также, как и в теории распространения пламени по газовой системе, вторым слагаемым в уравнении (1) можно пренебречь. Тогда уравнение (1) будет иметь вид:

$$-\alpha \cdot \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{Q}{\rho c} \cdot W(T).$$

Учитывая, что тепло, генерируемое реакцией окисления углистого остатка, отводится в область низких температур, найдем

$$\frac{dT}{dx} = \frac{k_0}{u} \cdot \frac{RT_g^2}{E} \cdot e^{-E/RT_g}. \quad (6)$$

Сравнивая (5) и (6), получим выражение для линейной скорости распространения волны тления

$$u^2 = \frac{\lambda \cdot k_0 \cdot RT_g^2}{Q \cdot \rho \cdot E} \cdot e^{-E/RT_g}. \quad (7)$$

Также, как и в работе [7], при фильтрационном подводе окисляющего газа в противоточном режиме тления, температура в зоне тления будет определяться выражением

$$T_g = T_0 + \frac{Q}{c} = T_0 + \frac{Q}{c_0 + \frac{c_z F}{\rho u}}, \quad (8)$$

где c_0 , c_z , F – теплоёмкость вещества, теплоёмкость окисляющего газа, плотность потока газа.

Из соотношений (7) и (8) следует, что температура в зоне тления и скорость распространения волны тления достигнув максимума, при дальнейшем увеличении скорости потока воздуха начинают уменьшаться. Положение максимума температуры определяется условием $\frac{F \cdot a_{O_2}}{\rho u} = 1$ и, как показывает оцен-

ка, соответствует скорости потока ~ 20 см/с.

На рис. 4 приведена расчетная зависимость $u(V_n)$, полученная по выражению (7) с использованием опытных значений температур зоны тления при различных скоростях потока воздуха (рис. 3) и кинетических констант работы [8]. Как видно, наблюдается хорошее качественное согласование расчёта и эксперимента, что свидетельствует о допустимости приближений, принятых при расчёте скорости распространения волны тления.

Таким образом, при противоточном тлении дисперсных РГМ скорость распространения волны тления определяется кинетикой гетерогенной реакции окисления углистого остатка. Наличие экстремума на зависимостях $u(V_n)$ и $T(V_n)$ обусловлено конкуренцией процессов тепловыделения в зоне тления и теплопотерь за счёт вынужденной конвекции.

Литература:

1. *Summerfield M., Ohlemiller T., Sundusky H.* Thermophysical Mathematical Model of Steady – Draw Smoking and Predictions of Overall Cigarette Behavior // *Combustion and Flame.* – 1978. – № 33. – P. 263-279.
2. *Buckmaster J., Lozinsky D.* Theoretical Model of Smoldering Combustion // *Combustion and Flame.* – 1996. – № 104. – P. 300-310.
3. *Shult D., Matkowsky B. et all.* Forward Smolder Combustion // *Combustion and Flame.* – 1996. – №104. – P. 1-26.
4. *Головко В.В. и др.* Волна тления в органическом горючем // *Физика аеродисперсних систем.* – 2008. – Вып. 45. – С. 45-53.
5. *Салганский Е. А., Кислов В. М. и др.* Разделение зон превращения твердых топлив при фильтрационном горении // *Сб. Химическая и радиационная физика.* Под ред. *Ассовского И.Г., Берлина А.А., Манелиса Г.Б., Мержянова А.Г.* – 2011. – т. 4. – М.: ТОРУС ПРЕСС. – С. 310-313.
6. *Бахман Н.Н., Кузнецов Г.П., Пучков В.М.* Влияния направления и скорости потока воздуха на характеристики волн тления в пористых слоях горючего // *Физика горения и взрыва.* – 2002. – т. 39, № 5. – С. 33-40.
7. *Алдушин А.Н., Сеплярский Б.С.* Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // *Доклады Академии Наук СССР.* – 1978. – т. 241. – С. 72-75.
8. *Головко В.В. и др.* Распространение волны тления по натуральным горючим // *Дисперсные системы. XIX научная конференция стран СНГ, 2000 г., Одесса, Украина / Тез. докл.* – Одесса: Астропринт, 2000. – С. 48.

Головко В.В.

Протиточне тління горючих рослинних матеріалів

АНОТАЦІЯ

Досліджено стаціонарний режим поширення хвилі тління по пористим зразкам дисперсних рослинних горючих матеріалів (РГМ). Показано, що при протиточному тлінні, в умовах фільтраційного підведення окислювача, залежності швидкості тління і температури в зоні тління від швидкості вхідного в реактор потоку повітря мають максимум при $V_n \sim 20$ см/с. Подібність залежностей свідчить про переважний вплив на процес тління кінетики хімічних реакцій окислення пального. Вважаючи, що масштаб гетерогенності речовини малий і глибина перетворення повна, вирішена задача про знаходження швидкості поширення хвилі тління.

Golovko V.V.

Counterflow smoldering of combustible biomaterials

SUMMARY

Smoldering wave propagation stationary regime via porous samples of dispersed biomaterials was investigated. It was shown, that at counterflow smoldering, under filtration oxidant supplement conditions, smoldering velocity and smoldering zone temperature dependences via incoming into reactor air flow speed have a maximum at $V_n \sim 20$ cm/s. Similarity of these dependences shows the fuel oxidation chemical reactions kinetics primary influence on smoldering process. Assuming that the heterogeneous substance scale is small and the conversion depth is complete, the problem of smoldering wave propagation velocity definition was solved.

УДК. 536.4, 622.6

Черненко А.С.

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
E-mail: chernalex@ukr.net*

Зажигание и горение частиц древесного угля в азотно-кислородных смесях комнатной температуры. Часть I. Экспериментальные исследования в воздухе.

Изучается зажигание и дальнейшее горение крупных частиц древесного угля в воздухе комнатной температуры. Показано влияние зольного слоя, начального диаметра частицы и скорости обдува холодным воздухом на динамику изменения температуры, диаметра и плотности частицы при ее горении.

Введение. В настоящее время продолжают работы по исследованию механизмов высокотемпературного теплообмена (ТМО) и химических реакций пористых частиц электродного угля, графита и коксов природного угля с газами [1-3]. Интерес к горению угольной пыли возрастает и в связи с ее использованием в металлургии в качестве пылеугольного топлива [4]. Важным заданием теоретического исследования является изучение характеристик зажигания и горения пористых углеродных частиц при разных начальных температурах и диаметрах. Поскольку разные марки угля отличаются по свойствам, то для полного его сгорания нужно выбирать оптимальный режим горения. Угли разных марок имеют разные свойства. Очевидно, что при их сжигании эти особенности будут обязательно проявляться и их необходимо знать и учитывать при подборе топлива и выборе режимов сжигания [5].

Древесный уголь является одним из видов биотоплива. Широкое применение древесного угля обусловлено основными свойствами – высокой пористостью, огромной теплотой сгорания и неспособностью к самовоспламенению в воздухе. При горении древесного угля отсутствуют вредные выбросы в атмосферу, нет угарного газа. После сгорания древесного угля остается совсем мало золы (2.5-3.5%).

Цель данной работы – исследование закономерностей временных зависимостей температуры, диаметра и плотности пористой углеродной частицы (на примере частицы древесного угля) при ее зажигании в азотно-кислородных смесях комнатной температуры.

Экспериментальная установка. Для исследования процессов зажигания и горения частиц древесного угля в азотно-кислородных смесях была собрана экспериментальная установка (рис. 1). Частица древесного угля с диаметром от 7 до 15 мм располагалась на дифференциальной хромель-алюмелевой термопаре диаметром рабочего спая 1 мм. Сигнал от нее передавался на персональный компьютер, где и фиксировалась временная зависимость температуры частицы.

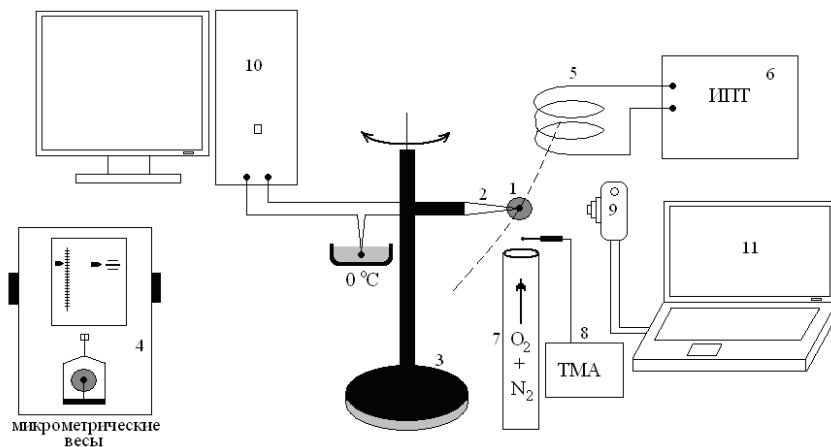


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – частица, 2 – термопара ХА, 3 – штатив, 4 – микрометрические весы, 5 – накаливаемая спираль, 6 – источник постоянного тока, 7 – трубка для подачи азотно-кислородной смеси, 8 – термоанемометр, 9 – веб-камера, 10, 11 – компьютеры.

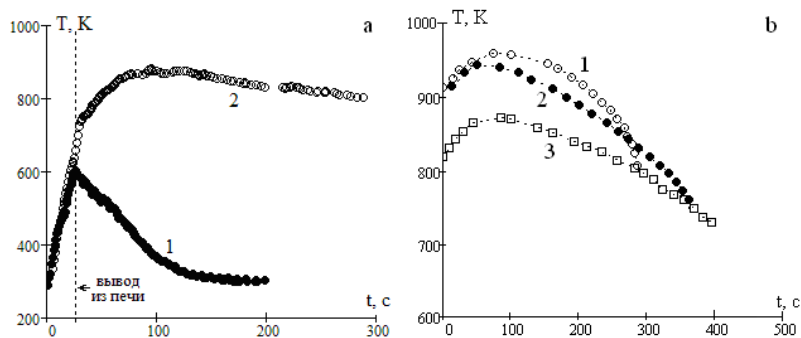


Рис. 2. Временные зависимости температуры частицы древесного угля в воздухе (293 К).
 а) при различных начальных температурах $d_b = 9.92$ мм, $m_b = 166$ мг, $\rho_b = 325$ кг/м³.
 б) при различных начальных размерах частицы: 1) $d_b = 7.8$ мм, $m_b = 120$ мг, $\rho_b = 483$ кг/м³;
 2) $d_b = 10.9$ мм, $m_b = 318$ мг, $\rho_b = 470$ кг/м³; 3) $d_b = 13.2$ мм, $m_b = 561$ мг, $\rho_b = 466$ кг/м³.

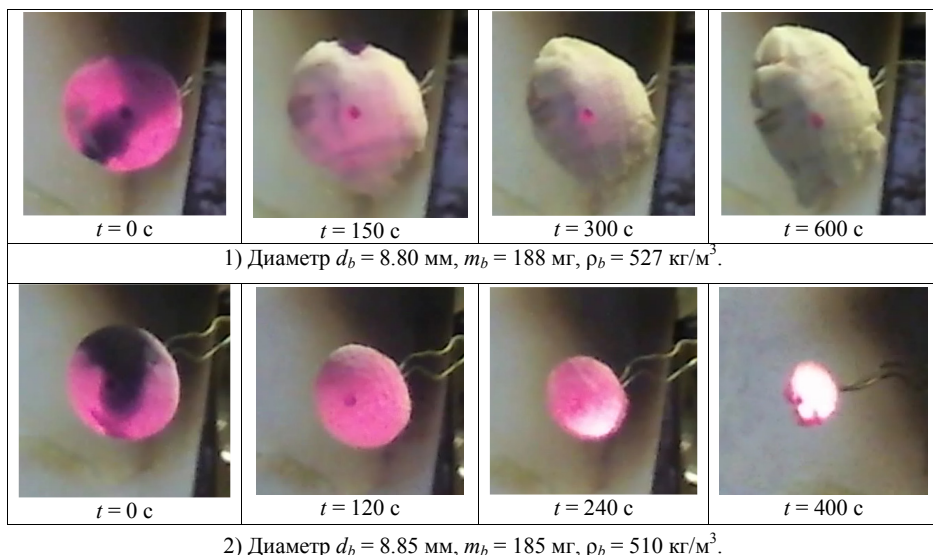


Рис. 3 Кинограмма горения частиц древесного угля 1) со слоем золы и 2) без него (с резким сдвиганием слоя золы).

Для зажигания частица с помощью подвижного штатива вводилась внутрь нагретой до высокой температуры спирали. При нагревании частицы до необходимой начальной температуры она вводилась в поток азотно-кислородной смеси комнатной температуры, где и проводилось наблюдение за ней дополнительно с помощью веб-камеры. Изменение диаметра фиксировалось методом цифровой обработки фотографий в разные моменты времени. На рис. 2а представлены временные зависимости температуры частицы при ее зажигании (кривая 2) и его отсутствии (кривая 1). Из рис.2а следует, что критическая температура зажигания данной частицы лежит в интервале 600-650 К. Температура горения (тления) частицы древесного угля зависит от начального диаметра (рис. 2б): частица большего размера имеет меньшую температуру горения, что вообще не противоречит теоретическим результатам [1]. Скорость изменения температуры горения больше для частицы с меньшим диаметром.

Температура частицы при горении монотонно понижается после довольно быстрого достижения максимального значения. Причина кроется в образовании на поверхности частицы слоя золы белого цвета (коэффициент черноты мал). Со временем твердое ядро частицы уменьшается, оставляя пористую прослойку при практически неизменном внешнем размере частицы. Яркость частицы и теплототери излучением уменьшаются. Таким образом, на начальном этапе, когда слоя золы нет, температура частицы повышается (рис.2б).

Зольность угля составила около 1 %: при сжигании частицы с начальной массой 188 мг масса золы, которая осталась после ее сгорания, составила около 2 мг.

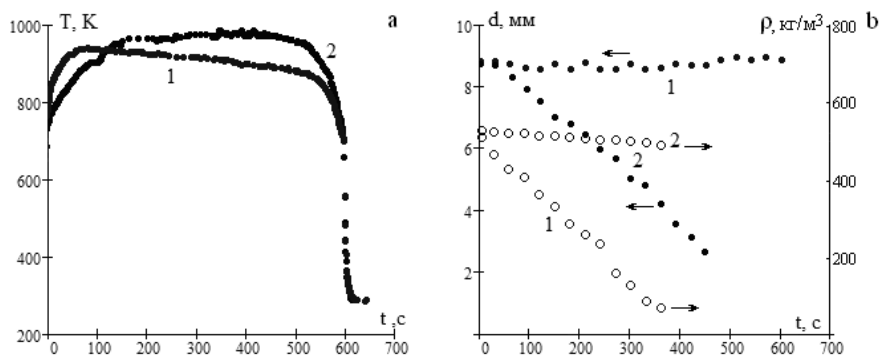


Рис.4 Влияние поверхностного зольного слоя на температуру горения частицы древесного угля:

1. Диаметр $d_b = 8.80$ мм, $m_b = 188$ мг, $\rho_b = 527$ кг/м^3 (со слоем золы).
2. Диаметр $d_b = 8.85$ мм, $m_b = 185$ мг, $\rho_b = 510$ кг/м^3 (без слоя золы).

Для выяснения роли золы в процессе горения частицы произведено исследование зажигания и последующего горения двух практически одинаковых частиц древесного угля (рис.3). Обе частицы после зажигания выводились в воздух комнатной температуры. С одной частицы периодически кратковременным резким потоком воздуха сдувался слой золы. Отметим некоторые качественные закономерности.

1. В отсутствие зольного слоя температура частицы монотонно повышается при уменьшении размера частицы в процессе горения, что согласуется с результатами [1]. Срыв слоя золы (увеличение коэффициента черноты) привел к повышению температуры частицы (рис. 4). Диаметр частицы монотонно уменьшается при несущественном уменьшении плотности частицы. Выгорание частицы происходит на поверхности частицы.
2. Внешний диаметр частицы со слоем золы слабо меняется. Выгорание происходит под шубой внутри двухслойной частицы. При этом видимая плотность частицы уменьшается в процессе выгорания практически до нуля. Частица в конце горения фактически состоит из пористого остатка хрупкой структуры.

Слой золы, который образуется, обычно (без обдува) неравномерно распределен по поверхности частицы. Частица принимает эллипсоидальную форму. При определении размера частицы измерялся меньший из диаметров эллипсоида. Например, для частицы (табл. 2, частица 1) отношение диаметров: 8.80/11.85 мм.

Для определения изменения диаметра и плотности частицы древесного угля в процессе горения частица закреплялась на микрометрических весах (рис. 1), где и осуществлялась ее съемка. Изменение плотности частицы определялось из временной зависимости изменения массы частицы. Полученная плотность частицы является эффективной (средней) плотностью частицы.

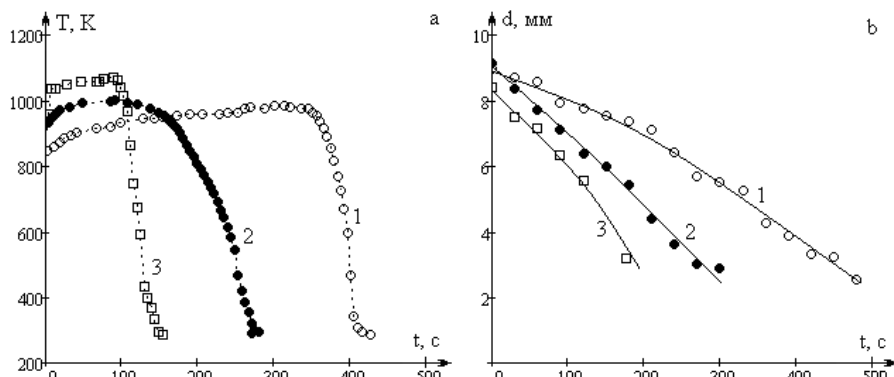


Рис. 5 Влияние скорости обдува частицы на горение частицы древесного угля в воздухе комнатной температуры.

- 1) Диаметр $d_b = 8.95$ мм, $m_b = 197$ мг, $\rho_b = 525$ кг/м³, $U = 0$ м/с с периодическим сдуванием золы.
- 2) Диаметр $d_b = 9.15$ мм, $m_b = 215$ мг, $\rho_b = 536$ кг/м³, $U = 1$ м/с.
- 3) Диаметр $d_b = 8.50$ мм, $m_b = 180$ мг, $\rho_b = 560$ кг/м³, $U = 3$ м/с.

На рис. 5. представлены зависимости температуры и диаметра частицы при различных скоростях обдува. В случае $U = 0$ м/с слой золы снимался, как и ранее, периодически резким кратковременным потоком воздуха. Видно, что с увеличением скорости обдува увеличивается температура частицы, вследствие чего уменьшается и время горения. Причиной случит повышение скорости тепловыделения за счет возрастания массопереноса кислорода к единице поверхности более сильно, чем возрастание теплообмена с газом за счет существенной доли теплового излучения в общих теплопотерях. Это подтверждают теоретические оценки.

Вознесенский Н.П. и Чернышев А.Б. в результате исследования пограничного слоя у поверхности частицы древесного угля, антрацита и малозольного электродного угля при их горении установили существование «застойного» пограничного газового слоя. Его толщина зависит от вида топлива, от содержания и свойств золы, а также от скорости газового потока. Для исследованных видов твердого топлива с увеличением скорости газового потока (от 3 до 8 м/с) толщина пористого золного слоя несколько уменьшалась до 0.2-0.3 мм.

Механизм переноса вещества при горении натурального золного твердого топлива и определяется структурой пограничного слоя. Наличие «застойного» газового слоя дает основание полагать, что скорость горения частицы твердого топлива определяется в основном скоростью диффузионного переноса вещества в этом «застойном» слое.

Выводы. Наличие золного поверхностного слоя определяет динамику изменения температуры, диаметра и плотности пористой золной частицы. Наличие золного поверхностного пограничного слоя уменьшает теплообмен из-

лучением частицы древесного угля с окружающими телами. Падение температуры частицы определяется скоростью диффузии кислорода через поверхностный слой. Сдувание этого слоя в результате обтекания потоком газа способствует повышению температуры частицы в процессе выгорания частицы. Причиной случит повышение скорости тепловыделения за счет возрастания массопереноса кислорода к единице поверхности в суммарном тепловом балансе более сильно, чем возрастание теплообмена с газом за счет существенной доли теплового излучения в общих теплопотерях.

