

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

# **Физика аэродисперсных систем**

**ВЫПУСК 46**

**МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ СБОРНИК**

*Основан в 1969 г.*

Одесса

2009

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.

Рассчитан на исследователей, работающих в области науки и техники, занимающихся изучением и применением аэродисперсных систем и, в частности, аэрозолей. 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.	<b>Калинчак В.В.</b>	(гл. ред.);
д.р. физ.-мат. наук, проф.	<b>Асланов С.К.</b>	(зам. гл. ред.);
д.р. физ.-мат. наук, проф.	<b>Золотко А.Н.</b>	(зам. гл. ред.);
д.р. физ.-мат. наук, проф.	<b>Алтоиз Б.А.</b>	(зам. гл. ред.);
д.р. физ.-мат. наук, проф.	<b>Копыт Н.Х.</b>	(зам. гл. ред.);
д.р. физ.-мат. наук, проф.	<b>Драган Г.С.</b>	(зам. гл. ред.);
д.р. физ.-мат. наук, проф.	<b>Контуш С.М.</b>	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	<b>Ассовский И.Г.</b>	
академик НАН Украины	<b>Корчевой Ю.П.</b>	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	<b>Шевчук В.Г.</b>	
д.р. физ.-мат. наук, проф.	<b>Гавдзик А.</b>	
канд. физ.-мат. наук	<b>Вовчук Я.И.</b>	(секретарь);
канд. физ.-мат. наук, доцент	<b>Орловская С.Г.</b>	(отв. секретарь);
	<b>Смагленко Т.Ф.</b>	(техн. секретарь)
	<b>Каримова Ф.Ф.</b>	(техн. секретарь)
	<b>Черненко А.С.</b>	(техн. секретарь)
	<b>Кириян С.В.</b>	(техн. секретарь)

*Адрес редакционной коллегии:*

65026, Одесса, ул. Пастера, 27,

Национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра теплофизики,

тел. 048 / 723-12-03, 723-62-27

Ред. коллегия «Физика аэродисперсных систем»

E-mail: [teploaerodis@gmail.com](mailto:teploaerodis@gmail.com), [chernalex@ukr.net](mailto:chernalex@ukr.net).

# СОДЕРЖАНИЕ

## ФИЗИКА АЭРОЗОЛЕЙ

*Андреев Г.Б., Минашкин В.М., Невский И.А.*

Новые материалы на основе нанотехнологий. Достоинства  
и недостатки.....5

*Чернова Е.А., Турецкий А.Е., Липатов Г.Н., Копыт Н.Х.*

Термофорез умеренно крупных частиц..... 21

## ТЕПЛОМАССОБМЕН

*Калинчак В.В., Черненко А.С., Мойса А.А.*

Критические и устойчивые условия теплообмена химически  
активной частицы для реакции первого порядка.....28

*Дорошенко А.В., Казак И.И., Глауберман М.А.*

Теплообменная аппаратура для альтернативной системы  
кондиционирования воздуха .....39

*Кирилов Д.В., Січкара Т.Г., Янчевський Л.К.*

l-l- переход в дисперсных полимерных системах термопласт-  
эластомер.....52

*Orlov Evgeniy V.*

Diffusion in water – trehalose solutions.....56

*Ушкац М.В., Коваль С.С.*

Численные исследования конфигурационного интеграла  
неидеального газа в разложении Майера.....64

## ФИЗИКА ГОРЕНИЯ

*Головко В.В., Копейка А.К., Флорко А.В.*

Устойчивость горения растворов высокомолекулярных соединений  
на основе азидоэтанола.....74

*Калинчак В.В., Черненко А.С., Зуй О.Н., Зувев А.А., Огороднюк В.А.*

Горение и самопроизвольное потухание пористых углеродных  
частиц в азотно-кислородных смесях при различных начальных  
температурах ..... 80

<i>Каримова Ф.Ф., Орловская С.Г., Шкоронадо М.С., Протас С.К., Панов В.В.</i>	
Исследование температурного поля газозвдушного пламени. Часть 1. Метод пирометрии тонкой нити.....	95

<i>Калинчак В.В., Черненко А.С., Захаров В.В., Рачинский Б.Е.</i>	
Влияние стефановского течения на характеристики высокотемпературного окисления и самопроизвольного потухания металлических частиц.....	101

## **ГАЗОДИНАМИКА**

<i>Асланов С.К., Кононов А.А.</i>	
Формула для избыточного давления $\Delta p$ на фронте цилиндрической ударной волны при $0 < R < \infty$ .....	119

<i>Драгуновский Н.Н., Царенко А.П., Кошелева А.С., Быченко К.Д.</i>	
Методика численного эксперимента для решения одного класса задач газовой динамики.....	123

<i>Кириян С.В., Алтоиз Б.А.</i>	
Влияние примеси воды на вязкость микронных прослоек синтетических масел на основе полиальфаолефинов и полигликоля.....	133

<i>Михайленко В.И., Поповский А.Ю.</i>	
Влияние дисперсионного взаимодействия на свойства тонких пристенных слоёв жидкости.....	142

## **ЭЛЕКТРОФИЗИКА**

<i>Лялин Л.А., Семенов К.И., Калинчак В.В., Швец А.И., Копыт Н.Х.</i>	
Электрофизические параметры высокотемпературных металлических частиц .....	150

### **Персоналии**

<i>Асланов Сергей Константинович.....</i>	160
<i>Флорко Александр Владимирович.....</i>	162
<i>Именной указатель .....</i>	164
<i>Правила для авторов.....</i>	165

УДК 539.21, 620.03

*Андреев Г.Б., Минашкин В.М., Невский И.А.*

*Научно-исследовательский физико-химический  
институт имени Л.Я Карпова*

## **Новые материалы на основе нанотехнологий. Достоинства и недостатки.**

*Проведен литературный обзор физико-химических свойств, которые определяют биосовместимость наноматериалов как органических (углеродных нанотрубок, фуллеренов), так и неорганических. Следствием развитой удельной поверхности наночастиц является высокая реакционная способность наноматериалов и особенности механизма взаимодействия их с биологическими объектами. Важным негативным последствием такого взаимодействия является значительная цитотоксичность нанобразований.*

**Введение.** В то время как нанотехнологии являются достаточно новой областью знаний, наноразмерные структуры известны давно и широко распространены в природе. Например, функционирование живых организмов зависит от таких нанообъектов, как ДНК, протеины и т. д. Естественными источниками наночастиц являются вулканы и лесные пожары, наночастицы оксидов кремния и железа образуются в процессе естественного выветривания пород. Двигатели внутреннего сгорания и различные производственные процессы являются антропогенными источниками наночастиц. К искусственным наноструктурам относятся объекты различного состава и морфологии. Неорганические наночастицы, например,  $TiO_2$  и  $ZnO$ , широко используются в солнцезащитных составах. Различные металлы (например, золото, никель, титан, цинк, серебро, платина, железо, палладий) также могут быть получены в виде наночастиц. Некоторые из них широко используются в качестве катализаторов. Фуллерены и нанотрубки могут быть получены искусственным путем, в то же время, они образуются в процессе горения и были обнаружены, например, в выхлопных газах.

К наноматериалам обычно относят материалы, содержащие структурные элементы, имеющие как минимум одно из измерений менее 100 нм. Примерами одномерных наноматериалов могут служить слоистые структуры, тонкие пленки или покрытия. Такие структуры используются достаточно давно, например, в таких областях, как производство электронных компонентов или химическая технология. Нанотрубки и нанопроволоки относятся к двумерным структурам. Углеродные нанотрубки в настоящее время производятся в небольшом количестве и находят ограниченное применение. Неорганические нанотрубки (например, на основе соединений молибдена) обладают исключительными механическими и трибологическими свойствами, трубки на основе оксида титана рассматриваются с точки зрения применения в качестве катализаторов. Нанопро-

волокни могут быть изготовлены из различных материалов, в том числе металлов или полупроводников, и, возможно, найдут применение в электронных устройствах и устройствах хранения данных. К трехмерным наноструктурам относятся частицы различного состава диаметром до 100 нм. Такие частицы представляют интерес благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам. К трехмерным наноструктурам относятся также отдельные молекулы, например, фуллерены или дендримеры, т. е. сферические разветвленные полимерные молекулы. Наночастицы полупроводников, или квантовые точки, представляют огромный интерес благодаря зависимости их свойств (например, оптических) от размера.

Основными факторами, определяющими необычные физико-химические свойства наноразмерных структур, являются большая удельная площадь поверхности и проявляющиеся, при уменьшении размера частиц, квантовые эффекты. Данные факторы влияют на реакционную способность, оптические характеристики, прочность и другие свойства наноматериалов. Таким образом, наночастицы обладают свойствами отличными как от свойств отдельных атомов или молекул, так и от свойств объемных материалов. Поведение наночастиц в тех или иных системах зависит от их химического состава и чистоты, распределения по размерам, растворимости, формы и структуры поверхности, наличия адсорбированных на поверхности молекул или специально нанесенного покрытия, склонности к агломерации и т. д. Наночастицы могут существовать в свободном виде или быть фиксированы в матрице. В первом случае ожидается более ярко выраженное воздействие на биологические системы.

Несмотря на впечатляющие перспективы применения нанотехнологий, уникальные физико-химические свойства наночастиц и материалов на их основе не могут не вызывать опасения по поводу их биологической совместимости и возможных негативных последствий взаимодействия с живыми организмами. Необходимо четкое понимание того, что внедрение тех или иных нанотехнологий или использование новых материалов не создаст дополнительных проблем в будущем, как это уже случалось прежде. Достаточно, например, вспомнить губительные для озонового слоя атмосферы последствия широкого применения хлорфторуглеродов. Таким образом, для дальнейшего безопасного развития и применения нанотехнологий требуется не только изучение физико-химических свойств самих наноматериалов, но и более четкое понимание механизмов их поведения в биологических системах [1-12].

**Токсикология углеродных наноматериалов. Нанотрубки.** Углеродные нанотрубки впервые были синтезированы в экспериментах по получению фуллеренов [13]. Углеродные нанотрубки – это цилиндрические молекулы, состоящие из атомов углерода. Структура нанотрубки может быть представлена как свернутый в цилиндр монослой графита. Таким образом, стенки нанотрубки представляют собой гексагональную углеродную решетку. Концами нанотрубки служат полусферические структуры, построенные на основе пентагональной углеродной решетки. Существует три основных типа углеродных нанотрубок: многослойные, однослойные и нановолокна.

Чистые углеродные нанотрубки химически инертны – например, однослойные нанотрубки сгорают на воздухе при температуре выше 500°С [14]. В то же время, полусферические концы трубки, а также дефекты углеродной решетки обладают значительной реакционной способностью [15]. Кроме того, нанотрубки содержат большое количество примесей, появление которых обусловлено особенностями технологических процессов. Такие металлы, как Co, Fe, Ni, Mo, широко применяются при производстве нанотрубок. Молибден, например, часто используется в качестве катализатора роста монослойных углеродных нанотрубок [16]. Металлические примеси в виде металлических наночастиц или агрегатов либо встраиваются в углеродную решетку, образующую стенки нанотрубки, либо захватываются полусферическими концами нанотрубки. В последнем случае такие примеси оказываются изолированными внутри трубки [17]. Органические примеси представлены отдельными органическими молекулами или углеродными структурами, сажевыми агрегатами или структурированными фрагментами углеродной решетки.

Размеры нанотрубок зависят от параметров процесса синтеза. Длина зависит от времени синтеза и обычно составляет десятки микрон, хотя могут быть получены и заметно более короткие или длинные структуры [18]. Очищенные и обработанные нанотрубки, обычно, имеют меньшие линейные размеры [19]. Так, типичная длина однослойных и многослойных нанотрубок составляет 20-1000 нм и 1-50 мкм, соответственно. Диаметр однослойных нанотрубок обычно составляет 0.4-3.0 нм [20], диаметр многослойных нанотрубок значительно больше – 10-200 нм [21]. Нанотрубки обладают большой площадью поверхности, которая зависит от длины и диаметра нанотрубок, а также степени агломерации, склонность к которой является их характерной особенностью [22]. Теоретическое значение площади поверхности изолированной однослойной нанотрубки составляет  $\sim 1300 \text{ м}^2/\text{г}$ , многослойные нанотрубки обладают площадью поверхности, равной нескольким сотням  $\text{м}^2/\text{г}$ . Агломерация отдельных нанотрубок приводит к значительному уменьшению этих значений, поэтому реальная площадь поверхности однослойных нанотрубок составляет не более  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  [23].

Углеродные нанотрубки, являясь наноразмерными структурами, обладающими высоким отношением длина: диаметр, могут проявлять как свойства наночастиц, так и волокнистых структур [24]. Поэтому токсичность углеродных нанотрубок часто рассматривается по аналогии с асбестовыми волокнами. В то же время, такое сравнение не вполне корректно, т. к. асбестовые волокна не являются наноразмерными структурами.

Токсические свойства углеродных нанотрубок зависят не только от свойств материала, но также и от их способности к агрегации и диспергированию, в том числе и после проникновения в легкие. Дополнительную опасность представляют собой и частицы металлов, которые захватываются нанотрубками в процессе их производства [25]. Помимо непосредственного проникновения через респираторную систему, нанотрубки могут проникать в организм и другими путями, например, в виде супрамолекулярных комплексов или вследствие химического модифицирования поверхности. Так, нанотрубки модифицирован-

ные путем присоединения белковых функциональных групп могут проникать через клеточную мембрану и аккумулироваться в цитоплазме, не оказывая токсического воздействия на клетку [26]. В то же время, в ряде работ показано, что нанотрубки обладают токсическими свойствами, причем токсический эффект зависит от длины нанотрубки и проявляется более заметно в случае более длинных трубок [27-29].

Однослойные нанотрубки способны ингибировать рост клеток. Они индуцируют снижение адгезионной способности клетки, что приводит к ее отделению. Клетки выделяют белок, обволакивающий нанотрубку, что приводит к изоляции клеток, взаимодействующих с нанотрубкой, от других клеток [30].

Цитотоксическое исследование углеродных нанотрубок *in vitro* обычно проводится путем их диспергирования в клеточной культуре и последующего их введения в клеточную линию [30, 31]. Влияние однослойных углеродных нанотрубок на кератиноцит HaCaT было исследовано в работе [32]. Клетки HaCaT были инкубированы в течение 18 ч. в присутствии однослойных углеродных нанотрубок (0.06 – 0.24 мг/мл). Наблюдалось значительное усиление синтеза пероксида, что приводило к снижению жизнеспособности клеток, а также изменению их структуры. Эти эффекты были приписаны присутствию значительного количества (~30%) примеси железа, которое использовалось в качестве катализатора при синтезе нанотрубок. Однако в работе [33] было доказано непосредственное влияние очищенных углеродных нанотрубок на снижение жизнеспособности кератиноцитов. Очищенные многослойные углеродные нанотрубки (0.1 – 0.4 мг/мл) были инкубированы в присутствии кератиноцитов в течение 48 ч. Была исследована зависимость жизнеспособности клеток от времени инкубирования и концентрации нанотрубок. Воздействие однослойных и многослойных углеродных нанотрубок на альвеолярные макрофаги изучено в работе [34]. В экспериментах использовались однослойные нанотрубки диаметром 1.4 нм (степень очистки 90%) и многослойные нанотрубки диаметром 10-20 нм (степень очистки > 95%). Показано, что однослойные нанотрубки обладают более выраженными цитотоксическими свойствами, хотя многослойные трубки также снижали жизнеспособность клеток. Цитотоксическое воздействие очищенных нанотрубок на нейтрофилы было изучено в работе [35]. Показано заметное ускорение синтеза TNF, а также снижение жизнеспособности клеток.

Зависимость цитотоксического эффекта от степени агломерации нанотрубок была изучена в работе [36]. В работе использовались клетки MStO-211H и четыре различных образца нанотрубок. Первый образец представлял собой неочищенные нанотрубки, в качестве второго образца выступали агломераты дополнительно очищенных кислотой нанотрубок. Еще два образца были приготовлены обработкой неочищенных нанотрубок ультразвуком и добавлением неионных ПАВ, а именно PS 80. После обработки ультразвуком нанотрубки подвергались центрифугированию, в результате которого образовывалось две фазы – осадок и коллоидный раствор. В качестве контрольного образца использовался асбест. Методом ICP-OES измерялось отношение содержания Ni и Y в образцах, которое оказалось почти неизменным во всех экспериментах, т. е. на-

личие примесей Ni и Y, захваченных нанотрубками, не влияет на процессы, протекающие в клетках. Активность клеток значительно спадала при увеличении концентрации нанотрубок. Показано, что наивысшей цитотоксичностью обладал второй образец, т. е. очищенные нанотрубки с наибольшим содержанием углерода. Сравнение рассмотренных образцов углеродных нанотрубок и асбеста показало, что они обладают похожими цитотоксическими свойствами. Сделан вывод о том, что токсичность нанотрубок не зависит от наличия примесей металлов, а определяется содержанием углерода и степенью агломерации нанотрубок.

Несмотря на то, что цитотоксичность углеродных нанотрубок доказана, ряд проведенных исследований подтверждает, что нанотрубки могут быть биосовместимыми. В работе [37] изучалось влияние нанотрубок на рост и функционирование костеобразующих клеток. Было исследовано несколько образцов нановолокон различного диаметра (<100 нм и >100 нм) как необработанных, так и модифицированных. Нановолокна меньшего диаметра оказывают значительно более заметное влияние на процессы внутриклеточного синтеза белка и накопления внеклеточного кальция по сравнению с нановолокнами большего диаметра. Авторы делают вывод о том, что исследованные нановолокна не проявляют цитотоксические свойства.

Адгезия костеобразующих клеток, хрящевых клеток (хондроцитов) и клеток соединительной ткани (фибробластов) на поверхности нанотрубок изучалась в работах [37, 38]. Было исследовано влияние поверхностной энергии и диаметра на адгезионную способность. Показано, что нановолокна обладают лучшими адгезионными свойствами при взаимодействии с костеобразующими клетками, чем волокна большего размера. В то же время, адгезионные свойства нановолокон по отношению к хондроцитам и фибробластам зависят не столько от размера, сколько от поверхностной энергии. Также показана повышенная адгезионная способность остеобластов на нановолокнах по сравнению с контрольными материалами, а именно  $Ti_6Al_4V$  и сплавом Mo/Co/Cr. Повышение концентрации нановолокон приводит к усилению адгезии остеобластов и ослаблению адгезии фибробластов. Таким образом, сделан вывод о безопасности нановолокон.

Рост костеобразующих клеток на поверхности нанотрубок при электростимуляции изучался в работе [39]. Клетки остеобласта наносились на поверхность нанокомпозита, состоящего из полимолочной кислоты и многослойных нанотрубок при массовой концентрации последних 10, 15 и 20% и подвергались электростимуляции. Показано заметное ускорение роста клеток остеобласта и накопления внеклеточного кальция по сравнению с контрольным образцом.

Рост и функция астроцитов в зависимости от диаметра нановолокон и поверхностной энергии были изучены в работе [40]. Четыре различных образца были приготовлены из исходных многослойных нанотрубок диаметром 60-200 нм. Два образца представляли собой немодифицированные нанотрубки диаметром 100 и 200 нм, другие два (диаметром 60 и 125 нм) были подвергнуты дополнительной обработке для удаления внешнего углеводородного слоя. Клетки были нанесены на поверхность образцов для изучения адгезии и роста. Экспе-

рименты показали, что клетки проявляют большую адгезионную способность по отношению к нановолокнам большего диаметра, обладающим большей поверхностной энергией. Присутствие нановолокон большего диаметра также ускоряет рост клеток. Взаимодействие астроцитов с нанокомпозитом, состоящим из полиуретана и нанотрубок было исследовано в работе [37]. Средний диаметр нанотрубок составлял 60 нм. Наблюдалось небольшое уменьшение адгезионной способности клеток при увеличении концентрации нанотрубок. В то же время, в работах [41, 42] показано положительное влияние как исходных, так и химически модифицированных углеродных нанотрубок на рост нейронов. Нанотрубки наносились литографическим способом на кварцевую подложку. Полученная островковая пленка затем покрывалась сплошным слоем нейронов. Через четыре дня наблюдалось концентрирование нейронов на агрегатах нанотрубок.

Влияние структуры поверхности агрегатов нанотрубок на адгезию и рост фибробластов L929 изучено в работе [43]. Поверхности различной морфологии создавались окислением многослойных нанотрубок, полученных методом химического осаждения с использованием никеля в качестве катализатора, и последующим нанесением на кварцевую подложку. Клетки фибробласта наносились на поверхность образцов и инкубировались в течение 7 дней. Снимки, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, показывают наличие изолированных клеток после первого дня инкубирования и сплошного слоя клеток через 7 дней.

Размеры нанотрубок определяют их потенциальную способность к проникновению в дыхательную систему. Известно, что морфология и поверхностные свойства частиц влияют на их токсические свойства, в том числе и по отношению к дыхательной системе и, в частности, к легким [44]. Изучению легочной токсичности нанотрубок посвящено большое количество работ [45]. Последние исследования выявили гистологические проявления воспаления легких и образования гранулемы [28, 29, 46, 47]. В работе [28] изучена легочная токсичность однослойных нанотрубок диаметром 1.4 нм и длиной более 1 мкм, содержащих заметные количества никеля, кобальта и сажи. Показано, что проникновение нанотрубок в дыхательную систему приводит к временному развитию воспаления легких.

Несмотря на то, что нанотрубки склонны к образованию агрегатов, самые крупные из которых не проникают в легкие, более мелкие агрегаты и отдельные нанотрубки достигают альвеол, где они могут взаимодействовать с белками и липидами. В работе [48] описано взаимодействие нанотрубок с белками SP-A и SP-D, основная роль которых заключается в распознавании поверхностных химических группировок вдыхаемых микроорганизмов. В работе использовались двухслойные нанотрубки. Показано, что взаимодействие нанотрубок с белками SP-A и SP-D зависит от концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  и может быть нейтрализовано введением комплексонов, например, EDTA.

В работе [49] изучена зависимость токсичности нанотрубок и нановолокон от отношения длина/диаметр и наличия различных функциональных групп на их поверхности. Изучалось влияние данных материалов на клетки H596 и H446.

Во всех случаях жизнеспособность клеток снижалась в зависимости от концентрации трубок. Токсичность многослойных нанотрубок оказалась ниже токсичности нановолокон. Кроме того, наблюдалось изменение морфологии клеток по сравнению с контрольными клетками.

Углеродные нанотрубки и нановолокна могут быть более токсичными, чем кварцевые волокна. Однако исследования показывают, что при корректном обращении в атмосферу попадает минимальное количество мелкодисперсных волокон [25]. Цитотоксичность углеродных нанотрубок и нановолокон зависит от их массы и подчиняется закону: однослойные нанотрубки > многослойные нанотрубки > кварц > фуллерены. Заметная цитотоксичность однослойных нанотрубок наблюдается при 6-часовой экспозиции и увеличивается на 35% при повышении концентрации трубок до 11.3 мкг/см<sup>2</sup>. В то же время, не наблюдается заметной токсичности при концентрации фуллерена C<sub>60</sub> до 222.4 мкг/см<sup>2</sup> [34].

Химически модифицированные углеродные нанотрубки как таковые не являются более токсичными, чем исходные нанотрубки. Однако они могут способствовать проникновению цитотоксичных молекул в клетку [50]. Нанотрубки, модифицированные биотином, вызывают гибель клеток. Нанотрубки взаимодействуют с гидрофобной областью поверхности клетки и аккумулируются в цитоплазме. Молекулы ДНК могут захватывать нанотрубки, что является одним из факторов, способствующих проникновению нанотрубок в организм.

В работе [51] изучалось воздействие многослойных углеродных нанотрубок, покрытых слоем TiO<sub>2</sub>, на бактериальные эндоспоры. Показано, что облучение спор УФ светом в присутствии нанотрубок приводит к их гибели. В то же время, в присутствии такого композитного материала наблюдается агрегация спор, что приводит к их частичной изоляции. Наночастицы серебра диаметром 12 нм вызывают гибель бактерий E. Coli [52]. Механизм гибели заключается в образовании впадин в стенках клеток и аккумулировании наночастиц в клеточной мембране.

В работе [53] были синтезированы нанотрубки, модифицированные с помощью реакций 1,3-диполярного присоединения и окисления. Клетки различных типов были инкубированы в течение 24 часов. Во всех случаях наноструктуры были обнаружены в цитоплазме, что свидетельствует о захвате нанотрубок клетками или их диффузии через мембраны. В ряде случаев наблюдалась агрегация нанотрубок вокруг клеток. Жизнеспособность клеток была изучена методом проточной цитометрии. Не выявлено заметных изменений жизнеспособности клеток при экспозиции до 48 ч. и концентрации нанотрубок до 50 мкг/мл, что свидетельствует о том, что модифицированные нанотрубки не вызывают гибель клеток. Данное исследование подтверждает потенциальную возможность применения модифицированных водорастворимых нанотрубок для безопасного транспорта биологически активных молекул в клетку.

**Фуллерены.** Молекула C<sub>60</sub> впервые была обнаружена в 1985 [54]. Она состоит из 60 связанных между собой атомов углерода, образующих структуру, состоящую из 32 граней, 20 из которых гексагональные, 12 – пентагональные. В

настоящее время фуллеренами называют сферические молекулы, образованные из различного количества атомов углерода.

Сведения об окислительных свойствах фуллеренов носят противоречивый характер. Так, в ряде проведенных исследований показано, что фуллерены могут обладать антиоксидантными свойствами. В работе [55] доказано, что водорастворимые производные фуллеренов предотвращают перекисное окисление более эффективно, чем естественный антиоксидант, витамин Е. PEG-модифицированные и гидроксифуллерены подавляют образование гидроксилрадикала [56]. Фуллерены и однослойные нанотрубки не стимулируют синтез NO клетками [57].

В то же время, другие исследования показывают, что фуллерены и их производные обладают прооксидантными и токсическими свойствами. В работе [58] исследовалось воздействие  $C_{60}$  на различные клетки. Фуллерен оказался цитотоксичным по отношению ко всем трем изученным видам клеток при концентрации выше 50 ppb,  $LC_{60}$  – при концентрации 2-50 ppb в зависимости от вида клеток. Обработка клеток фуллеренами приводила к разрушению клеточной мембраны и образованию пероксидного радикала.

Два производных  $C_{60}$  были изучены в работе [59]. Дендритный аддукт заметно замедляет рост клеток (19% за две недели), но не оказывает влияние на их жизнеспособность, второе производное (трис-малоновый аддукт) не влияет на развитие клеток. Ингибирование роста дендритным аддуктом является обратимым – те же клетки в отсутствие фуллерена восстанавливают способность к росту. В то же время, трис-малоновый аддукт является более фототоксичным. Рассмотренные производные взаимодействуют с клеточной мембраной по разным схемам. Дендритный аддукт обладает разветвленной сетью функциональных групп, которые препятствуют непосредственному взаимодействию фуллерена с клеткой и способствуют образованию агрегатов. Другое производное фуллерена ( $C_{60}(COOH)_2$ ) проникает через клеточную мембрану и локализуется внутри клетки [60].

Влияние моно-, ди- и три-малонатов фуллерена  $C_{60}$  на ингибирование роста клеток HeLa изучено в работе [61]. Степень замедления роста клеток зависит как от концентрации фуллеренов, так и от времени экспозиции, и максимальна для монопроизводного и минимальна для трис-производного фуллерена. Маннитол, который способен предотвратить разрушение клетки гидроксилрадикалом, не ослабляет воздействие рассмотренных производных фуллеренов на клетки.

Наименее растворимые (слабо модифицированные) производные фуллерена  $C_{60}$  являются наиболее токсичными по отношению к фибробластам. Они вызывают разрушение мембраны, что приводит к последующей гибели клетки, в то же время, не оказывая значительного влияния на ДНК и белки. Наиболее вероятной причиной разрушения мембраны являются супероксидные анионы, которые могут образовываться при агрегации молекул  $C_{60}$  в воде. Более растворимые производные значительно менее токсичны: например, исходный фуллерен  $C_{60}$  токсичен при концентрации 0.02 ppb, молекула  $C_{60}(OH)_{24}$  токсична при концентрациях выше 5000 ppb [58].

Взаимодействие водорастворимых фуллеренов с двойным липидным слоем, состоящим из цвиттер-ионного DMPC и катионного DMTPA изучено в работе [62]. Показано, что водорастворимые фуллерены адсорбируются на двойном слое, причем формирование агрегатов на поверхности слоя, состоящего из катионных головных групп, более ярко выражено, чем на поверхности слоя, состоящего только из цвиттер-ионных групп. Предполагается, что агрегаты фуллеренов взаимодействуют только с головными группами липидов и не проникают внутрь липидных углеводородных цепей, о чем свидетельствует неизменность толщины двойного слоя, температуры фазового перехода и морфологии слоя.

**Токсикология неорганических наноматериалов.** Неорганические наночастицы в ряде случаев обладают большим токсическим эффектом, чем частицы большего размера того же состава. Такая особенность наблюдается в том числе и в случае материалов, не обладающих высокой токсичностью, например,  $TiO_2$  [63].  $TiO_2$  поглощает около 70% УФ излучения, что в водной среде приводит к образованию гидроксил-радикалов. Кристаллические формы  $TiO_2$  (анатаз и рутил) являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 3.23 и 3.06 эВ [64]. Облучение светом, энергия которого выше этих значений, приводит к генерации электронов и дырок, которые обычно быстро рекомбинируют, но могут также и перемещаться к поверхности частиц, где они реагируют с адсорбированными молекулами. Так, электроны реагируют с кислородом, дырки – с гидроксил-ионом или молекулами воды, что приводит к образованию радикалов  $HO_2$  и  $OH$ . Такое фотоокисление может объяснить токсичность частиц  $TiO_2$  по отношению к ДНК. В работе [64] изучались наночастицы  $TiO_2$  диаметром 20-50 нм с различным отношением анатаз/рутил. Показано, что молекулы ДНК в клетке разрушаются при облучении светом в присутствии наночастиц  $TiO_2$ .

Наночастицы оксида цинка  $ZnO$  диаметром ~15 нм при концентрации 3-10 мМ вызывают полную остановку роста бактерий *Escherichia coli* [65]. Частицы были синтезированы окислением солей цинка в диэтиленгликоле. Эксперименты проводились при различных концентрациях наночастиц оксида цинка. На подложку наносились наночастицы и различные соединения, а именно три-н-октилфосфин оксид, додекилсульфат натрия, полиоксоэтиленстеарилэфир и бычий сывороточный альбумин, которые часто присутствуют в искусственных наноматериалах, т. к. используются при их производстве. Рост бактерий замедлялся в присутствии додекилсульфата натрия, в то время как три-н-октилфосфин оксид и полиоксоэтиленстеарилэфир способствовали росту бактерий. Аналогичные эксперименты проводились и в отсутствие адсорбированных молекул при концентрации наночастиц 1-10 мМ. Полная гибель бактерий наблюдалась при концентрациях 3-10 мМ. При концентрациях выше 1.3 мМ наблюдалось повреждение бактерий.

Токсическое воздействие наночастиц золота на клетки HeLa, Sk-Mel-28, L929 и J774A1 изучалось в работе [66]. Токсичность частиц определялась по величине  $IC_{50}$  (половинная максимальная ингибирующая концентрация, т. е. концентрация, при которой наблюдается 50% ингибирование). Эксперименты

проводились на логарифмической и стационарной стадиях роста клеток. Независимо от размера частиц, на логарифмической стадии роста клетки в 1.5-3.3 раза более чувствительны к токсическому воздействию соединений, содержащих золото, чем на стационарной стадии. Наночастицы золота диаметром 15 нм не токсичны даже при высоких концентрациях, в то время как наночастицы диаметром 1.2 нм вызывают гибель клеток в течение 12 ч.

Влияние золотых наночастиц с модифицированной поверхностью на жизнеспособность клеток Cos-1 и бактерий *E. Coli* исследовалось в работе [67]. Поверхность частиц была модифицирована присоединением четвертичных аминных или карбоксильных группировок. Были получены соответственно катионные и анионные наночастицы. Показано, что катионные наночастицы умеренно токсичны, анионные наночастицы не проявляют токсических свойств. Таким образом, токсичность наночастиц золота определяется процессами их взаимодействия с клеточными мембранами, в том числе и электростатическим взаимодействием с отрицательно заряженным двойным слоем.

В работе [68] изучено воздействие наночастиц оксида титана  $TiO_2$  на клетки BV2. Клеточный синтез активных форм кислорода контролировался флуоресцентным методом. Наблюдалась быстрая агрегация наночастиц в структуры размерами 826-2638 нм в зависимости от концентрации. Биологический отклик клеток BV2 заключался в быстром (<5 мин) и продолжительном (120 мин) синтезе активных форм кислорода. В то же время, клетки остаются жизнеспособными при любых концентрациях наночастиц.

Влияние размера и состава наночастиц алюминия и оксида алюминия на жизнеспособность и фагоцитоз клеток исследовано в работе [69]. В работе были использованы альвеолярные макрофаги NR8383, а также наночастицы алюминия диаметром 50, 80 и 120 нм, покрытые оксидной пленкой (~2 нм), и наночастицы оксида алюминия  $Al_2O_3$  диаметром 30 и 40 нм. В присутствии клеток наблюдается заметная агрегация наночастиц. Наночастицы алюминия при концентрации 100 мкг/мл не оказывают значительного влияния на жизнеспособность клеток при времени экспозиции 24 ч. Воздействие наночастиц алюминия (концентрация 100-250 мкг/мл) на клетки приводит к значительному снижению их жизнеспособности. Наночастицы алюминия при концентрации 25 мкг/мл (диаметр 50, 80 или 120 нм) не влияют на жизнеспособность клеток, в то время как фагоцитоз заметно затрудняется. В то же время, наночастицы оксида алюминия не оказывают заметного влияния фагоцитоз. Таким образом, наночастицы алюминия более токсичны, чем наночастицы оксида алюминия.

Захват и выделение наночастиц золота сферической и стержневидной формы, покрытых трансферрином, при взаимодействии с клетками STO и SNB19 изучено в работе [70]. Наночастицы захватываются клетками путем опосредованного рецепторами клатрин-зависимого эндоцитоза. Показано, что скорость высвобождения наночастиц, в отличие от скорости захвата, линейно зависит от размера частиц. Скорость захвата сферических частиц выше, чем стержневидных. Таким образом, показано, что форма и размеры наночастиц значительно влияют на скорость и степень захвата частиц клетками.

Цитотоксичность кремниевых нанопроволок по отношению к эпителиальным клеткам в зависимости от концентрации изучена в работе [71]. Кремниевые нанопроволоки не обладают токсическими свойствами при концентрации до 190 мг/мл, но являются цитотоксичными при более высокой концентрации. В то же время, показано, что кремниевые наночастицы не обладают цитотоксическими свойствами при любой концентрации. Таким образом, форма наноразмерных частиц может играть решающую роль при их взаимодействии с клетками. Незначительная токсичность кремниевых сферических наночастиц подтверждается и результатами работы [72], в которой исследовалось взаимодействие частиц с клетками A549.

Цитотоксичность оксидных наночастиц по отношению к клеткам фибробласта изучена в работе [73]. Цитотоксичность частиц  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$  (диаметр 500-700 нм) оказалась выше, чем цитотоксичность наночастиц  $TiO_2$  (диаметр 130-180 нм). Токсичность частиц  $TiO_2$  и частиц  $TiO_2$ , покрытых слоем  $Al_2O_3$ , оказалась примерно равной. Показано, что цитотоксичность наночастиц возрастает при увеличении их размера. Изучено влияние формы наночастиц на их цитотоксичность. Наибольшую цитотоксичность проявляют дендритные частицы  $TiO_2$ . Показано также значительное усиление цитотоксических свойств при увеличении количества ребер.

В работе [74] исследованы цитотоксические свойства оксидных наночастиц диаметром 500-3000 нм по отношению к фибробластам. Клетки были инкубированы в присутствии наночастиц в течение 24 ч. Частицы  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Co_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $SnO$  и  $SnO_2$  не проявили цитотоксических свойств, в то время как частицы  $CoO$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $ZnO$  и  $Ni_2O_3$  оказались токсичными. Цитотоксичность частиц  $GeO_2$  изучена в работе [75]. Клетки обрабатывались наночастицами в течение 12 ч, затем, после добавления цитохлзина В, инкубировались в течение 24 ч. При увеличении концентрации наночастиц жизнеспособность клеток уменьшалась.

Наночастицы  $SiO_2$  диаметром 100 нм не цитотоксичны при концентрации до 30 мкг/мл, однако, при дальнейшем увеличении концентрации цитотоксичность возрастает [76]. В работах [77, 78] также показана цитотоксичность частиц  $SiO_2$  и их способность к разрушению клеточной мембраны.

Во многих случаях токсичность наночастиц определяется не свойствами материала наночастиц, а присутствием на их поверхности различных молекул, которые адсорбируются в процессе синтеза. Например, переходные металлы и различные органические молекулы на поверхности частиц являются причиной окислительного стресса. Окислительный стресс в макрофагах, обработанных наночастицами, зависит от содержания органических примесей [79]. Адсорбированные на поверхности наночастиц хинон и ароматические соединения вызывают митохондриальную дисфункцию в макрофагах [80]. В то же время, нанесение на поверхность наночастиц слоя соответствующих молекул может снижать их токсичность и делать их более биосовместимыми. Например, слой полиэтиленгликоля, нанесенный на поверхность наночастиц, подавляет их токсические свойства, в то время как карбоксильная поверхность вызывает цитотоксичность наночастиц [81].

В работе [82] изучено влияние химического состава поверхностного слоя наночастиц на их цитотоксичность. Клетки фибробласта были инкубированы в присутствии наночастиц магхемита, покрытых слоем 2,3-димеркаптоянтарной кислоты, в течение 24 ч. при температуре 37°C. Концентрация наночастиц составляла 0-0.1 г/л. Показано почти полное отсутствие цитотоксического эффекта, что связано с устойчивостью покрытия наночастицы, исключающего непосредственный контакт с клеткой материала частицы, который обладает сильными окислительными свойствами.

**Заключение.** Размеры наночастиц являются их основной особенностью и причиной проявления ими необычных свойств по сравнению с соответствующим объемным материалом. Чем меньше размер частицы, тем больше площадь ее поверхности и тем большая доля атомов оказывается на границе. Рост площади поверхности приводит к увеличению числа функциональных групп, находящихся в контакте с окружающей средой, и, соответственно, росту реакционной способности частиц. Уникальные свойства наноразмерных объектов могут приводить к значительному усилению их взаимодействия с биологическими системами. Мелкодисперсные частицы диаметром до 100 нм при вдыхании могут вызывать окислительный стресс и воспаление. Последствия воздействия пыли (например, силикатной) или асбестовых волокон, которые проявляются в цитотоксичности и фиброзе, известны достаточно давно. Такие же эффекты наблюдаются и при вдыхании наночастиц  $TiO_2$  или сажи. Исследования *in vitro* также подтверждают роль окислительного стресса как одного из факторов проявления цитотоксического эффекта [83, 84].

Экспериментальные исследования показали, что малые размеры и большая удельная поверхность нанообъектов, а также их способность катализировать образование активных форм кислорода провоцируют нарушение функций легких. Таким образом, при уменьшении размеров частиц легочная токсичность возрастает даже в случае, если материал как таковой не является токсичным. В то же время, нанесение покрытий на поверхность частиц, химическое модифицирование поверхности путем присоединения различных функциональных групп, облучение УФ светом или агрегация частиц могут также влиять на свойства частиц. Так, например, возможно проявление токсического эффекта при выделении частицами различных (например, адсорбированных на поверхности) молекул.

Токсическое воздействие искусственных наноматериалов при взаимодействии с биологическими объектами определяется их необычными физико-химическими свойствами и структурными особенностями. Например, при уменьшении размеров частицы может наблюдаться увеличение числа структурных дефектов, что, в свою очередь, является причиной изменения электронной конфигурации материала и образования реакционных центров на поверхности. Степень влияния таких изменений зависит от свойств материала. Так, взаимодействие кислорода окружающей среды с электронодонорным активным центром может привести к захвату электрона и образованию супероксидного радикала  $O_2^-$  с последующим образованием активных форм кислорода, обла-

дающих токсическим эффектом по отношению к биологическим системам. Наночастицы могут содержать атомы переходных металлов или органические молекулы в качестве примесей, которые также могут усиливать реакционную способность частиц.

Наноматериалы находят все более широкое применение. В то же время, очевидно, что искусственные нанообъекты могут обладать токсическими свойствами. Причем степень такого воздействия не может быть оценена исходя из знаний о токсичности материалов, из которых они изготовлены. Таким образом, для дальнейшего развития нанотехнологий необходимо более четкое понимание как свойств самих наноматериалов, так и механизмов их взаимодействия с биологическими объектами.

### Литература:

1. *Brayner R.* – Nanotoday. – 2008. – V. 2. – P. 48.
2. *Nel A., Xia T., Madler L., Li N.* – Science, 2006, 311, 622.
3. *R. Service*, Science, 2005, 310, 1609.
4. *A. Jain, N. Mehra, N. Lodhi, V. Dubey, D. Mishra, P. Jain, N. Jain*, Nanotoxicol., 2007, 1, 167.
5. *K. Donaldson, R. Aitken, L. Tran, V. Stone, R. Duffin, G. Forrest, A. Alexander*, Toxicol. Sci., 2006, 92, 5.
6. *S. T. Stern, S. E. McNeil*, Toxicol. Sci., 2008, 101, 4.
7. *B. Fadeel, V. Kagan, H. Krug, A. Shvedova, M. Svartengren, L. Tran, L. Wiklund*, Nanotoxicol., 2007, 1, 74.
8. *M. A. Albrecht, C. W. Evans, C. L. Raston*, Green Chem., 2006, 8, 417.
9. *S. J. Choi, J. M. Oh, J. H. Cho*, J. Mater. Chem., 2008, 18, 615.
10. *B. C. Englert*, J. Environ. Monit., 2007, 9, 1154.
11. *G. Oberdorster, V. Stone, K. Donaldson*, Nanotoxicol., 2007, 1, 2.
12. *D. Maysinger*, Org. Biomol. Chem., 2007, 5, 2335.
13. *S. Iijima*, Nature, 1991, 354, 56.
14. *M. F. Zhang, M. Yudasaka, A. Koshio, S. Iijima*, Chem. Phys. Lett., 2002, 364, 420.
15. *T. Lin, V. Bajpai, T. Ji, L. M. Dai*, Aust. J. Chem., 2003, 56, 635.
16. *B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, D. E. Resasco*, Chem. Phys. Lett., 2000, 317, 497.
17. *H. Dai*, Acc. Chem. Res., 2002, 35, 1035.
18. *M. Motta, Y. L. Li, I. Kinloch, A. Windle*, Nano Lett., 2005, 5, 1529.
19. *J. Liu, A. G. Rinzler, H. L. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iversen, K. Shelimov, C. B. Huffman*, Science, 1998, 280, 1253.
20. *A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus*, Phys. Rev. Lett., 2001, 86, 1118.
21. *P. X. Hou, S. T. Xu, Z. Ying, Q. H. Yang, C. Liu, H. M. Cheng*, Carbon, 2003, 41, 2471.
22. *A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler*, Science, 1996, 273, 483.

23. Y. Ye, C. Ahn, C. Witham, B. Fultz, J. Liu, A. G. Rinzler, D. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, 74, 2307.
24. K. Donaldson, C. L. Tran, *Mutat. Res.*, 2004, 553, 5.
25. A. Maynard, P. A. Baron, M. Foley, A. A. Shvedova, E. R. Kisin, V. Castranova, J. *Toxicol. Environ. Health*, 2004, 67, 87.
26. D. Panterotto, J.-P. Briand, M. Prato, A. Bianco, *Chem. Commun.*, 2004, 16.
27. P. H. Hoet, A. Nemmar, B. Nemery, *Nat. Biotechnol.*, 2004, 22, 19.
28. D. B. Warheit, B. R. Laurence, K. L. Reed, D. H. Roach, G. A. M. Reynolds, T. R. Webb, *Toxicol. Sci.*, 2004, 77, 117.
29. C. W. Lam, J. T. James, R. McCluckey, R. L. Hunter, *Toxicol. Sci.*, 2004, 77, 126.
30. D. Cui, F. Tian, C. S. Oskan, M. Wang, *Toxicol. Lett.*, 2005, 155, 73.
31. M. Bottini, S. Bruckner, K. Nika, N. Bottini, S. Bellucci, A. Magrini, A. Bergamaschi, T. Mustelin, *Toxicol. Lett.*, 2006, 160, 121.
32. A. A. Shvedova, V. Castranova, E. R. Kisin, D. Schwegler-Berry, A. R. Murray, V. Z. Gandelsman, A. Maynard, P. Baron, *J. Toxicol. Environ. Health*, 66, 1909.
33. N. A. Monteiro-Riviere, R. J. Nemanich, A. O. Inman, Y. Y. Wang, J. E. Riviere, *Toxicol. Lett.*, 2005, 155, 377.
34. G. Jia, H. F. Wang, L. Yan, X. Wang, R. J. Pei, T. Yan, Y. L. Zhao, X. B. Guo, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 1378.
35. K. Tamura, N. Takashi, T. Akasaka, I. D. Roska, M. Uo, Y. Totsuka, F. Watari, *Key Eng. Mater.*, 2005, 254, 919.
36. P. Wick, P. Manser, K. L. Ludwig, F. Krumeich, S. Roth, W. J. Stark, A. Bruinink, *Toxicol. Lett.*, 2007, 168, 121.
37. T. J. Webster, M. C. Waid, J. L. McKenzie, R. L. Price, J. U. Ejiogor, *Nanotechnology*, 2004, 15, 48.
38. R. L. Price, M. C. Waid, T. J. Webster, *Biomaterials*, 2003, 24, 1877.
39. P. R. Supronowicz, P. M. Ajayan, B. P. Arulanandam, D. W. Metzger, R. Bizios, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2002, 59, 499.
40. J. L. McKenzie, M. C. Waid, R. Shi, T. J. Webster, *Biomaterials*, 2004, 25, 309.
41. B. F. Erlanger, B. X. Chen, M. Zhu, L. Brus, *Nano Lett.*, 2001, 1, 465.
42. T. E. McKnight, A. V. Melechko, V. I. Merkulov, F. Serna, D. K. Hensley, M. J. Doktycz, D. H. Lowndes, M. L. Simpson, *Nanotechnol.*, 2003, 14, 551.
43. M. A. Correa-Duarte, N. Wagner, J. Rojas-Chapana, C. Morszeck, M. Thie, M. Giersig, *Nano Lett.*, 2004, 4, 2233.
44. M. Lippmann, *Ann. Occup. Hyg.*, 1994, 38, 459.
45. A. Huczko, H. Lange, H. G. Jaworska, P. Droszcz, *Fullerene Sci. Tech.*, 2001, 9, 251.
46. J. Muller, F. Huaux, N. Moreau, P. Misson, J.-F. Heilier, M. Delos, M. Arras, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Lison, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2005, 207, 221.
47. A. Huczko, H. Lange, M., P. Baranowski, H. Grubek-Jaworska, P. Nejman, T. Przybylowski, K. Czuminska, J. Glapinski, D. R. Walton, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.*, 2005, 13, 141.
48. C. S. Morales, P. Townsend, E. Flahaut, C. V. Bryan, L. H. Malcolm, B. S. Robert, *Carbon*, 2007, 45, 607.