Выражаю благодарность проф. Калинчаку В.В. за оказанную помощь и консультации.

Литература:

1. *Калинчак В.В., Черненко А.С.* Горение и самопроизвольное погасание пористых углеродных частиц в азотно-кислородных смесях комнатной температуры // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49, №2. – С. 80-88.
2. *Хаджинов Е.А.* Экспериментальное исследование кинетики горения одиночных частиц пылеугольного топлива // Металл и литье Украины. – 2013. – № 11. – С. 9-13.
3. *Гремячкин В.М.* Горение пористых частиц углерода в воздухе // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47, №5. – С. 18-23.
4. *Бойко В.С., Матвиенков С.А., Ярошевский С.Л., Кузин А.В., Климанчук В.В., Струтинский В.А.* Расчет и оценка эффективности технологии доменной плавки с применением пылеугольного топлива в условиях ПАО «ММК им. Ильича» // Металл и литье. – 2012. – № 2-3.
5. Основы практической теории горения / под. ред. *В. В. Померанцева.* – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986. – 312 с.

Черненко О.С.

Запалювання і горіння частинок деревного вугілля в азотно-кисневих сумішах кімнатної температури. Частина I. Експериментальні дослідження в повітрі.

Вивчено запалювання і подальше горіння великих частинок деревного вугілля в повітря кімнатної температури. Показано вплив зольного прошарку, початкового діаметру частинки і швидкості обдува холодним повітрям на динаміку зміни температури, діаметру і густини частинки при її горінні.

Chernenko A.S.

Ignition and combustion of charcoal particles are in the nitrogen-oxygen mixtures at room temperature. Part I. Experimental studies in the air.

Ignition and combustion of large charcoal particles studied in air at room temperature. It shows the influence of the ash layer, initial particle diameter and velocity cold air on the dynamics of changes of temperature, density and diameter particle during its combustion.

УДК 536.46

Копейка А.К.¹, Дараков Д.С.¹, Олифиренко Ю.А.¹, Раславичус Л.²

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

²Технологический университет, Каунас, Литва, кафедра транспортной инженерии
E-mail: kopyyka@onu.edu.ua

Воспламенение капель одноатомных спиртов и метиловых эфиров растительных масел

Изучается поведение одиночных капель одноатомных спиртов (этанол, бутанол) и метиловых эфиров растительных масел в нагретом воздухе в интервале температур (950÷1100К) при нормальном атмосферном давлении. В рамках квазистационарной модели инертного прогрева капли предложено выражение для расчета времени задержки воспламенения капли жидкого топлива, которое с приемлемой для анализа достоверностью, позволяет оценить степень влияния основных параметров задачи на длительность предвоспламенительного периода. Полученные прогностические оценки показали, что в условиях, которые отвечают методике проведения эксперимента по воспламенению одиночной капли топлива, время задержки воспламенения капли τ_{ign} менее летучего метилового эфира рапсового масла должно быть больше чем для капель этанола и бутанола аналогичного размера. Результаты расчета сравниваются с данными по воспламенению капель минерального дизельного топлива.

Введение. Общей тенденцией в мировой практике использования биотопливных компонентов в составе моторных топлив является все более широкое применение в этом качестве одноатомных спиртов – этанола и бутанола, а также метиловых эфиров растительных масел (МЭРМ) [1-4]. Однако конечной целью большинства посвященных этой проблематике исследований является использование указанных биотоплив в качестве однокомпонентных топлив для двигателей внутреннего сгорания. При этом, если в отношении этанола, учитывая позитивный опыт Бразилии и США, уже достигнуты определенные успехи [5], то применение бутанола и МЭРМ сопряжено с рядом сложностей различного характера [6]. Обсуждению некоторых из особенностей применения биотоплив в двигателях внутреннего сгорания посвящено большое количество работ, ссылки на которые можно найти в обзоре [7]. В настоящей работе представлены результаты теоретических исследований процесса воспламенения одиночных капель этанола (А), бутанола (В), и метилового эфира рапсового масла (RME) в неподвижной нагретой среде при атмосферном давлении. Анализируется влияние теплофизических свойств данных топлив на длительность периода задержки воспламенения, в условиях, когда роль прогрева капли и ее паров становится определяющей. Чтобы получить представление о направлении обнаруженных тенденций, полученные результаты сравниваются с данными по воспламенению одиночных капель минерального дизельного топлива (MD).

Аналитическое выражение для оценки времени задержки воспламенения τ_{ign} одиночных капель жидкого топлива в зависимости от его теплофизических

свойств и условий окружающей среды было получено ранее в рамках квазистационарной модели инертного прогрева капли в работах [8, 9]:

$$\tau_{ign} = \frac{\rho_1 c_{p1} r_0^2}{3\lambda_2} \left(\frac{T_b - T_0}{T_\infty - T_0} \right). \quad (1)$$

Здесь и далее индекс 1 относится к жидкой фазе, а индекс 2 к парам, r_0 – начальный радиус капли; ρ_1 – плотность жидкости; c_{p1} – удельная теплоемкость жидкости; λ_2 – коэффициент теплопроводности паров топлива; T_0 – температура капли в начальный момент времени; T_b – температура кипения топлива; T_∞ – температура окружающей среды.

Постановка задачи предполагала, что выгорания паров топлива до момента воспламенения не происходит, капля находится в неподвижной среде ($Nu = 2$), температура капли постоянна по радиусу в любой момент времени, а сферически симметричные поля концентрации реагентов и температуры вокруг капли подобны ($Le = 1$).

Отмечаемое там же в [9] вполне удовлетворительное совпадение, рассчитанного по выражению (1) периода задержки воспламенения капли октана ($r_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ м), с данными численного решения соответствующей системы нестационарных уравнений тепломассопереноса с источниками (стоками), говорит в пользу применимости квазистационарного приближения для оценок τ_{ign} и достоверного качественного анализа кинетики процесса воспламенения капли углеводородного топлива, по крайней мере, в условиях, когда самой медленной, лимитирующей стадией является ее прогрев.

Анализ результатов. Точность оценки τ_{ign} по выражению (1) несколько повысится, если отказаться от использовавшегося в [9] разложения в ряд экспоненциальной зависимости для температуры поверхности капли в момент воспламенения. После чего, выражение для расчета времени задержки воспламенения одиночной капли переписется в следующем виде:

$$\tau_{ign} = \frac{\rho_1 c_{p1} r_0^2}{3\lambda_2} \ln \left(\frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T_b} \right), \quad (2)$$

Анализ влияния на задержку воспламенения капли таких управляющих параметров, как теплофизические свойства топлива и его температуры кипения T_b , а также коэффициента теплообмена капли с окружающей средой α , удобно провести, если при постановке вышеупомянутой задачи избрать в качестве масштаба времени отношение r_0^2/a_1 , где a_1 – температуропроводность капли. В новом безразмерном представлении, с использованием критериев подобия Фурье ($Fo = \alpha_1 \tau / r_0^2$) и Био ($Bi = \alpha r_0 / \lambda_1$), а также безразмерного комплекса для

температуры кипения $\Theta_b = \frac{T_b - T_0}{T_\infty - T_0}$, аналогом выражения (2) будет связь безразмерного времени задержки воспламенения капли Fo_{ign} с Bi и Θ_b :

Табл. 1 Значения исходных теплофизических параметров для расчета времени задержки воспламенения каплей углеводородных топлив ($T = 293\text{K}$, $p = 1\text{атм}$).

Параметр	A	B	RME	MD
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$
$\rho_1, \text{кг/м}^3$	791	810	900	860
$c_{p1}, \text{кДж/(кг} \cdot \text{K)}$	2,399	2,419	1,670	1,800
$\lambda_1, 10^{-3} \text{Вт/(м} \cdot \text{K)}$	169,4	154,0	156,2	116,8
$a_1, 10^{-7} \text{м}^2/\text{с}$	0,893	0,786	1,039	0,755
$\lambda_2, 10^{-3} \text{Вт/(м} \cdot \text{K)}$	14,9	10,6	6,6	9,6
T_b, K	351,5	390,6	610	553

$$Fo_{ign} = \frac{1}{3Bi} \ln \left(\frac{1}{1 - \Theta_b} \right). \quad (3)$$

При построении отвечающих выражению (3) номограмм $Fo_{ign}(\Theta_b, Bi)$ границы диапазона изменения безразмерного комплекса Θ_b выбирались исходя из данных по температуре кипения исследуемых топлив, приведенных в табл.1, и температуры окружающей среды, для которой принималось, что $T_\infty = 1000\text{K}$. Температура капли в начальный момент времени T_0 считалась равной 293K. Вариативность критерия Bi определялась разбросом представленных в той же таблице значений теплофизических свойств топлив. Из всего ряда рассмотренных топлив, наименьшее его значение 0,04 отвечает метиловому эфиру рапсового масла (RME), а наибольшее – 0,09 имеет место для этанола (A), при прочих равных условиях.

Как видно из анализа представленной на рис.1 зависимости $Fo_{ign}(\Theta_b, Bi)$, чем ниже температура кипения топлива Θ_b и интенсивней процесс теплообмена капли с горячей средой (рост Bi), тем быстрее должна воспламениться капля.

С целью адаптации этого результата, полученного с помощью обобщенного выражения (3), к реальной ситуации, проводился сравнительный анализ расчетных данных для времени задержки воспламенения капли исследуемых топлив. Результаты расчета τ_{ign} по выражению (2) в интервале температур $T_\infty = (950 \div 1100)\text{K}$ представлены на рис.2.

В расчетах принималось, что начальные размер капли $r_0 = 1 \cdot 10^{-3}\text{м}$ и температура $T_0 = 293\text{K}$. Значения остальных, входящих в это выражение, величин, также приведены в табл. 1. Для коэффициента теплопроводности паров топлив λ_2 использовалось его среднеинтегральное по температуре значение.

Действительно, как и предсказывалось ранее, наименьшие времена задержки воспламенения получаются для каплей одноатомных спиртов (низкая температура кипения и более высокие значения Bi). Напротив метиловый эфир рапсового масла, с относительно высокой температурой кипения и низким значением критерия Bi должен воспламеняться позже всех рассмотренных топлив.

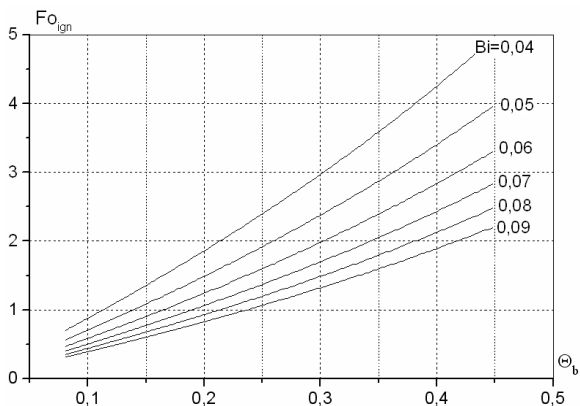


Рис.1. Графический анализ критериальной зависимости $Fo_{ign}(\Theta_b, Bi)$ для капли горючего.

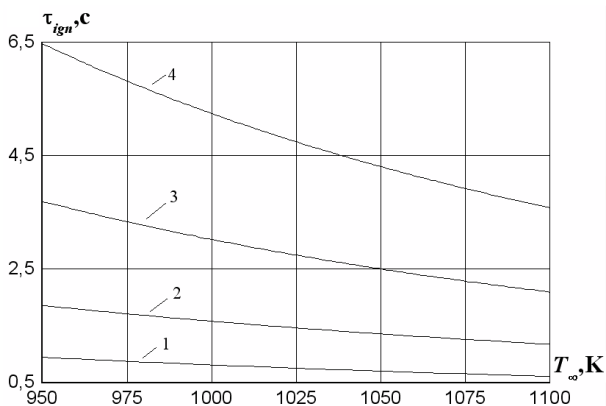


Рис.2 Зависимость времени задержки воспламенения капли топлива от температуры окружающей среды: (1) – этанол; (2) – бутанол; (3) – дизельное топливо MD; (4) – метиловый эфир рапсового масла RME.

Можно ожидать, что предсказанные для одиночных капель смесевых топлив особенности их воспламенения, в какой-то мере должны проявить себя и в условиях работы дизельного двигателя. В этой связи, очевидно, что как раннее, так и позднее воспламенение рассмотренных биотоплив по сравнению с значением τ_{ign} для традиционно используемых моторных топлив, являются одинаково неприемлемыми для их непосредственного применения в качестве однокомпонентного горючего в существующих ДВС.

Один из возможных путей решения этой проблемы заключается в подборе таких вариаций параметров Θ_b и Bi , для которых задержка воспламенения бу-

дет близкой к таковой для минерального дизельного топлива. Нужную комбинацию указанных параметров можно получить меняя состав топливной смеси. Простые оценки показывают следующую тенденцию: добавки (А) и (В) к (MD) и (RME) должны приводить к уменьшению времени задержки воспламенения капли двухкомпонентных топливных смесей, тогда как добавки (RME) к (MD) напротив, увеличивать значение τ_{ign} . Определенный практический интерес могут представлять и трехкомпонентные смеси (MD) с добавками как (RME), так и рассмотренных в работе одноатомных спиртов.

Выводы. Известное аналитическое выражение, полученное в рамках квазистационарной модели инертного прогрева капли жидкого топлива, нашло дополнительное обоснование его применимости для оценки длительности периода задержки воспламенения одиночных капель мультикомпонентных топливных композиций. Кроме того, использование критериального подхода позволило свести многопараметрическую задачу к двум параметрам (Θ_b, Bi), вариации которых достигаются изменением состава топливной смеси. Прикладной аспект данной задачи заключается в максимальном приближении одного из основных показателей τ_{ign} для смесевых горючих к уровню реперных значений для стандартного моторного топлива. В этом случае, можно ожидать положительного эффекта от применения биотоплив: снижение топливного расхода на фоне их бесспорных экологических преимуществ по сравнению с топливом нефтяного происхождения.

Литература:

1. Black G., Curran H.J., Pichon S., Simmie J.M., Zhukov V. Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model // *Combustion and Flame*. – 2010. – V.157. – P. 363-373.
2. Moser B.R., Williams A., Haas M.J., McCormick R.L. Exhaust emissions and fuel properties of partially hydrogenated soybean oil methyl esters blended with ultra low sulfur diesel fuel // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – V.90. – P. 1122–1128.
3. Raslavičius L., Bazaras Ž. The possibility of increasing the quantity of oxygenates in fuel blends with no diesel engine modifications // *Transport*. – 2010. – V.25, №1. – P. 81–88.
4. Raslavičius L. et al. Biofuels, sustainability and the transport sector in Lithuania // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – V.32. – P. 328–346.
5. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis / <http://www.anp.gov.br>
6. Девянин С.Н., Марков В.А., Семенов В.Г. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей. – X.: Новое слово, 2007.
7. Hoekman S.K. et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2012. – V.16. – P. 143–169.

8. Варшавський Г.А., Федосеев Д.В., Франк-Каменецкий А.Д. // Материалы VIII Всесоюзной конференции по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, ОГУ, 1968.
9. Варшавський Г.А., Федосеев Д.В., Франк-Каменецкий А.Д. Квазистационарная теория воспламенения капли жидкого топлива // Физика аеродисперсных систем. – 1969. – №1. – С. 101-107.

Копійка О.К., Дараків Д.С., Оліфіренко Ю.О., Раславічус Л.

Займання крапель одноатомних спиртів і метилових ефірів рослинних масел

АНОТАЦІЯ

Вивчається поведінка одиночних крапель одноатомних спиртів (етанол, бутанол) і метилових ефірів рослинних масел в нагрітому повітрі в інтервалі температур (950 ÷ 1100 К) і нормальному атмосферному тиску. В рамках квазистационарної моделі інертного прогрівання краплі запропонований вираз для розрахунку часу затримки займання краплі рідкого палива, яке з прийнятною для аналізу ситуації достовірністю, дозволяє оцінити ступінь впливу основних параметрів задачі на тривалість часу затримки займання. Отримані прогностичні оцінки показали, що в умовах, які відповідають методичі проведення експерименту по займанню одиночної краплі палива, час затримки займання краплі τ_{ign} менш летючого метилового ефіру рапсового масла повинен бути більшим, ніж для крапель етанолу і бутанола аналогічного розміру. Результати розрахунку порівнюються з даними по займанню крапель мінерального дизельного палива.

Kopyyka A.K., Darakov D.S., Olifirenko Y.A., Raslavicius L.

Ignition of monohydric alcohols single droplets and methyl esters of vegetable oils

SUMMARY

Evolution of monohydric alcohols (ethanol, butanol) single droplets and methyl esters of vegetable oils (RME) in a heated air within the temperature range (950 ÷ 1100K) and normal atmospheric pressure is investigated. Within the quasi-stationary approach framework, mathematical expression for droplet ignition delay time is proposed, which allows to estimate the main problem parameters influence degree on the preignition period length, with reasonable for situation analysis certainty. Obtained prognostic evaluations showed that under single droplet ignition experimental methodology conditions, ignition delay time τ_{ign} of less volatile rapeseed oil methyl ester should exceed the analogous parameter of similar size ethanol and butanol droplets. Calculation results are compared with mineral diesel fuel droplets ignition data.

ГАЗОДИНАМИКА

УДК 533:536.46+537

Кузнецов А.А., Конопасов Н.Г.

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

E-mail: artemi-k@mail.ru

Генерация носителей электрического заряда малой подвижности

Приводятся результаты натурных экспериментов с метеотронным комплексом «Атмосфера». Для стимулирования развития облаков в восходящий поток вводится до 100 кг/с водного тумана, образующегося при распылении воды струей турбореактивного двигателя. Проведен предварительный анализ результатов модельных опытов по электризации водно-капельного потока.

Введение. Естественные процессы электризации капель топлива в разной степени обеспечивают в объеме факела пламени метеотрона наличие некомпенсированного отрицательного электрического заряда [1]. Работа установки метеотрон сопровождается возмущением локального электрического поля [2]. Разработка способов управления параметрами возмущенного электрического поля требует решения двух задач: принудительного введения в восходящую нагретую струю метеотрона носителей электрических зарядов малой подвижности и сообщения им электрического заряда. Количество микро-загрязнений в топливе ТС-1 из отстойного резервуара не превышает 1 грамм на тонну топлива, а размеры частиц нагретой струи турбореактивного двигателя (РД) составляют 1 – 40 мкм с превалированием (до 90 %) размера 1 – 3 мкм [3]. В качестве транспорта электрических зарядов до уровня инверсионного слоя было предложено использовать частицы водяного пара, образующегося при встрече потока водного аэрозоля с нагретой струей РД.

Эксперименты по генерации водного аэрозоля. Система генерации водного тумана состоит из турбореактивного двигателя (РД) 1, системы управления и отстойного резервуара 2, трубопровода для подачи воды 3 с насадкой 4, системы водозабора 5, насосной станции 6, расходомера 7, контрольного манометра 8, вентиляей 9 и трубы слива 10 воды в бассейн с подводной антенной [4] (рис. 1).

На номинальном режиме работы РД типа ВК1А [5] и расходах воды до 100 л/с исследована эффективность генерации водного аэрозоля в нагретой струе РД при различном расположении насадка разбрызгивателя относительно оси сопла (рис. 1 а, б). Оригинальная конструкция насадка 4 с площадкой разбрызгивателя (рис. 1, 2) обеспечила эффективную генерацию водяного аэрозоля в интервале расходов воды (40 – 100) л/с (рис. 2).