49. A. Magrez, S. Kasas, V. Salicio, N. Pasquier, J. W. Seo, M. Celio, S. Catsicas, B. Schwaller, L. Forro, *Nano Lett.*, 2006, 6, 1121.
50. N. W. S. Kam, T. C. Jessop, P. A. Wender, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 6850.
51. S. H. Lee, *Colloid Surface*, 2005, 42, 93.
52. I. Sondi, B. Salopek-Sondi, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 2004, 275, 177.
53. H. Dumortier, S. Lacotte, R. Marega, W. Wu, D. Bonifazi, J.-P. Briand, S. Muller, A. Bianco, *Nano Lett.*, 2006, 6, 3003.
54. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, 318, 162.
55. I. C. Wang, L. A. Tai, D. D. Lee, P. P. Kanakamma, C. K. Shen, T. Y. Luh, C. H. Cheng, K. C. Hwang, *J. Med. Chem.*, 1999, 42, 4614.
56. L. Xiao, H. Takada, K. Maeda, M. Haramoto, N. Miwa, *Biomed. Pharmacother.*, 2005, 59, 351.
57. S. Fiorito, A. Serafino, F. Andreola, P. Bernier, *Carbon*, 2006, 44, 1100.
58. C. M. Sayes, J. D. Fortner, W. Guo, D. Lyon, Y. J. Tao, B. Sitharaman, L. J. Wilson, V. L. Colvin, *Nano Lett.*, 2004, 4, 1881.
59. F. Rancan, S. Rosan, F. Boehm, A. Cantrell, M. Brellreich, H. Schoenberger, F. Moussa, *J. Photochem. Photobiol.*, 2002, 67, 157.
60. S. Foley, C. Crowley, M. Smahi, C. Bonfils, B. F. Erlanger, P. Seta, C. Larroque, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2002, 294, 116.
61. X. L. Yang, C. H. Fan, *Toxicol. In Vitro*, 2002, 16, 41.
62. T. Spurlin, A. Gewirth, *Nano Letters*, 2007, 7, 531.
63. M. R. Wilson, J. H. Lightbody, K. Donaldson, J. Sales, V. Stone, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 2002, 184, 175.
64. R. Dunford, L. Cai, S. Horikoshi, H. Hidaka, J. Knowland, *FEBS Lett.*, 1997, 418, 87.
65. R. Brayner, R. Ferrari-Iliou, S. Djediat, F. Fievet, *Nano Lett.*, 2006, 6, 866.
66. Y. Pan, S. Neuss, M. Fischler, F. Wen, U. Simon, W. Brandau, W. Jahnen-Dechent, *Small*, 2007, 4, 1942.
67. C. M. Goodman, C. D. McCusker, T. Yilmaz, V. Rotello, *Bioconjugate Chem.* 2004, 15, 897.
68. T. Long, N. Saleh, R. D. Tilton, B. Veronesi, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, 40, 4346.
69. A. J. Wagner, C. A. Bleckmann, R. C. Murdock, A. M. Schrand, J. J. Schlager, S. M. Hussain, *J. Phys. Chem. B*, 2007, 111, 7353.
70. B. D. Chithrani, W. C. W. Chan, *Nano Letters*, 2007, 7, 1542.
71. A. Adili, S. Crowe, M. Beaux, T. Cantrell, P. Shapiro, D. McIlroy, *Nanotoxicol.*, 2008, 2, 2.
72. Y. Jin, S. Kannan, M. Wu, J. Zhao, *Chem. Res. Toxicol.*, 2007, 20, 1126.
73. A. Yamamoto, R. Honma, M. Sumita, T. Hanawa, *J. Biomed. Mater. Res.*, 2004, 68, 244.
74. T. Hanawa, M. Kaga, Y. Itoh, T. Echizenya, H. Oguchi, M. Ota, *Biomaterial*, 1992, 13, 20.
75. S. Chiu, M. Lee, H. Chen, W. Chou, L. Lin, *Chem. Biol. Interact.*, 2002, 141, 211.

76. G. Pigott, P. Pinto. Environ. Health Prospect, 1983, 51, 173.
77. R. Davies. In: The In Vitro Effect of Mineral Dusts. Academic Press, London, 1980, 67.
78. G. Pigott. In: The In Vitro Effect of Mineral Dusts. Academic Press, London, 1980, 53.
79. N. Li, C. Sioutas, D. Schmitz, C. Misra, J. Sempff, M. Wang, T. Oberley, Environ. Health Perspect., 2003, 111, 455.
80. T. Xia, P. Korge, J. N. Weiss, N. Li, M. I. Venkatesen, C. Sioutas, Environ. Health. Perspect., 2004, 112, 1347.
81. J. P. Ryman-Rasmussen, J. E. Riviere, Toxicol. Sci., 2006, 91, 159.
82. M. Auffan, L. Decome, J. Rose, T. Orsiere, M. Demeo, V. Briois, C. Chaneac, J.-L. Berge-Lefranc, A. Botta, M. Wiesner, J.-Y. Bottero, Environ. Sci. Technol., 2006, 40, 4367.
83. P. Borm, D. Robbins, S. Haubold, T. Kuhlbusch, H. Fissan, K. Donaldson, R. Schins, V. Stone, W. Kreyling, J. Lademann, J. Krutmann, D. Warheit, E. Oberdorster, Part. Fibre Toxicol., 2006, 3, 12.
84. G. Oberdörster, E. Oberdörster, Environ. Health Perspect., 2005, 113, 823.

**Andreev G.B., Minashkin V.M., Nevsky I.A.**

### **New nanotechnology-based materials. Advantages and disadvantages.**

#### SUMMARY

*References review of physicochemical properties, which determine biocompatibility of organic (carbon nanotubes, fullerenes) and non-organic nanomaterials, is carried out. Effect of nanoparticle extended specific surface is in high reactivity of nanomaterials and their interaction mechanism features with biological objects. Main aftershock of such interaction is significant cytotoxicity of nanoformations.*

**Андреев Г.Б., Минашкін В.М., Невський І.А.**

### **Нові матеріали на основі нанотехнологій. Переваги і недоліки.**

#### АНОТАЦІЯ

*Проведений літературний огляд фізико-хімічних властивостей, що визначають біосумісність наноматеріалів як органічних (вуглецевих нанотрубок, фулеренів), так і неорганічних. Наслідком розвиненої питомої поверхні наночастинок є висока реакційна здатність наноматеріалів і особливості механізму взаємодії їх з біологічними об'єктами. Важливим негативним наслідком такої взаємодії є значна цитотоксичність наноутворень.*

**Чернова Е.А., Турецкий А.Е., Липатов Г.Н., Копыт Н.Х.**

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
ПНИЛ ФАС, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина*

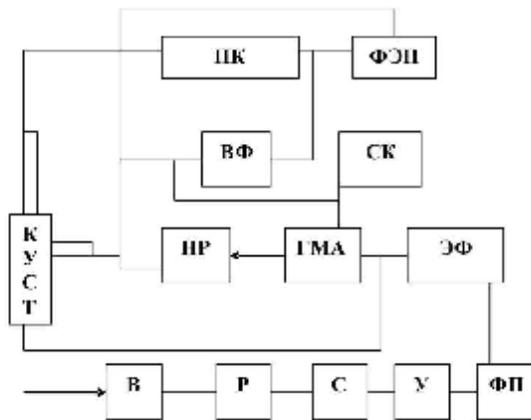
### **Термофорез умеренно крупных частиц**

*Получены экспериментальные данные скорости термофореза умеренно крупных аэрозольных частиц. Описан метод определения скорости термофореза, основанный на измерении коэффициента захвата аэрозольных частиц в плоском щелевом разнотемпературном канале. Приводится сравнение с имеющимися теоретическими и экспериментальными исследованиями. Установлено, что при коэффициентах аккомодации  $\alpha_t = 1$ ,  $\alpha_e = 0.8$  полученные данные хорошо описываются зависимостью Бернесева С.А., Черняка В.Г.*

В газах с неоднородным распределением температуры на частицы действует термофоретическая сила, вызывающая установившееся движение частиц в область с более низкой температурой. Явление термофореза было обнаружено давно. Еще Тиндаль в 1870 году заметил, что вокруг зажженной свечи, внесенной в запыленную атмосферу, появляется чистая прозрачная область. С тех пор изучению этого явления уделялось много внимания. Были теоретически достаточно точно описаны крайние режимы течения газа – гидродинамический (число Кнудсена  $Kn \ll 1$ ) и свободно-молекулярный ( $Kn \gg 1$ ) в рамках гидродинамики и кинетической теории газов [1, 2] ( $Kn = \lambda / r$ , где  $\lambda$  – длина свободного пробега молекул газа,  $r$  – размер частицы). Для переходного режима течения газа ( $Kn \approx 1$ ) существуют разногласия в результатах теоретического описания [3, 4]. Экспериментальные исследования зачастую выполнены для нескольких значений чисел  $Kn$ . Разработанные методики измерений скорости (силы) термофореза дают противоречивые результаты. Нет систематических исследований, которые бы охватывали достаточно большой диапазон размеров частиц, материала частиц, сред.

В связи с этим, нами продолжены, ранее проведенные для свободно-молекулярного режима течения газа [5, 6] экспериментальные исследования скорости термофореза, для более крупных частиц, т.е. для режима течения со скольжением и переходного режима течения газа. Была усовершенствована методика определения скорости термофореза, позволяющая более точно определять захват частиц в плоско-параллельном канале, путем прямого измерения коэффициента захвата (ранее использовали метод так называемого «нулевого проскока»). Коэффициент захвата определялся путем сопоставления интенсивности рассеянного частицами света до и после устройства с помощью нефелометра.

Метод определения скорости термофореза заключался в измерении коэффициента захвата аэрозольных частиц при ламинарном движении в плоском

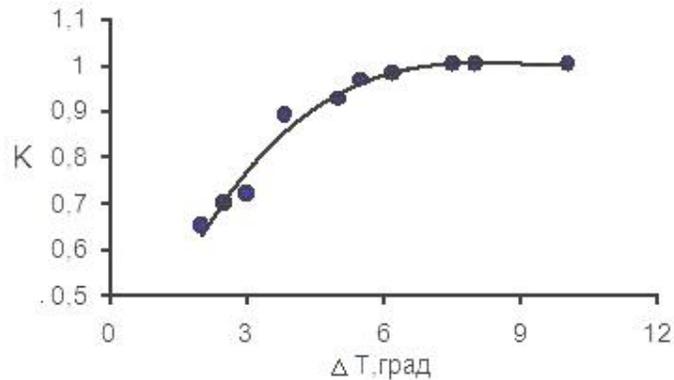


**Рис. 1.** Блок-схема установки: В – воздуходувка; Р – ресивер; С – силикагель; У – уголь; ФП – фильтр Петрянова; ЭФ – электрический фильтр; ГМА – генератор монодисперсного аэрозоля; НР – неселективный разбавитель; ВФ – веерный фильтр; СК – седиментационная камера; ФЭН – фотоэлектронный нефелометр; ПК – плоский канал; КУСТ – конденсационный укрупнитель.

щелевом разнотемпературном канале, построении физико-математической модели осаждения частиц в таком устройстве, в нахождении скорости термофореза с помощью компьютерной программы расчета по данным измерения параметров осаждения (перепада температур между поверхностями канала, скорости течения газа, размера частиц, коэффициента теплопроводности частиц).

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Поток воздуха, создаваемый компрессорами типа УК-40 (В) через ресивер (Р), служащий для сглаживания пульсаций давления, поступал в блок фильтрации, где подвергался тщательной очистке, необходимость в которой продиктована высокой чувствительностью укрупнителей типа КУСТ не только к высокодисперсным аэрозолям, но и к молекулярным ядрам конденсации [7].

К выходу генератора монодисперсных аэрозолей (ГМА) подключался блок неселективных разбавителей (НР), служащий для уменьшения счетной концентрации частиц до величины  $\approx 5 \cdot 10^{10} \text{ м}^{-3}$ . В этом диапазоне концентраций размер укрупненных в КУСТе частиц не зависит от первоначальной концентрации ядер, поданных на вход КУСТа, что позволяет применять нефелометрический метод определения коэффициента захвата. Из ГМА аэрозоль подавался на вход плоского разнотемпературного канала, в котором исследовалось термофоретическое движение высокодисперсного аэрозоля. Плоский щелевой канал длиной  $25 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ , шириной  $15 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ , образован двумя плоскопараллельными медными пластинами, толщиной 0.008 м. Высота канала составляла 0.004 м. Канал устанавливали в горизонтальной плоскости с точностью  $\pm 0.30$ . Температура горячей пластины поддерживалась на заданном уровне с помощью электрического нагревателя, температура холодной пластины – водяным термостатом. Измерения температуры проводили с помощью многозаходных медь-константовых термопар, спаи которых располагались по центру канала в теле пластин в не-



**Рис. 2** Зависимость коэффициента захвата от перепада температур между пластинами канала:  
 $r_g = 15.5$  нм;  $V = 0.39 \cdot 10^{-2}$  м/с;  $\lambda_i / \lambda_e = 243$ .

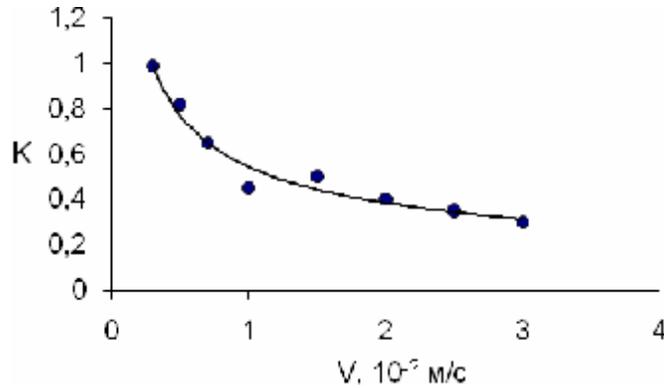
посредственной близости к внутренней поверхности канала. В качестве генератора аэрозолей использовали генератор [8] хлористого натрия ( $\lambda_i / \lambda_e = 243$ , где  $\lambda_i$ ,  $\lambda_e$  – коэффициент теплопроводности частицы и газа, соответственно) для генерирования аэрозолей, размерами 10...300 нм. Для получения более крупного аэрозоля (до 0.7 мкм по радиусу), аэрозоль пропускали через укрупнитель типа КУСТ [9]. Определение размеров и степени полидисперсности аэрозольных частиц осуществлялся с помощью седиментационной камеры, если размер частиц  $r > 0.3$  мкм, и с помощью веерных фильтров (диффузионный метод) при  $r < 0.3$  мкм.

Процесс образования аэрозоля имел несколько стадий. На первой стадии (1-ая печь) происходило образование высокодисперсного аэрозоля фтористого натрия, на второй стадии (2-я печь) на частицах фтористого натрия, как на ядрах, конденсировались пары хлористого натрия. На 3-ей стадии (3-я печь) протекало дальнейшее укрупнение и перестройка спектра размеров. После каждой стадии размер частиц увеличивался.

Скорость осаждения частиц (поперечная скорость движения частиц) тесно связана с экспериментально измеряемой величиной коэффициента захвата, т.е. определения доли частиц, осевших в канале к общему числу частиц, вошедших в канал.

В работе определяли коэффициент захвата в зависимости от перепада температур между пластинами канала (рис. 2) при фиксированной скорости течения в канале и размере частиц. Из рисунка следует, что осаждение частиц возрастает с ростом перепада температур. На рис. 3 показана зависимость коэффициента захвата от скорости течения в канале. С увеличением продольной скорости течения осаждение частиц уменьшается, т.к. уменьшается время нахождения частиц в канале.

Скорость осаждения частиц на стенки канала в общем случае обусловлена тремя процессами: седиментацией, термофорезом и броуновской диффузией, степень влияния которых зависит от размера частиц.



**Рис. 3** Зависимость коэффициента захвата от скорости течения газа в канале:  
 $r = 12.5 \text{ нм}$ ;  $\dot{N}T = 1.25 \cdot 10^{-3} \text{ К/м}$ ;  $\lambda_i / \lambda_e = 243$ .

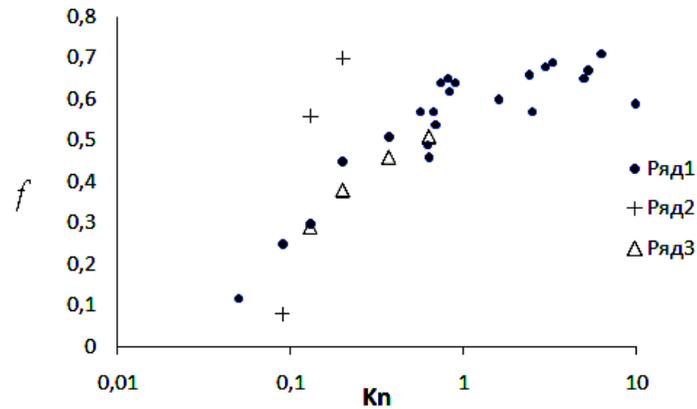
Система уравнений, описывающая теплоперенос в плоском щелевом разнотемпературном канале имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_z}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \\ \frac{\partial P}{\partial z} = \mu \frac{\partial^2 V_z}{\partial x^2}; \\ \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0; \\ V_x \frac{\partial N}{\partial x} + V_z \frac{\partial N}{\partial z} - D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} = 0; \\ x = 0, \quad T = T_1; \\ x = h, \quad T = T_2; \\ N(0, z) = N(h, z) = 0; \\ N(x, 0) = N_0; \\ V_x = -f \cdot \frac{n}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} + V_g. \end{aligned}$$

Коэффициент захвата связан с коэффициентом проскока следующей зависимостью.

$$K_{np} = 1 - K = \frac{1}{\langle V_z \rangle} \int_0^h V_z(x) N_z(x) dx;$$

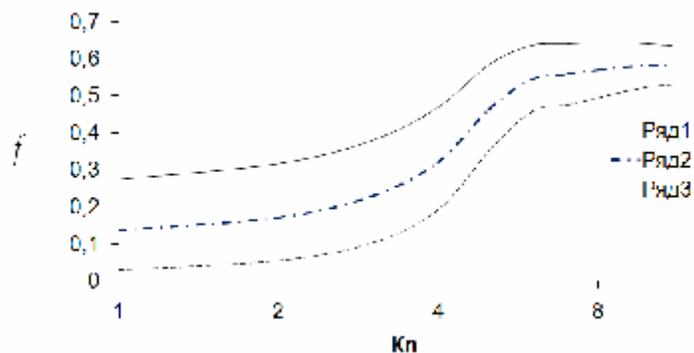
где  $N(x, z)$  – численная концентрация аэрозольных частиц;  $D$  – коэффициент броуновской диффузии частиц;  $V_z$  – продольная составляющая скорости частицы;  $V_x$  – поперечная составляющая скорости частицы;  $V_g$  – скорость под действием силы тяжести;  $\nu$  – кинематическая вязкость;  $f$  – приведенная скорость термофореза, скалярная величина, зависящая от характеристик газовой среды и частицы, а также от числа Нуссельта.



**Рис.4** Экспериментальные данные приведенной скорости термофореза: ряд 1 – наши экспериментальные данные, ряд 2 – данные работы [10], ряд 3 – данные работы [11].

Система уравнений решалась численно методом конечных разностей с использованием неявной четырехточечной однородной схемы. Такая схема расчета дает возможность, по измеренным характеристикам осаждения частиц при движении в плоском разнотемпературном канале, определить скорость термофореза аэрозольных частиц.

При построении модели были введены некоторые упрощающие предположения. При записи уравнений предполагалось, что процесс теплообмена установившийся. Однако известно, что на входе в канал существует участок, где значения температур и скоростей отличны от их значений на бесконечности. Это участок тепловой и гидродинамической стабилизации потока. Расчеты участков показали, что их величина несущественна по сравнению с длиной канала. Таким образом, экспериментальная модель реализует предположения теории и позволяет использовать её для определения скорости термофореза.



**Рис.5** Сравнение экспериментальных данных с данными работы [12, 13]: ряд 1 –  $\alpha_\tau = \alpha_e = 1$ , ряд 2 – экспериментальные данные; ряд 3 –  $\alpha_\tau = 1$ ,  $\alpha_e = 0.6$ .

На рис. 4 показаны наши экспериментальные данные и данные других авторов для аэрозоля хлористого натрия.

Сравнение наших экспериментальных данных с имеющимися теориями для переходного режима течения газа показало, что зависимости Береснева С.А., Черняка В.Г. [12,13] при коэффициентах аккомодации  $\alpha_t = 1$ ,  $\alpha_e = 0.8$  наилучшим образом описывают наши экспериментальные данные [14,15].

Отсутствие надежных данных по коэффициентам аккомодации не позволяет провести более точное сравнение. Для переходной области течения теоретические зависимости скорости термофореза монотонно возрастают с увеличением числа Кн кроме зависимости [4] и при  $Kn \approx 10$  выходят на Вальдмановский предел. Экспериментальные данные также дают монотонно возрастающую зависимость.

### Литература:

1. *Epstein P.S.* Zur Theorie des Radiometers // Zeitschrift fur Physik. – 1929. – Bd 54, H.7-8. – S. 537-563.
2. *Баканов С.П., Дерягин Б.В.* О теории термопреципитации высокодисперсных систем // Коллоидный журнал. – 1959. – Т.21, № 4. – С. 377-384.
3. *Brock J.R.* On the Theory of Thermal Forces // Journal of Colloid and Interface Science – 1962. – Vol. 17. – P. 768-780.
4. *Dwyer H.A.* Thirteen-Moment Theory of the Thermal Force on a Spherical Particle // Physics of Fluids. – 1967. – Vol. 10, № 5. – P. 976-985.
5. *Lipatov G.N., Chernova E.A.* Thermophoresis of highly dispersed aerosols // Journal of Aerosol Science. – 1989. – Vol.20, № 8. – P.931-933.
6. *Чернова Е.А.* Термофорез высокодисперсных аэрозолей. / Дисс. канд. физ.-мат. наук. – 1987. – 158 с.
7. *Коган Я. И.* Молекулярные ядра конденсации // Доклады АН СССР. – 1965. – Т. 161, №2. – С. 388-391.
8. *Espenscheid W.F., Matijevic E., Kerker M.* Aerosol Studies by Light Scattering. III Preparation and Particle Size Analysis of sodium Chloride Aerosols of narrow soze distribution // Journal of Chemical Physics. – 1964. – Vol. 68, N 1. – P. 2831-2842.
9. *Коган Я.И., Бурнашева З.А.* Укрупнение и измерение ядер конденсации в непрерывном потоке // Журнал физической химии. – 1960. – Т. 34, № 12. – С. 2630-2639.
10. *Сторожилова А.И., Щербина Г.И.* Измерение скорости термофореза крупных аэрозольных частиц и применение результатов измерения к определению коэффициента теплового скольжения газа // Доклады АН СССР. – 1974. – Т. 217, № 2. – С. 386-389.
11. *Prodi F., Santacihara G.* Measurements of thermophoresic velocities of aerosol particles in the transition region // Journal Aerosol Science. – 1979. – Vol. 10, № 4. – P. 421 - 425.
12. *Береснев С.А., Черняк В.Г.* Термофорез сферической аэрозольной частицы при произвольных числах Кнудсена. Постановка задачи и метод решения // Теплофизика высоких температур. – 1986. – Т. 24, № 2. – С. 313-321.

13. Береснев С.А., Черняк В.Г. Термофорез сферической аэрозольной частицы при произвольных числах Кнудсена. Обсуждение результатов // Теплофизика высоких температур. – 1986. – Т. 24, № 3. – С. 549 -557.
14. Чернова Е.А., Турецкий А.Е., Липатов Г.Н., Копыт Н.Х. Экспериментальное исследование термофореза умеренно-крупных аэрозольных частиц // Прикладные задачи математики и механики. XV научная конференция ученых Украины, Беларуси, России, 17-21 сент. 2007г., Севастополь / Тез. докл. – Севастополь: НТУ. – 2007. – С.162-163.
15. Чернова Е.А., Турецкий А.Е., Липатов Г.Н., Копыт Н.Х. Термофорез умеренно-крупных частиц // Дисперсные системы. XXII научная конференция стран СНГ, 22-26 сент. 2008 г., Одесса, Украина / Тез. докл. – Одесса: Астропринт, 2008. – С.375-376.

***Chernova E.A., Turetsky A.E., Lipatov G.N., Kopyt N.Kh***

### **Thermophoresis of moderately large particles.**

#### SUMMARY

*Experimental data of thermophoresis rate of aerosol moderately large particles are obtained. Thermophoresis rate determination method based upon aerosol particles trapping coefficient measuring in plane-slot channel of different temperatures is described. Comparison with existing theoretical and experimental researches is given. It's determined that obtained results are in good agreement with Beresnev S.A., Chernyak V.G. dependence when accommodation coefficients possess the values:  $\alpha_{\tau} = 1$ ,  $\alpha_e = 0.8$ .*

***Чернова Е.О., Турецкий О.Е., Липатов Г.М., Копит М.Х.***

### **Термофорез помірно великих частинок**

#### АНОТАЦІЯ

*Отримані експериментальні дані швидкості термофорезу помірно великих аерозольних частинок. Описаний метод визначення швидкості термофорезу, що оснований на вимірюванні коефіцієнту захоплення аерозольних частинок в плоскому щілинному різномінературному каналі. Приводиться порівняння з наявними теоретичними і експериментальними дослідженнями. Встановлено, що при коефіцієнтах акомодатії  $\alpha_{\tau} = 1$ ,  $\alpha_e = 0.8$ , отримані дані добре описуються залежністю Береснева С.А., Черняка В.Г.*

УДК 536.46

*Калинчак В.В., Черненко А.С., Мойса А.А.*

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

## **Критические и устойчивые условия высокотемпературного теплообмена химически активной частицы для реакции первого порядка**

*Проведен анализ критических и устойчивых режимов высокотемпературного теплообмена, определяющих самовоспламенение, зажигание, самопроизвольное потухание и горение частиц в газообразном окислителе. Использование разложения Франк-Каменецкого аррениусовской экспоненты, которое не учитывает конечность доли способных прореагировать активных молекул, заметно сказывается на критических параметрах при воспламенении и потухании, а также на условиях вырождения критических условий. Получены выражения для безразмерных параметров и диффузионно-кинетического отношения в точке вырождения. Проиллюстрирована применимость стационарного подхода для предсказания поведения временных зависимостей диаметра и температуры химически активной частицы.*

Одним из первых, кто в явном виде рассмотрел математическую теорию критических явлений теплообмена и получил критические условия гетерогенного воспламенения и потухания частиц для реакций первого порядка с учетом массопереноса к ее поверхности, был Д. Франк-Каменецкий [1, 2]. В предложенной модели Франк-Каменецким использовано линейное представление температурного показателя степени в аррениусовской экспоненте, основанное на предположении малости предвоспламенительного разогрева по сравнению с температурой газовой среды. Это предположение справедливо при описании критических условий при достаточно больших самоускорениях экзотермической химической реакции ( $E / RT_g \gg 1$ ) и больших тепловых эффектах ( $Q_a C_a / c_g T_g \gg 1$ ).

Рассмотрим систему уравнений для изменения температуры и диаметра химически активной частицы, обменивающейся теплом с окружающим ее газом по закону Ньютона-Рихмана [3,4]. На поверхности частицы протекает гетерогенная экзотермическая химическая реакция первого порядка  $v_c A_c(\text{sol}) + v_o A_o(\text{gas}) \rightarrow v_b B(\text{gas})$  с образованием газообразного окислителя. Также учитывается массоперенос окислителя из газа к поверхности частицы. В этом случае, когда  $Bi \ll 1$ ,  $Lu = 1$  и  $a_g \gg a_c$ , динамика изменения температуры частицы описывается уравнениями:

$$\frac{1}{6} c_c \rho_c d \frac{\partial T}{\partial t} = Q_a C_a \rho_g \frac{k\beta}{k + \beta} - \alpha(T - T_g), \quad T(t = 0) = T_b, \quad (1)$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \alpha = c_g \rho_g \beta.$$

Диаметр частицы уменьшается с течением времени

$$-\frac{1}{2} \rho_c \frac{\partial d}{\partial t} = \frac{v_c M_c}{v_o M_o} C_a \rho_g \frac{k \beta}{k + \beta}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (2)$$

$$\beta = \frac{D \cdot Nu}{d}, \quad D = D_0 \left( \frac{T_{g^*}}{T_{g0}} \right)^n.$$

Здесь  $Q_a$  – тепловой эффект реакции, рассчитанный на килограмм активного компонента;  $C_a$  – относительная массовая концентрация окислителя химической реакции, находящегося в газовой фазе;  $k$  – константа химической реакции;  $E$  – энергия активации;  $\beta$  – коэффициент массопереноса;  $\alpha$  – коэффициент теплообмена;  $d$  – диаметр частицы;  $T, T_g$  – температура частицы и газа;  $M_c, M_o$  – молярные массы материала частицы и окислителя.

Для дальнейшего анализа критических условий тепломассообмена удобно ввести безразмерные величины:

$$\theta = \frac{T - T_g}{RT_g^2} E, \quad \delta = Se(T_g) \cdot \xi = \frac{Q_a C_a \rho_g k(T_g) E}{\lambda_g Nu \cdot RT_g^2} d, \quad \delta_b = \frac{Q_a C_a \rho_g k(T_g) E}{\lambda_g Nu \cdot RT_g^2} d_b,$$

$$\xi = \frac{\gamma_Q}{\gamma_g^2} = \frac{Q_a C_a E}{c_g RT_g^2}, \quad \tau = \frac{t}{t_{ch}}, \quad t_{ch} = \frac{V_c c_c \rho_c RT_g^2}{S_c Q_a \rho_{gs} C_a k(T_g) E},$$

$$\gamma_Q = \frac{Q_a C_a R}{c_g E} = \frac{T_Q}{T_E}, \quad \gamma_g = \frac{RT_g}{E} = \frac{T_g}{T_E}, \quad \gamma_c = \frac{1}{3} \frac{v_c M_c}{v_o M_o} \frac{c_c}{c_g} C_a.$$

В этом случае система уравнений (1) и (2) сведется к виду

$$\frac{\delta}{\delta_b} \cdot \frac{d\theta}{d\tau} = (1 + Se)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right) - \frac{\theta}{\delta}, \quad \theta(t=0) = \theta_b, \quad (3)$$

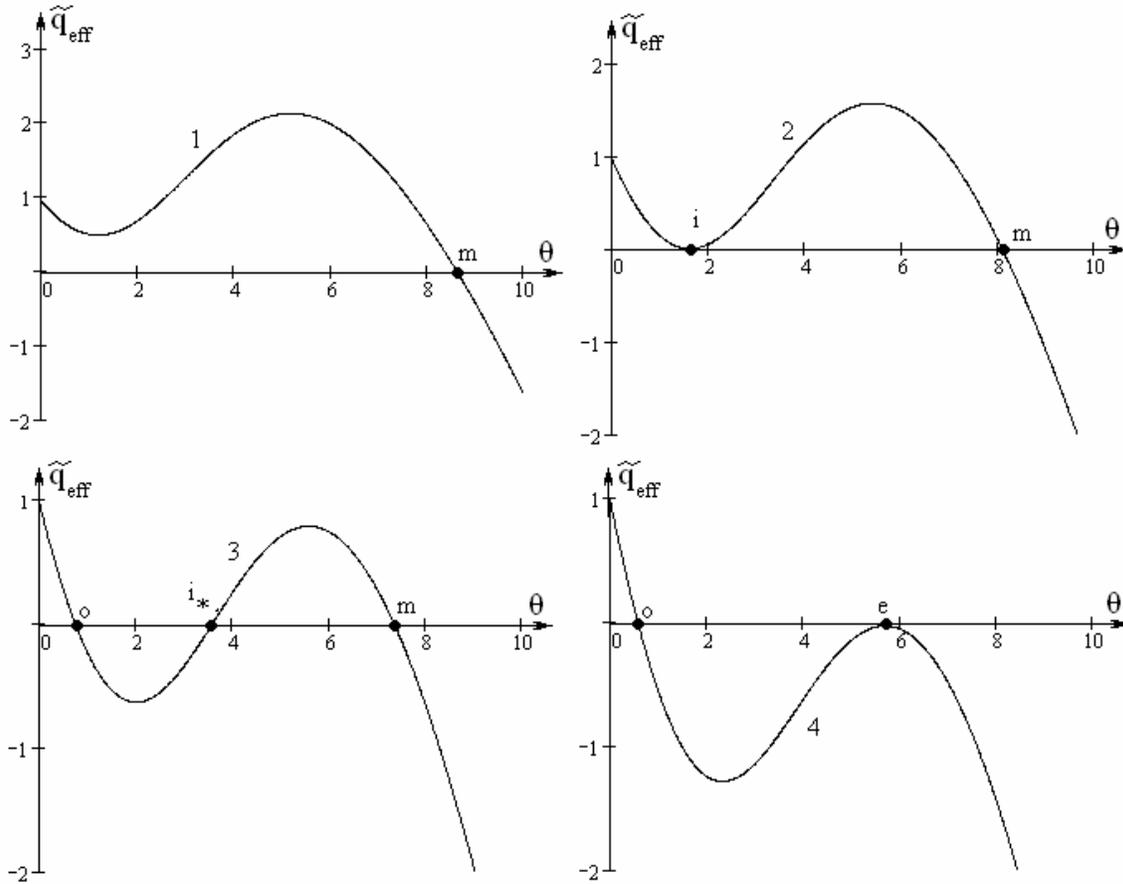
$$\frac{d\delta}{d\tau} = -\gamma_c \frac{\delta_b}{\xi} \cdot (1 + Se)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right), \quad \delta(t=0) = \delta_b, \quad (4)$$

$$Se = \frac{\delta}{\xi} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right).$$

Анализ критических и устойчивых условий удобно провести с помощью зависимостей эффективной плотности тепловыделения  $\vartheta_{eff}$  от температуры, где за  $\vartheta_{eff}$  обозначим правую часть уравнения (3):

$$\vartheta_{eff} = \vartheta_{ch} - \vartheta_h, \quad \vartheta_{ch} = \left(1 + \frac{\delta}{\xi} \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right)\right)^{-1} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta}\right), \quad \vartheta_h = \frac{\theta}{\delta}.$$

В зависимости от значения  $\delta$  существует несколько точек пересечения кривой зависимости эффективной плотности тепловыделения  $\vartheta_{eff}$  от температуры с



**Рис. 1.** Зависимость эффективной плотности тепловыделения от температуры  $q_{eff}^{\sim}(\theta)$  при  $\xi = 10, \gamma_g = 0.1$ ; 1)  $\delta = 0.60$ ; 2)  $\delta = 0.48$ ; 3)  $\delta = 0.40$ ; 4)  $\delta = 0.35$ .

осью абсцисс. При достаточно больших  $\delta$  (рис.1, кривая 1) существует только одна точка  $m$ , которая соответствует высокотемпературному устойчивому квазистационарному состоянию: при любых малых изменениях температуры частицы вблизи этой точки она стремится к своему стационарному значению. Данная ситуация относится к случаю самопроизвольного перехода на высокотемпературный режим тепломассообмена. Точка  $m$  характеризуется следующими условиями:

$$q_{eff}^{\sim} = 0, \quad \frac{\partial q_{eff}^{\sim}}{\partial \theta} < 0.$$

При уменьшении  $\delta$  при некотором его значении возникает точка  $i$ , соответствующая неустойчивому стационарному состоянию, и определяющая критическое условие воспламенения независимо от начальной температуры (рис.1, кривая 2). При значениях  $\delta > \delta_i$  (рис.1, кривая 1) частица будет самопроизвольно переходить на высокотемпературный режим окисления. Для определения параметров точки  $i$  необходимо рассмотреть условия

$$\varphi_{eff} = 0, \frac{\partial \varphi_{eff}}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial^2 \varphi_{eff}}{\partial \theta^2} > 0.$$

Точка *e* соответствует критическому условию потухания (рис.1, кривая 4) и определяется условиями

$$\varphi_{eff} = 0, \frac{\partial \varphi_{eff}}{\partial \theta} = 0, \frac{\partial^2 \varphi_{eff}}{\partial \theta^2} < 0.$$

При значениях  $\delta < \delta_e$  частица будет самопроизвольно переходить на низкотемпературный режим окисления.

В области значений  $\delta_e < \delta < \delta_i$  существует три стационарных состояния, которая носит название гистерезисной области (рис.1, кривая 3). Низкая и высокая стационарная температура соответствуют низко- (точка *o*) и высокотемпературным (точка *m*) устойчивым стационарным режимам теплообмена и скоростей химических реакций. Среднее значение температуры (т. *i*\*) определяет влияние начальной температуры на критические условия вынужденного воспламенения. При этом выполняются следующие условия:

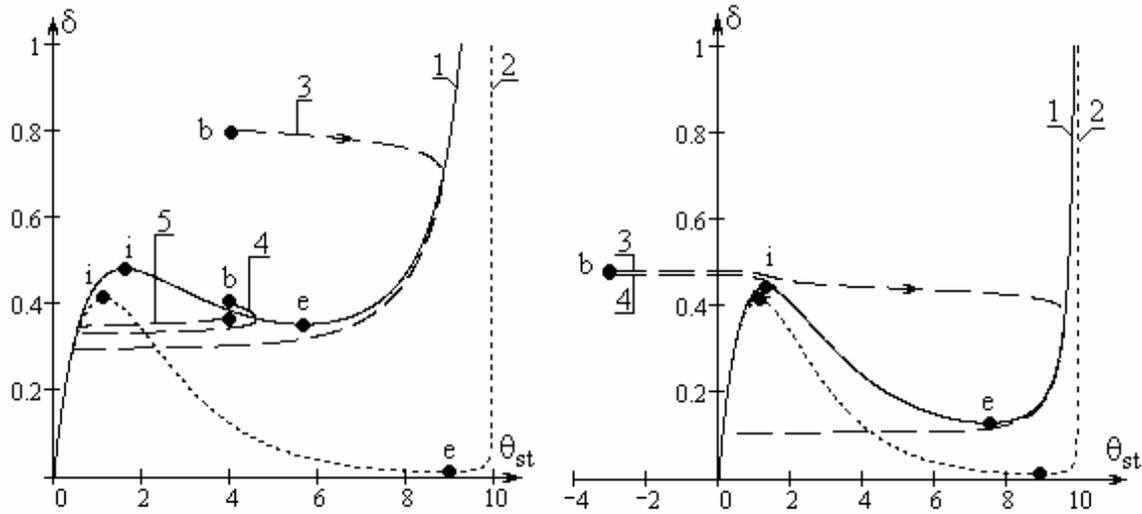
$$\varphi_{eff} = 0, \frac{\partial \varphi_{eff}}{\partial \theta} > 0.$$

При начальных температурах частицы ниже этой критической величины ( $\theta_b < \theta_{bi^*}$ ) температура частицы убывает до тех пор, пока не наступит низкотемпературный режим окисления (точка *o*). При начальных температурах частицы выше критического значения ( $\theta_b > \theta_{bi^*}$ ) происходит ее вынужденное зажигание и температура частицы повышается до температуры горения (высокотемпературный режим теплообмена, точка *m*).

Рассмотрим все стационарные состояния, которые образуются в результате изменения параметра  $\delta$ , что приводит к изменению температуры частицы  $\theta_{st}$ . При этом должно выполняться условие стационарности. Т. е. совокупность стационарных состояний описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{\partial \varphi_{eff}}{\partial \theta} \partial \theta + \frac{\partial \varphi_{eff}}{\partial \delta} \partial \delta = 0 \text{ или } \frac{\partial \delta}{\partial \theta} = - \frac{\frac{\partial \varphi_{eff}}{\partial \theta}}{\frac{\partial \varphi_{eff}}{\partial \delta}}.$$

В критических точках *i* и *e*, соответствующих воспламенению и потуханию, выполняется условие Семенова  $\partial \varphi_{eff} / \partial T = 0$  и, так как величина  $\partial \varphi_{eff} / \partial \delta$  всегда положительна (несложно проверить), и, следовательно,  $\partial \delta / \partial \theta = 0$  при условии постоянства концентрации активного компонента. Несложно показать, что точка *i* – максимум на зависимости безразмерного диаметра от температуры частицы, а точка *e* – минимум. Точки стационарного низкотемпературного (окисление, точка *o*) и высокотемпературного (горение, точка *m*) окисления характеризуются условием  $\partial \varphi_{eff} / \partial \theta < 0$  и, следовательно, условием  $\partial \delta / \partial \theta > 0$ .



**Рис. 2.** Зависимость безразмерного диаметра от стационарной температуры  $\delta(\theta)$ , найденная по формуле (5) (сплошная, кривая 1) и (6) (пунктир, кривая 2) при  $\xi = 10$ ,

а)  $\gamma_g = 0.1, \gamma_Q = 0.1$ ; б)  $\gamma_g = 0.05, \gamma_Q = 0.025$ .

Фазовые зависимости  $d(q)$  из решения системы уравнений (3), (4):

а)  $\theta_b = 4$ ;  $\delta_b = 0.8$  (кривая 3),  $\delta_b = 0.4$  (кривая 4),  $\delta_b = 0.37$  (кривая 5)

б)  $\theta_b = -3$ ;  $\delta_b = 0.48$  (кривая 3),  $\delta_b = 0.47$  (кривая 4).

Таким образом, критические условия воспламенения и потухания х.р.с. можно определить, как экстремумы на зависимости безразмерного диаметра или безразмерного коэффициента теплообмена  $\tilde{a} = 1/d$  от стационарной температуры.

Из условия стационарности  $\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 0$  из (3) имеем:

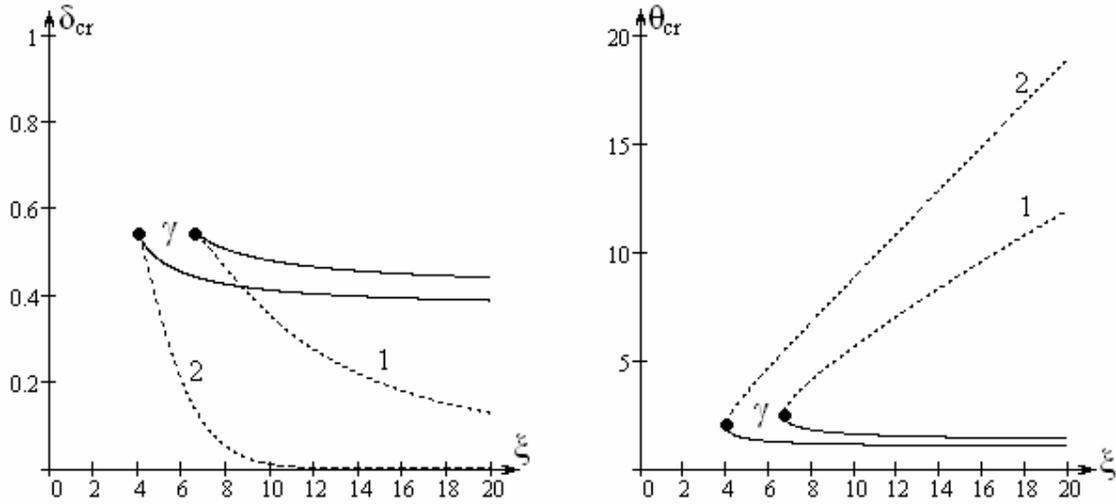
$$\delta = \theta \left( 1 - \frac{\theta}{\xi} \right)^{-1} \exp \left( -\frac{\theta}{1 + \gamma_g \theta} \right). \quad (5)$$

Франк-Каменецкий в [1, 2], применяя знаменитое разложение аррениусовской экспоненты ( $\gamma_g \theta \ll 1$ ), анализирует критические условия воспламенения и потухания, исследуя условие стационарности в виде

$$\delta = \theta \left( 1 - \frac{\theta}{\xi} \right)^{-1} \exp(-\theta). \quad (6)$$

Рассмотрим, каким образом сказывается на критических условиях теплообмена частицы с газом, предположение  $\gamma_g \theta \ll 1$ . Учет параметра  $\gamma_g$  в аррениусовской экспоненте ограничивает значение экспоненты и определяет конечность доли активных молекул, способных прореагировать.

На рис. 2 представлены зависимости в безразмерном виде диаметра ( $\delta$ ) от стационарной температуры частицы (5) и (6). На данных зависимостях наблюдается два экстремума: максимум соответствует критическому условию воспламенения ( $i$  – ignition), минимум – критическому условию потуханию ( $e$  – extinction). Отметим, что при сравнительно больших значениях  $\xi$  (рис. 2а) кри-



**Рис. 3.** Зависимость критических значений безразмерного диаметра  $\delta_{i,e}$  (а) и температуры  $\theta_{i,e}$  (б) от параметра  $\xi$  при  $\gamma_g = 0.1$ :

1) зависимости (7) и (8); 2) зависимость (9).

— — критические значения, соответствующие воспламенению,

- - - - - критические значения, соответствующие потуханию.

тические значения  $\delta_i$  и  $\theta_i$ , соответствующие воспламенению и полученные из (5) и (6), уже значительно отличаются друг от друга. Для критических условий при потухании это отличие еще более существенное. С уменьшением параметра  $\gamma_g$  различие между критическими условиями при воспламенении достаточно быстро уменьшается (рис.2б). Однако, критические условия при потухании даже при небольших значениях  $\gamma_g$  могут существенно отличаться. Вырождение критических условий происходит при некотором минимальном значении  $\xi_{\gamma}$ , величина которого зависит от параметра  $\gamma_g$ . Поэтому просто необходимо при определении критических условий учитывать конечность числа молекул, которые реагируют, т.е. параметр  $\gamma_g$  в аррениусовской экспоненте.

Для определения критических условий воспользуемся условием экстремума на зависимости  $\delta(\theta)$ :  $\frac{\partial \delta}{\partial \theta} = 0$ . В результате применения его для (5) получим квадратное уравнение для определения критических температур, решение которого

$$\theta_{i,e} = \frac{1}{\gamma_g^2 + \frac{1}{\xi}} \left( \frac{1}{2} - \gamma_g \mathbf{m} \frac{1}{2} \sqrt{1 - 4\gamma_g - \frac{4}{\xi}} \right). \quad (7)$$

С учетом (5) безразмерный критический диаметр равен

$$\delta_{i,e} = \theta_{i,e} \left( 1 - \frac{\theta_{i,e}}{\xi} \right)^{-1} \exp \left( - \frac{\theta_{i,e}}{1 + \gamma_g \theta_{i,e}} \right). \quad (8)$$

Знак «+» в (6) соответствует потуханию, а «-» – воспламенению.

Применение условия экстремума на зависимости (6) дает следующие значения критических параметров:

$$\begin{cases} \theta_{i,e} = \frac{\xi}{2} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4}{\xi}} \right), \\ \delta_{i,e} = \theta_{i,e} \left( 1 - \frac{\theta_{i,e}}{\xi} \right)^{-1} \exp(-\theta_{i,e}). \end{cases} \quad (9)$$

Как видно из рис. 3, существует минимальное значение параметра  $\xi$  (что соответствует некоторой минимальной концентрации активного компонента или максимальной температуре газа), при которой происходит вырождение критических условий при воспламенении и потухании. Это возможно, как следует из анализа (7), при равенстве нулю выражения под корнем:

$$\xi_\gamma = \frac{4}{1 - 4\gamma_g}. \quad (10)$$

Так, как  $\gamma_g > 0$ , то частица может воспламениться только при  $\xi_\gamma > 4$ . Применение разложения Франк-Каменецкого аррениусовской экспоненты дает значение  $\xi_\gamma = 4$ , которое является минимальным в более общем случае.

Подстановка (10) в (8) и (7) даст значения  $\delta_i = \delta_e = \delta_\gamma$  и  $\theta_i = \theta_e = \theta_\gamma$  в точке вырождения:

$$\delta_\gamma = \frac{4}{e^2}, \quad \theta_\gamma = \frac{2}{1 - 2\gamma_g}.$$

С ростом температуры газа  $\delta_\gamma$  остается неизменным, а  $\theta_\gamma$  возрастает. Пренебрежение  $\gamma_g$  в аррениусовской экспоненте приводит к тому же результату для  $\delta_\gamma$ , и к значению температуры  $\theta_\gamma = 2$ .

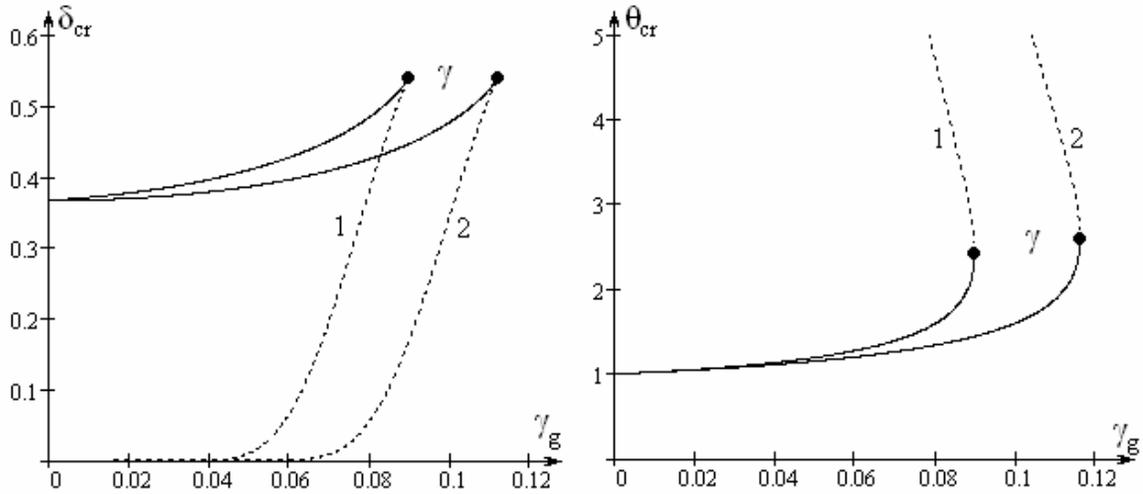
При воспламенении критерий Семенова, являющийся отношением диффузионного к кинетическому сопротивлений ( $Se = k/\beta$ ) и указывающийся на область протекания химической реакции, меньше единицы. Это указывает, что лимитирующей стадией химического преобразования является именно скорость химической реакции. Критерий в точке вырождения уменьшается с ростом параметра  $\gamma_g$ .

$$Se_\gamma = 1 - 4\gamma_g.$$

В случае подхода Франк-Каменецкого эта величина постоянна и равна  $Se_\gamma = 1$ .

Представляя параметр  $\xi = \frac{\gamma_Q}{\gamma_g^2}$  из (10) определим предельные значения

безразмерных параметров, связанных напрямую с концентрацией активного компонента  $\gamma_Q$  и температурой газа  $\gamma_g$  при постоянном значении другого параметра:



**Рис. 4.** Зависимость критических значений безразмерного диаметра  $\delta_{i,e}$  (а) и температуры  $\theta_{i,e}$  (б) от безразмерной температуры газа  $\gamma_g$  при  $\gamma_Q = 0.5$ :

1) зависимости (7) и (8); 2) зависимость (9).