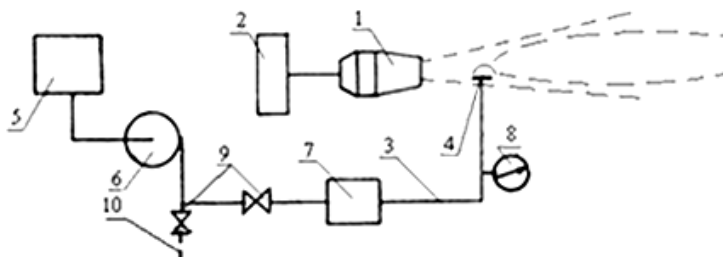


Рис. 1 Принципиальная схема системы генерации водного тумана

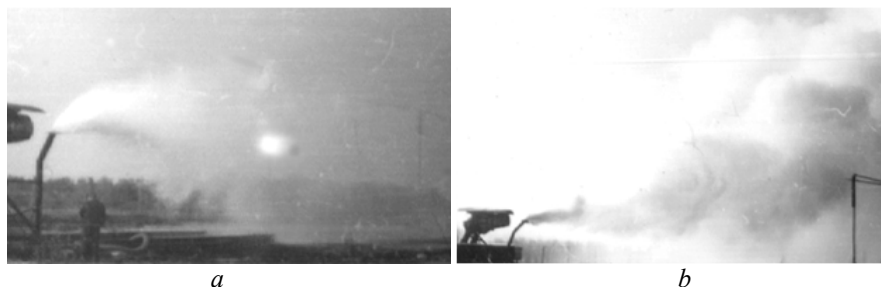


Рис. 2 Копия фотографии распылительной части (1 – 4 по рис. 1) при работе системы генерации водного аэрозоля в нагретой струе РД при двух ориентациях насадки разбрызгивателя относительно оси сопла РД: 60° (а); 45° (б). Двигатель работает на номинальном режиме: 8000 об/мин, средняя начальная скорость – 400 м/с, температура продуктов сгорания на срезе сопла 600°С. Расход воды – 100 л/с, дальность – 68 м

При большом угле наклона насадка (рис. 2а) жидкая среда при выходе срезается скоростным напором продуктов сгорания на направляющую площадку [5] и далее, при срывах с нее, формируется иной по качеству поток воды с мелкомасштабной турбулентностью. Барботирование нагретых продуктов сгорания РД с водным потоком происходит генерацией и эволюцией последнего пленочным сдуванием (срывом) сплошной воды с направляющей площадки, захватом и дроблением скоростным напором струи РД с текущим испарением и результирующим рассеянием в пределах активного участка (до 10 м). Авторы не сумели обнаружить четких границ получающейся водно-капельной (туманной) дымки, хотя на фотографии (рис. 2а) левая граница визуально четко прослеживается.

При уменьшении угла наклона насадка разбрызгивателя относительно оси сопла РД (рис. 2б) размер горизонтальной площадки на выходе разбрызгивателя корректировался удлинением. Струя продуктов сгорания РД захватывает поток воды в нагретый скоростной «кокон». Периферийные слои инерционного потока воды нагреваются и срываются. Вся струя воды сбалансировано смещается в целом вниз в поле тяготения и вверх в результате прогрева. Объемное расширение струи свидетельствует о завершении формирования паровоздушной фазы с характерными особенностями: зависанием над поверхностью

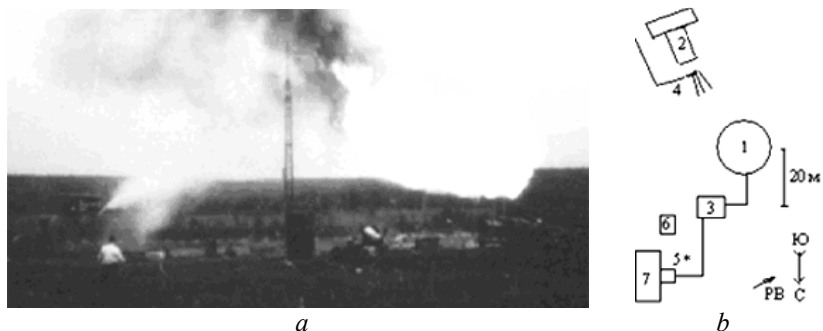


Рис. 3 Компьютерная версия фотографии работы МКА (а) и схема расположения элементов МКА (б)

земли и четко очерченными границами. Теплое аэрозольное облако автономно перемещалось в поле зрения при слабопеременной ветровой нагрузке (1 – 2 м/с) в форме локального адвективного тумана без заметного рассеяния и оседания. Простая оценка, основанная на стремлении сил сопротивления к минимальному значению, показывает, что для облака диаметром 100 м и средним диаметром капель 50 мкм верхняя предельная концентрация капель, при которой облако еще будет рассеиваться ветром, составляет $3 \cdot 10^{12} \text{ м}^{-3}$. При большей концентрации размеры облака при ветровой нагрузке не меняются, подтверждая известный факт о практической трудности рассеяния облака при его обдувании. Облачное образование рассматривается единым объектом [6].

Вертикальный транспорт водяного пара нагретой струей метеотрона до уровня слоя инверсии. Турбореактивный двигатель (РД), система подачи воды и метеотрон составили метеотронный комплекс «Атмосфера» (МКА) (рис. 3а). Относительное расположение системы устройств МКА на рис. 3а схематично представлено на рис. 3б в проекции фотоснимка. Вода подавалась по водопроводу к направляющей площадке разбрызгивателя 4, расположенной на оси сопла РД 2. Нагретый водяной аэрозоль подавался в нулевое сечение струи метеотрона 1, работающего при открытом сгорании топлива керосин ТС1. На номинальном режиме работы топливо подавалось из емкости 7 системой подкачивающих насосов 5 низкого давления к системе насосов высокого давления 3. Фотография (рис. 1) сделана оператором на насосах 5 (место съемки обозначено *). Наблюдатель 6 включен в снимок в качестве масштабной единицы. На рис. 3б показано и направление «фозы ветров» (РВ).

Наземное расположение РД и системы подачи воды не позволяет «достреливать» водный аэрозоль до начального сечения тепловой колонны факела без взаимодействия с радиационным излучением очага пламени, что приводит к огромным потерям воды. При работе метеотрона на номинальном режиме при давлении подачи топлива 100 атм водный аэрозоль в потоке струи РД мгновенно испарялся на значительном расстоянии от факела метеотрона. Это видно ви-

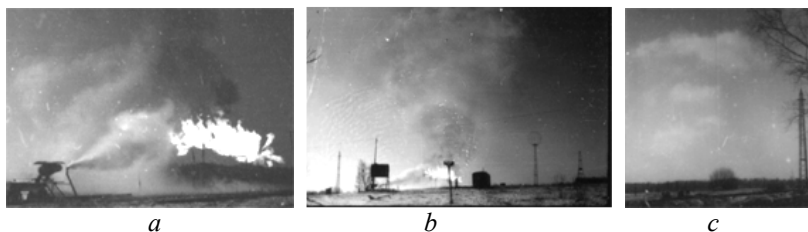


Рис. 4 Компьютерные версии фотографий работы МКА в опыте по образованию облачного следа – от начала работы: через 20 минут (а), через 40 минут (b), через 60 минут при выключенной установке (с)

зуально – струя как бы «срезается» вертикальной плоскостью, за которой ее уже не видно (см. рис. 3а). Далее циркуляционные течения захватывали паровоздушную смесь и в конечном итоге втягивали в струю метеотрона. Однако, в вертикальный температурный конус радиационного прогрева попадали лишь малые частицы, а крупные частицы выпадали. Большая часть паров воды уходила также на пассивный участок струи (рис. 4а). Облачный след «по ветру» на слое изотермии был получен (рис. 4b,c), но пробить этот слой влажной нагретой струей не удалось. В рамках рассматриваемой системы устройств пришлось уйти от номинального (без задымления) режима работы метеотрона в сторону снижения мощности тепловыделения. Подъем очага пламени на высокие штативы стал не обязательным и даже вредным с позиции сохранения сплошности факела. В конечном итоге, топливные плети были сближены и опущены на штативы высотой 1 м (малый метеотрон). При слабой и медленно формируемой циркуляции воздуха появилась возможность подавать водный аэрозоль под малым углом наклона непосредственно в нагретую вертикальную колонну.

Электризация водно-капельного потока. Моделирование. При решении второй поставленной задачи одним из способов сообщения электрического заряда, сочетающимся с системой распыления и транспортировки капель воды в струю метеотрона [7], представляется электризация капельно-воздушной смеси с устройства постоянного потенциала относительно земли. Для выяснения параметров полевого источника [7] и механизмов эффективной электризации водно-капельной струи, была создана его лабораторная модель, состоящая из пульверизатора 1, емкости для распыляемой жидкости 2, установленных на изоляторе 3. Пульверизатор был помещен в струю воздуха, который подавался по изолирующему трубопроводу 4 компрессором 5 с насадкой 6. Струя капель 7 улавливалась на коллекторе 8 из металлической пластины, ток с которой на землю измерялся гальванометром 9. Разность потенциалов U между пульверизатором и землей поддерживалась высоковольтным источником 10 и измерялась вольтметром 11, а ток с пульверизатора – гальванометром 12 (рис. 5а).

При распылении водопроводной воды размер капель определялся микрофотографированием парафинированной стеклянной пластинки, вводимой в капельную струю на расстоянии l от сопла насадка пульверизатора. На расстоя-

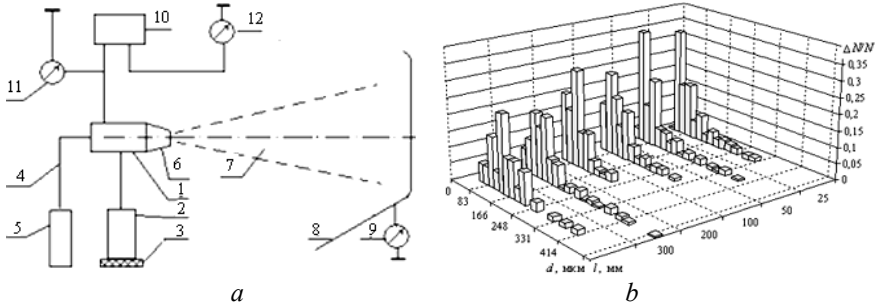


Рис. 5 Схема установки электризации распыленной водяной струи (а) и распределение капель по диаметру d в распыленной струе на расстоянии l от сопла насадка пульверизатора (b).

нии $l = 25$ мм и $l = 50$ мм стекло проносилось сквозь струю за время порядка 0,1 с. При больших расстояниях время «засветки» увеличивалось. На гистограммах диаметров d каплей в зависимости от l по оси ординат отложена относительная частота попаданий $\Delta N/N$ значений диаметров в соответствующий интервал Δd (рис. 5b). При росте l сильная асимметрия экспериментального полигона постепенно уменьшается смещением наиболее вероятного значения диаметра каплей в сторону трехкратного укрупнения с падением представительности, указывая на нелинейную интенсификацию коагуляции каплей по длине струи. Оказалось, что при поиске соответствия параметров струи конвекционному току на коллектор необходимо проводить измерения в приближении к насадке ($l = 25 - 50$ мм).

При постоянном расходе воды G и давлении компрессора воздуха рост потенциала U на распылителе относительно «земли» сопровождался одинаковым ростом тока I с распылителя и коллектора до значений $U = 10$ кВ. Далее, при росте U , ток с коллектора начинал превышать исходный ток. Отношение этих токов растет слабо пропорционально росту U , указывая на влияние электрического поля распылителя на потенциал металлической пластины коллектора (рис. 6a). Оставляя в стороне это влияние и проводя исследования в пределах 10 кВ, получаем постоянство среднего электрического заряда $\langle q \rangle$ в струе при фиксированном значении U . Электрический заряд, уносимый каплями воды в единицу времени с пульверизатора (распылителя), адекватно определяет величину измеряемого конвекционного тока при разности потенциалов до 10 кВ. Прямым подтверждением принятого механизма электризации распыленной водной струи является отсутствие тока с пульверизатора при распылении, если на него надеть металлический цилиндр так, чтобы отрыв каплей происходил внутри него, а вылетающая струя не касалась этого цилиндрика.

Для конвекционного тока $\langle q \rangle = I/\langle n \rangle$, где средний расход капель одинакового среднего размера (диаметра $\langle d \rangle$) $\langle n \rangle = G/(\rho \langle V \rangle)$ при среднем объеме $\langle V \rangle$ капли воды массовой плотностью ρ . Это позволяет оценить средний заряд на капле $\langle q \rangle = I\rho \langle V \rangle / G$ и размер капли, осредненный по току с распылителя. При расходе воды $G = 0,278$ г/с и токе $I = 1$ мкА средний заряд капли определя-

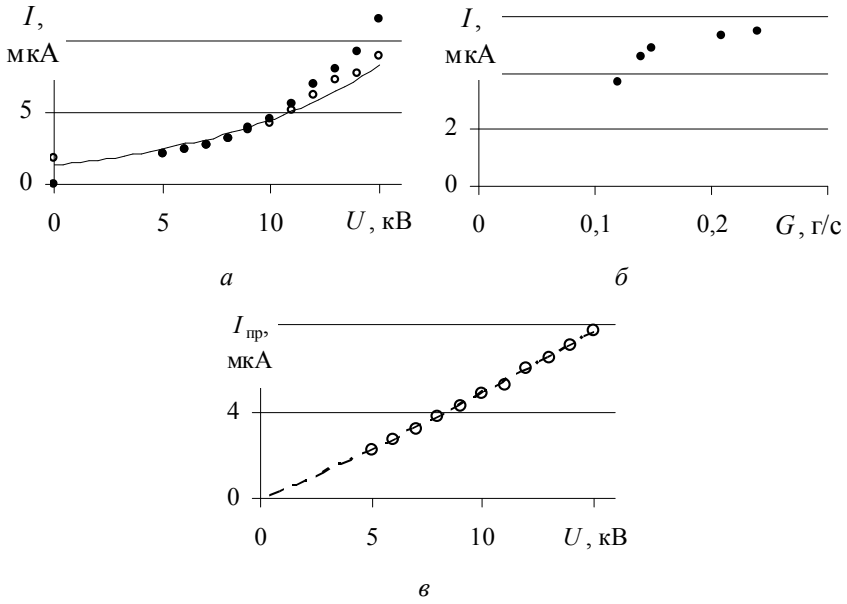


Рис. 6 Графические зависимости тока I с коллектора (+) и пульверизатора (о) от разности потенциалов U (а), тока с распылителя I : от расхода воды G при постоянном потенциале $U = 10$ кВ (б) и от потенциала распылителя U при приведенном расходе воды $G = 0,278$ г/с с линией тренда $I_{пр} = 0,35U^{1,13}$ при достоверности аппроксимации $R^2 = 1$ (в)

ется сильной зависимостью от среднего диаметра капли: $\langle q \rangle \approx 2\langle d \rangle^3$, Кл. С другой стороны, полагая $\langle q \rangle = \langle C \rangle U$, при электроемкости сферической капли $C = 4\pi\epsilon\epsilon_0\langle r \rangle$ и линейной зависимости $I = kU$ получаем $\langle r \rangle = \sqrt{\frac{3\epsilon_0 G}{k\rho}}$, что при $k = 5 \cdot 10^{-10}$ А/В, дает результат $\langle d \rangle = 243$ мкм. Однако, даже среднее по потоку (в шести сечениях) значение диаметра (94 мкм) более чем в 2,5 раза меньше расчетного. Кроме этого, на расстоянии $l = 25$ мм от распылителя средний электрический заряд $\langle q_k \rangle = \langle C_k \rangle U = 4,7 \cdot 10^{-11}$ Кл, или $3 \cdot 10^8$ элементарных зарядов (q , эл. зар.), что превышает почти на порядок предел Релея ($4,45 \cdot 10^7$ эл. зар.) для капель воды с $\langle r \rangle = 50$ мкм [6]. Это ставит под сомнение, что все капли при отрыве принимают потенциал распылителя и, в свою очередь, линейную зависимость заряда капель от их радиуса [8] в описанных выше условиях эксперимента. Подтверждением первого сомнения является участок насыщения по току с распылителя при росте расхода воды (рис. 6б).

Фактически линейная связь тока и потенциала при постоянном расходе (рис. 6в) ставит под сомнение второе допущение, так как, следуя принятой логике максимальное значение по току при $U = 10$ кВ не должно меняться и при росте U . Постоянный расход воды на заданной установке с постоянными харак-

теристиками обдува и распыла обеспечивает постоянным среднее число капель с заданным распределением по размеру. Растущий пропорционально потенциалу ток с распылителя, указывает на рост заряда, уходящего с распылителя в единицу времени, а, следовательно, на пропорциональный рост зарядов на каплях, точно в соответствие с подвергнутой сомнению формулой. В таком случае резонно предположить, что помимо процессов барботирования при распыле воды с обдувом воздухом, включается иной процесс – электрического дробления капель при превышении внешней силы электрического поля на поверхности капли над внутренней силой ее поверхностного натяжения. При сильных электрических полях собственный потенциал капли, ограничен указанным процессом. Ток растет за счет роста количества носителей меньшего радиуса, что и позволяет переносить водно-капельному потоку больший заряд в единицу времени. Это предполагает смещение функции распределения капель по размерам в сторону меньших диаметров (см. рис. 5b).

Литература:

1. *Кузнецов А.А.* Зондовая диагностика пламени метеотрона // Физика горения и взрыва. – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 39 – 49.
2. *Конопасов Н.Г., Кунин В.Н., Кузнецов А.А.* Электромагнитное поле увлажненной тепловой вертикальной струи метеотрона // Физика атмосферы и океана. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 662 – 666.
3. *Зрелов В.Н., Пискунов В.А.* Реактивные двигатели и топливо. – М.: Машиностроение. – 1968. – 312 с.
4. *Кузнецов А. А., Конопасов Н. Г.* Комплекс антенных устройств для регистрации вариаций напряженности электрического поля при работе установки метеотрон // Антенны. – 2010. – № 8. – С. 44 – 52.
5. *Конопасов Н. Г., Кузнецов А.А.* Установка генерации водно-капельных потоков // Информационно-измерительные и управляющие системы военной техники. Материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. – М.: Изд-во РАН, 2014. – С. 64 – 66.
6. *Райст П.* Аэрозоли. Введение в теорию: Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Садовского. – М.: Мир, 1987. – 280 с.
7. *Кузнецов А.А., Конопасов Н.Г., Конопасова З.Г.* Эксперименты по образованию облаков // Дисперсные системы. Материалы XXV научной конференции. – Украина, Одесса: ОНУ, 2012. – С. 149 – 150.
8. *Климин Н.Н.* Распределение зарядов капель, образующихся при распылении воды // Атмосферное электричество. Труды ГГО. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – Вып. 498. – С. 25 – 31.

Кузнецов А.А., Конопасов Н.Г.

Генерація носіїв електричного заряду малої рухливості

АНОТАЦІЯ

Обговорюються результати натурних експериментів з метеотронним комплексом "Атмосфера". Для стимулювання розвитку хмар у вихідний потік вводиться до 100 кг/с водяного туману, що утворюється при розпилі води струменем турбореактивного двигуна. Проведений попередній аналіз результатів модельних дослідів по електризації водно-крапельного потоку.

Kuznetsov A.A., Konopasov N.G.

Generation of an electric charge of particles with small mobility

SUMMARY

Results of natural experiments with meteoron complex "Atmosphere" are discussed. For stimulation of clouds development in an ascending stream it is entered up to 100 kg/c the water fog formed water atomization charged particles by a turbo jet. The preliminary analysis of results of modeling experiences on електризаціїи water-drop stream is carried out.

ФИЗИКА АЭРОЗОЛЕЙ

УДК: 621.791; 533.9

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

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

Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. V. Формирование конечных агломератов.

Рассмотрено поведение пылевой плазмы в процессе коагуляции первичных частиц, сформированных в результате образования и роста зародышей в конденсирующемся высокотемпературном паре. Анализ проводится на примере термической плазмы сварочного аэрозоля, образующейся при использовании электродов с карбонатно-флюоритовым покрытием. Показано стремление термической плазмы сварочного аэрозоля к самоорганизации и формированию упорядоченных пространственных структур первичных частиц. Концентрация нано-размерных первичных частиц в таких структурах много выше, чем при равномерном пространственном распределении, что способствует их быстрой коагуляции. Коагуляция частиц размером более 10 нм в кластерные агломераты происходит в течение всего времени остывания системы до температуры окружающего воздуха. Коагуляция частиц диаметром 2 нм происходит в две стадии: вначале, формируются цепочечные кластеры, которые затем объединяются с кластерными агломератами. В результате, конечные агломераты (ингаляционные частицы сварочного аэрозоля) имеют бимодальное распределение по размерам.

Введение. В предыдущих статьях [1-4] были рассмотрены процессы образования, роста и жидкофазной коалесценции зародышей в многокомпонентной плазме сварочного аэрозоля. В результате этих процессов формируются первичные частицы, которые при дальнейшей коагуляции образуют конечные агломераты твердой составляющей сварочного аэрозоля (ТССА). Первичные частицы, размером $1\div 10$ нм, формируют агломераты самой различной формы. Но наиболее часто встречаются два вида агломератов – цепочечные (рис. 1а) и кластерные (рис. 1б). Эти агломераты, собственно, и представляют собой ингаляционные частицы сварочного аэрозоля.

Коагуляция первичных частиц происходит в ионизированном газе, остывающем от температуры плавления железа до температуры окружающей среды. При температурах выше 1500 К имеет место, в основном, термическая ионизация атомов щелочных металлов. При более низких температурах основную роль играет фотоионизация ультрафиолетом дуги. В любом случае, коагуляция первичных частиц происходит в низкотемпературной плазме, следовательно, частицы приобретают заряд за счет взаимодействия с ионизированной средой.

В настоящей работе рассматривается коагуляция заряженных первичных частиц в низкотемпературной плазме. Как было показано в [4], дисперсный состав первичных частиц описывается бимодальным логнормальным распределе-

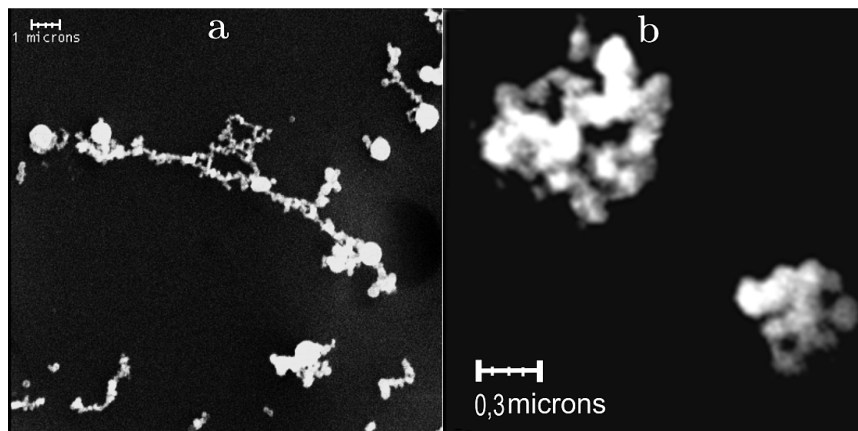


Рис. 1 Виды агломератов: (а) цепочечные, (b) кластерные.

нием по размерам. Первая мода характеризуется средним диаметром частиц $d_1 = 2,2 \text{ нм}$ и концентрацией $n_{d1} = 5,3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Частицы второй моды имеют средний диаметр $d_2 = 10 \text{ нм}$ и концентрацию $n_{d2} = 6,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Такие концентрации частиц недостаточны для быстрой коагуляции, которая наблюдается в сварочном факеле. Следовательно, существуют механизмы повышения локальной концентрации первичных частиц. По нашему мнению таким механизмом может быть самоорганизация пылевой плазмы с образованием упорядоченных структур первичных частиц (плазменных кристаллов) [5].

Самоорганизация термической плазмы. Самоорганизация столкновительной термической плазмы происходит за счет смещения её ионизационного равновесия возле поверхности заряженных частиц [6, 7]. В слое пространственного заряда у поверхности частицы происходит изменение пространственного распределения электронов и ионов в результате электростатического взаимодействия. При этом нарушается баланс между интенсивностью термической ионизации атомов и интенсивностью объемной рекомбинации электронов и ионов, что приводит к появлению неравновесных носителей заряда, распределение которых уже не является больцмановским. Причем, у поверхности положительно заряженных частиц ионизация увеличивается, а у поверхности отрицательных частиц ионизация уменьшается. Неравновесные носители заряда являются тем фактором, который определяет силы притяжения между одноименно заряженными частицами в термической плазме. Отталкивание происходит за счет кулоновских сил. Наличие конкурирующих сил создает условие для формирования упорядоченных структур.

Сила притяжения одноименно заряженных частиц является, на самом деле, силой, которая действует на частицы со стороны плазмы и толкает эти частицы друг к другу, противодействуя электрическим силам. Такое столкновение частиц

возникает, когда неравновесные носители заряда распределены неравномерно вдоль поверхности частиц. В слое плазмы между двумя отрицательно заряженными частицами степень ионизации меньше, чем снаружи, и суммарный импульс, который передается частицам неравновесными положительными ионами за счет столкновений, направлен на сближение частиц. Положительный заряд частиц приводит к увеличению ионизации, и в слое плазмы между частицами ионизация выше, чем снаружи. При этом поле частиц препятствует столкновениям с ионами, и избыточный импульс возникает за счет столкновения частиц с атомами, которых снаружи больше, чем между частицами. В результате возникает сила ионного давления [5, 6]:

$$F = \frac{m_i D^2}{r_D \lambda_R} \frac{\exp \frac{V_b}{k_B T} - 1}{\sqrt{2 \operatorname{ch} \frac{V_b}{kT} - 1}} \int_S n_q ds, \quad (1)$$

где m_i – масса иона; $D = 2D_e D_i / (D_e + D_i)$ – коэффициент амбиполярной диффузии; $r_D = \sqrt{kT / 8\pi e^2 n_0}$ – длина экранирования; $\lambda_R = \sqrt{D / \gamma_R n_0}$ – длина рекомбинации; V_b – потенциальный барьер у поверхности частицы; k – постоянная Больцмана; T – температура Кельвина; γ_R – скорость рекомбинации; n_0 – невозмущенная концентрация и n_q – квазивозмущенная концентрация носителей заряда.

Невозмущенная концентрация n_0 это концентрация электронов и ионов вдали от заряженных частиц, где плазма остается нейтральной ($n_e = n_i = n_0$), и эта концентрация соответствует равновесной ионизации, которая описывается уравнением Саха:

$$\frac{n_0^2}{n_a} = \frac{\sum_i}{\sum_a} v_e \exp \frac{-I}{kT} \equiv K_S, \quad (2)$$

где $n_a = n_A - n_i$ – равновесная концентрация атомов в результате термической ионизации, n_A – начальная концентрация атомов; \sum_i, \sum_a – статистический вес ионов и атомов соответственно; $v_e = 2(m_e kT / 2\pi \hbar^2)^{3/2}$ – эффективная плотность состояний электронов; m_e – масса электрона; \hbar – постоянная Планка; I – потенциал ионизации атомов; K_S – константа Саха.

Для описания неравновесной ионизации вводится понятие квазивозмущенной концентрации:

$$\frac{n_q^2}{n_a} = K_S \exp \left(-\frac{e\phi_{pl}}{kT} \right), \quad (3)$$

где ϕ_{pl} – обобщенный потенциал плазмы, который является поправкой к потенциалу ионизации атомов в слое пространственного заряда [8]. Эта величина характеризует работу, которую необходимо совершить, чтобы газовая фаза пы-

левой плазмы приобрела объемный заряд. Величина φ_{pl} определяется потенциальным барьером на границе плазма – частица,

$$\varphi_{pl} = -2 \frac{kT}{e} \operatorname{th} \frac{V_b}{4kT}. \quad (4)$$

Возмущение, вносимое частицей в плазму в виде неравновесной ионизации, затухает по мере удаления от частицы. Это затухание описывается зависимостью $\varphi_{pl}(r) = \varphi_{pl}^s a / r$, где a – радиус частицы; φ_{pl}^s – величина потенциала плазмы у поверхности частицы (4). В результате из уравнений (2) – (4) следует, что квазиравновесная концентрация у поверхности частицы может быть описана следующим образом:

$$n_q(r) = n_0 \exp\left(\frac{a}{r} \operatorname{th} \frac{V_b}{4kT}\right). \quad (5)$$

Тогда сила ионного давления, действующая на некоторую частицу j со стороны других частиц, определяется уравнением:

$$\mathbf{F}_p = C_p a_j^2 \frac{\exp \frac{V_{bj}}{kT} - 1}{\sqrt{2 \operatorname{ch} \frac{V_{bj}}{kT} - 1}} \sum_k \exp\left(\frac{a_k}{r_k} \operatorname{th} \frac{V_{bk}}{4kT}\right) \mathbf{e}_k, \quad (6)$$

где константа $C_p = 4\pi m_i n_0 D^2 / r_D \lambda_R$; r_k – расстояние до соседней частицы.

Результирующая сила взаимодействия выбранной частицы j с соседней частицей k есть $F = eZ_j E_{j,k} + F_{pj,k}$, где eZ_j – заряд выбранной частицы; поле, создаваемое соседней частицей у поверхности выбранной частицы $E_{j,k}$, может быть описано аппроксимированным выражением из работы [5]; в результате, сила электрического взаимодействия частиц

$$F_E = Z_j \frac{\operatorname{sgn}(V_b) 2kT (r_k + r_D)}{r_k r_D \operatorname{sh}\left(\frac{a_k - r_k}{r_D} + \ln \left| \frac{a_k}{r} \operatorname{th} \frac{V_{bk}}{4kT} \right| \right)}. \quad (7)$$

Одноименно заряженные частицы всегда отталкиваются под действием силы (7) и притягиваются под действием силы (6) – множитель перед суммой в (6) отрицателен для отрицательно заряженных частиц, но и единичный вектор $\mathbf{e}_k < 0$ в этом случае. Для разноименно заряженных частиц ситуация обратная: они притягиваются под действием электрической силы (7) и отталкиваются под действием силы ионного давления (6). Таким образом, всегда существует расстояние R между соседними частицами, когда силы уравновешены.

Формирование упорядоченных структур первичных частиц. Результаты компьютерной симуляции самоорганизации первичных частиц сварочного аэрозоля методом молекулярной динамики представлены на рис.2 [9].

Концентрация частиц второй моды обеспечивает среднее расстояние между ними $2\sqrt[3]{3/4\pi n_{d2}} = 0,66 \mu\text{м}$ при равномерном распределении в про-

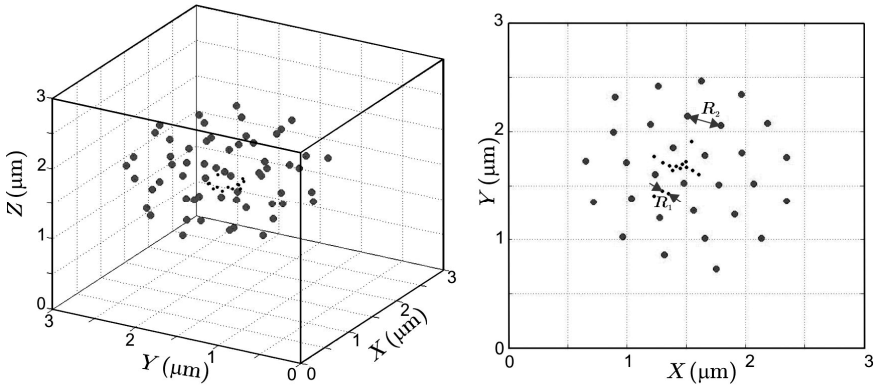


Рис.2 3D и 2D моделирование самоорганизации первичных частиц [9].

странстве. Под действием сил (6) и (7) частицы второй моды создают плазменный кристалл с постоянной решетки $R_2 \sim 0,25 \mu\text{м}$, что равносильно изменению их концентрации до $n_{d2}^* \sim 10^{14} \text{см}^{-3}$. Таким образом, самоорганизация частиц второй моды увеличивает их локальную концентрацию на порядок.

Концентрация частиц первой моды гораздо меньше, чем второй моды. Поэтому их самоорганизация приводит к образованию структур внутри только некоторых ячеек плазменного кристалла второй моды. Среднее расстояние между частицами внутри этих структур $R_1 \sim 0,05 \mu\text{м}$, что обеспечивает их локальную концентрацию $n_{d1}^* \sim 10^{16} \text{см}^{-3}$. Время формирования этих структур составляет $\tau \sim 0,1 \mu\text{с}$.

Таким образом, самоорганизация пылевой плазмы сварочного аэрозоля приводит к увеличению локальной концентрации первичных частиц до значений, при которых возможна их коагуляция за время, соответствующее наблюдаемому. Следует отметить, что скопления частиц первой моды содержат $\sim 100 - 200$ частиц, и при их локальной концентрации 10^{16}см^{-3} это приводит к быстрой коагуляции и формированию агломерата только из этих частиц.

Метод расчета коагуляции первичных частиц. Эволюция концентрации агломератов размера j при броуновской коагуляции описывается уравнением Смолуховского:

$$\frac{\partial N_j}{\partial t} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{i,j-i} N_i N_{j-i} - N_j \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_i, \quad (8)$$

где $\beta_{i,j}$ – ядро столкновений.

Ядро столкновений определяется в рамках кинетической теории газов или диффузионной теории, в зависимости от размера сталкивающихся частиц. Если размер частиц много меньше длины свободного пробега молекул газа, как в

нашем случае, то используется кинетическая теория и ядро столкновений $\beta_{i,j} = \sigma_{i,j} v$, где $\sigma_{i,j}$ – сечение столкновений частиц; v – их относительная скорость. Взаимодействие между частицами влияет на сечение столкновений, которое можно представить в виде [10]:

$$\sigma_{i,j} = \sigma_0 \left(1 - \frac{2U}{\mu v^2} \right), \quad \sigma_0 = \pi(a_i + a_j)^2 \quad (9)$$

где $\mu = m_i m_j / (m_i + m_j)$ – приведенная масса частиц; a_i, a_j – их радиусы; U – энергия взаимодействия частиц при максимальном сближении. В рассматриваемом случае частицы всегда отталкиваются на малых расстояниях: одноименно заряженные частицы отталкиваются за счет кулоновских сил, разноименно заряженные частицы отталкиваются за счет сил ионного давления.

Для определения ядра столкновений частиц разного размера необходимо произвести усреднение по скоростям $\beta_{i,j} = \langle \sigma_{i,j} v_{i,j} \rangle$. В предположении максвелловского распределения частиц по скоростям, для отталкивающихся частиц получим

$$\beta_{i,j} = 4\pi\sigma_0 \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_{v_0}^{\infty} \left(1 - \frac{2U}{\mu v^2} \right) \exp\left(-\frac{\mu v^2}{2kT} \right) v^3 dv,$$

где $v_0 = \sqrt{2U/\mu}$ – минимальная скорость, при которой возможно столкновение между частицами.

Интегрирование дает следующее выражение:

$$\beta_{i,j} = \pi(a_i + a_j)^2 \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} \exp\left(-\frac{U_{i,j}}{kT} \right). \quad (10)$$

Пористость агломератов первичных частиц изменяется в широком диапазоне. Поэтому, радиус агломерата, который содержит n первичных частиц, равен

$$a = a_0 n^{1/D_f}, \quad (11)$$

где D_f – фрактальная размерность [11] ($D_f = 3$ для сфер), a_0 – радиус первичных частиц.

При этом ядро столкновений для свободно молекулярного режима при отсутствии взаимодействия описывается следующим выражением:

$$\beta_{n,m}^0 = \sqrt{\frac{6kT a_0}{\rho}} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}} \left(n^{1/D_f} + m^{1/D_f} \right)^2, \quad (12)$$

где ρ – плотность первичной частицы, n и m – число первичных частиц.

В рассматриваемой системе расстояние между сталкивающимися частицами гораздо меньше длины экранирования. Поэтому взаимодействие между частицами можно рассматривать как кулоновское [10]

$$U_{n,m} = \frac{(eZ_0)^2 (nm)^{1/D_f}}{a_0 \left(n^{1/D_f} + m^{1/D_f} \right)}, \quad (13)$$

где Z_0 – зарядовое число первичной частицы.

Тогда, ядро столкновений для отгаликивающих частиц

$$\beta_{n,m} = \sqrt{\frac{6kT a_0}{\rho}} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}} \left(n^{1/D_f} + m^{1/D_f} \right)^2 \exp \left[\frac{-(eZ_0)^2 (nm)^{1/D_f}}{a_0 \left(n^{1/D_f} + m^{1/D_f} \right) kT} \right]. \quad (14)$$

Уравнение Смолуховского (8) может быть представлено в интегро-дифференциальном виде:

$$\frac{df_n}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^n \beta_{n-m,m} f_{n-m} f_m dm - f_n \int_0^\infty \beta_{n,m} f_m dm, \quad (15)$$

где f_n – функция распределения по числу мономеров (первичных частиц), содержащихся в агломерате

$$f_n = \frac{n_d}{n \sqrt{2\pi \ln \sigma}} \exp \frac{-(\ln n - \ln n_0)^2}{2 \ln^2 \sigma}; \quad (16)$$

σ – стандартное отклонение; $n_0 = \bar{n} \exp(-\ln^2 \sigma / 2)$ – медиана; \bar{n} – среднее число мономеров в агломерате.

Эволюцию распределения агломератов (16) удобно описывать методом интегральных моментов [12]. Момент $M(k)$ распределения (16) определяется как

$$M(k) = \int_0^\infty n^k f_n dn. \quad (17)$$

Момент $M(0)$ определяет концентрацию генерируемых частиц, момент $M(1)$ определяет общее число мономеров в них. Момент $M(2)$ пропорционален рассеиваемому частицами свету при условии, что их размер много меньше длины волны.

Эволюция моментов (17) описывается в виде

$$\frac{dM(k)}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^\infty f_n \int_0^\infty \beta_{n,m} f_m \left[(n+m)^k - n^k - m^k \right] dmdn, \quad (18)$$

при этом среднее число мономеров в агломератах равно

$$\bar{n} = \frac{M(1)}{M(0)}, \quad (19)$$

а стандартное отклонение

$$\sigma = \exp \sqrt{\ln \frac{M(2)M(0)}{M1^2}}. \quad (20)$$

Таким образом, задав начальные параметры системы, мы можем на каждом временном шаге рассчитать распределение агломератов по размерам, так как число мономеров в агломерате, согласно уравнению (11), определяет его размер.

Результаты расчетов. Коагуляция частиц первой моды происходит внутри локальных скоплений, которые являются результатом самоорганизации пылевой плазмы сварочного аэрозоля. Частицы первой моды образуют цепочечные структуры, что соответствует фрактальной размерности агломератов $D_{f1} \sim 1,6$. Эволюции размера частиц первой моды и стандартного отклонения в

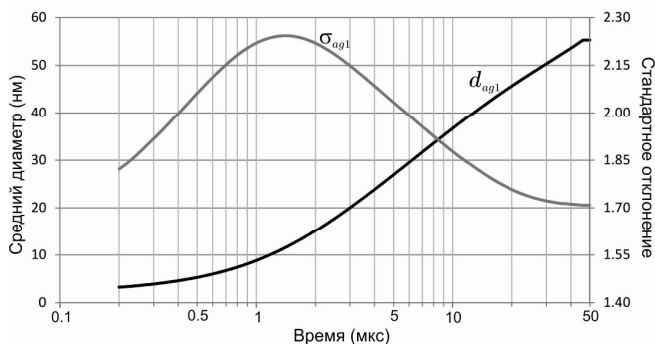


Рис.3 Эволюция агломератов первой моды.

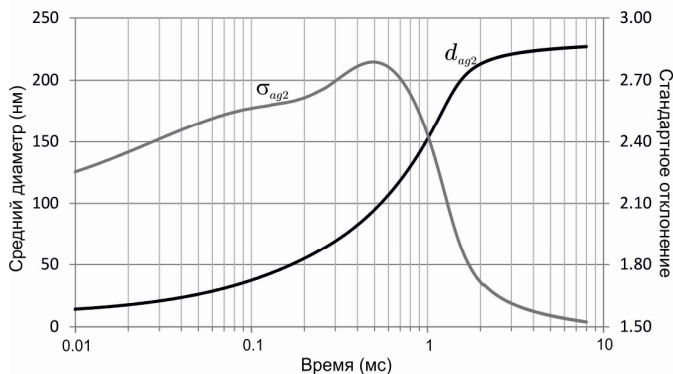


Рис.4 Эволюция агломератов второй моды.