----- критические значения, соответствующие потуханию,

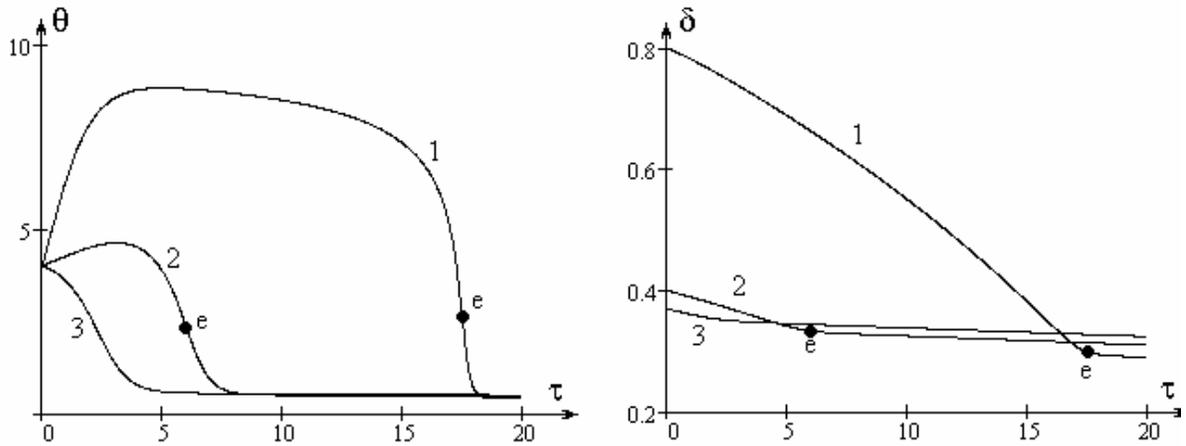
———— критические значения, соответствующие воспламенению.

$$\gamma_{gy} = \frac{1}{2(1 + \sqrt{1 + 1/\gamma_Q})}, \quad \gamma_{Qy} = \frac{4\gamma_g^2}{1 - 4\gamma_g}. \quad (11)$$

Так, как безразмерная величина  $\xi$  зависит и от концентрации активного компонента и температуры газа, рассмотрим каким образом от них зависят безразмерные параметры, определяющие воспламенение и потухание. На рис. 4 представлены зависимости  $\delta_{i,e}(\gamma_g)$  и  $\theta_{i,e}(\gamma_g)$ . Как и следует из (11), с ростом величины  $\gamma_Q$  (при больших тепловых эффектах реакции или большом содержании окислителя) температура газа, при которой происходит вырождение критических условий, возрастает. При уменьшении температуры газа критические значения безразмерных диаметра  $\delta$  и температуры  $\theta$ , соответствующих условию воспламенению, стремятся к постоянным значениям, равным

$$\delta|_{\gamma_g \rightarrow 0} \rightarrow e^{-1}, \quad \theta|_{\gamma_g \rightarrow 0} \rightarrow 1.$$

Представленные выше стационарные и критические зависимости позволяют предсказывать поведение со временем температуры и диаметра частицы при различных значениях параметров. Наиболее интересны такие зависимости в случае самопроизвольных переходов на высокотемпературный режим теплообмена (рис.5, кривая 1), т.е.  $\delta_b > \delta_i$ . В этом случае через некоторое время (период индукции) температура  $\theta$  и число Франк-Каменецкого  $\delta$  достигают квазистационарных значений (рис.2, кривая 3). При дальнейшем окислении температура высокотемпературного теплообмена падает с уменьшением безразмерного диаметра частицы, что объясняется увеличением теплотерь с газом. При достижении определенных критических значений температуры и



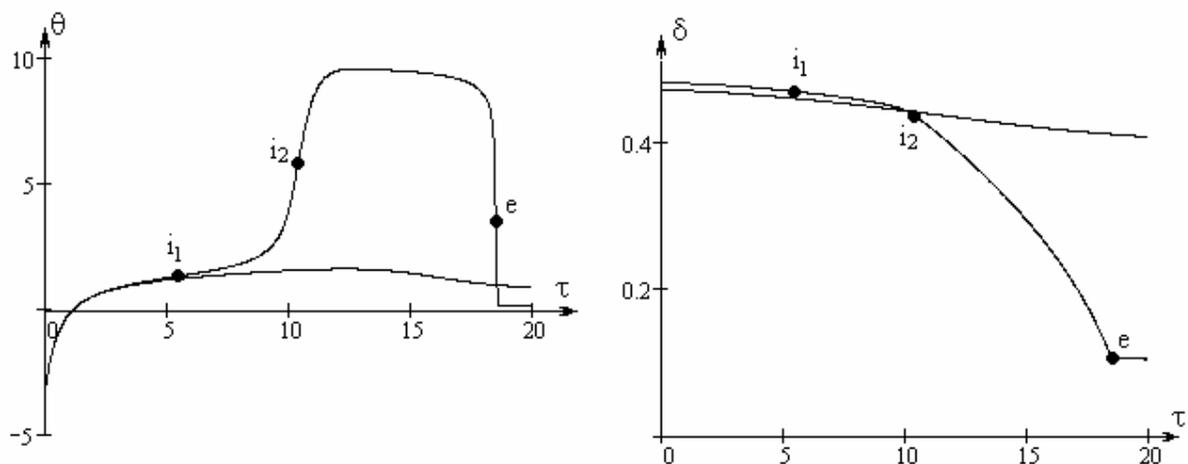
**Рис. 5.** Временные зависимости безразмерной температуры  $\theta$  и диаметра  $\delta$  при  $\theta_b = 4, \xi = 10, \gamma_g = 0.1, \gamma_c = 0.025$ .  
 1)  $\delta_b = 0.8$ , 2)  $\delta_b = 0.4$ , 3)  $\delta_b = 0.37$ .

диаметра частицы происходит самопроизвольное потухание частицы. При этом практически скачкообразно меняется скорость изменения диаметра частицы, и температура заметно понижается до устойчивого стационарного значения. Условия, при котором происходит самопроизвольное потухание (точка *e*, рис.5), можно охарактеризовать условием минимума на эффективной плотности тепловыделения (временной производной температуры):

$$q_{eff} < 0, \frac{\partial q_{eff}}{\partial q} = 0, \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial q^2} > 0.$$

Для области вынужденных переходов на высокотемпературные режимы теплообмена ( $\delta_e < \delta_b < \delta_i$ ) достижение высокотемпературных квазистационарных состояний может не наблюдаться. Для выбранного значения начальной температуры при  $\delta_b > \delta_{i*}$  температура частицы начинает повышаться (рис. 5, кривая 2). В связи с превышением скорости уменьшения диаметра над скоростью увеличения температуры частицы она начинает потухать, не достигнув высокотемпературного режима окисления (рис.2, кривая 4). При  $\delta_b < \delta_{i*}$  температура частицы монотонно уменьшается (рис.5, кривая 3) до устойчивого стационарного низкотемпературного состояния (рис.2, кривая 5).

Как отмечалось ранее, при  $\delta_b > \delta_i$  частица самопроизвольно переходит на высокотемпературный режим теплообмена независимо от начальной температуры. Однако вследствие уменьшения диаметра в процессе окисления величина  $\delta_i$  (в зависимости от начальной температуры) может быть больше соответствующей величины, рассчитанной из стационарной зависимости (рис. 2б). При достаточно низкой начальной температуре частицы, на начальном этапе она ведет себя практически как инертная (рис. 6). В точке  $i_1$ , которая характеризует окончание начальной стадии (стадии прогрева), при  $\delta_b > \delta_i$  начинается существенное увеличение температуры за счет экзотермической химической



**Рис. 6.** Временные зависимости безразмерной температуры  $\theta$  и диаметра  $\delta$  при  $\theta_b = -3$ ,  $\xi = 10$ ,  $\gamma_g = 0.05$ ,  $\gamma_c = 0.025$ .  
1)  $\delta_b = 0.48$ , 2)  $\delta_b = 0.47$ .

реакции. Точка  $i_2$  характеризует окончание процесса воспламенения. Частицы выходят на квазистационарный режим теплообмена, при котором скорость изменения диаметра существенна.

Таким образом, в работе показана необходимость учитывать в разложении аррениусовской экспоненты параметр  $\gamma_g$ , что связано конечностью доли активных молекул, способных прореагировать. Это заметно сказывается на критических параметрах при воспламенении и потухании, а также на условия их вырождения. Получены выражения для безразмерных параметров и диффузионно-кинетического отношения в точке вырождения. Проиллюстрирована применимость стационарных зависимостей для предсказания поведения временных зависимостей диаметра и температуры химически активной частицы.

### Литература:

1. Франк - Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 491 с.
2. Золотко А.Н. Теория воспламенения: учебное пособие.– Одесса. – 1985. – 82с.
3. Вулис Л.А. Тепловой режим горения. – М.-Л.: Госэнергоиздат. – 1954. – 288 с.
4. Калинин 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.
5. Калинин В.В., Орловская С.Г., Калинин А.И. Гетерогенное воспламенение и потухание частицы с учетом теплообмена излучением // Инженерно-физический журнал. – 1992. – Т. 62., № 3. – С. 436-442.

*Kalinchak V.V., Chernenco A.S., Moysa A.A.*

**Critical and stable conditions of reactive particle high-temperature heat mass exchange for first order reaction**

SUMMARY

*Analysis of critical and stable modes of high-temperature heat mass exchange is carried out. These modes determine spontaneous combustion, ignition, spontaneous extinction and burning of particles in gaseous oxidizer. Applying Franck-Kameneckiy expansion of Arrhenius exponent, that doesn't consider fraction finiteness of capable-to-react active molecules, substantially influences critical parameters during ignition and extinction as well as degeneracy condition of critical conditions. Expressions of dimensionless parameters and diffusion-kinetic ratio at point of degeneracy are obtained. Applying of stationary approach for behavior prediction of reactive particle diameter and temperature time dependences is illustrated.*

*Калінчак В.В., Черненко О.С., Мойса О.А.*

**Критичні та стійкі умови тепломасообміну хімічно активної частинки для реакції першого порядку**

АНОТАЦІЯ

*Проведений аналіз критичних і стійких режимів тепломасообміну, що визначають самозаймання, запалення, самовільне погасання і горіння частинок в газоподібному окислювачі. Використання розкладання Франк-Каменецького арреніусівської експоненти, яке не враховує скінченність частки здатних прореагувати активних молекул, помітно позначається на критичних параметрах при займанні і погасанні, а також на умовах виродження критичних умов. Отримані вирази для безрозмірних параметрів і дифузійно-кінетичного відношення в точці виродження. Проілюстрована застосовність стаціонарних залежностей для прогнозу поведінки часових залежностей діаметру і температури хімічно активної частинки.*

*Дорошенко А.В.\* , Казак И.И.\* , Глауберман М.А.\*\**

*\*Одесская государственная академия холода,  
\*\*ННВЦ при ОНУ имени И.И. Мечникова*

## **Тепломассообменная аппаратура для альтернативной системы кондиционирования воздуха**

*Рассмотрены существующие направления в разработке солнечных (альтернативных) систем кондиционирования воздуха. Приведены разработанные схемные решения для альтернативных систем кондиционирования воздуха АСКВ, основанные на открытом абсорбционном цикле с прямой регенерацией абсорбента. Показаны принципы конструирования теплообменной аппаратуры для солнечных кондиционирующих систем.*

**I. Состояние вопроса.** Необходимость в кондиционировании воздуха для теплового комфорта в жарких областях мира и изобилие солнечной энергии в этих регионах всегда увлекала разум ученых относительно того, как объединить их для пользы людей. Более того, по сравнению с другими применениями солнечной энергии, такими как отопление, самая большая потребность в охлаждении возникает именно тогда, когда солнечное излучение наиболее интенсивно, таким образом использование его в таком применении тем более привлекательно.

С точки зрения возможности реализации среди многочисленных тепловых применений солнечной энергии, солнечное охлаждение одно из наиболее сложных. Это без сомнений одна из причин, почему оно на сегодняшний день не так широко распространено как использование солнечной энергии для нужд отопления помещений и горячего водоснабжения. Сейчас недостаточно собирать, хранить и распределять тепло. Энергия должна быть преобразована в холод посредством соответствующих устройств, способных поглощать тепло при низкой температуре из кондиционируемого помещения и выбрасывать его в наружный воздух, имеющий высокую температуру. В терминах термодинамики можно сказать, что необходимы операции по перекачке тепла.

Рост потребности в кондиционировании воздуха в последние годы, особенно в местах с жарким и влажным климатом, таких как страны средиземноморья, накладывает значительный рост потребности в ресурсах первичной энергии. Энергосистемы общего пользования, имеющие свою пиковую нагрузку в самые жаркие летние дни, и часто сталкивающиеся с ситуациями, при которых происходит снижение напряжения или отключение отдельных потребителей вследствие дефицита мощности, едва способны справиться с нагрузкой[1].

Солнечные тепловые системы используют солнечное тепло, а не электричество для производства холода. Плоские солнечные коллекторы являются наиболее распространенным типом; они состоят из металлического абсорбера, накрытого стеклянными пластинами, и изоляционной оболочки. Вакуумные

солнечные коллекторы имеют более низкие тепловые потери и лучшие рабочие характеристики при высокой температуре. Эффективность солнечного коллектора, в основном, определяется рабочей температурой. При высокой рабочей температуре потери тепла в окружающую среду большие, коллектор поставляет меньше тепла. С другой стороны, тепловой двигатель или "термокомпрессор" в основном работают более эффективно при более высокой температуре. Солнечные тепловые системы проектируются с учетом эти двух противодействующих тенденций.

Абсорбционное охлаждение наиболее часто применяется для солнечного охлаждения. Оно требует очень низкой или не электрической подводимой мощности и, для той же производительности, физические размеры абсорбционной машины меньше чем адсорбционной из-за высокого коэффициента теплопередачи от абсорбента. Кроме того, текучесть абсорбента дает большую гибкость при реализации более компактных и эффективных машин. Современные абсорбционные технологии могут обеспечить КПД в пределах 0.3 – 1.2 на различных холодильных машинах. Выбор абсорбционной холодильной машины в основном зависит от рабочих характеристик используемого солнечного коллектора.

Открытое сорбционное охлаждение обычно называют осушительным охлаждением, так как сорбент используется для осушения воздуха. Для этого пригодны различные осушители в твердых и жидких фазах. По существу любые поглощающие воду сорбенты могут быть использованы как осушители. К примеру, силикагель, активированный алюминий, цеолит, LiCl и LiBr. Осушительными холодильными системами в настоящее время комплектуются АВОК системы, имеющие в системе каналов устройства управления вентиляцией влажностью и температурой. Испарительное охлаждение предлагает более высокое управление влажностью, чем другие технологии. Когда существует большие потребности в вентиляции и охлаждении, солнечные осушительное охлаждение является хорошей альтернативой.

Современные солнечные абсорбционные холодильные машины не привлекательны с точки зрения финансовых преимуществ. Основная причина – высокие капитальные затраты на солнечную холодильную систему, в которой обычно самая большая часть приходится солнечные коллекторы. Для снижения капитальных затрат абсорбционные холодильные машины должны работать с меньшими и более дешевыми солнечными коллекторами. То есть КПД любой холодильной машины должен быть увеличен или температура, приводящая в действие систему должна быть снижена. Маловероятно, что снижение стоимости может быть достигнуто только улучшением существующих холодильных машин. Это потребует разработки новых термодинамических циклов и рабочих тел [2].

В статье рассмотрены существующие направления в разработке солнечных (альтернативных) систем кондиционирования воздуха. Сорбционный цикл основан на осушительно-испарительном принципе. Испарительное охлаждение эффективно только в условиях сухого и жаркого климата. Для его использования без ограничения климатических условий наружный воздух предварительно

осушается, что делает последующий процесс испарительного охлаждения сред высокоэффективным. Для осушения воздуха применяются либо гранулированные твердые, либо жидкие сорбенты. В первом случае это адсорбенты, и в качестве их используют гранулированные цеолит, алюмогель, силикогель и пр. Здесь используют в аппаратном оформлении так называемые «вращающиеся колеса», сектора которых заполнены гранулированным адсорбентом и через отдельные сектора проходят потоки воздуха, осушаемого и регенерационного нагретого воздуха, что необходимо для восстановления адсорбента. Во втором случае это водные растворы хлористого лития, бромистого лития и др. Предварительный анализ показал преимущества жидких сорбентов, - абсорбентов, и позволил по теплофизическим свойствам выбрать композит на основе бромистого лития. Схемы на жидком сорбенте могут быть с прямой и непрямой регенерацией абсорбента.

Для поддержания непрерывности цикла сорбент следует восстанавливать до первоначальной концентрации (крепкий и слабый растворы абсорбента). Как правило, восстановление (регенерацию) проводят путем прокачивания через аппарат воздушного потока, нагретого до высокой температуры (порядка 130 град. для адсорбента, и порядка 60-90 град. для абсорбента). Солнечная регенерация абсорбента в открытых системах может быть:

- *прямой*, и протекать при непосредственном контакте воздушного потока и пленки абсорбента в воздушном солнечном коллекторе особого типа, то есть регенерация абсорбента здесь протекает при непосредственном воздействии солнечной радиации и воздушного потока;
- *непрямой*, что требует наличия отдельного регенератора-десорбера и солнечной нагревательной системы (гелиосистемы), или нагревателя комбинированного типа, обеспечивающего работу десорбера-регенератора.

*Непрямая солнечная регенерация абсорбента* в открытых системах предусматривает наличие десорбера с внешним, вынесенным, теплообменником, либо встроенным теплообменником [4,5], куда подается вода, нагретая в гелиосистеме. Обратная задача имеет место в абсорбере, где требуется охлаждение. Чаще всего для этой цели в схему вводят градирню. Очень привлекателен абсорбер с внутренним испарительным охлаждением, создание которого сопряжено с известными конструктивными сложностями.

*Прямая солнечная регенерация абсорбента* в открытых системах [6,7] протекает при непосредственном контакте воздушного потока и пленки абсорбента в воздушном солнечном коллекторе, то есть регенерация абсорбента здесь протекает при непосредственном и одновременном воздействии солнечной радиации и воздушного потока. В работе [13] был сделан вывод относительно преимуществ систем с прямой регенерацией абсорбента над системами с непрямой регенерацией. Этот вывод нуждается в подтверждении и конкретизации, поскольку в настоящее время находят применение оба типа систем и для каждого из них, как будет показано ниже, характерны как достоинства, так и проблемы практической реализации.

Один из вариантов альтернативной системы кондиционирования воздуха АСКВ с прямой регенерацией абсорбента был исследован в работе

P. Gandhidasan [по работе 13]. Интерес представляет использование солнечного коллектора-регенератора прямого типа (СК-Р), в котором гравитационное течение пленки абсорбента по наклоненному под определенным углом к горизонту СК-Р сопровождается противоточным движением воздушного потока, что обеспечивается солнечной энергией. То есть солнце здесь обеспечивает как поступление требуемого для регенерации абсорбента тепла, так и движение воздуха, выносящего влагу из регенератора. Очевидно, что такая система оказывается особенно чувствительной к уровню солнечной радиации и важную роль здесь играет бак-теплоаккумулятор. В работе приведены расчетные зависимости, характеризующие эффективность АСКВ из которых следует:

- с ростом температуры наружного воздуха эффективность АСКВ снижается; увеличение концентрации абсорбента (использовался раствор хлористого лития) приводит к ожидаемому росту эффективности процесса осушения воздуха;
- наиболее серьезно влияет на процесс осушения воздуха температурный уровень охлаждения воды в градирне, обслуживающей абсорбер (осушитель воздуха).

P. Gandhidasan [16] выполнил анализ технических характеристик осушительной холодильной системы с замкнутым циклом, использующей солнечную энергию для регенерации. Система, работающая в режиме вентиляции, используя жидкий осушитель, была предложена для таких мест как Дахран, Саудовская Аравия, где в летние месяцы существуют высокие уровни температуры и влажности. Осушенный наружный воздух, охлаждается адиабатно путем испарительного охлаждения, затем слабый раствор осушителя регенерируется с помощью солнечной энергии. Для данной холодильной системы было получено выражения для прогнозирования количества теплоты, удаленной из кондиционируемого помещения в зависимости от начальных параметров. Так же рассмотрено влияние параметров окружающего воздуха, излучения, температуры охлаждающей воды и концентрации раствора в осушителе. Было выполнено численное моделирование, обнаружившее, что все выше перечисленные параметры имеют значительное влияние на работу холодильной системы.

W.V. Ma и др. [по работе 13] выполнили детальный теоретический анализ двухступенчатой Li/H<sub>2</sub>O абсорбционной холодильной системы, состоящей из испарителя, абсорбера низкого давления, генератора низкого давления, абсорбера высокого давления, генератора высокого давления, конденсатора, теплообменников высокого и низкого давления, приводимой в действие низкотемпературным источником. Сравнение результатов теоретического анализа и предварительных экспериментов с экспериментальной установкой мощностью 6кВт показало, что теоретический анализ может отображать реальную систему с приемлемой погрешностью, и полезен для будущих исследований.

В работе [13] рассматривается исследование нового абсорбционного теплового насоса способного использовать низкопотенциальные источники тепла, такие как солнечное тепло, отработанное тепло и подобные источники энергии. В отличие от большинства систем с замкнутым циклом, требующий температуры подвода тепла гораздо более высокой, чем температуры отвода, представ-

ленный цикл способен работать при очень маленьком перепаде температур между источником и приемником. Осушенный наружный воздух используется для производства охлажденной воды в испарительном охладителе и затем для регенерации абсорбента. Непосредственное применения этого осушитель-испаритель-регенатор цикла – охлаждение и кондиционирование воздуха, но могут быть рассмотрены и применения в промышленной перекачке тепла. Компьютерное моделирование цикла было проведено с использованием модульной компьютерной программы, написанной для абсорбционной системы с замкнутым циклом с различными конфигурациями цикла и различными рабочими жидкостями. Рабочие характеристики были определены для широкого диапазона условий работы и были исследованы влияние различных расчетных параметров. Цикл выглядит очень перспективным для решения ряда практических задач.

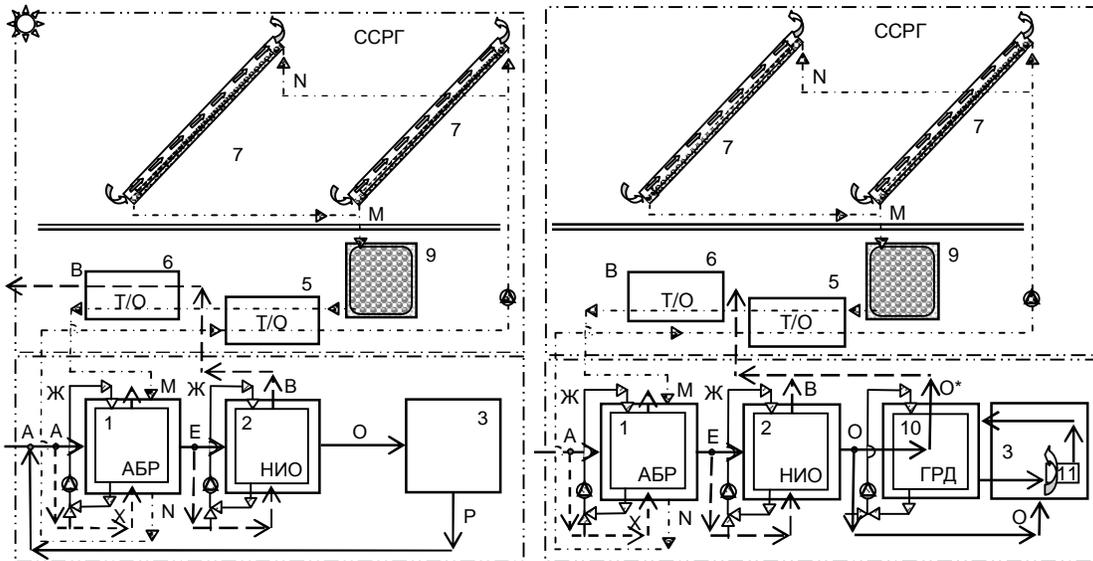
**II. Принцип работы и особенности схемных решений.** Суть открытого абсорбционного цикла заключается в том, что наружный воздух предварительно осушается в условиях непрерывного цикла, так что при этом резко возрастают потенциалы испарительного охлаждения с использованием осушенного воздуха, который затем поступает в испарительный охладитель прямого либо непрямого типа (либо комбинированного типа, объединяющий возможности нескольких различных способов испарительного охлаждения), где может быть обеспечено глубокое охлаждение среды в альтернативных холодильных системах АХС (в альтернативных системах кондиционирования воздуха комфортного и технологического назначения АСКВ обеспечивается получение воздуха с требуемыми параметрами комфортности по температуре и относительной влажности). При этом процесс испарительного охлаждения может быть эффективен безотносительно параметров наружного воздуха (его относительной влажности и влагосодержания), то есть, использован повсеместно для решения указанных задач кондиционирования воздуха, не прибегая к искусственному холоду.

Перспективность практического использования альтернативных систем определяется их следующими достоинствами:

- *Экологическая чистота* (проблема глобального потепления, озонобезопасность и пр.);
- *Сравнительно низкие энергозатраты* (примерно в два раза ниже по сравнению с парокомпрессионными охладителями);
- *Возможность комплексного решения ряда задач жизнеобеспечения*: горячего водоснабжения, отопления, охлаждения и кондиционирования (в частности, осушения) для жилых и производственных объектов, используя единую солнечную систему.

Однако этим системам присущи и серьезные недостатки, сдерживающие практическое развитие этого направления:

- *Большие габариты*, обусловленные низкими движущими силами (температурными напорами), что свойственно вообще любому типу альтернативного источника энергии;



**Рис. 1.** Принципиальная схема солнечной системы кондиционирования воздуха ССКВ на основе открытого абсорбционного цикла с прямой регенерацией абсорбента. Подача в помещение воздуха, прошедшего термовлажностную обработку.

Обозначения: 1 – абсорбер с внутренним испарительным охлаждением; 2 – испарительный охладитель непрямого типа; 3 – помещение; 4, 5, 6 - теплообменники; 7 – солнечный коллектор - регенератор; 9 – емкость для раствора абсорбента.

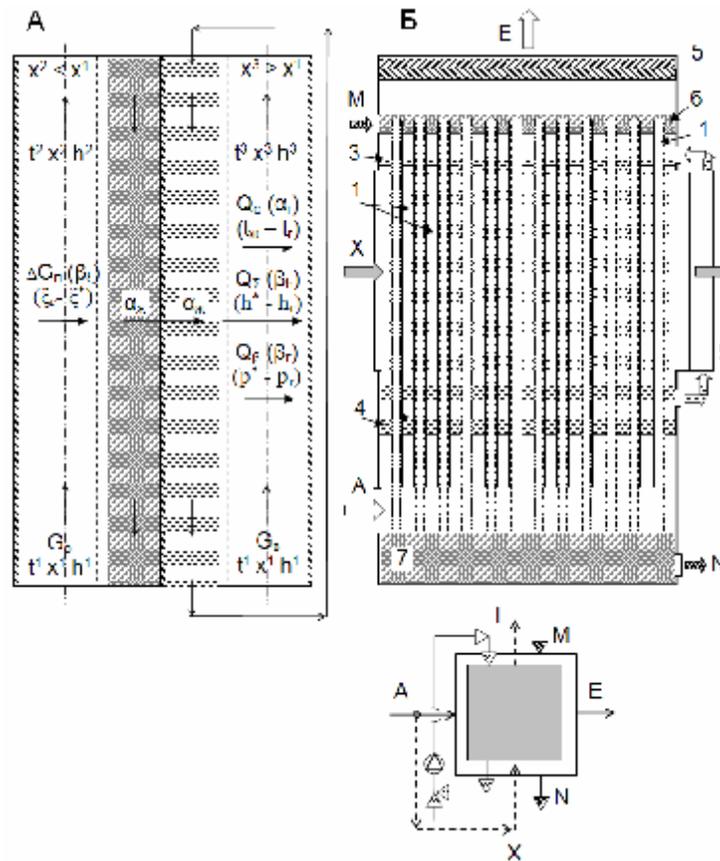
A – наружный воздух; E, - осушенный в абсорбере воздух; O, B – основной и вспомогательный воздушные потоки после НИО; M, N – крепкий и слабый растворы абсорбента; P - воздушный поток из помещения (рециркуляционный воздушный контур).

**Рис. 2.** Принципиальная схема солнечной системы кондиционирования воздуха ССКВ на основе открытого абсорбционного цикла с прямой регенерацией абсорбента. Подача в помещение охлажденной воды и обработанного воздуха.

Обозначения: 1 – абсорбер с внутренним испарительным охлаждением; 2 – испарительный охладитель непрямого типа; 3 – помещение; 5, 6 - теплообменники; 7 – солнечный коллектор - регенератор; 9 – емкость для раствора абсорбента; 10 – испарительный охладитель воды (двухконтурная градирня); 11 – водо-воздушный теплообменник.

A – наружный воздух; E, E\* - осушенный в абсорбере воздух; O, B – основной и вспомогательный воздушные потоки после НИО; M, N – крепкий и слабый растворы абсорбента.

- Большое количество теплообменных аппаратов, входящих в состав систем, что требует значительных энергозатрат на организацию движения теплоносителей (работа воздушных вентиляторов и жидкостных насосов);
- Проблематичность использования только солнечной энергии для регенерации абсорбента для достижения требуемых температур охлаждения сред в АХС и параметров кондиционирования (параметров комфортности жилых помещений) в АСКВ;
- Большие площади, занимаемые солнечной частью системы (прием солнечной энергии, ее накопление в баке-теплоаккумуляторе БТА); следует также



**Рис. 3.** Абсорбер с внутренним испарительным охлаждением (патент Украины № 74526).

Обозначения: 1, 2 – воздушные каналы для основного (осушаемого) и вспомогательного воздушных потоков; 3 – распределитель воды; 4 – емкость для воды; 5 – каплеотделитель; 6 – распределитель абсорбента; 7 – емкость для абсорбента

отметить, что на солнечную часть АСКВ приходится и основная стоимость всей системы.

Благодаря выполненным в последние годы исследованиям появилась возможность создания полимерного типа солнечного коллектора СК-регенератора абсорбента (СК-Р), что обеспечивает новую жизнь альтернативных систем с прямой регенерацией абсорбента, если учесть, что основная стоимость и вес этих систем приходится именно на систему солнечной регенерации.

На рис. 1 и 2 приведены разработанные схемные решения для альтернативных систем кондиционирования воздуха АСКВ, основанные на открытом абсорбционном цикле с прямой регенерацией абсорбента. Сердцем таких систем является солнечный коллектор-регенератор.

Схемы работают следующим образом: наружный воздух А поступает в абсорбер с внутренним испарительным 1, где предварительно осушается, после чего охлаждается в испарительный охладитель непрямого типа 2 и подается в помещение. На схеме, показанной на рис. 2, часть воздуха после непрямого испарительного охладителя (НИО) направляется в градирню 10 которая, исполь-

зуется для охлаждения воды подаваемой в помещение. Абсорбент восстанавливается в солнечном коллекторе-регенераторе СК-Р (десорбере) с использованием воздушного потока, движение которого, как и разогрев сорбента обеспечивается солнечной энергией. Крепкий раствор абсорбента, покидающий СК-Р, направляется через систему регенеративных теплообменников 5-6, где охлаждается, передавая часть теплоты слабому раствору абсорбента и вспомогательному потоку воздуха покидающего НИО, в абсорбер 1. Воздушный поток (свежий наружный воздух), при осушении в абсорбере 1, снижает влагосодержание и температуру точки росы, что обеспечивает значительный потенциал охлаждения в испарительном охладителе.

Новизна АСКВ и ее особенности заключаются в следующем:

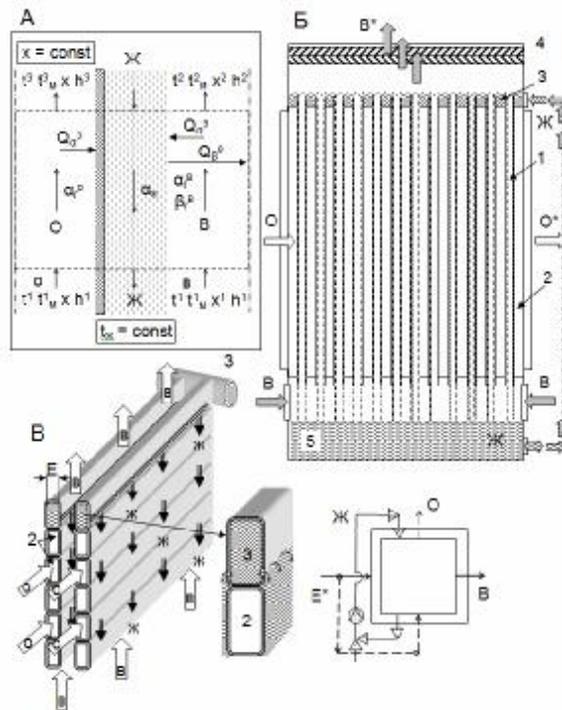
- Число теплообменных аппаратов в схеме минимизировано за счет реализации в каждом из аппаратов нескольких процессов одновременно; это уменьшает габариты блока охлаждения и суммарное сопротивление движению воздушных потоков в схеме;
- Обрабатываются одновременно оба потока, воды и воздуха, подаваемые в кондиционируемое помещение (дополнительно используется двухконтурная градирня), что делает схему удобной в оперативном отношении и способствует обеспечению кратности циркуляции воздуха в помещении (в соответствии с требованиями существующих нормативов);

### **III. Теплообменная аппаратура для альтернативных систем.**

Важнейшим вопросом, определяющим будущность альтернативных солнечных систем, является создание высокоэффективной теплообменной аппаратуры (абсорбер, десорбер, испарительные охладители, теплообменники). Поскольку число таких аппаратов, входящих в состав систем достаточно велико, это требует значительных энергозатрат на организацию движения теплоносителей. С термодинамической точки зрения, учитывая малые движущие силы процессов, характерные для открытых абсорбционных систем, привлекательно увеличение количества теплообменных аппаратов в схемах, но это связано, конечно, с ростом энергопотребления и общих габаритов оборудования.

В современных системах используют аппараты пленочного типа. Это многоканальные структуры с каналами, в которых по стенкам пленкой стекает жидкость (вода, раствор абсорбента), а в середине канала движется воздушный поток. Для таких аппаратов важно следующее: устойчивость течений, то есть условия, когда газовый поток не нарушает пленочное течение жидкости; сравнительно большие скорости движения газа, чтобы аппараты были небольшими; использование материалов для насадки, которые не подвергаются разрушительному воздействию сред (коррозия); использование размеров каналов, чтобы они не подвергались загрязнению отложениями. Размер канала (эквивалентный диаметр) составляет 15-25мм. Высота насадки до 1 метра. Скорость движения потоков в каналах составляет 6-8 м/с. Схема контакта потоков, как правило, поперечноточная, при горизонтальном движении газа[11].

Общим требованием к теплообменной аппаратуре (ТМА) для разрабатываемых альтернативных систем является



**Рис. 4.** Испарительный охладитель воздуха непрямого типа (патент Украины № 73696)  
 Обозначения: 1, 2 – каналы вспомогательного и основного потоков воздуха; 3 – распределитель воды; 4 – каплеотделитель; 5 – водяная емкость

- Большая поверхность теплообмена;
- Сравнительно небольшие аэродинамические сопротивления движению теплоносителей через аппарат;
- Линейность построения схем течения всех потоков с учетом необходимости совместной работы нескольких таких аппаратов в едином блоке охлаждения.

Выбор материала для изготовления насадки основан на результатах предварительных исследований авторов [11]. Основываясь на этих результатах, были разработаны рекомендации к формованию базового элемента РН для ТМА из пластмассы (поликарбонатных плит многоканальной структуры), с учетом оптимальных геометрических характеристик. Был проведен анализ ПМ, которые могут быть использованы в конструкции ТМА, который показал, что одним из перспективных материалов является поликарбонат, выпускаемый в виде многоканальных плит. Плита сотового поликарбоната представляет собой два параллельных листа с поперечными перегородками в цельной единой структуре. Это позволяет снизить толщину несущей пластины и, в то же время, обеспечить требуемую жесткость конструкции в целом.

Более подробно были изучены свойства материала. Температурный диапазон эксплуатации для поликарбоната составляет от  $-40$  до  $+120^{\circ}\text{C}$ , что позволяет использовать его в «открытых» системах, к которым относятся испарительные охладители и солнечные коллекторы осушительно-испарительных систем.

При длительном воздействии солнечного излучения важное значение имеет устойчивость материала к ультрафиолетовому излучению УФИ. Поликарбонатные панели ПК производятся со специальным покрытием, предотвращающим разрушающее воздействие УФИ на материал такой насадки.

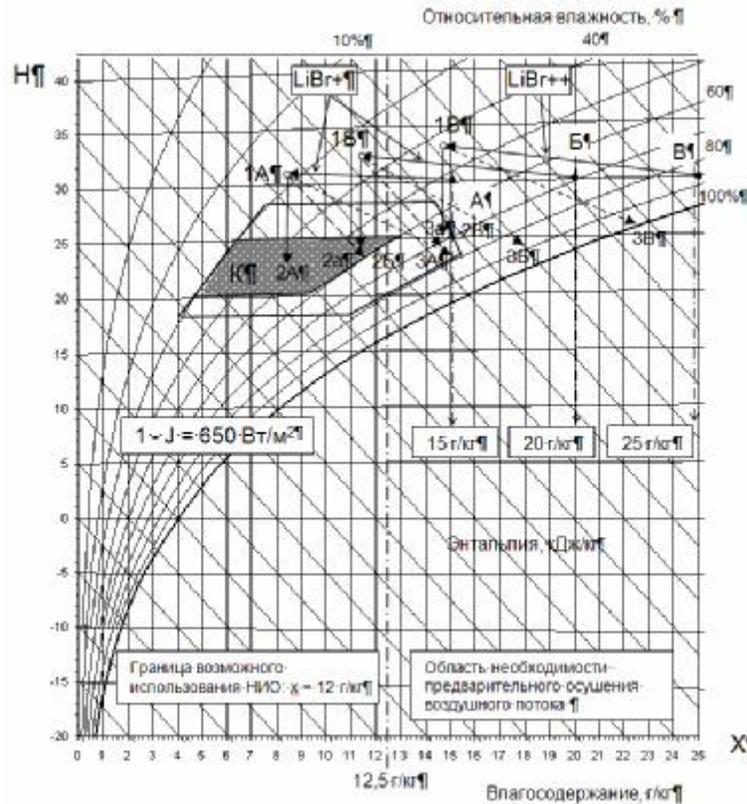
Сотовые панели из ПК отличаются высокими механическими характеристиками, такими, как твердость и стойкость к ударным воздействиям при длительном содержании на открытом воздухе. Панели из ПК прошли несколько международных тестов: в США – ASTM E822 – 87, в Швейцарии – успешный тест ЕМРА согласно SIA Norm 280 (1977). Испытания по методу Гарднера – метод определения стойкости к ударам падающих предметов (Gardner Falling Dart Impact Test) – показали, что сотовые поликарбонатные панели обладают высокой степенью поглощения энергии по сравнению с другими материалами. Это свойство гарантирует высокую стойкость к воздействию града и падающих предметов.

На основе поликарбонатных листов и многоканальных плит разработаны принципы конструирования испарительных охладителей. Испарительный охладитель (рис. 4) непрямого типа устроен следующим образом: он имеет три потока, два воздушных и один водяной. В одних каналах движется водяная пленка и вспомогательный воздушный поток. Вода охлаждается при испарении в воздух и через разделяющую каналы стенку отводит тепло от основного воздушного потока, который движется в соседнем канале. Этот воздух охлаждается бесконтактно, что принципиально важно для систем кондиционирования воздуха. Пределом испарительного охлаждения является температура мокрого термометра воздуха.

Для уменьшения числа аппаратов в схеме надо совмещать несколько процессов в одном аппарате. Например, абсорбер (рис. 3), в котором осушается воздушный поток. Через него движется осушаемый воздушный поток и пленка абсорбента. Но к абсорберу дополнительно в схеме обычно находится градирня, в которой охлаждается вода, и эта вода охлаждает абсорбент на входе в абсорбер в специальном теплообменнике. Это делается потому, что в процессе абсорбции выделяется тепло. Разработан абсорбер с внутренним испарительным охлаждением, в котором реализуется два процесса в соседних каналах насадки аппарата. В одном канале движется осушаемый воздух и пленка абсорбента, во втором канале, через стенку, движется вспомогательный воздушный поток и пленка воды. Вода охлаждается и через разделяющую каналы стенку аппарата отводит тепло абсорбции. Таким образом, устраняются из схемы сразу два аппарата, - градирня и соответствующий теплообменник.

Принцип совмещения нескольких рабочих процессов в одном аппарате обеспечивает снижение общего числа ТМА в системе, ее габаритов и веса. В конечном итоге, это позволяет снизить и энергозатраты на собственные нужды системы, поскольку устраняет часть коммуникаций. Примерами такого рационального совмещения являются прямой испарительный охладитель НИО в охладительной части АСКВ, абсорбер и десорбер в осушительной части схемы.

Сложность конструкции ТМА совмещенного типа порождает дополнительные технологические задачи: необходимость разводки всех потоков и гер-



**Рис. 5.** Принципиальные возможности разработанных солнечных систем кондиционирования воздуха на основе открытого абсорбционного цикла с прямой солнечной регенерацией абсорбента (поддержка непрерывности процесса осушения воздуха). Рабочие процессы в ССКВ при уровне солнечной активности  $J = 650 \text{ Вт/м}^2$ . Расчетные данные. Обозначения: 1-2 и 1-3 – процессы по основному и вспомогательному потокам воздуха, соответственно; 1-2а – процесс адиабатический (изоэнтальпийный процесс обработки воздуха). К – зона комфортных параметров воздуха.

метизации рабочих полостей аппаратов. Но в целом, все основные аппараты схем устроены идентично и содержат теплообменные элементы, размещенные внутри аппарата, так что основной и вспомогательный процессы протекают в них одновременно. То есть все основные ТМА данной системы могут быть унифицированы, что обеспечивает единство технологических операций при их изготовлении.

#### **IV. Анализ возможностей разработанных солнечных систем.**

Рис. 5 иллюстрируют на  $h$ - $x$  диаграмме влажного воздуха принципиальные возможности разработанных солнечных систем кондиционирования воздуха на основе открытого абсорбционного цикла с прямой солнечной регенерацией абсорбента. Видно, что принцип осушительно-испарительного охлаждения обеспечивает получение комфортных параметров воздуха для самых тяжелых условий эксплуатации солнечных систем кондиционирования воздуха и получение

требуемых параметров воздуха может быть достигнуто только методами испарительного охлаждения, не прибегая к парокомпрессионной технике, преимущественно используемой в существующих системах кондиционирования.

#### Литература:

1. *Gershon Grossman*. Solar-powered systems for cooling, dehumidification and Air-conditioning // *Solar Energy*. – 2002. – Vol. 72, № 1. – P. 53–62.
2. *Kim D.S., Infante Ferreira C.A.* Solar refrigeration options – a state-of-the-art review // *International journal of refrigeration*. – 2008. – V. 31. – P. 3 – 15.
3. Патент на винахід № 73697, «Спосіб двоступінчатого комбінованого охолодження і кондиціонування повітря», 2005, *Дорошенко О., Дем'яненко Ю., Горін О., Філіпцов С.*
4. *Hellman H.-M., Grossman G.* Improved Property Data Correlations of Absorption Fluids for Computer Simulation of Heat Pump Cycle. // *Ashrae transactions*. – 1996. – V.102, Pt. 1. – 18 p.
5. *Дорошенко А., Кириллов В., Демьяненко Ю., Лавренченко Г., Власюк В.* Вентиляторные градирни с регулярной насадкой для централизованных систем оборотного водоснабжения: теория и инженерные разработки // *Технические газы*. – 2002. – №3. – С. 40-51.
6. Патент на винахід № 73696, «Спосіб непрямого випарного охолодження повітря або води», 2005, *Дорошенко О., Дем'яненко Ю., Горін О., Філіпцов С.*
7. Патент на винахід № 74524, «Двухконтурная мокро-сухая вентиляторная градирня», 2005, *Горин А., Филипцов С., Дорошенко А., Демьяненко Ю., Бузань А.*
8. *Henning H.* (Co-ordinator), Solar desiccant cooling system for an office building in Portugal, Contract EU Thermie No. REB/78/95/DE/PO.
9. *Дорошенко А., Демьяненко Ю., Филипцов С., Горин А.* Испарительные охладители непрямого и комбинированного типов для СКВ // *Холодильная техника и технология*. – 2005. – № 2. – С.46–52.
10. *Ziegler F., Kahn R., Summere F., Alefeld G.* Multi-effect absorption chillers. *Rev. Int. Froid*, Vol. 16, No. 5. – 1993. – P. 301-311.
11. *Дорошенко А.* Компактная теплообменная аппаратура для холодильной техники (теория, расчет, инженерная практика). Докторская диссертация, Одесский институт низкотемпературной техники и энергетики. Одесса. – 1992. – Т. 1. – 350 с.; Т. 2. – 260 с.
12. *Дорошенко А., Гликсон А.* Гелиосистемы и тепловые насосы в системах автономного тепло- и хладоснабжения. // *АВОК (Вентиляция, отопление, кондиционирование воздуха, теплоснабжение и строительная теплофизика)*. – 2004. – №7. – С. 2-6.
13. *Горин А.Н., Смынтына В.А., Дорошенко А.В., Глауберман М.А.* Солнечная энергетика. (Теория, разработка, практика) – Донецк: Норд-Пресс, 2008. – 364 с.

14. *Doroshenko. A. Alternative Refrigeration Systems. // Humboldt-Kolleg "Energy Challenges off the 21st Century: Science, Technology, Economy, Society", Odessa. – August 24-27, 2007.*
15. *Дорошенко А.В., Демьяненко Ю.И., Филипцов С.Н., Горин А.Н. Испарительные охладители комбинированного типа для систем кондиционирования воздуха. // АВОК (Вентиляция, отопление, кондиционирование воздуха, теплоснабжение и строительная теплофизика). – 2005. – №6. – С. 58-63.*
16. *Gandhidasan P. Performance analysis of an open-cycle liquid desiccant cooling system using solar energy for regeneration // International journal of refrigeration. – 1994. – Volume 17. – Number 7.*

***Doroshenko A.V, Kazak I.I., M.A. Glauberman***

**Heat-mass exchange equipment for air conditioning alternative system**

**SUMMARY**

*Existing directions in development of solar air-conditioning system are considered. Developed circuit designs for alternative air-conditioning system AACCS, based on open absorption cycle with direct regeneration of absorbent, are presented. Principles of designing heat-mass exchange equipments for solar conditioning systems are shown.*

***Дорошенко О.В, Казак І.І., Глауберман М.А.***

**Тепломасообмінна апаратура для альтернативної системи кондиціонування повітря**

**АНОТАЦІЯ**

*Розглянуто існуючі напрямки в розробці сонячних (альтернативних) систем кондиціонування повітря. Наведено розроблені схемні рішення для альтернативних систем кондиціонування повітря АСКП, побудовані на відкритому абсорбційному циклі із прямою регенерацією абсорбенту. Показано принципи конструювання тепломасообмінної апаратури для сонячних кондиціонування систем.*

***l-l – перехід в дисперсних полімерних системах термопласт-еластомер***

*На основі визначення питомої теплоємності та коефіцієнта теплопровідності для дисперсної полімерної системи термопласт-еластомер запропоновано методи, які забезпечують надійну фіксацію температури l-l- переходу в полімерах. Експериментально доведено дієвість запропонованих методів.*

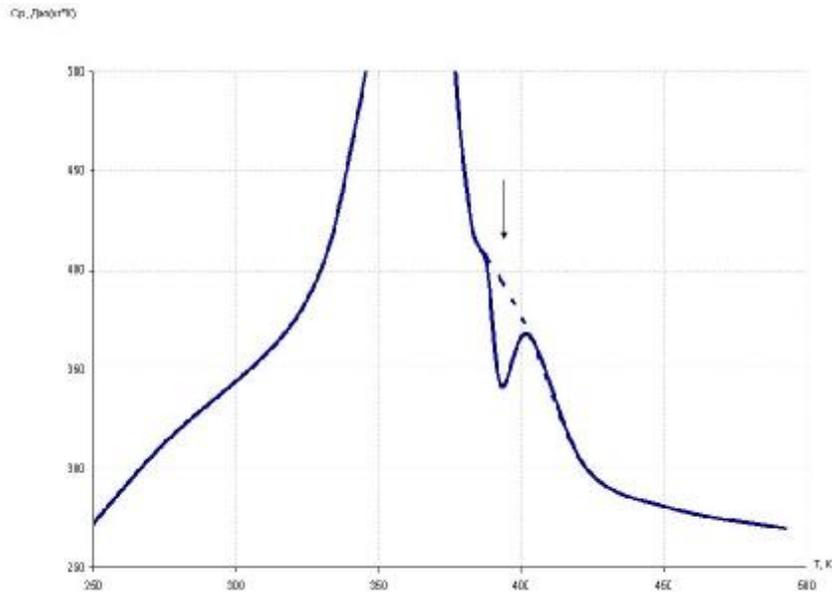
Особливості молекулярної структури полімерів (наявність довгих ланцюгових, розгалужених та сіткових молекул) діючи через надмолекулярну та топологічну структуру призводять до виникнення у високомолекулярних структурах трьох фізичних станів: склоподібного, високоеластичного та в'язкоплинного [1]. Дослідження властивостей полімерів у цих станах та зміни їх характеристик при переході із одного стану в інший (температур переходів, температурних інтервалів цих переходів та ін.) дозволяє отримувати інформацію про структуру цих систем та динаміку її зміни під дією різноманітних факторів (внесення наповнювачів, пластифікаторів, хімічного зшивання та ін.).