результате коагуляции представлены на рис.3. Весь процесс длится 50 мкс и за это время температура уменьшается до 1735К. Размер агломератов первой моды составляет $d_{ag1} = 56\text{нм}$, их концентрация $n_{ag1} = 2,5 \cdot 10^9\text{см}^{-3}$, стандартное отклонение распределения $\sigma_{ag1} = 1,7$, плотность $\rho_{ag1} = 0,065\text{г/см}^3$, зарядовое число $Z_{ag1} = -40$.

Эволюции размера частиц и стандартного отклонения распределения второй моды в результате коагуляции при остывании системы до температуры 350 К представлены на рис.4. Эволюция заряда агломератов второй моды представлена на рис.5. Основное формирование агломератов происходит в течение 4 мкс при остывании системы до температуры 600 К. При фрактальной размерности $D_{f2} = 2,3$ размер агломератов второй моды составляет $d_{ag2} = 230\text{нм}$, что совпадает с экспериментальными данными. Концентрация агломератов второй моды $n_{ag2} = 5 \cdot 10^9\text{см}^{-3}$, стандартное отклонение распределения $\sigma_{ag1} = 1,5$, плотность $\rho_{ag1} = 0,8\text{г/см}^3$. Заряд агломератов второй моды увеличивается с ростом

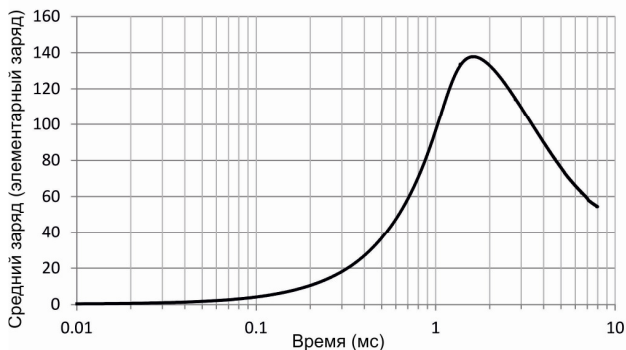


Рис.5 Эволюция заряда агломератов второй моды.

размера до 140, но, при температуре $T < 1100$ К уменьшается в процессе остывания системы до $Z_{ag2} = 50$.

Здесь следует уделить некоторое внимание заряду частиц, который формально разделен на две части $Z = Z_0 + \tilde{Z}$. Первая часть Z_0 является результатом нейтрализации фонового заряда плазмы зарядом пылевых частиц и эта часть одинакова для всех частиц. Вторая часть \tilde{Z} индивидуальна для каждой частицы. Эта часть заряда определяет взаимодействие частиц и формирует потенциальный барьер на границе плазма-частица (подробное описание заряда частиц в пылевой плазме приведено в работе [13]). При расчете формирования упорядоченных структур используется индивидуальная часть заряда, которая определяет дальнейшее взаимодействие. Однако для определения кулоновского взаимодействия при столкновении частиц следует использовать их полный заряд.

Таким образом, агломераты разных мод имеют противоположный полный заряд, что способствует межмодовой коагуляции. В этом случае сечение столкновений увеличивается, и ядро столкновений описывается в диффузионном режиме, потому что число Кнудсена ($Kn = \lambda / a$) для агломератов меньше единицы:

$$\beta_{i,j} = \frac{2kTC(a_{i,j})(a_i + a_j)}{3\eta} \frac{(a_i + a_j)}{a_{i,j}} \left(1 + \frac{e^2 |Z_i Z_j|}{(a_i + a_j)kT} \right). \quad (21)$$

где $a_{i,j} = a_i a_j / (a_i + a_j)$; η – вязкость; $C(a)$ – поправка скольжения [14]

$$C(a) = 1 + \frac{\lambda}{a} \left(1.142 + 0.588 \exp \frac{-a}{\lambda} \right);$$

$\lambda = 67$ нм – длина свободного пробега.

Постоянная времени коагуляции (время, за которое число частиц уменьшается вдвое) составляет $\sim 0,1$ мкс, т.е. имеет место очень быстрая коагуляция. Скорость этого процесса ограничивается только скоростью возрастания заряда агломератов второй моды. По мере увеличения заряда образуются агрегаты, со-

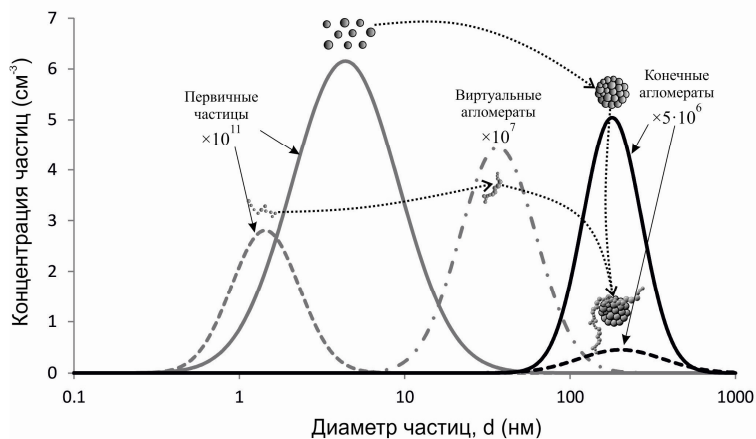


Рис.6. Распределения частиц ТССА по размерам на разных стадиях формирования конечных агломератов.

держащие два-три цепочечных агломерата первой моды и один кластер второй моды. При этом происходит полная нейтрализация зарядов, и сечение столкновений резко уменьшается, что приводит к прекращению межмодовой коагуляции. Диаметр новых агрегатов составляет $d_{ag3} \sim 340$ нм, концентрация $n_{ag3} \sim 8 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$.

Таким образом, агломераты первой моды существуют только в течение короткого времени, т.е. их можно считать виртуальными, потому что происходит их соединение с частью агломератов второй моды (рис.6). В результате, остаются преимущественно две моды агломератов со средними размерами 230 нм и 340 нм, концентрации которых соотносятся как 85% и 15%. Этот вывод полностью совпадает с экспериментальными данными для ингаляционных частиц сварочного аэрозоля, представленными в работе [15].

Заключение. Самоорганизация пылевой плазмы и формирование плазменных кристаллов увеличивает локальную концентрацию пылевых частиц, что способствует быстрой коагуляции. Броуновское движение препятствует самоорганизации плазмы, и формирование плазменных кристаллов возможно только при сильном потенциальном взаимодействии, превышающем энергию движения частиц. Поэтому не следует ожидать проявления рассмотренных эффектов на стадии нуклеации или роста зародышей в плазме сварочного аэрозоля, так как малые заряды зародышей и высокая температура плазмы не позволяют образоваться плазменным кристаллам.

Тем не менее, при температурах, близких к точке плавления железа, потенциал поверхности капель достигает значений, достаточных для их дальнего взаимодействия. Поэтому возможно увеличение локальной концентрации капель и их коагуляция. Однако необходимо учитывать увеличение температуры

фазового перехода при увеличении размера капель, – коагуляция капель приводит к немедленному фазовому переходу и образованию твердых частиц.

Увеличение локальной концентрации первичных частиц в результате самоорганизации приводит к быстрой коагуляции. Частицы второй моды со средним размером 10 нм образуют положительно заряженные кластеры со средним размером ~200 нм. Этот процесс длится все время остывания системы до температуры 600К. Первичные частицы первой моды со средним размером 2 нм проходят две стадии коагуляции. Во время первой стадии, длительностью 0,1 мкс, формируются отрицательно заряженные цепочечные агломераты. На второй стадии происходит объединение этих агломератов с кластерами второй моды. В результате появляется новая мода конечных агломератов со средним размером ~300 нм. Экспериментально регистрируется именно две моды конечных агломератов с размерами ~0,2 мкм и ~0,3 мкм [15].

Литература:

1. Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 1. Конденсация ненасыщенных паров // Физика аэродисперсных систем. – 2011. – Вып. 48. – С.91-105.
2. Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 2. Формирование слоистых структур // Физика аэродисперсных систем. – 2012. – Вып. 49. – С.90-99.
3. Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 3. Рост и коалесценция зародышей // Физика аэродисперсных систем. – 2013. – Вып. 50. – С.97-107.
4. Вишняков В.И., Киро С.А., Эннан А.А. Образование твердой составляющей сварочного аэрозоля. 4. Многокомпонентная конденсация // Физика аэродисперсных систем. – 2013. – Вып. 50. – С.108-118.
5. Vishnyakov V.I., Dragan G.S. Ordered spatial structures of dust grains in the thermal plasma // Physical Review E. – 2006. – V. 73. – P. 026403(1)-(7).
6. Vishnyakov V.I. Interaction of dust grains in strong collision plasmas: Diffusion pressure of nonequilibrium charge carriers // Physics of Plasmas. – 2005. – V. 12. – P. 103502(1)-(6).
7. Vishnyakov V. I. Electron and ion number densities in the space charge layer in thermal plasmas // Physics of Plasmas. – 2006. – V. 13. – P. 033507(1)-(4).
8. Vishnyakov V.I., Dragan G.S. Electrostatic interaction of charged planes in the thermal collision plasma: Detailed investigation and comparison with experiment. // Physical Review E. – 2005. – V. 71. – P. 016411(1)-(9).
9. Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A. Coagulation of charged particles in self-organizing thermal plasmas of welding fumes. // Journal of Aerosol Science. – 2014. – V. 76. – P. 138-147.
10. Olevanov M.A., Mankelevich Yu.A., Rakhimova T.V. Coagulation and growth mechanisms for dust particles in a low-temperature plasma // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2004. – V. 98. – P. 287-304.
11. Wu M.K., Friedlander S.K. Enhanced power law agglomerate growth in the free molecule regime. // Journal of Aerosol Science. – 1992. – V. 24. – P. 273-282.

12. *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.
13. *Vishnyakov V. I.* Charging of dust in thermal collisional plasmas. // *Physical Review E.* – 2012. – V. 85. – P. 026402(1)-(6).
14. *Hagwood Ch., Sivathanu Yu., Mulholland G.* The DMA transfer function with Brownian motion a trajectory/Monte-Carlo approach. // *Aerosol Science and Technology.* – 1999. – V. 30. – P.40-61.
15. *Ennan A.A., Kiro S.A., Oprya M.V., Vishnyakov V.I.* Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding. // *Journal of Aerosol Science.* – 2013. – V.64. – P.103-110.

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

Welding fumes formation. IV. Formation of final agglomerates.

SUMMARY

The dusty plasma behavior is studied in the process of coagulation of the primary particles, which are formed as a result of the nucleation and nuclei growth in the condensable high-temperature vapors. The study is concentrated to the example of the thermal plasma formed in the welding fume in the arc welding process where the electrodes covered with carbonate-fluorite are used. The tendency to self-organization of such a plasma and formation of the ordered spatial structures of primary particles is demonstrated. The number densities of the primary particles in these structures are much higher than at uniform spatial distribution that causes the rapid coagulation of the fine nano-sized primary particles. The coagulation of the particles with size more 10 nm into cluster-like agglomerates occurs during almost all cooling period of aerosol up to the ambient air temperature. The coagulation of the ultra-fine particles (~2 nm) occurs in two stages: at first the chain-like agglomerates are formed rapidly, and then they associate with the cluster-like agglomerates. As a result, the final agglomerates (inhalable particles) have the bimodal size distribution.

Вишняков В.І., Кіро С. А., Опря М.В., Еннан А.А.

Утворення твердої складової зварювального аерозолю.

V. Формування кінцевих агломератів.

Розглянута поведінка пилової плазми в процесі коагуляції первинних частинок, сформованих в результаті утворення і зростання зародків у високотемпературній парі, що конденсується. Аналіз проводиться на прикладі термічної плазми зварювального аерозолю, що утворюється при використанні електродів з карбонатно-флюоритовим покриттям. Показано прагнення термічної плазми зварювального аерозолю до самоорганізації і формування впорядкованих просторових структур первинних частинок. Концентрація нано-розмірних первинних частинок в таких структурах набагато вище, ніж при рівномірному просторовому розподілі, що сприяє їх швидкій коагуляції. Коагуляція частинок розміром більше 10 нм в кластерні агломерати відбувається протягом всього часу охолодження системи до температури навколишнього повітря. Коагуляція частинок діаметром 2 нм відбувається в дві стадії: спочатку, формуються ланцюгові кластери, які потім об'єднуються з кластерними агломератами. В результаті, кінцеві агломерати (інгаляційні частинки зварювального аерозолю) мають бімодальний розподіл по розмірах.

УДК: 621.791; 533.9

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

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

Униполярная зарядка частиц сварочного аэрозоля и их распределение по зарядам.

Измерительный комплекс, содержащий анализатор электрической подвижности частиц и лазерный аэрозольный спектрометр, предложен для определения распределения по зарядам аэрозольных частиц, униполярно заряженных в коронном разряде. Предложена процедура обработки экспериментальных данных, которая не требует использования теории зарядки частиц. Продемонстрированы распределения по размерам и зарядам заряженных в ионизаторе малогабаритного электрофильтра частиц сварочного аэрозоля.

Введение. Коронный разряд является одним из самых распространенных методов получения высоких концентраций ионов, и наиболее часто используется для зарядки аэрозольных частиц. Коронный разряд нашел широкое применение в различных промышленных технологиях [1], таких как очистка пылегазовых выбросов, сепарация частиц, нанесение покрытий. Частицы пыли в промышленных выбросах обычно либо не имеют заряда, либо слабо биполярно заряжены. Поэтому, для эффективной очистки выбросов в электрофильтре необходимо произвести зарядку частиц униполярными ионами в коронном разряде. Униполярная зарядка имеет преимущества перед биполярной (биполярные ионы генерируются с помощью радиоактивных источников или УФ излучения), поскольку не достигается равновесного распределения зарядов и возможно обеспечить более высокую эффективность электрофильтра. Способность частиц пыли приобретать заряд, распределение частиц по зарядам и размерам определяет конструкцию электрофильтра и электростатические параметры их сепарации и осаждения.

Другим практическим применением униполярной зарядки частиц в коронном разряде является определение распределения частиц аэрозоля по размерам методом дифференциальной электрической подвижности частиц. При этом используются дифференциальный анализатор подвижности и конденсационный или оптический счетчик концентрации частиц. Высокая эффективность зарядки аэрозольных частиц в коронном разряде приводит к высокой чувствительности измерений их размера [2]. Вычисление размера частиц по их подвижности требует знания заряда для каждого размера частицы. Прогнозирование заряда для конкретного зарядного устройства производится на основании теории диффузионной зарядки частиц [3, 4].

Морфология и химический состав частиц оказывают сильное влияние на эффективность их зарядки [5]. Кроме того, для полидисперсного аэрозоля распределение заряда на частицах различного размера будет зависеть от особенно-

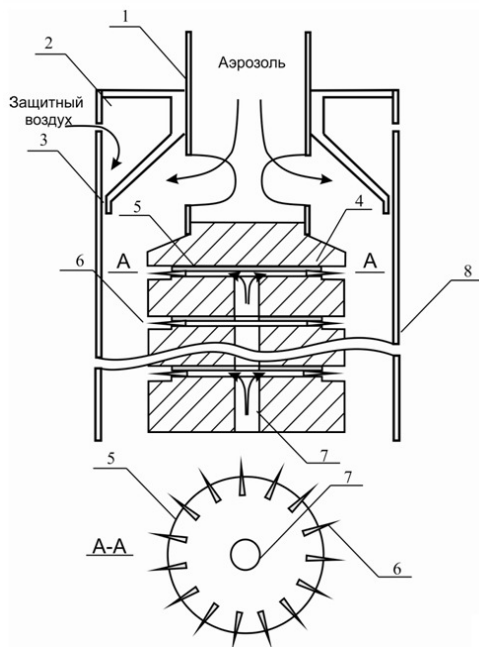


Рис.1 Схема конструкции ионизатора [7].

стей распределения по размерам [6]. Недостатком традиционного метода дифференциальной электрической подвижности частиц при анализе промышленных аэрозолей является необходимость полагаться на теоретические расчеты процесса зарядки модельных частиц без возможности проверить корректность этих расчетов. Таким образом, существует потребность в новом аппаратном обеспечении метода дифференциальной электрической подвижности, способном измерять заряд частицы промышленных аэрозолей в широком диапазоне размеров. В представленной работе совместно используются анализатор подвижности и лазерный аэрозольный спектрометр, который непосредственно измеряет распределение выделяемых анализатором частиц по размеру. Это позволяет построить распределение частиц по зарядам без использования какой-либо теории зарядки частиц.

Ионизатор. Для зарядки частиц сварочного аэрозоля использовался ионизатор, в котором ионы образуются за счет ионизации воздуха в коронном разряде. Схема ионизатора представлена на рис.1.

Ионизатор состоит из коаксиальных внутреннего многоиглового коронирующего электрода и заземленного корпуса с внутренним радиусом 53 мм (8). Коронирующий электрод имеет шесть стальных дисков (5) радиусом 32 мм и толщиной 2 мм, на которых радиально установлены по 15 игл из нержавеющей

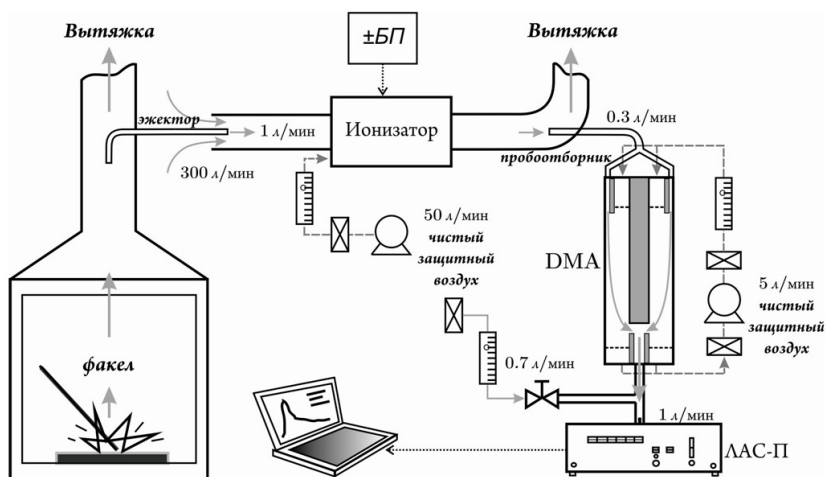


Рис.2 Схема экспериментальной установки [7].

щей стали (6), подключенные к источнику высокого напряжения. Острия игл с радиусом кривизны ~ 25 мкм равномерно расположены на окружности радиусом 38 мм. Расстояние от острия иглы до заземленного корпуса (8) радиусом 53 мм составляло 15 мм. Между дисками с иглами установлены тефлоновые изоляторы специальной формы (4) так, что иглы находятся в кольцевом канале шириной 8 мм и высотой 6 мм, в который через осевое отверстие (7) поступает защитный воздух. Защитный воздух препятствует попаданию частиц аэрозоля в область высокой ионизации (внутреннюю зону коронного разряда). Расстояние между дисками с иглами - 17 мм. Диски смещены относительно друг друга на 4° , т.е. частицы аэрозоля обязательно проходят через осевые области коронного разряда иглы, где концентрация ионов максимальна. Такая конструкция многоигольчатого коронирующего электрода позволяет получить низкие начальные напряжения короны ($\sim 3,2$ кВ) и обеспечить наибольшую мощность, потребляемую коронным разрядом.

Поток аэрозоля с объемным расходом $Q_f \sim 300$ л/мин поступает в зарядное устройство по осевому каналу (1), и в межэлектродное пространство через четыре тангенциальных отверстия. Сечение зарядной области $S_f = 38$ см², длина $L_f = 120$ мм, а время пребывания частиц $t_f \cong 80$ мс. Для минимизации потерь частиц на внутренней поверхности заземленного электрода в межэлектродное пространство через два диаметрально противоположных отверстия входной камеры (2) и узкий кольцевой канал (3) подавался защитный воздух.

Экспериментальная установка. На рис.2 показана принципиальная схема экспериментальной установки, которая используется при измерении распре-

ления частиц сварочного аэрозоля по зарядам и размерам. Она состоит из четырех частей: генератора сварочного аэрозоля, ионизатора, анализатора подвижности частиц (differential mobility analyzer – DMA) и лазерного аэрозольного спектрометра (ЛАС-П).