Ще одним із важливих переходів в неупорядкованій структурі полімерів слід вважати так званий перехід "рідина – рідина" або l-l-перехід, що проявляє себе вище  $T_c$ . l-l-перехід вказує на перетворення "рідини з фіксованою структурою" в дійсно рідкий стан. По суті, l-l-перехід є переходом із високоеластичного у в'язкоплинний стан [2].

Про існування такого переходу переконливо свідчать результати експериментальних досліджень [3 – 8]. Так за результатами рентгенодифракційних вимірювань, проведених на атактичному полістиролі, спостерігається значне зростання середньої відстані між ланцюгами макромолекули саме при температурі l-l-переходу ( $T_{ll}$ ). [6]. За допомогою методу інфрачервоної спектроскопії фіксується особливо різке зниження міжмолекулярної рухливості у вузькому температурному інтервалі – по досягненню температури  $T_{ll}$  [7]. Саме з цієї температури починається різке зниження ступеня деполяризації флуоресценції, тобто локальної в'язкості флуоресцентних проб в полімері [3]. На перехід при  $T_{ll}$  до істинно рідкого стану також вказують результати дослідження методом парамагнітних зондів [8].

Набагато меншими в цьому плані є можливості теплофізичних методів. Дослідження з метою розширення можливостей теплофізичних методів у вивченні l-l-переходу в полімерах є науково актуальними та практично значимими.

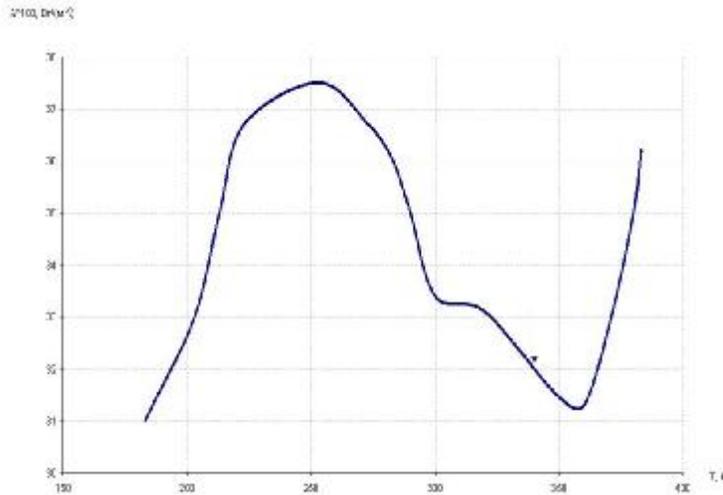
Перехід із високоеластичного у в'язкоплинний стан, як відомо [1] пов'язаний із особливостями сегментального руху. Склевання або плавлення полімерного матеріалу є наслідком долання внутрішньомолекулярних та між-



**Рис.1.** Температурна залежність питомої теплоємності ПЕВТ+40%ГК; стрілкою вказано *l-l*-перехід.

молекулярних бар'єрів. Врахування макромолекулярності полімеру та динамічного ближнього порядку приводить до висновку, що цей ближній порядок, існуючи у декількох зонах макромолекули, фактично закріплює їх взаємні положення тобто перешкоджає взаємному переміщенню макромолекул. Завдяки цьому полімер знаходиться у високоеластичному стані. Для переходу полімеру в істинний рідкий стан, що приводить до втрати пам'яті структури, необхідно подолати додаткові потенціальні бар'єри міжмолекулярної взаємодії. Тобто досягти температурного переходу із високоеластичного у в'язкоплинний стан. Саме можливість фіксації *l-l*-переходу означає отримання додаткової важливої інформації про структуру і властивості полімеру та динаміку її зміни під дією різноманітних факторів. Проте, *l-l*-перехід супроводжується незначними тепловими ефектами, що утруднює його фіксацію теплофізичними методами.

З метою розвитку можливостей калориметричного методу в плані дослідження *l-l*-переходу та динаміки зміни його характеристик під дією різноманітних впливів, нами запропоновано модернізацію вимірювальної комірки ДСК калориметра [9]. Завдяки особливості будови ДСК калориметра запропоновано два варіанти модернізації комірки: шляхом організації температурного поля комірки та шляхом часткового шунтування термобатарей. Вказана модернізація експериментально реалізована. Експериментальна перевірка на поліетилені високого тиску продемонструвала дієвість вказаної модернізації. Експериментально показано появу значних піків на термограмі ДСК калориметра при реалізації модернізації комірки в обох варіантах.



**Рис.2.** Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності системи ПЕВТ+40%ГК; стрілкою вказано *l-l*-перехід.

На рис.1 подано калориметричну криву, отриману для зразку ПЕВТ+40%ГК серії ПЕВТ наповненого гумовою крихтою (ГК). Пунктиром показано вигляд калориметричної кривої, отриманої при використанні стандартної комірки ДКК калориметра. Як бачимо, використання стандартної комірки не викликає появу значного рефлексу плавлення. Використання запропонованої конструкції комірки забезпечує фіксацію потужних рефлексів в розплаві.

Також зроблено припущення, що експериментально підтвердилось, про можливість використання  $\lambda$ -калориметра для спостереження *l-l*-переходу у полімерах. Наявність у  $\lambda$ -калориметрі теплоприймача, який спирається на верхню частину досліджуваного зразка, дозволяє припустити, що при переході зразка у в'язкоплинний стан теплоприймач власною вагою стисне зразок. При цьому зразок почне витікати з-під теплоприймача. Зменшення товщини зразка призведе до зменшення його теплового опору, що відобразиться на термограмі у вигляді рефлексу, що відповідатиме температурі  $T_{ll}$ .

Про підтвердження висунутої гіпотези свідчать результати експериментальних досліджень проведених за допомогою  $\lambda$ -калориметра ИТ- $\lambda$ 400. Проведені дослідження концентраційного ряду системи ПЕВТ-ГК. На рис.2. представлено характерну криву температурної залежності коефіцієнта теплопровідності дисперсної полімерної системи ПЕВТ+40%ГК.

Використання серійного  $\lambda$ -калориметра та модернізованої комірки ДСК-калориметра для дослідження *l-l*-переходу забезпечує достатньо високу чутливість такого роду вимірювань. Це дає додаткову інформацію про структуру системи та динаміку її зміни, що розширює можливості теплофізичних методів дослідження. Запропоновані методи забезпечують надійну фіксацію температури переходу полімеру у в'язкоплинний стан. Це необхідно враховувати, наприклад, при переробці полімерних матеріалів шляхом екструзії, методом пресування та ін. Забезпечення експериментального дослідження *l-l*-переходу від-

криває додаткові можливості аналізу реологічної поведінки полімерних розплавів, структури та динаміки її зміни при внесенні різного роду наповнювачів теплофізичними методами.

### Література:

1. *Бартнев Г.М., Бартнева А.Г.* Релаксационные свойства полимеров. – М.: Химия. – 1992. – 384 с.
2. *Берштейн В.А., Егоров В.М.* Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, 1990. – 256с.
3. *Boyer R.* // Journal of Macromolecular Science. B. Physics. – 1980. – V.18, №5. – P.461-553; 563-651.
4. *Лобанов А.М., Френкель С.Я.* // Высокомолекулярные соединения. – 1980. – Т.22, №5. – С.1045-1055.
5. *Enns J., Boyer R.* // Order in the Amorphous State of Polymers. / N.Y.: Plenum. – 1987. – P. 221-249.
6. *Hatakeyama T.* // Journal of Macromolecular Science. B. Physics. – 1982. – V. 21, №2. – P. 299-305.
7. *Берштейн В.А., Петкевич М.З., Разгуляева Л.Г., Степанов В.А.* // Высокомолекулярные соединения. – 1978. – Т. 20, №12. – С. 2681 – 2687.
8. *Axelsson D., Mandelkern L.* // Journal of polymer science. Polymer physics edition. – 1978. – V. 16. №6. – P.1135-1139.
9. *Кирилов Д.В., Левченко В.В., Янчевський Л.К., Сичкар Т.Г., Шут М.І.* Калориметрична комірка для дослідження переходу із високо еластичного у в'язкоплинний стан (*l-l*-перехід) у полімерах // Фізика конденсованих високомолекулярних систем. Наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету. – Випуск 12. – Рівне: РДГУ, 2007. – С. 89-91.

***Kirilov D.V., Sichkar T.G., Yanchevskiy L.K.***

### ***l-l transition in thermoplast-elastomer disperse polymer system***

#### SUMMARY

*Methods of dependable polymer l-l transition temperature fixation based on heat capacity and heat conductivity coefficient determination for the thermoplast-elastomer disperse polymer system have been proposed. Suggested methods efficacy have been experimentally demonstrated.*

***Кирилов Д.В., Сичкар Т.Г., Янчевский Л.К.***

### ***l-l-переход в дисперсных полимерных системах термопласт-эластомер***

#### АНОТАЦИЯ

*На основе определения удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности для дисперсной полимерной системы термопласт-эластомер предложены методы, которые обеспечивают надежную фиксацию температуры l-l перехода в полимерах. Экспериментально доказано действенность предложенных методов.*

*Evgeniy V. Orlov*

*Odessa State Economical University*

### **Diffusion in water – trehalose solutions**

*The model of volume fraction dependence of the diffusion coefficient of trehalose molecules in water solution is performed. Two factors influence the diffusion coefficient: the osmotic pressure of trehalose molecules in solution and their mobility. At small values of volume fraction pressure plays the main role, at large enough the mobility does. Due to such concept we managed to explain the surprising behavior of experimentally observed diffusion coefficient.*

**1. Introduction.** In last decades the considerable attention is paid to the study of transport processes in water – trehalose solutions [1 – 3]. In the first place it is connected with studying the bio – protector function of trehalose [1]. This property of trehalose and also others disaccharides remain to be weakly investigated and therefore stimulate the detailed analysis of transport processes and hydration effects in their water solutions. From another side, diffusion coefficient  $D$  dependence on volume fraction  $\varphi$  shows a surprising behavior, which has no explanation within the simplest representations of the diffusion process and is the challenge from theoretical point of view.

It was established that at small values of volume fraction ( $\varphi < 0.09$ ) the collective diffusion coefficient increases, attends the maximum at  $\varphi = 0.1$  and after this it rapidly decreases. Similar behavior of the diffusion coefficient is observed in other disaccharide solutions too. Two problems arise: 1) theoretical model for such behavior is to be proposed; 2) so small values of the maximum peak position have to be explained.

In previous work [4] we explained the the behavior peculiarities of tangent of inclined angle of  $D(\varphi)$  dependence at small values of volume fraction ( $\varphi \rightarrow 0$ ) which are mainly connected with the destruction of the water H – bond network in thin layer around trehalose molecule and appearance of new contribution to the inter – molecular potential.

In this paper  $D(\varphi)$  dependence in all range of experimentally observed volume fraction ( $0 < \varphi < 0.4$ ) performed and curiously small value of peak position explained using the knowledge of H – bonds and interaction potential [4].

**2. General structure of the diffusion coefficient.** In general case, for solid spherical particles, the volume fraction  $\varphi$  dependence of the collective diffusion coefficient on the measured experimentally  $\varphi$  is represented as follows

$$D(\varphi) = D(0) \frac{g(\varphi)}{g(0)} \frac{1}{k_B T} \frac{\partial P(n)}{\partial n}, \quad (1)$$

where  $D(0)$  – is the diffusion coefficient for infinitely dilute solution,  $g(\varphi)$  – is the mobility of the particle,  $P(n)$  – osmotic pressure considered as a function of density  $n$  of admixture particles,  $T$  – is temperature.

The volume fraction  $\varphi$  (used in [2, 3] for the description of experimental data)

$$\varphi = \frac{\frac{M_t n_t}{\rho_t}}{\frac{M_t n_t}{\rho_t} + \frac{M_w n_w}{\rho_w}}$$

is a volume fraction of ideal solution.  $M_t$  and  $M_w$  are the molecular masses of trehalose and water,  $n_t$  and  $n_w$  are the number densities of trehalose and water molecules in water-trehalose solutions,  $\rho_t$  and  $\rho_w$  are the mass densities of trehalose melt and pure water.

Due to hydration effects the real volume fraction  $\Phi$ , occupied by admixture particles (trehalose molecule with mono layer of hydrated water molecules), is more than  $\varphi$  and can be determined by the relation

$$\Phi = \frac{\left( \frac{M_t}{\rho_t} + \frac{M_w}{\rho_w} n_H \right) n_t}{\frac{M_t n_t}{\rho_t} + \frac{M_w n_w}{\rho_w}}, \quad (2)$$

where  $n_H$  is the hydration number of water molecules (jointed with a trehalose molecule). It is not difficult to see, that:

$$\Phi = \left( 1 + \frac{M_w \rho_t}{M_t \rho_w} n_H \right) \varphi.$$

At  $\rho_t \cong \rho_w$ , previous formula can be rewritten in the form:

$$\Phi = \left( 1 + \frac{M_w}{M_t} n_H \right) \varphi, \quad (3)$$

where  $\frac{M_w}{M_t} = 0.053$  is the ratio of molecular masses for water ( $M_w$ ) and a trehalose molecule ( $M_t$ ).

**3. The osmotic pressure.** The osmotic pressure of admixture particles can be modeled by the virial expansion

$$P = nk_B T (1 + n v_0 + (n v_0)^2 + \dots) - a n^2, \quad (4)$$

where  $v_0 = 4v_m$ , and  $v_m = \frac{4}{3} \pi r_0^3$  is the molecular volume,  $r_0$  radius of trehalose molecule.

In general [5], the coefficient  $a$  is connected with interparticle potential  $U(r)$  by the relation

**Table.** Temperature dependence of the parameter  $\xi$  [4].

$T, K$	313	333	358
$\xi$	3.6	14.4	19.3

$$a = -2\pi k_B T \int_{2r_0}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}\right) r^2 dr \cong -2\pi \int_{2r_0}^{\infty} U(r) r^2 dr. \quad (5)$$

As it's been shown in [4] the potential  $U(r)$  is the sum of the Van der Waals contribution  $U_w(r)$  and the term  $U_F(r)$  caused by the fluctuation multipole interactions [6]

$$U(r) = U_w(r) + U_F(r).$$

In fact, both terms  $U_w$  and  $U_F$  are originated by fluctuations of the electric field, however,  $U_w$  is connected with high frequency ones in the electronic cells of molecule, while  $U_F$  arises due to the destruction of the H-bond network in water around a trehalose molecule the last acquires the nonzero dipole moment, as a result, the additional fluctuation multipole-multipole potential of intermolecular interaction arises [4]:

$$U_F(r) = \frac{\langle (\overset{\bullet}{d}_s)^2 \rangle}{r_0^3} \left(\frac{r_0}{r}\right)^6. \quad (6)$$

Here  $d_s$  is the fluctuational dipole moment of an admixture molecule. More exactly  $\overset{\bullet}{d}_s$  is the sum of dipole moments of water molecules, forming the molecular layer around a trehalose molecule. It is expedient to write  $\langle d_s^2 \rangle = \xi^2 d_w^2$ , where  $d_w$  is the dipole moment of a water molecule. So the number of water molecules in the shell which surrounds the trehalose molecule and generates dipole moment of complex molecule is equal to  $\xi$ . As a result

$$a = a_w - a_F, \quad a_F = \frac{1}{4} \xi^2 d_w^2, \quad a_w = \frac{11}{4} k_B T_0 v_m, \quad (7)$$

$T_0 = 470K$  for this system [4]. It is naturally to expect that  $\xi$  and also  $\langle (\overset{\bullet}{d}_s)^2 \rangle$  are strong functions of temperature. Values of  $\xi$  at different temperatures were obtained in [4] and placed in Table.

It was shown [4] that the average number of water molecules, hydrated by a trehalose molecule equals to  $n_H \approx 14$ . As we can see, the values of  $\xi(T)$  and  $n_H$  are of the same order of magnitude. This is important argument in favor of interpretation proposed. The strong temperature dependence of  $\xi$  is in agreement with the tendency, characteristic for H-bond networks of water [2,3] in the investigated temperature interval. Therefore, the similar variations of  $a$  and  $\xi$  with temperature testify on the self – consistency of the approach proposed. The estimates for  $\xi(T)$  can be improved if we take into account the quadrupole – quadrupole interactions and ones of higher order in the formula (6).

**4. The effective shear viscosity.** The values of the shear viscosity depend on the experimental methods used for its measuring. This statement naturally illustrates by the motion of Brownian particle with radius  $R_b$  in suspension of hard spheres with radius  $R_0$ . Evidently that thermal motion of a Brownian particle depends on its size  $R_b$  and the average distance between suspended particles  $R_G$ . It is necessary to differ the following characteristic cases:

$$1) R_b \leq R_0 \ll R_G, \quad 2) R_b \leq R_0 \ll R, \quad 3) R_b \gg R_G.$$

In the first case when the size of a Brownian particle is essentially smaller  $R_G$ , its mobility  $g$  is mainly determined by the shear viscosity  $\eta_0$  of the solvent. It is so, since suspended particles play the role of far boundary, almost not influencing the character of hydrodynamic flows in the vicinity of Brownian particles. Unlike this in the third case, when  $R_b \gg R_G$ , the mobility of a particle is inversely proportional to the average shear viscosity  $\bar{\eta}$ . In more direct way these values of the shear viscosity are measured in the viscosimetric experiments.

In the intermediate case when  $R_b \leq R_0 \leq R_G$ , the mutual disposition of admixture particles considerably influence its mobility, which should be proportional to so called effective shear viscosity  $\eta_{eff}$ . The magnitude of  $\eta_{eff}$  is more than  $\eta_0$ , but smaller than  $\bar{\eta}$ .

In particular, the value of  $\eta_{eff}$  can be obtained from NMR measurements, since the self-diffusion coefficient  $D_s$  of dense enough system is inversely proportional namely the effective shear viscosity.

It was proposed [8] a new version of the cell model for the determination of the average and effective shear viscosities for suspension of hard spheres. According to [8], the expression for the effective shear viscosity takes the following form

$$\eta_{eff} = \eta_0 \frac{1 - \psi}{2 - \psi - \sqrt{1 - 2\psi^2(1 - \psi)}} = \eta_0 F(\Phi), \quad (8)$$

where  $\psi = \frac{6}{\pi} \frac{\Phi}{(0.93 + 0.127\Phi)^3}$ .

At  $\Phi \rightarrow 0$  the formula (8) has the asymptote

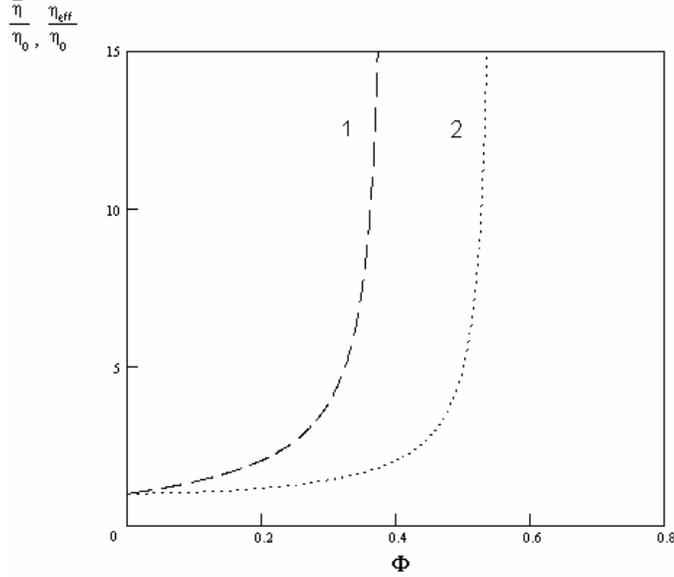
$$\eta_{eff}(\Phi) = \eta_0(1 + 6.25\Phi^2 + \dots). \quad (9)$$

The comparison of the effective  $\eta_{eff}$  and average shear viscosities is presented in Fig. 1.

**5. The diffusion coefficient.** We take into account that the behavior of the mobility  $g$  is determined with the effective shear viscosity

$$\frac{g(\Phi)}{g_0} = \frac{\eta_{eff}(0)}{\eta_{eff}(\Phi)} = F(\Phi). \quad (10)$$

As it follows from formula (1), that the volume fraction dependence of the diffusion coefficient is determined by two factors: 1) osmotic pressure, leading to increase



**Fig. 1.** Volume fraction dependence of the average (the curve 1) and effective (2) shear viscosities.

of  $D$  with  $\Phi$  and 2) the effective shear viscosity of surrounding liquid, which reduces the diffusion coefficient when  $\Phi$  increases. From (4) we find

$$\frac{\partial P}{\partial n} = k_B T \left( 1 + 2v_0 \left[ 1 - \frac{a}{k_B T v_0} \right] n \right) = k_B T \left( 1 + 8\Phi \left[ 1 - \frac{a}{4k_B T v_m} \right] \right), \quad (11)$$

where  $a$  is defined in (5). And finely the expression for the diffusion coefficient in all range of volume fraction values has a form

$$D(\Phi) = D(0)F(\Phi) \left( 1 + 8\Phi \left[ 1 - \frac{a}{4k_B T v_m} \right] \right). \quad (12)$$

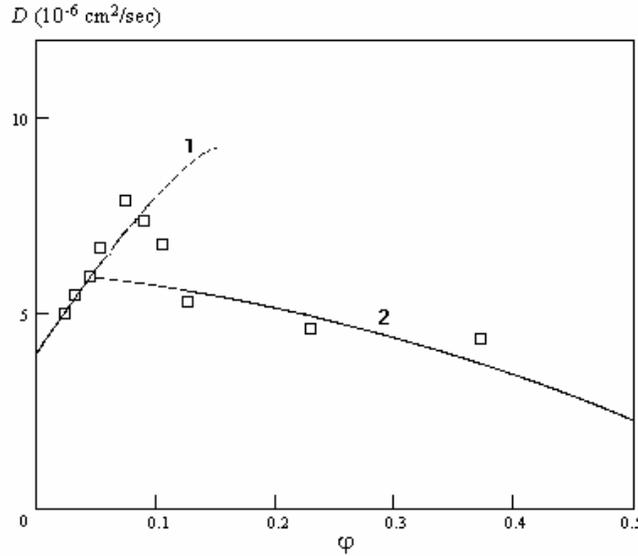
The reason of the peak existence is: at small values of volume fraction the density derivative of pressure is proportional to  $\Phi$

$$\frac{\partial P(n)}{\partial n} \sim \Phi \quad \text{and} \quad \eta_{eff} = \eta_0(1 + 6.25\Phi^2 \dots)$$

the effective shear viscosity changes as the square of  $\Phi$ , therefore the behavior of the diffusion coefficient is determined by the osmotic pressure:  $D$  increases. At large values of  $\Phi$  the effective shear viscosity has the dominate influence, that leads to the reduction of  $D$ .

## 6. Peculiarities of the diffusion process in water – trehalose solution.

The analysis of the formula (12) allows concluding, that the position of maximum of  $D(\Phi)$  for hard spheres corresponds to  $\Phi \approx 0.4$ . This value of the volume fraction is four times more than the value measured in experiments for trehalose – water solution. It was noticed [2, 3] that the hydration phenomenon strongly influences transport processes in water – trehalose solution. Let us consider this effect in more details.



**Fig. 2.** Volume fraction dependence of the diffusion coefficient of trehalose molecule: the curve 1 corresponds to the formula (1), 2 – the formula (12), squares – to experimental data [3].

At small enough values of the volume fraction the hydrated shell of two neighbor trehalose molecules does not overlap. When volume fraction increases, this condition becomes violated and consequently a trehalose molecule with its hydrated shell can not be considered as an isolated complex particle (trehalose molecule + hydrated water molecule). As a result, the Van der Waals expression for the osmotic pressure is not applicable.