Сварка электродами диаметром 3 мм с карбонатно-флюоритовым покрытием УОНИ 13/55 проводилась в сварочной камере постоянным током обратной полярности (ток $I = 140$ А и напряжение $U = 33$ В). Проба сварочного аэрозоля с объемным расходом 1 л/мин инжестировалась в поток воздуха-носителя (объемный расход потока 300 л/мин). В результате разбавления концентрация частиц сварочного аэрозоля снижалась до $\sim 5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$. Сформированный таким образом поток сварочного аэрозоля поступал в ионизатор, где происходила униполярная зарядка частиц в отрицательном или положительном коронном разряде при токе 0,2 мА. Поток заряженных частиц сварочного аэрозоля направлялся в горизонтально расположенную трубу диаметром 190 мм (профиль скоростей потока в трубе был измерен с помощью анемометра).

Изокинетический отбор проб заряженных частиц для DMA проводился заземленной пробоотборной трубкой с расходом 0,3 л/мин. В DMA конструкции [8] с рециркуляцией ограждающего потока чистого воздуха заряженные частицы классифицировались по их электрической подвижности при разных напряжениях. Постоянное напряжение (положительной или отрицательной полярности), подаваемое на внутренний цилиндр анализатора, изменялось с шагом 10 В. DMA выделяет из потока заряженных частиц сварочного аэрозоля частицы с электрической подвижностью $B = B_0$. Зависимость между значением B_0 и параметрами цилиндрического DMA описывается уравнением [8]:

$$B_0 = \frac{Q_s}{2\pi UL} \ln \frac{R_2}{R_1}, \quad (1)$$

где R_1 – наружный радиус внутреннего цилиндра анализатора; R_2 – внутренний радиус наружного цилиндра анализатора, $R_2 / R_1 = 2$; U – напряжение постоянного тока, создающее электрическое поле; $L = 400$ мм – эффективная длина между входом и выходом потока аэрозоля в анализаторе; $Q_s = 5$ л/мин – скорость ограждающего потока чистого воздуха.

Для сферических частиц зависимость между электрической подвижностью, их радиусом a и зарядом ez описывается уравнением:

$$B = \frac{ezS_C}{6\pi\mu a}, \quad (2)$$

где μ – динамическая вязкость воздуха; e – элементарный заряд; S_C – поправка скольжения [9]:

$$S_C = 1 + \frac{\lambda}{a} \left(1.142 + 0.558 \exp \left(-\frac{0.999a}{\lambda} \right) \right), \quad (3)$$

где длина свободного пробега $\lambda = 67,3$ нм.

Табл. 1 Параметры трех-модального распределения частиц по размерам.

Номер моды	Средний диаметр (нм)	Стандартное отклонение	Модальная доля
1	225	1.2	0.755
2	335	1.25	0.242
3	1000	2	0.003

После смешения выходного потока (0,3 л/мин) анализатора с потоком чистого воздуха (0,7 л/мин), проба частиц с подвижностью B_0 поступала в лазерный аэрозольный спектрометр ЛАС-П [10]. Многоканальный спектрометр ЛАС-П с каналами (мкм): 0,15-0,2; 0,2-0,25; 0,25-0,3; 0,3-0,4; 0,4-0,5; 0,5-0,7; 0,7-1,0; 1,0-1,5; >1,5 позволяет определить распределение частиц с подвижностью B_0 по размеру при их концентрации в потоке пробы (1л/мин) до $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}$. Максимальные относительные ошибки в определении объема пробы, размера и концентрации частиц составляли $\pm 5\%$ и $\pm 10\%$ соответственно. Для очистки ограждающего потока воздуха использовались фильтры Петрянова с эффективностью улавливания не менее 99,99% для частиц с размером 0,15 – 0,2 мкм.

Экспериментальные результаты. Сварочный аэрозоль, образующийся при сварке металлов электродами УОНИ 13/55, имеет трех-модальное распределение частиц по размерам [11], где первые две моды представляют собой агломераты первичных частиц разной морфологии, и третья мода – частицы дезинтеграции. Каждая мода описывается логнормальной функцией плотности вероятности,

$$f_d = \frac{1}{d\sqrt{2\pi} \ln \sigma_d} \exp \frac{-(\ln d - \ln d_m)^2}{2 \ln^2 \sigma_d}, \quad (4)$$

где σ_d – стандартное отклонение; $d_m = \bar{d} \exp(-\ln^2 \sigma_d / 2)$ – медиана распределения; \bar{d} – средний диаметр частиц.

Начальное распределение частиц (без зарядки и классификации в DMA) описывается суммой функций (4) с соответствующими модальными долями:

$$f_d^{Total} = N_1^{In} f_{d1} + N_2^{In} f_{d2} + N_3^{In} f_{d3}, \quad N_1^{In} + N_2^{In} + N_3^{In} = 1. \quad (5)$$

Параметры мод рассматриваемого сварочного аэрозоля представлены в табл.1. На рис.3 представлено распределение (5) с этими параметрами [7].

Зарядка частиц в ионизаторе не влияет на это распределение. Общее распределение, полученное суммированием числа частиц в каждом канале ЛАС-П для всех напряжений DMA, совпадает с начальным распределением, т.е. потери частиц на осаждение в ионизаторе и DMA находятся в пределах ошибки измерения.

При каждом значении напряжения между электродами DMA в его выходном потоке содержатся частицы с подвижностью (1), которая соответствует приложенному напряжению. Частицы сварочного аэрозоля разных размеров

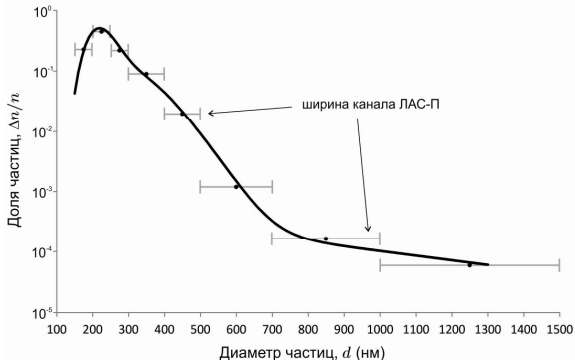


Рис.3 Распределение частиц сварочного аэрозоля электродов УОНИ 13/35 по размерам: точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация уравнением (5).

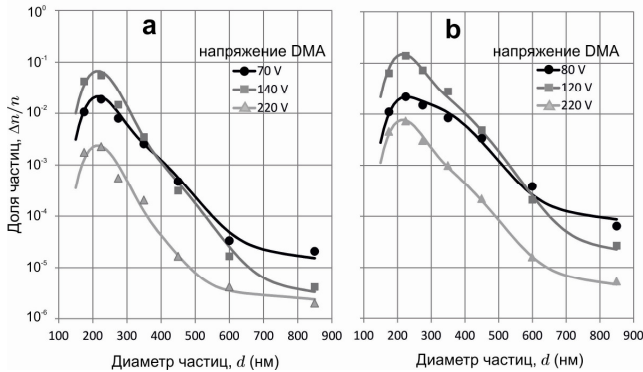


Рис.4 Распределения частиц по размерам для отрицательной (а) и положительной (б) короны: точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация уравнением (5) с модальными долями $N_i(U_j)$.

могут иметь одинаковую электрическую подвижность, так как могут нести разные заряды. Распределение этих частиц по размеру также описывается функцией (5), но с собственными модальными долями для каждого напряжения DMA $N_i(U_j)$. Такие распределения для трех значений напряжения DMA представлены на рис.4 для отрицательной и положительной короны. Аппроксимация экспериментальных данных на рис.4 получена путем подбора модальных долей в распределении (5) при условии,

$$\sum_j N_1(U_j) = N_1^{in}, \quad \sum_j N_2(U_j) = N_2^{in}, \quad \sum_j N_3(U_j) = N_3^{in}; \quad (6)$$

где N_i^{in} – модальные доли из табл.1, U_j – напряжение DMA.

Табл.2 Модальные заряды для отрицательной короны и 2 напряжений DMA.

Напряжение DMA:		70 В		140 В	
Номер моды	Средний диаметр	Модальная доля	Зарядовое число	Модальная доля	Зарядовое число
1	225 нм	$3,8 \cdot 10^{-2}$	46	$1,1 \cdot 10^{-1}$	23
2	335 нм	$7,5 \cdot 10^{-3}$	80	$6,4 \cdot 10^{-2}$	40
3	1000 нм	$4,5 \cdot 10^{-4}$	306	$1,2 \cdot 10^{-3}$	153

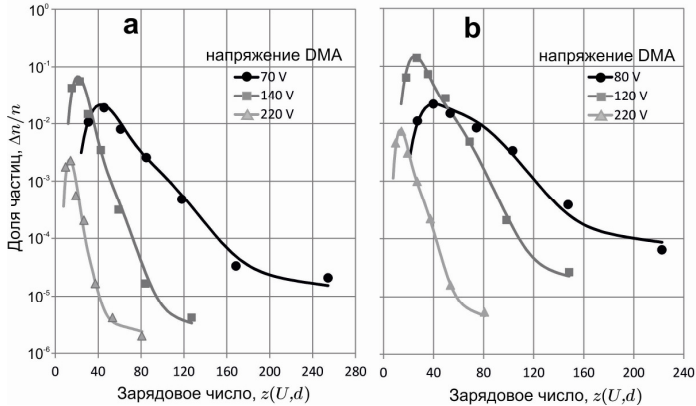


Рис.5. Распределения частиц по зарядам для отрицательной (а) и положительной (б) короны: точки – экспериментальные данные, линии – аппроксимация уравнением (5) с модальными долями $N_i(U_j)$.

Каждому каналу ЛАС-П со средним диаметром частиц d и каждому напряжению DMA U соответствует заряд частиц, который можно получить из уравнений (1) и (2):

$$z(U, d) = \frac{3\mu Q_s d}{2eS_c L U} \ln \frac{R_2}{R_1}. \tag{7}$$

Поэтому, значения заряда (7) для каждого напряжения DMA могут быть отложено на оси абсцисс рис.4 вместо диаметра частиц. Таким образом, распределение частиц по размерам можно заменить распределением частиц по зарядам. Такие распределения представлены на рис.5.

Аппроксимация полученных с помощью ЛАС-П данных с применением условия (6) позволяет построить зависимость модальных долей от напряжения DMA $N_i(U_j)$. Результаты такой аппроксимации могут быть представлены как распределение модальных долей по зарядам, т.к. каждому среднему размеру моды \bar{d}_i и каждому напряжению DMA U_j соответствует определенный заряд (7). Например, в табл.2 приведены модальные доли и соответствующие значе-

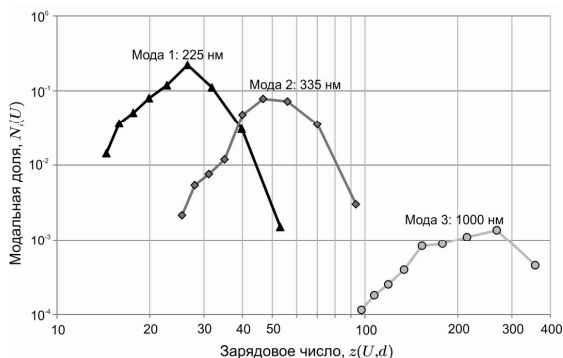


Рис.6 Зависимость модальных долей от заряда частиц для положительной короны.

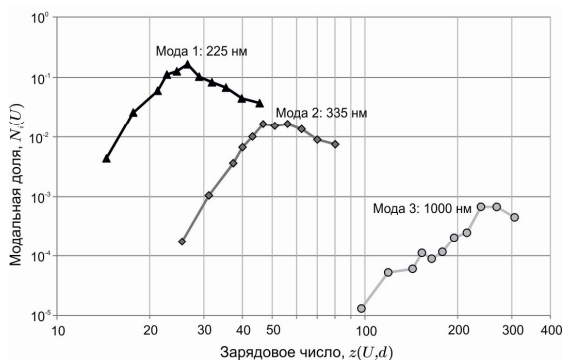


Рис.7 Зависимость модальных долей от заряда частиц для отрицательной короны.

ния заряда, которые описывают кривые рис.4(а) и рис.5(а), соответствующие напряжению DMA 70 В и 140 В.

В результате подбора модальных долей, согласно указанной методике, для всех измерений можно построить распределения по зарядам для каждой моды исходного распределения частиц сварочного аэрозоля по размерам, которые представлены на рис.6 для положительной короны и на рис.7 для отрицательной короны.

Таким образом, предложенный метод измерения и обработки данных позволяет построить распределения частиц по зарядам без использования какой-либо теории зарядки частиц.

Заключение. Совмещение анализатора подвижности и лазерного аэрозольного спектрометра в единый измерительный комплекс позволяет расширить возможности метода дифференциальной электрической подвижности аэрозольных частиц и построить распределение частиц по зарядам, не привлекая для этого теории зарядки частиц. Необходимая для этого методика обработки

экспериментальных данных довольно трудоемка, но дает однозначный результат.

Предложенная методика измерений позволяет провести анализ эффективности зарядки частиц сварочного аэрозоля в электрическом поле коронного разряда и обосновать оптимизацию конструктивных параметров малогабаритных электрофильтров. Это крайне важно для обеспечения нормированных условий труда сварщиков, поскольку малогабаритные электрофильтры идеально подходят для улавливания токсичного сварочного аэрозоля, если воздух должен быть возвращен в рабочую зону.

Литература:

1. *Lawless P.A., Sparks L.E.* Modeling particulate charging in ESPs // IEEE Transactions on Industry Applications. – 1988. – V. 24. – P.922-925.
2. *Intra P., Tippayawong N.* An overview of unipolar charger developments for nanoparticle charging. // Aerosol and Air Quality Research. – 2011. – V. 11. – P.187-209.
3. *Baron P.A., Willeke K.,* Eds. Aerosol measurement: principles, techniques, and applications (2nd ed). – NY: Wiley-Interscience. – 2001.
4. *Hinds W.C.* Aerosol Technology. – NY: John Wiley & Sons. – 1999.
5. *Oh H., Park H., Kim S.* Effects of particle shape on the unipolar diffusion charging of nonspherical particles. // Aerosol Science and Technology. – 2004. – V. 38. – P.1045–1053.
6. *Hoppel W.A., Frick G.M.* Ion-aerosol attachment coefficients and the steady-state charge distribution on aerosols in a bipolar ion environment. // Aerosol Science and Technology. – 1986. – V. 5. – P.1-21.
7. *Vishnyakov V.I., Kiro S.A., Oprya M.V., Ennan A.A.* Charge distribution of welding fume particles after charging by the corona ionizer // Journal of Aerosol Science. – 2015.
8. *Knutson E.O., Whitby K.T.* Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. // Journal of Aerosol Science. – 1975. – V. 6. – P.443-451.
9. *Allen M.D., Raabe O.G.* Slip correction measurements of spherical solid aerosol particles in an improved Millikan apparatus // Aerosol Science and Technology. – 1985. – V. 4. – P.269-286.
10. Лазерный аэрозольный спектрометр (ЛАС-П) модель 9814.290.000. – Москва: Институт физической химии им. Карпова. – 2010.
11. *Ennan A.A., Kiro S.A., Oprya M.V., Vishnyakov V.I.* (2013). Particle size distribution of welding fume and its dependency on conditions of shielded metal arc welding // Journal of Aerosol Science. – 2013. – V. 64. – P.103-110.

Вишняков В.І., Кіро С.А., Опря М.В., Еннан А.А.

Уніполярна зарядка частинок зварювального аерозолю і їх розподіл по зарядам.

АНОТАЦІЯ

Вимірювальний комплекс, що містить аналізатор електричної рухливості частинок і лазерний аерозольний спектрометр, запропонований для визначення розподілу по зарядах аерозольних частинок, уніполярно заряджених в коронному розряді. Запропонована процедура обробки експериментальних даних, яка не вимагає використання теорії зарядки частинок. Продемонстровані розподіли по розмірах і зарядах заряджених в іонізаторі малогабаритного електрофільтру частинок зварювального аерозоля.

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

Unipolar charging of welding fume particles and their charge distribution.

SUMMARY

The experimental technique including the differential mobility analyzer and laser aerosol spectrometer is proposed for determining the charge distribution of aerosol particles charging by the corona discharge. The procedure of the experimental data processing, which does not require any theory of particle charging, also proposed. The welding fume particle size and charge distributions based only on the experimental data are demonstrated.

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

УДК 541.182

Контуш С.М.¹, Щекатолина С.А.², Гужва А.Ю.¹, Бурлака Т.В.²

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра теплофизики,

²Одесская национальная академия пищевых технологий.

E-mail: skontush@odessaglobe.com

Лазерные счетчики частиц аэрозоля для экологических измерений

Описан принцип работы разработанного лазерного счетчика частиц аэрозоля, позволяющий определить массовое распределение частиц аэрозоля. Проводится сравнение с результатами на стандартной установке для осаждения частиц на фильтр.

Введение. В течение многих десятилетий измерение количества взвешенных в воздухе частиц сводилось к осаждению частиц на фильтре в результате пропускания через него определенного количества воздуха и взвешиванию фильтра до и после экспозиции (весовой метод)[1]. Основным недостатком таких измерений – большой период между забором пробы аэрозоля и получением результата измерений. Это связано с тем, что фильтрующий диск с осажденными на нем частицами необходимо взвесить до и после экспозиции на чувствительных весах, что обычно необходимо проводить в лабораторных условиях. Этот метод дает хорошие результаты, и поэтому он неоднократно усовершенствовался для получения данных в автоматическом режиме и для дистанционных измерений. Так, вместо взвешивания через осадок на фильтре пропускался поток бета-частиц, и по его поглощению определялась масса осадка. В другом случае измерялась собственная частота вибрации цилиндрического элемента с фильтром, что показывало изменение его массы.

В любом случае эти приборы давали сведения об общем количестве частиц в воздухе, хотя в последние годы найдено, что очень желательно измерять количество (массу) частиц размером до 2,5 мкм и больших, чем 2,5 мкм. Это связано с тем, что именно малые частицы легко проникают в легкие человека. Поэтому для таких измерений желательно использовать другие методы.

Новый лазерный счетчик частиц аэрозоля. Существующие модели фотоэлектрических счетчиков частиц предназначены для измерения счетной концентрации частиц в воздухе и их размеров, так как именно количество частиц в воздухе и их размеры являются факторами, влияющими на технологические процессы. В экологии с санитарно-гигиенической точки зрения необходимо знать массу частиц в единице объема. Переход от счетной концентрации к весовой не является простой операцией, и именно поэтому простое использование существующих моделей счетчиков в экологии невозможно.

Разработанный в ООО Новатек-электро лазерный счетчик частиц аэрозолей основан на известных принципах рассеяния света одиночными частицами. В отличие от счетчиков, разработанных в 60-е годы 20-го века, современные модели счетчиков используют в качестве источников света лазерные диоды разной мощности. Наряду с этим, развитие фотоники привело к резкому уменьшению размеров фотоприемников. Повсеместно для этих целей используются фотодиоды вместе с малошумящими электронными преобразователями ток-напряжение. Кроме того, для обработки электрических импульсов применяются цифровые методы. Все это дало возможность резко уменьшить габариты приборов, и создать легкие переносные счетчики частиц аэрозолей.

Важным требованием в конструкции счетчиков является формирование однородного потока света, так чтобы пересечение его частицами в любой точке привело к одному и тому же рассеянию света. Использование лазерных источников света создает дополнительные трудности при разработке счетчиков частиц, так как лазерное излучение лазерных диодов имеет гауссово распределение интенсивности по сечению луча.

В зависимости от решаемых измерительных задач пересечение потока света с потоком аэрозоля (то есть создание так называемого счетного объема) можно осуществить разным образом. Именно, в идеальном варианте поток аэрозоля должен быть меньше по сечению потока света, чтобы все частицы пересекали этот поток. Однако это приводит к требованию создания потока света большого сечения, что трудно осуществить с лазерами небольшой мощности для достижения высокой чувствительности прибора. Кроме того, необходимо формировать поток аэрозоля небольшого сечения, а это приводит к трудности пропускания через прибор большого количества воздуха. В другом случае, возможно регистрировать в широком потоке аэрозоля лишь небольшую долю частиц с помощью узкого лазерного луча, и затем экстраполировать полученные данные на весь поток аэрозоля. В этом варианте, однако, необходимо, чтобы лазерный луч имел одну и ту же интенсивность в любой точке (П-образный профиль). Известны разнообразные методы формирования плоского однородного лазерного луча. С помощью, так называемых дифракционных оптических элементов (ДОЭ), можно сформировать любые профили лазерного луча за счет записи на них определенной голографической картины. Во многих случаях однородности освещения можно достичь с помощью нелинейной оптики. Однако стоимость этих способов, как правило, довольно высока.

Тем не менее, оба способа широко используются в фотоэлектрических счетчиках частиц аэрозоля. Первый вариант дает высокую точность измерений счетной концентрации аэрозоля, так как регистрируются все частицы, проходящие через лазерный луч. Во втором варианте необходима экстраполяция данных, что, естественно, значительно уменьшает точность измерений. Но простота реализации второго варианта приводит к тому, что практически все счетчики частиц аэрозоля, не предназначенные для измерений в чистых комнатах, изготавливаются по второму варианту.

В работе [2], выполненной с применением электронных элементов, имеющих большие габариты, рассеяние света каждой частицей регистрируется одно-

временно двумя фотоприемниками, имеющими разную апертуру. Затем оба сигнала сравниваются между собой и тем самым выбираются те, которые возникли от частиц, пересекающих лазерный луч в его центре. Иными словами, регистрируется траектория движения частицы.

Использование новых малогабаритных электронных элементов, в первую очередь, фотодиодов, позволяет использовать с некоторыми изменениями вышеприведенный принцип для регистрации рассеяния света только от тех частиц, которые пересекают луч вблизи его центра, то есть там, где интенсивность света почти постоянна.

В разработанном лазерном счетчике аэрозольных частиц используется лазерный диод с длиной волны около 630 нм мощностью порядка 10 мВт. С помощью простой оптики сформирован плоский луч толщиной около 100 мкм и шириной около 1 мм. Слева и справа от луча установлены 2 фотодиода без какой-либо оптики, и сигналы от этих фотодиодов будут одинаковы в том случае, когда частицы проходят на равных расстояниях от этих фотодиодов. В такой оптической схеме свет от частиц рассеивается примерно под углом 90°. Как можно показать из теории рассеяния света, в этом случае зависимость между размерами частиц и интенсивностью рассеянного ими света является монотонной. Сравнивая между собой амплитуды сигналов, можно зарегистрировать лишь те частицы, которые проходят вблизи центра лазерного луча. Полученные амплитуды сигналов от фотодиодов переводятся в цифровую форму для последующего расчета параметров аэрозоля.

Применительно к экологическим измерениям особенно важным является получение данных о массовой концентрации аэрозоля. Это можно осуществить, если данные о размерах частиц с помощью микроконтроллера пересчитать в объем каждой частицы (в предположении ее сферичности) и затем в массу (также в предположении, что известна плотность вещества частицы). Ясно, что сумма масс всех частиц в единице объема и есть массовая концентрация аэрозоля.

На собственном ЖК дисплее счетчика информация о массовой концентрации отображается в единицах мг (или мкг) на 1 м^3 . При этом по умолчанию считается, что плотность вещества частиц равна $2,6\text{ г/см}^3$. Однако в программе счетчика предусмотрено изменение этого значения для других типов аэрозолей.

Там же, на дисплее можно найти информацию о количестве прошедшего через счетчик воздуха, а также данные о массовой концентрации частиц по трем фракциям, о счетной концентрации аэрозоля и о скорости счета частиц.

Для получения более детальной информации о дисперсном составе аэрозоля предусмотрено подключение счетчика к компьютеру, для чего разработана служебная программа (пример ее работы показан ниже).

Наряду с разработкой оптической и электронной частей счетчиков частиц, важнейшим шагом в разработке счетчиков является проверка их работы с помощью стандартных аэрозольных измерений. Два вида измерений необходимо провести для такой проверки. Во-первых, необходимо получить соответствие между амплитудой сигнала на фотодиоде и размером частицы. Для таких изме-

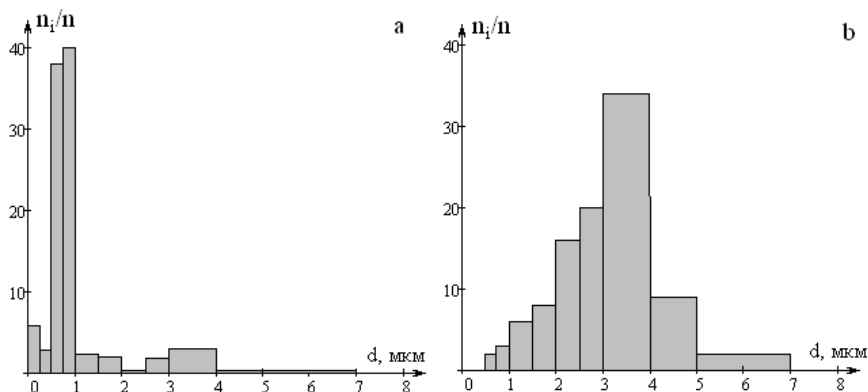


Рис. 1 Распределение по размеру (эквивалентному диаметру) а) частиц окиси кремния, полученного в кипящем слое и б) частиц нашатыря, полученных возгонкой в камере.
 а) Распределение для 5304 частиц, объем прокаченного воздуха 17.75 см³.
 б) Распределение для 45330 частиц, объем прокаченного воздуха 58.34 см³.

рений необходимо использовать монодисперсные аэрозоли, то есть аэрозоли с частицами одного и того же размера.

В качестве источника монодисперсных частиц использован монодисперсный порошок из сферических частиц окиси кремния, который изготавливается фирмой Seahostar KE, Nippon Shokubai (Япония). В соответствии с паспортом частицы фракции KE-P100 имеют геометрический диаметр в пределах от 0,94 до 1,25 мкм. Для получения аэрозоля из таких частиц собрана установка, описанная в [2]. В ней в цилиндрической ячейке с пористым дном формируется восходящим потоком воздуха кипящий слой из стеклянных микросфер диаметром около 300 мкм, в который добавлено небольшое количество монодисперсного порошка окиси кремния. За счет трения микросфер друг о друга происходит дробление агрегатов частиц окиси кремния и унос их из кипящего слоя с образованием потока аэрозоля. В работе [2] показано, что такой метод распыления порошка действительно удобен для получения монодисперсного аэрозоля.

Для проверки работы разработанного счетчика проба получаемого монодисперсного аэрозоля забиралась в счетчик в режиме анализа дисперсного состава с помощью внешнего компьютера. Результаты измерений одной из проб приведены на рис. 1а. Как видно, счетчик показал весьма высокую монодисперсность получаемого аэрозоля. Тем самым можно найти одну из реперных точек для градуировки счетчика.

Проверка работы счетчика по измерению массовой концентрации проводилась на экспериментальном стенде, состоящем из аэрозольной камеры объемом около 400 л и стандартной установки для осаждения частиц на фильтр и определения веса осадка. В камере аэрозоль получался методом возгонки некоторых веществ, например, канифоли. В табл. 1 и 2, а также на рис. 2 приведены некоторые сравнительные данные измерений массовой концентрации аэрозоля

Табл. 1 Измерение загрязненности воздуха в камере с помощью фильтра.

№	1	2	3	4	5	6
M_0 , мг	394	376	381	385	389	397
M , мг	401	381	385	389	397	400
$M-M_0$, мг	7	5	4	4	8	3
V , м ³	0.10	0.20	0.20	0.10	0.20	0.10
C , мг/м ³	70	25	20	40	40	30

Здесь M_0 – масса фильтра до измерений, мг; M – масса фильтра после пропускания воздуха, мг; V – объем прокачанного загрязненного воздуха м³; C – массовая концентрация аэрозоля в воздухе мг/м³

Табл. 2 Измерение загрязненности воздуха в камере с помощью лазерного счетчика.

№ опыта	Показания счетчика M , мг/м ³										Среднее значение, мг/м ³	Погрешность σ , мг/м ³	δ , %
	M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_6	M_7	M_8	M_9	M_{10}			
1	75	74	70	68	70	65	67	73	74	76	71	3,6	5,0
2	37	37	34	30	33	36	32	32	36	32	33	1,7	5,1
3	17	19	18	17	18	18	19	19	17	19	18	0,8	4
4	40	39	42	40	42	38	37	41	43	39	40	1,8	4,5
5	33	30	33	32	34	36	35	31	34	33	33	2,5	7,5
6	27	26	25	27	25	24	24	27	26	25	26	1,2	5,6

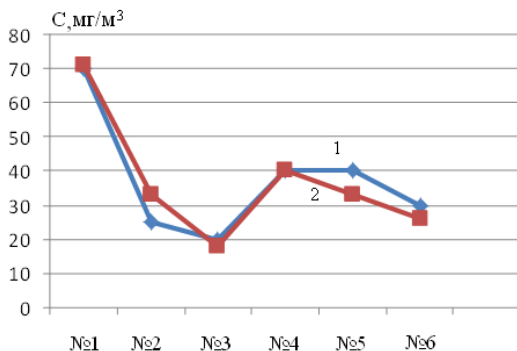


Рис. 2 Сравнение результатов измерения загрязнения воздуха в камере по различным методикам: 1 – с помощью фильтра; 2 – с помощью лазерного счетчика частиц аэрозолей.

канифоли методом осаждения частиц на фильтре и с помощью счетчика частиц аэрозоля для различных серий опытов. В качестве значения плотности вещества частиц в счетчике введено значение, равное 2,65 г/см³.

Выводы. Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что, во-первых, разработанный счетчик частиц аэрозолей характеризуется довольно высокой чувствительностью и способен выделять из измеряемых аэрозолей отдельные фракции частиц; во-вторых, встроенный в него микрокон-

троллер позволяет суммировать данные по отдельным фракциям частиц и получать значения массовой концентрации аэрозоля.

Литература:

1. *Беляев С.П., Никифорова Н.К., Смирнов В.В., Щелчков Г.И.* Оптико-электронные методы изучения аэрозолей. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.
2. *Terttaliisa Lind, Steffen Danner, Salih Guentay* Monodisperse fine aerosol generation using fluidized bed // Powder Technology. – 2010. – V. 199. – P. 232-237.

Контуш С.М., Щекатолина С.А., Гужва А.Ю., Бурлака Т.В.

Лазерні лічильники частинок аерозолю для екологічних вимірювань

Описаний принцип роботи розробленого лазерного лічильника частинок аерозоля, що дозволяє визначити масовий розподіл частинок аерозоля. Проводиться порівняння з результатами на стандартній установці для осадження частинок на фільтр.

Kontush S.M., Tshekatolina S.A., Gugva A.Y., Burlaka T.V.

Laser particle counters for environmental aerosol measurements

Operation mechanism of developed laser particle counter, allowing to determine aerosol particles mass distribution, is described. Comparison is made with results, obtained via standard setup for deposition of particles on filter.

УДК 541.182.2/3.06: 681.521.5

Черненко А.С.¹, Зинченко Ю.А.², Калинчак В.В.¹, Косолап Н.В.²

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

² ПАО Мариупольский металлургический комбинат имени Ильича, г. Мариуполь
E-mail: chernalex@ukr.net

Определение дисперсного состава и формы частиц методом цифровой микроскопии

Описан метод цифровой микроскопии, позволяющий определять счетное и массовое распределение по размерам частиц порошков, а также распределение их коэффициента формы. Автоматическая обработка распределений позволяет определить характеристики логарифмически-нормального и нормального распределений, распределений Ролера и Разина-Рамлера.

Высокоточное исследование дисперсности частиц в настоящее время основано на использовании лазерных счетчиков частиц [1-3]. В основе работы таких приборов лежат теории рассеяния света Фраунгофера и Ми. Теория Фраунгофера основана на дифракции на краях частиц и, действительно только для полностью абсорбирующих частиц и малых углов рассеяния. Для размеров частиц в пределах длины волны излучения лазера и меньше используется теория Ми. Измеряемые частицы могут быть прозрачными или полностью адсорбирующими. Теория Ми описывает рассеяние излучения для всех пространственных направлений и устанавливает связь между амплитудой сигнала в данном направлении и размером частиц, длиной световой волны и показателем преломления частиц и среды. Поэтому для применения теории Ми должны быть известны показатель преломления и коэффициент поглощения пробы и несущей среды.

В основу работы анализатора дисперсности [4] положено прямое измерение размеров частиц по их тени, которая образуется при пересечении частицы тонкого светового (лазерного) луча.

Основным преимуществом таких анализаторов является быстрота получения результатов по большому числу фракций размеров частиц.

Классическим (прямым) методом проведения таких измерений является дисперсный микроскопический анализ. Частицы исследуемого порошка наносятся на прозрачную подложку (предметное стекло) и их размер определяется с помощью окулярной сетки оптического микроскопа. Недостатком такого метода, в первую очередь, является необходимость проведения измерения размеров большого числа частиц для получения реальной кривой распределения частиц по размерам. А это занимает достаточно много времени.

Резко увеличивается скорость микроскопического анализа при использовании видеокамеры (цифрового фотоаппарата), присоединенной к окуляру микроскопа.

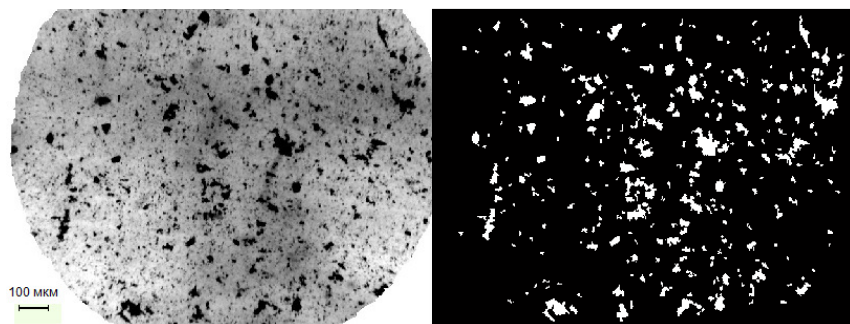


Рис. 1. Исходное и бинарное изображения порошка № 1 на подложке.

Форма частиц также является важной характеристикой частиц пыли. Анализатор [1] определяет форму «не слишком маленьких» частиц по отношению максимального к минимальному среднему размеру частицы. Использование же цифровой микроскопии позволяет определять форму частиц пыли по нескольким коэффициентам.

Целью данной работы стало определение дисперсности и формы частиц методом цифровой микроскопии на примере 2 порошков, используемых в различных технологиях доменного процесса.

Определение дисперсности методом цифровой микроскопии. В качестве объектов исследования были выбраны следующие порошки:

- № 1) пылеугольное топливо, которое вдувается в доменные печи в № 1- 5 ПАО «ММК имени Ильича»;
- №2) магнийсодержащий порошок, который используется в установке глубокой десульфурации чугуна.

Использование цифровой камеры или фотоаппарата позволяет ускорить процесс получения счетного распределения частиц по размерам методом дисперсного микроскопического анализа. Частицы наносятся равномерно на подложку. К окуляру двухокулярного микроскопа с общим увеличением 65x – x120. прикреплялась вебкамера. Сигнал подавался на компьютер, где производилась съемка и обработка результатов.

С целью обработки полученного изображения в пакете Matlab была создана программа, с помощью которой получают бинарное изображение. При этом на черном фоне получаем белые частицы (рис. 1).

Здесь особенно важным является выбор порога бинаризации, по которому и будет производиться распределение всей области видимости на фон (черный) и проекции частиц (белый). Программа предусматривает обработку только тех частиц, площадь проекций которых больше задаваемой величины и не пересекающих границы фотоизображения.

Программа определяет эквивалентный диаметр каждой частицы, как диаметр круга, площадь которого равна площади проекции данной частицы. В результате обработки выводится гистограмма дифференциального распределения.

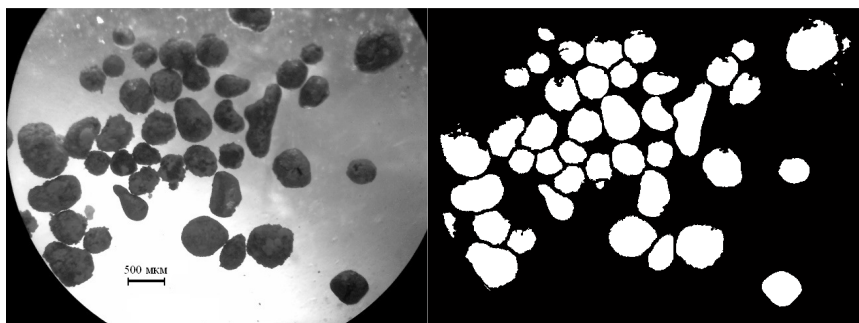


Рис. 2. Исходное и бинарное изображения порошка № 2 на подложке.

Для оптического увеличения $\times 80$ (рис.1) он составляет около 2-2.5 мкм на 1 пиксель.

Следует отметить, что данный метод позволяет определять и другие диаметры. Например, диаметр Ферета – расстояния между двумя касательными к контуру частицы в четко определенном положении. Говоря простыми словами, данный диаметр соответствует измерениям штангенциркулем.

Логарифмически нормальное распределение применимо к большинству аэрозолей и описывает счетное распределение [5,6]:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot d \cdot \ln \beta} \exp \left[-\frac{(\ln d - \ln d_g)^2}{2 \ln^2 \beta} \right], \quad (1)$$

$$\ln d_g = \overline{\ln d}, \quad (\ln \beta)^2 = (\overline{\ln d - \ln d_g})^2,$$

где d_g – средний геометрический (медианный) размер частицы, представляющий одновременно размер частиц, по которому все количество частиц делится на равные части; β – стандартное геометрическое отклонение.

Зависимость $f(d)$ есть счетная дифференциальная кривая распределения размеров частиц, и показывает счетную долю числа частиц, размеры которых лежат в пределах $(d, d + \delta d)$, m^{-1} .

Для проверки на логнормальное распределение использовалась логарифмически вероятностная логарифмическая сетка (ось абсцисс – логарифм размера), позволяющая определить размеры частиц $d_{0.841}$, $d_{0.5}$, $d_{0.159}$. Они соответствуют диаметрам частиц, для которых доля частиц, размеры которых меньше данного, составляет 0.841, 0.5 и 0.159, соответственно. Определив экспериментально эти размеры, можно рассчитать β по формуле:

$$\beta = \frac{d_{0.841}}{d_{0.5}} = \frac{d_{0.5}}{d_{0.159}}.$$

Для порошка №2, как более крупного (рис.2), метод цифровой микроскопии работает значительно лучше и точнее. Наименьший размер частиц этого

порошка составлял 80 мкм, а наибольший – 1 мм. Счетное распределение по размерам проверялось на нормальное распределение [5,6]

$$f(d) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(d-d_a)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (2)$$

$$d_a = \bar{d}, \quad \sigma^2 = \overline{(d-d_a)^2},$$

где d_a – средний арифметический размер частиц, по которому все количество частиц делится на равные части; σ – дисперсия распределения.

Методика проверки на нормальное распределение (порошок № 2) сходна с проверкой на логнормальное распределение. Отличием является представление по оси размера частицы. В результате дисперсия распределения σ может быть рассчитана по формуле:

$$\sigma = \frac{d_{0.841}}{d_{0.5}} = \frac{d_{0.5}}{d_{0.159}}.$$

Полученное дифференциальное распределение частиц исследуемого порошка №1 (рис.3а) общей численностью 1250 частиц с размерами больше 10 мкм обрабатывалось в предположении логарифмически нормального распределения (1). Экспериментальные данные ложатся на прямую линию на вероятностно-логарифмической сетке, что позволило определить средний геометрический размер $d_g = 20.4$ мкм и стандартное геометрическое отклонение $\beta = 1.9$. Используя теневой метод определения дисперсности частиц [4] аналогичные параметры распределения равны $d_g = 26.9$ мкм и $\beta = 1.8$, что является вполне удовлетворительным результатом.

При вдувании пылеугольного топлива в фурменный очаг доменной печи необходимо, чтобы доля частиц меньше 80 мкм составляла 70-90%. При этом средний медианный размер частиц пыли обычно составляет 25-35 мкм [7-8]. Именно в этом случае удастся достигнуть высокой полноты его сгорания в фурменной зоне.

Дифференциальное распределение частиц порошка № 2 (рис. 3b) общей численностью 300 частиц анализировалось на нормальное распределение (2). Средний арифметический размер частиц составил 443 мкм с дисперсией 99 мкм.

Ручная обработка результатов дифференциального распределения занимает достаточно большое время. Поэтому для существенного уменьшения времени получения характеристик распределения была создана специальная программа в пакете Mathcad.

Для обработки данных часто используют счетные и массовые интегральные функции распределения $F(d)$ и $G(d)$, показывающие долю частиц (по счету или массе), обладающие диаметром меньше данной величины d .

Распределение Роллера применяется к большому числу промышленных порошкообразных материалов и описывает массовое распределение [5,6]:

$$G(d) = a\sqrt{d} \exp\left(-\frac{s}{d}\right). \quad (3)$$

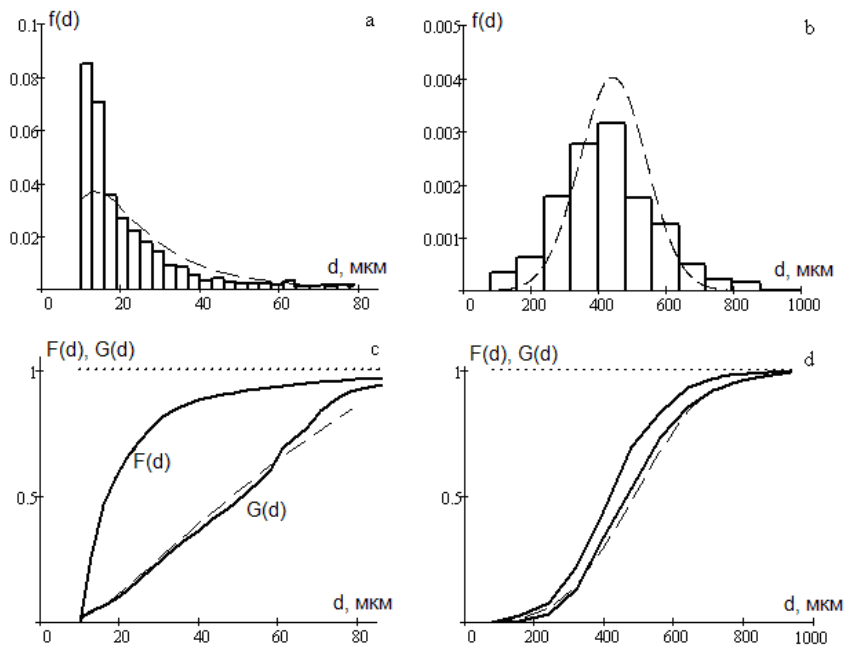


Рис.3. Гистограмма, дифференциальная (а, с), интегральная (b, d) счетная (F) и массовая (G) функции распределения частиц по размерам частиц порошка № 1 и № 2, соответственно. Пунктирные кривые:

- а) логнормальное распределение: $d_g = 20.4$ мкм, $\beta = 1.9$;
- б) нормальное распределение: $d_a = 443$ мкм, $\sigma = 99$ мкм;
- в) распределение Роллера: $a = 0.149$, $s = 35.0$ мкм;
- г) распределение Разина-Рамлера: $a = 2.7 \cdot 10^{-10}$ мкм $^{-s}$, $s = 3.5$.

Если отложить по оси абсцисс $1/r$, а по оси ординат $\ln(G(r)/\sqrt{r})$, то в случае применимости этой формулы экспериментальные точки должны лечь на одну прямую, по которой легко определить a и s .

Формула Разина-Рамлера применима к сравнительно грубодисперсной пыли [5,6]:

$$G(d) = 1 - \exp(ad^s). \tag{4}$$

В этом случае приходится подбирать такое значение s , при котором экспериментальные точки ложатся на прямую в координатах d^s и $\ln(G(d))$.

Таким образом, используя дифференциальное распределение частиц, нетрудно получить интегральные счетные и массовые функции распределения (рис. 3с, d). Для обработки массового распределения по размерам частиц использовалось общее число частиц. После задания этих значений программа автоматически для каждой фракции диаметров производит расчет массовой доли и строит интегральную массовую функцию распределения. Обратим внимание,

что знание плотности частиц для построения массовой функции распределения не нужно.

Обработка массовых интегральных функций распределения частиц проводилась для различных распределений. Для порошка №1, получаемого при измельчении в мельнице и последующей транспортировке в пылепроводе, проверка проводилась в предположении распределения Роллера (3). Для порошка № 2, как сравнительно грубодисперсного, использовалось распределение Разина-Рамлера (4).

Значения полученных характеристик распределений (3) и (4), а также сравнение расчетных и экспериментальных интегральных кривых указаны на рис. 3.

Определение формы частиц методом цифровой микроскопии. Используя пакет Matlab при цифровой обработке фотографии возможно получать не только площадь частиц в пикселях и соответствующий эквивалентный диаметр (диаметр круга, площадь которого равен площади рассматриваемой проекции частицы). Возможно, например, и определение максимальной и минимальной оси инерции данной проекции.

Принцип их определения основан на понятиях механики твердого тела. Пусть N – число пикселей, относящихся к объекту, а их множество в координатах $p(x, y)$, относящихся к объекту – Q . Тогда центр масс объекта на фотографии имеет координаты

$$x_C = \frac{1}{N} \sum_{p(x,y) \in Q} x \quad \text{и} \quad y_C = \frac{1}{N} \sum_{p(x,y) \in Q} y.$$

Если определить несколько вспомогательных величин:

$$U_x = \frac{1}{12} + \frac{1}{N} \sum_{p(x,y) \in Q} (x - x_C)^2, \quad U_y = \frac{1}{12} + \frac{1}{N} \sum_{p(x,y) \in Q} (y - y_C)^2,$$

$$U_{xy} = \frac{1}{12} + \frac{1}{N} \sum_{p(x,y) \in Q} (x - x_C)(y - y_C), \quad C = \sqrt{(U_x - U_y)^2 + 4U_{xy}^2}.$$

Тогда длины максимальной A_{\max} и минимальной A_{\min} осей инерции вычисляются как

$$A_{\max} = 2\sqrt{2}\sqrt{U_x + U_y + C}, \quad A_{\min} = 2\sqrt{2}\sqrt{U_x + U_y - C}.$$

Для математического описания формы объектов применяют различные коэффициенты формы.

Сферичность – отношение периметр эквивалентной окружности (той же площади) к реальному периметру. Чем меньше значение, тем более неправильную форму имеет частица. Это связано с тем, что неправильная форма частицы приводит к увеличению ее периметра.

В данной работе исследовались эксцентриситет и «коэффициент сферичности».

Эксцентриситет – эксцентриситет эллипса с главными моментами инерции, равными главным моментам инерции объекта:

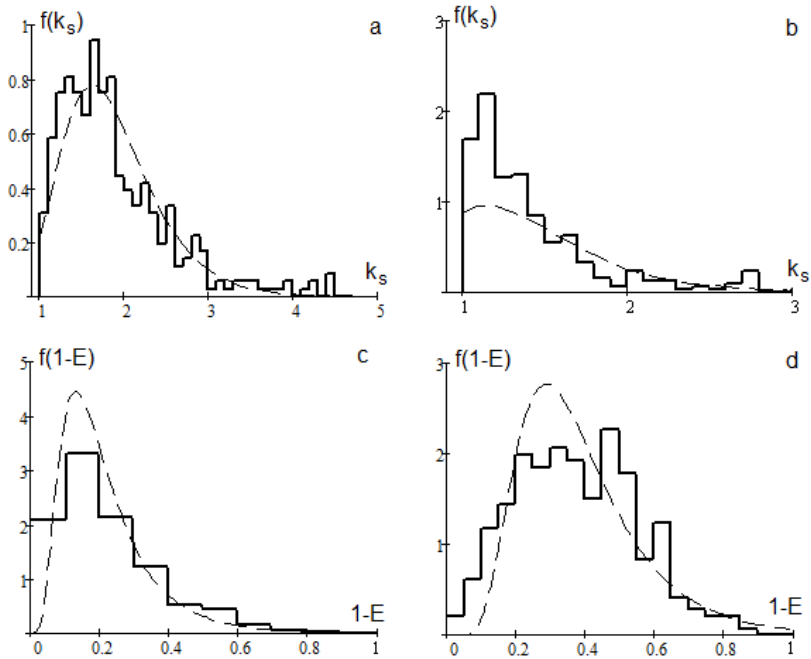


Рис.4. Дифференциальное распределение коэффициента сферичности $f(k_s)$ и эксцентриситета для частиц порошков №1 (а, в) и №2 (б, г).
 Пунктирные линии: логнормальное распределение
 №1: $k_{Sg} = 1.77$, $\beta_S = 1.35$; $(1-E)_g = 0.18$, $\beta_E = 1.78$.
 №2: $k_{Sg} = 1.29$, $\beta_S = 1.42$; $(1-E)_g = 0.35$, $\beta_E = 1.57$.

$$E = \frac{2\sqrt{(0.5A_{\max})^2 - (0.5A_{\min})^2}}{A_{\max}} = \sqrt{1 - \frac{A_{\min}^2}{A_{\max}^2}}$$

Область значений лежит в пределах от 0 до 1. Значение 0 соответствует окружности, 1 – сильно вытянутому эллипсу (параболоиду). Т.е. чем выше эксцентриситет, тем более вытянутая частица.

«Коэффициент сферичности» – отношение длины максимальной оси к длине минимальной оси инерции:

$$k_S = \frac{A_{\max}}{A_{\min}}$$

Для окружности он равен единице. Чем выше коэффициент сферичности, тем больше его отклонение от сферы.

В результате цифровой обработки фотографии получены дифференциальные функции распределения для коэффициента сферичности и эксцентриситета (рис.4). Для функции распределения по коэффициенту сферичности проводилась проверка на логарифмически нормальное распределение. В результате по-

казана возможность такого описания и определены его характеристики. Для порошков № 1 и № 2 среднее геометрическое значение коэффициента сферичности (в данном случае и медианного) равны 1.77 и 1.29, соответственно. Более сферическая форма частиц порошка № 2 подтверждается и визуальными наблюдениями (рис. 2). Эксцентриситет, который соответствует таким значениям коэффициента сферичности, равен 0.83 и 0.63.

Видно, что использование эксцентриситета как коэффициента сферичности частиц удобно лишь для частиц близких к сферическим. Так при отношении максимальной и минимальной осей инерции в 1.1 эксцентриситет равен 0.42. Для более грубых по форме частиц эксцентриситет близок к единице.

Не смотря на это, исходя из смещения дифференциального распределения по эксцентриситету E в сторону значений близких к единице, было проанализировано распределение по величине $(1-E)$. В результате проверки на логарифмически нормальное распределение (рис. 4с,d) найдено среднее значение эксцентриситета для частиц порошков №1 и № 2, соответственно, $E = 0.82$ и 0.65 .

Выводы:

Таким образом, методом цифровой микроскопии были получены дифференциальные и интегральные функции распределения порошков, применяемых в различных технологиях доменного производства. Использование Matlab и Mathcad, позволило в считанные минуты получать характеристики логарифмически-нормального и нормального распределений, распределений Роллера и Разина-Рамлера.

Для описания формы частиц введен коэффициент сферичности, как отношение максимальной к минимальной оси инерции проекции частиц. Этот коэффициент также подчиняется логнормальному распределению.

Литература:

1. <http://www.fritsch.com.ru/>
2. <http://www.retsch-technology.com/>
3. <http://www.stauff.com/>
4. Калугин В.В., Контущ С.М., Гимп А.В., Машненко К.П. Измерение дисперсности порошков с помощью автоматизированной системы определения дисперсности АСОД-300 // Физика аэродисперсных систем. – 2011. – № 48. – С. 118-124.
5. Беляев С.П., Никифорова Н.К., Смирнов В.В., Щелчков Г.И. Оптико-электронные методы изучения аэрозолей. – М.: Энергоиздат, 1981. – 232 с.
6. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. – М.: Изд. АН СССР, – 1955, – 352с.
7. Кочура В. В., Ярошевский С. Л., Купенко В. И., Мишин И. В. Методика определения степени сгорания пылеугольного топлива в доменных печах // Металлург. – 2013. – №8. – С. 26-34.
8. Кочура В.В., Ярошевский С.Л., Брага В.В. Исследование и оптимизация фракционного состава пылеугольного топлива, вдуваемого в горн доменных печей ПрАО «Донецксталь» - металлургический завод // Научные труды ДонНТУ. Металлургия. – 2011. – № 13. – С. 44-53.

Черненко О.С., Зінченко Ю.А., Калінчак В.В., Косолап Н.В.

Визначення дисперсного складу і форми частинок методом цифрової мікроскопії

Описаний метод цифрової мікроскопії, що дозволяє визначати кількісний і масовий розподіл по розмірам частинок порошків, а також розподіл їх коефіцієнта форми. Автоматична обробка розподілів дозволяє визначити характеристики логарифмічно-нормального і нормального розподілів, розподілів Роллера та Рзіна-Рамлера.

Chernenko A.S., Zinchenko Y.A., Kalinchak V.V., Kosolap N.V.

Determination of granulometric composition of powders by digital microscopy

Digital microscopy method, which allows to determine countable and mass particle size distribution of powders, as well as their form coefficient distribution, is described. Automatic processing of distributions allows to determine the parameters of normal and log-normal distributions, distributions of Roller and Rasin-Ramler.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Алехин А.Д. 18

Б

Бурлака Т.В. 109

В

Вишняков В.И. 87, 99

Войтешенко А.В. 18

Г

Головко В.В. 60

Гоцульський В.Я. 33

Гужва А.Ю. 109

Д

Дараков Д.С. 73

З

Зинченко Ю.А. 115

К

Калинчак В.В. 41,54, 115

Калугин В.В. 41

Каримова Ф.Ф. 54

Киро С.А. 87, 99

Копейка А.К. 73

Конопасов Н.Г. 79

Конгуш С.М. 109

Косолап Н.В. 115

Кузнецов А.А. 79

М

Мельник Ю.А. 33

Михайленко В.И. 5,12

О

Олифиренко Ю.А. 73

Орловська С.Г. 54

Остапчук Ю.Л. 18

Опря М.В. 87, 99

П

Поповский А.Ю. 5,12

Р

Раславичус Л. 73

Рудников Е.Г. 18

С

Сайко П.А. 27

Софронков А.Н. 41

Х

Ханчиш К.И. 33

Ч

Черненко А.С. 41, 67, 115

Ш

Шаповалов И.П. 27

Шкоропато М.С. 54

Щекатолина С.А. 109

Э

Эннан А.А. 87, 99

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ СТАТЕЙ

1. В сборнике публикуются статьи с оригинальными результатами научных исследований по тематике:

- испарение, конденсация, коагуляция и электрическая зарядка аэрозолей, механизмы их образования и переноса;
- горение аэродисперсных систем;
- теплообмен и газодинамические явления в дисперсных системах при фазовых и химических превращениях;
- низкотемпературная плазма с конденсированной дисперсной фазой.

2. Статьи с результатами исследований, выполненными в организациях, подаются с разрешением этой организации на публикацию и сопроводительным письмом. Рукопись подписывается авторами (автором). На отдельном листе необходимо указать фамилию, имя, отчество, место работы, должность, контактные телефоны и адреса (электронный и почтовый).

3. Текст статей представляется в двух экземплярах на украинском, русском или английском языке с двумя аннотациями на двух (из трех указанных) языках, отличных от языка оригинала статьи и электронным файлом на дискете. Файл создается в Word и должен содержать текст статьи, аннотацию и рисунки. Название файла образуется от фамилии первого автора.

4. Статьи проходят научное рецензирование. В случае отрицательной рецензии статья присылается на доработку или отклоняется.

Оформление статьи

Материал статьи должен быть изложен в следующей последовательности:

- 1) номер УДК;
- 2) инициалы и фамилии авторов;
- 3) название организации (й), представляющей (их) статью (если организаций больше, чем одна, после фамилии каждого автора ставится знак сноски (*)), а ниже указываются все организации, названия городов, электронная почта одного из авторов;
- 4) название статьи;
- 5) аннотация;
- 6) текст статьи;
- 7) литература;
- 8) аннотации на 2-х упомянутых выше языках, отличных от языка оригинала статьи, с фамилиями и инициалами авторов и названием статьи.

Объем статьи, включая рисунки, литературу, аннотации, не должен превышать 10 страниц текста, напечатанного на компьютере через 1 интервал (с размером букв 14 pt). Поля: левое – 20 мм, правое 20 мм, сверху 20 мм, внизу 20 мм. Название статьи, фамилии авторов и название организаций печатаются буквами, размером 14 pt с межстрочным расстоянием между УДК, названием статьи и фамилиями авторов 1.5 интервала.

Таблицы. Таблицы нумеруют только в том случае, если их больше одной. Отступ до таблицы и после нее - 2 интервала. При необходимости таблицы могут иметь заголовки и примечание.

Иллюстрации. Иллюстрации выполняются по ходу изложения текста статьи по мере их упоминания в тексте в РСХ – формате или другом распространенном формате. Под рисунком печатается соответствующая подпись. Надписи, загромождающие рисунок, заменяются цифровыми или буквенными обозначениями и переносятся в текст статьи или в подписи под рисунком. Все обозначения на рисунке должны соответствовать обозначениям в тексте. Нумерацию кривых на рисунке вести сверху вниз, слева направо. Размер рисунка должен быть не менее 50 × 50 мм и не более 100 × 100 мм.

Литература. После текста статьи через 2 интервала печатается список литературных источников, используемых в статье, на языке оригинала по образцу:

Книги:

1. *Бабий В.И., Куваев Ю.Ф.* Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 206с.
2. Основы практической теории горения: учебное пособие для вузов // *В.В. Померанцев, К.М. Арефьев, Д.Б. Ахметов и др.* // под ред. *Померанцева.* – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312с.

Статьи:

- a. *Асланов С.К., Копейка П.И.* Об особенностях моделей детонационного спина в различных горючих средах. // *Физика аэродисперсных систем.* – 1971. – Вып. 5. – С.92-100.
- b. *Флорко А.В., Золотко А.Н., Каминская Н.В., Шевчук В.Г.* Спектральные исследования горения частицы магния // *Физика горения и взрыва.* – 1982. – Т.18, №1. – С.17-22.
- c. *Калинчук В.В.* Тепломассообмен и кинетика химических реакций углеродной частицы с газами // *Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки.* – 1999. – Т.4, вип.4. – С.12-16.
- d. *Zatovsky A.V., Zvelindovsky A.V.* Hydrodynamic fluctuations of a liquid with anisotropic molecules // *Physica A.* – 2001. – V.298. – P. 237-254.

Тезисы:

1. *Стручаев А.И., Стручаев Н.И.* Оценка среднего размера жировых шариков гомогенизированного молока // *Дисперсные системы. XX научная конференция стран СНГ, 23-27 сент. 2002 г., Одесса, Украина / Тез. докл.* – Одесса: Астропринт, 2002. – С.252-253.
2. *Suslov A.V., Semenov K.I.* Interaction of high-temperature monodispersed metal particles with gases // *Abstr. Of 14th Annual meeting of the American Association for aerosol research.* – Pittsburgh, USA. – 1995. – P.37.

Аннотация. предшествующая тексту статьи, пишется на языке статьи одним абзацем, размером букв 12 pt, объемом 6-10 строк. **Аннотации** на других языках к тексту статьи печатаются после списка литературы. Аннотациям предшествуют фамилии и инициалы авторов и название статьи. После слова “АННОТАЦІЯ” или “SUMMARY” с абзаца печатается текст аннотации.

Наукове видання

**ФІЗИКА
АЕРОДИСПЕРСНИХ
СИСТЕМ**

Випуск 51

Міжвідомчий науковий збірник

Російською, українською та англійською мовами

Головний редактор **В.В. Калінчак**

Підписано до друку 12.02.2015. Формат 60x84/16.
Умов.-друк. арк. 5.8. 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