Let us estimate the applicability region for the formula (4). One supposes that the density derivative of pressure tends to zero when molecular complexes form spatial percolation configuration. For such system of spherical particles the percolation barrier is equal to  $\Phi_* \approx 0.3$ . Since the geometrical radius of a trehalose molecule equals to  $6 \text{ \AA}$  the thickness of hydration shell is about  $3 \text{ \AA}$ , we obtain that the radius  $r_0$  of a molecule and its molecular complex equals to  $9 \text{ \AA}$ . From here it follows that the ratio  $\frac{r_0}{r_0}$  of radiuses of a complex particle and a trehalose molecule is equal to 1.5.

Since volume of a trehalose molecule and its molecular complex is proportional to  $r_0^3$ , the volume fraction  $\phi_m$ , measured experimentally for the percolation configuration and  $\Phi_*$  are connected by (with) the following relation:

$$\frac{\Phi_*}{\phi_m} = \left( \frac{r_0}{r_0} \right)^3 \quad \text{hence} \quad \phi_m = \Phi_* \left( \frac{r_0}{r_0} \right)^3. \quad (13)$$

From (13) it follows that  $\phi_m = 0.09$ . This estimation for the applicability region of our theory coincides with the experimental values of volume fraction, at which the diffusion coefficient reaches maximum. Up to  $\phi_m = 0.09$  it is possible to use representation (4) (curve 1 in Fig.2 ). At  $\phi > \phi_m$  the Van der Waals equation of state is not

applicable, since the density derivative of the osmotic pressure becomes negative. In this region the mobility of a complex particle plays the main role. Therefore equation (12) should be written in the form

$$D(\varphi) = \frac{D(0)A}{k_B T} \frac{g(\varphi)}{g(0)}, \quad (14)$$

where constant A is equal to the density derivative of osmotic pressure at  $\varphi = \varphi_m$ :

$$A = \left. \frac{\partial P}{\partial n} \right|_{\varphi = \varphi_m}.$$

The comparison of values for the diffusion coefficient, calculated according to (14), with experimental data is represented with the curve 2 (Fig. 2).

## 7. Conclusion.

The main attention in the present paper is focused on the volume fraction dependence of the diffusion coefficient in dilute water-trehalose solutions. The main feature of the behavior of diffusion coefficient in this system is the small enough peak volume fraction value. It was shown that such small value is due to the effect of overlapping of the trehalose molecules hydrated shells. The theory at small and large volume fraction values is proposed. The comparison with experimental data is performed.

**Acknowledgements.** The author is grateful to prof. **N.P. Malomuzh** for the discussion of the results obtained.

## References:

1. *Crowe L. M., Reid D.S., Crowe J. H.* Is trehalose special for preserving dry biomaterials // *Biophysical Journal* – 1996. – V. 71. – P. 2087-2093.
2. *Magazu S., Maisano G., Migliardo P., Villari V.* Experimental simulation of macromolecules in trehalose aqueous solutions: a photon correlation spectroscopy study // *Journal of Physical Chemistry B.* – 1999. – V.111(19). – P. 9086-9092.
3. *Magazu S., Maisano G., Migliardo P., Middendorf H., Villary V.* Hydration and transport properties of aqueous solutions of  $\alpha$ - $\alpha$ trehalose // *Journal of Chemical Physics* – 1998. – V.109(3). – P. 1170-1175.
4. *Malomuzh N.P., Orlov E.V.* Peculiarities of the diffusion process in dilute water-trehalose solutions // *Ukrainian Physical Journal* – 2004. – V. 49(6). – P. 563-569.
5. *Landau L.D., Lifshits E.M.* *Statistic mechanics.* – Moscow, Nauka, 1976. P. 254.
6. *Magazu S., Maisano G., Malomuzh N.P., Morozov A.N.* Fluctuation - multipole mechanism of interaction in emulsions// *Physica A.* – 1998. – V. 259. – P. 261-277.
7. *Fabelinsky I.L.* О макроскопической и молекулярной сдвиговой вязкости // *Physics-Uspekhi (Russia).* – 1997. – V. 167(7). –P. 721-733.
8. *Malomuzh N.P., Orlov E.V.* New version of cell model for modeling shear viscosity of suspensions // *Colloidal Journal (Russia).* – 2002. – V. 64. – P. 802-810.

**Орлов Є.В.**

## **Дифузія у водних розчинах трехалози**

### **АНОТАЦІЯ**

*Запропонована модель залежності коефіцієнта дифузії молекул трехалози від їх об'ємної частки у водному розчині. Два фактори впливають на коефіцієнт дифузії: осмотичний тиск молекул трехалози в розчиннику та їх рухливість. При малих значеннях об'ємної долі основну роль грає осмотичний тиск, а при великих – рухливість. Завдяки таким припущенням можна пояснити доволі незвичну поведінку коефіцієнта дифузії, яка спостерігається експериментально.*

**Орлов Е.В.**

## **Диффузия в водных растворах трехалозы**

### **АННОТАЦИЯ**

*Предложена модель зависимости коэффициента диффузии молекул трехалозы от их объемной доли в водном растворе. Два фактора влияют на коэффициент диффузии: осмотическое давление молекул трехалозы в растворителе и их подвижность. При малых значениях объемной доли основную роль играет осмотическое давление, а при больших – подвижность. Благодаря таким допущениям можно объяснить довольно необычное поведение коэффициента диффузии, наблюдаемое экспериментально.*

*Ушкац М.В., Коваль С.С.*

*Национальный университет кораблестроения имени адмирала Макарова,  
Николаев, кафедра физики*

### **Численные исследования конфигурационного интеграла неидеального газа в разложении Майера.**

*Рассматривалась конфигурационная часть статистического интеграла неидеального газа в разложении Майера. Проведен точный подсчет членов этого разложения, содержащих первый неприводимый интеграл. Показано, что представление конфигурационного интеграла в виде экспоненты и выражение вириальных коэффициентов газа через неприводимые интегралы соответствующего порядка, широко используемые в настоящее время, могут давать неточные результаты. Получено термическое уравнение состояния, которое в области большой плотности значительно отличается от уравнения со вторым вириальным коэффициентом.*

Для расчета термодинамических величин неидеального газа в рамках современной статистической физики чаще всего используется классическое приближение и сферически симметричный парноаддитивный потенциал межмолекулярного взаимодействия [1 – 11]. Такой подход приводит к вириальному разложению термодинамических функций по степеням плотности. Существуют и другие статистические модели [7, 8, 10, 11], но все они, как и вириальное разложение, плохо описывают поведение вещества в областях пониженной термодинамической устойчивости – окрестности критической точки и метастабильных состояниях жидкости и газа. До сих пор статистические методы не дали уравнения, которое, пусть и качественно, описывало бы фазовые переходы газ–жидкость, так как это делает, например, уравнение Ван-дер-Ваальса.

Термодинамические функции классической системы определяются либо статистическим интегралом по всему ее фазовому пространству, либо большой статистической суммой. В обоих случаях, интегрируя по пространству импульсов, выделяют статистический интеграл идеального газа, а оставшийся интеграл по конфигурационному пространству (так называемый конфигурационный интеграл)

$$Q_N = \frac{1}{V^N} \int_{V^{(N)}} e^{-\frac{U_N}{kT}} dV^{(N)}, \quad (1)$$

в котором  $U_N$  – потенциальная энергия взаимодействия всех молекул, и определяет полностью отклонения газа от идеальности.

На сегодняшний день точное аналитическое выражение конфигурационного интеграла (1) остается нерешенной математической задачей, хотя некоторые очень упрощенные выражения и были получены. В частности, уже традиционным стало использование группового разложения Майера [2], в котором экспонента суммарной энергии  $U_N$  (по сути – произведение экспонент энергий взаимодействия групп частиц) заменяется произведением двучленов

$$e^{\frac{U_N}{kT}} = \prod_{i,j} (1 + f_{ij}) \cdot \prod_{i,j,k} (1 + f_{ijk}) \cdot \dots \quad (2)$$

где  $f_{ij} = e^{\frac{u(r_{ij})}{kT}} - 1$ ,  $f_{ijk} = e^{\frac{u'(r_i, r_j, r_k)}{kT}} - 1$  и т.д. – функции энергий попарного  $u(r_{ij})$ , тройного  $u'(r_i, r_j, r_k)$  и т.д. взаимодействий молекул, удобство использования которых заключается в том, что они отличны от нуля в очень малой области конфигурационного пространства.

Даже в приближении только попарных взаимодействий произведения в (2) принимают вид сложной суммы

$$e^{\frac{U_N}{kT}} = 1 + \sum_{i,j} f_{ij} + \sum_{i,j,k,m} f_{ij} \cdot f_{km} + \sum_{i,j,\dots} f_{ij} \cdot f_{km} \cdot f_{lp} + \dots \quad (3)$$

реальное интегрирование которой возможно только для ограниченного числа слагаемых.

Интеграл любого слагаемого в (3) можно представить в виде произведения неприводимых (irreducible) интегралов (интегралов  $(k+1)$ -частичных неприводимых схем) вида

$$\beta_1 = \frac{1}{V} \iint f_{ij} dx_i dx_j,$$

$$\beta_2 = \frac{1}{2!V} \iiint f_{ij} f_{jk} f_{ik} dx_i dx_j dx_k \text{ и т.д.,}$$

которые берутся в бесконечных пределах, что практически не сказывается на точности ввиду очень быстрого убывания функций Майера  $f_{ij}(r_{ij})$ .

Например, интеграл слагаемого  $f_{ij} f_{jk} f_{ik} f_{il} f_{km}$  (соответствующий граф показан на рис. 1) определяется следующим образом:

$$\int_{V^{(N)}} f_{ij} f_{jk} f_{ik} f_{il} f_{km} dV^{(N)} = V^N \cdot \left( \frac{\beta_1}{V} \right)^2 \cdot \left( \frac{\beta_2}{V^2} \right).$$

Майер показал [2], что большая статистическая сумма может быть выражена через экспоненту суммы ряда, каждый член которого определяется неприводимым интегралом соответствующего порядка. В свою очередь, это привело

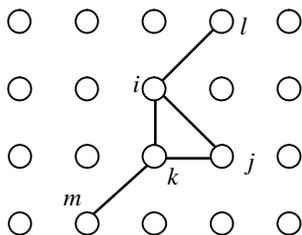


Рис. 1.

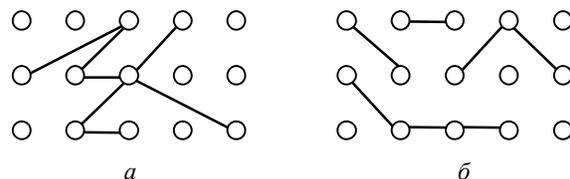


Рис. 2

его к вириальному уравнению, в котором каждый вириальный коэффициент определяется только через соответствующий неприводимый интеграл

$$B_{k+1} = -\frac{k}{k+1} \beta_k N^k. \quad (4)$$

На сегодня этот статистический вывод Майером вириального разложения «прижился» в физике настолько, что многие авторы [5-11] для различных областей состояния вещества используют выражение конфигурационного интеграла в виде экспоненты

$$Q = \exp\left(\sum_{k=1}^{N-1} \frac{\beta_k N}{k+1} \left(\frac{N}{V}\right)^k\right), \quad (5)$$

как точный результат интегрирования суммы (3), ссылаясь при этом на Майера и допуская серьезную неточность. Майер использовал выражение для большой статистической суммы, куда входит химический потенциал  $\mu$ , и искал решение в виде вириального разложения, исключая из него активность  $z = \lambda^{-3} e^{\frac{\mu}{kT}}$  ( $\lambda$  – длина волны де Бройля). Сам Майер четко указывает на ограниченность полученных решений. Одно из условий применимости

$$\sum_{k=1}^{\infty} k \beta_k \left(\frac{N}{V}\right)^k < 1 \quad (6)$$

ограничивает адекватность вириального разложения, полученного Майером, в областях повышенной плотности при низких температурах (области конденсации и жидкости).

В связи с этим, встает вопрос о поведении конфигурационного интеграла  $Q$  (1) в представлении Майера как части статистического интеграла (а не большой статистической суммы) без ограничений в температуре и плотности (по крайней мере, в рамках классической модели). Термическое уравнение состояния в этом случае однозначно определяется  $Q$

$$P = \frac{NkT}{V} + \left(\frac{\partial}{\partial V}(kT \ln Q)\right)_T. \quad (7)$$

Целью данной работы было получить точное выражение для суммы (3) в ограничении первой неприводимой схемы, а затем исследовать поведение соответствующего конфигурационного интеграла и уравнения состояния в сравнении с конфигурационным интегралом (5) и вириальным уравнением, ограниченным вторым вириальным коэффициентом (4) при  $k = 1$ .

Для решения первой задачи можно, задавшись определенным числом частиц  $N$ , в сумме (3) учесть все возможные комбинации произведений функций Майера, которые давали бы различные степени неприводимого интеграла  $\beta_1$ , и подсчитать точное количество каждой такой комбинации. Тогда конфигурационный интеграл будет иметь вид полинома

$$Q_N = \sum A_k \left(\frac{\beta_1}{V}\right)^k. \quad (8)$$

Каждый интеграл  $\beta_1$  соответствует одной двух-частичной связи (интеграл одной функции  $f_{ij}$ ).  $A_k$  в (8) есть полное число способов, которыми можно некоторую совокупность частиц из общего числа  $N$  связать  $k$  связями, за исключением случаев, когда связи образуют замкнутую схему (т.е. дают неприводимый интеграл другого порядка). Например, такие графы как на рис. 1 должны исключаться из рассмотрения, а на рис. 2 показаны два подходящих графа при  $k = 7$  для 8 (а) и 11 (б) частиц. Таким образом,  $k$  связями можно связать от  $k+1$  до  $2k$  частиц, Эти связи могут образовывать различные связанные группы частиц (непрерывные контуры на графах) в количестве от 2-х до  $k+1$  частиц (от одной до  $k$  связей). На рис. 2 а всего одна такая семисвязная группа из восьми частиц, а на рис. 2 б две односвязных (двухчастичных) группы, одна двухсвязная (трехчастичная) и одна трехсвязная (четырёхчастичная).

Пусть имеется набор  $\{m_i\}$  из  $k+1$  чисел ( $i = 0, 1, \dots, k$ ), каждое из которых  $m_i$  задает количество  $i$ -связных ( $i+1$ -частичных) групп, на которые можно разбить  $N$  частиц ( $m_0$  определяет число одночастичных групп, т.е. число частиц, не задействованных в связях). Число способов такой выборки из  $N$  пронумерованных частиц

$$\frac{N!}{\prod_{i=0}^k m_i! [(i+1)!]^{m_i}}. \quad (9)$$

Набор  $\{m_i\}$  должен удовлетворять двум условиям

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=0}^k i \cdot m_i &= k \\ \sum_{i=0}^k (i+1) \cdot m_i &= N \end{aligned} \right\}. \quad (10)$$

Первое условие в (10) означает, что общее число связей по всем группам должно составлять  $k$ , а второе – общее число частиц (включая незадействованные в связях) равно  $N$ .

Число различных способов образовать  $i$ -связную группу из  $i+1$  частиц равно  $(i+1)^{i-1}$ , а число различных способов образовать все группы согласно с набором  $\{m_i\}$  составляет, соответственно  $\prod_{i=0}^k [(i+1)^{i-1}]^{m_i}$ . С учетом (9) число способов реализации набора  $\{m_i\}$

$$N! \prod_{i=0}^k \frac{1}{m_i!} \left( \frac{(i+1)^{i-2}}{i!} \right)^{m_i}. \quad (11)$$

Для определения  $A_k$  в (8), т.е. полного числа комбинаций функций Майера в сумме (3), дающих при интегрировании  $k$ -тую степень первого неприводимого интеграла, остается только просуммировать (11) по всем возможным наборам  $\{m_i\}$ , удовлетворяющим условиям (10).

$$A_k = N! \sum_{\{m_i\}} \left[ \prod_{i=0}^k \frac{1}{m_i!} \left( \frac{(i+1)^{i-2}}{i!} \right)^{m_i} \right]. \quad (12)$$

Соответственно, конфигурационный интеграл (8) принимает следующий вид

$$Q_N = N! \sum_{k=0}^{N-1} \left( \left[ \frac{\beta_1}{V} \right]^k \sum_{\{m_i\}} \left[ \prod_{i=0}^k \frac{1}{m_i!} \left( \frac{(i+1)^{i-2}}{i!} \right)^{m_i} \right] \right). \quad (13)$$

Для сравнения с широко используемым интегралом (5), представленным в виде полинома, (с учетом только первой неприводимой схемы)

$$Q = \exp\left(\frac{N^2\beta_1}{2V}\right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[ \frac{N^2\beta_1}{2V} \right]^k \quad (14)$$

можно переписать (13) следующим образом:

$$Q_N = \sum_{k=0}^{N-1} a_k \left[ \frac{N^2\beta_1}{2V} \right]^k, \quad (15)$$

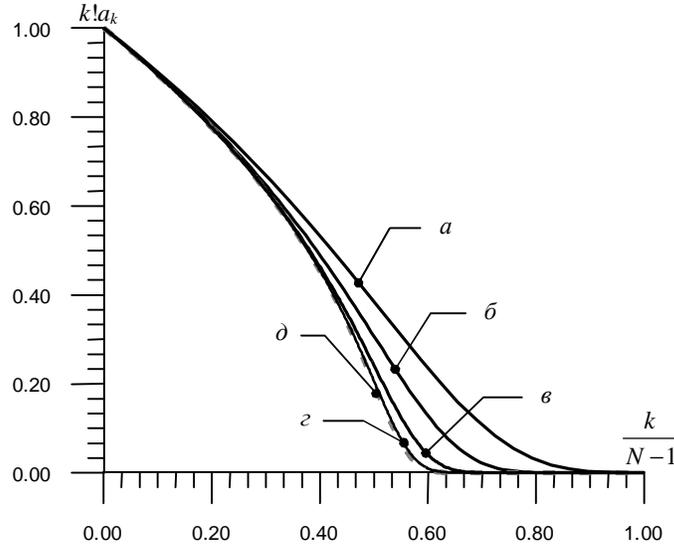
где степенной коэффициент связан с коэффициентом в (12)  $a_k = \frac{2^k A_k}{N^{2k}}$ .

Так как в термодинамические выражения первый неприводимый интеграл  $\beta_1$  входит в составе безразмерного аргумента  $\eta = \frac{N\beta_1}{V}$ , то для использования в практических расчетах удобнее всего представить (13) в форме

$$Q_N = \sum_{k=0}^{N-1} b_k \eta^k, \quad (16)$$

где  $b_k = \frac{A_k}{N^k}$ .

К сожалению, полиномы (13), (15) и (16) не сводятся в точности к элементарной математической функции. Степенные коэффициенты  $A_k$ ,  $a_k$  и  $b_k$  для каждого  $k$  при определенном числе частиц  $N$  должны рассчитываться численно с использованием всех возможных наборов  $\{m_i\}$ , т.е с учетом всех решений системы (10). Даже с использованием современной вычислительной техники эти вычисления представляют собой довольно сложную задачу. С ростом числа частиц  $N$  число рекурсий (а значит затраты машинных ресурсов и времени) при подборе решений (10) возрастает приблизительно пропорционально шестой степени  $N$ . Запоминание промежуточных результатов уменьшает эту зависимость до третьей степени и значительно ускоряет процесс вычислений, но требует использования больших объемов машинной памяти. Существующая 32-х битная адресация памяти ограничивает число частиц до 1500, даже с использованием компромиссов между объемом памяти и скоростью вычислений (до нескольких часов).



**Рис. 3.** Зависимость отношения степенных коэффициентов в (15) и (14) от относительного номера для различного числа частиц:  $a - N = 25$ ;  $б - N = 100$ ;  $в - N = 400$ ;  $г - N = 800$ ;  $д - N = 1500$ .

Проведенные компьютерные вычисления позволяют сравнить разложения по степеням  $Q_N$  в (15) и  $Q$  в (14). Из рис. 3 видно, что степенной коэффициент  $a_k$  в (15) убывает с ростом  $k$  значительно быстрее, чем в разложении экспоненты (14).

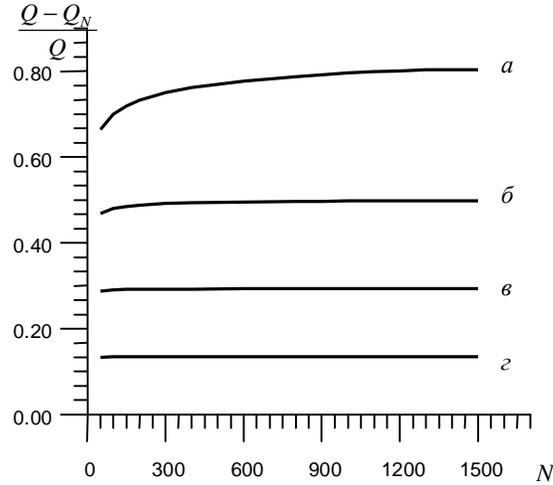
На рис. 4 приводятся результаты сравнения интегралов (14) и (16) для различных значений параметра  $\eta = \frac{N\beta_1}{V}$ . Из рисунка видно, что разница между интегралами с увеличением числа частиц растет, стремясь к некоторому фиксированному значению. Для параметра  $\eta = 1$  разница составляет более 80% (отличие в 4 раза!). При меньших значениях этого параметра разница тоже довольно заметна, несмотря на то, что эти значения отвечают условию (6), т.е. согласно Майеру лежат в области применимости экспоненциального разложения (14). Такие серьезные отличия в значениях конфигурационного интеграла не могут не сказываться на уравнении состояния.

В безразмерной форме уравнение состояния Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$p = \frac{8t}{3v-1} - \frac{3}{v^2}, \quad (17)$$

где  $p = P/P_K$ ;  $t = T/T_K$ ;  $v = V/V_K$  ( $P_K$ ,  $T_K$ ,  $V_K$  – критические давление, температура и объем).

Конфигурационные интегралы (14) и (16) с использованием (7) приводят, соответственно, к следующим уравнениям состояния:



**Рис. 4.** Зависимость относительной разницы интегралов (14) и (16) от числа частиц при различных значениях параметра  $h$ :  
 $a - h = 1$ ;  $б - h = 0.75$ ;  $в - h = 0.5$ ;  $г - h = 0.25$ .

$$p = \frac{8t}{3v} \left( 1 - \frac{1}{2}\eta \right), \quad (18)$$

$$p = \frac{8t}{3v} \left( 1 - \frac{\sum_{k=1}^{N-1} kb_k \eta^k}{\sum_{k=0}^{N-1} Nb_k \eta^k} \right). \quad (19)$$

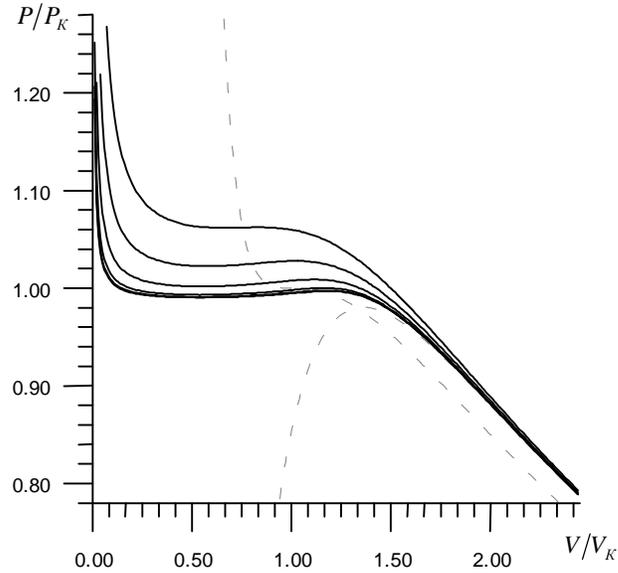
Для определения  $\beta_1$  в настоящей работе использовался потенциал Сазерленда (потенциалы различного вида дают разные зависимости  $\beta_1$  от температуры, но для качественного сравнения уравнений это не имеет большого значения).

$$\beta_1 = 4\pi \int_0^{\infty} \left( e^{-\frac{u(r)}{kT}} - 1 \right) r^2 dr = \frac{2}{3} \pi D^3 \left( \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(u_0/kT)^i}{i!(2i-1)} - 1 \right),$$

где  $D$  – диаметр молекул;  $u_0$  – минимальное значение потенциала. Параметры потенциала Сазерленда  $D$  и  $u_0$  можно связать с критическими параметрами газа Ван-дер-Ваальса, а значит  $\eta$  в (18) и (19) можно выразить через безразмерные  $v$  и  $t$ :

$$\eta = \frac{2}{3v} \left( \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\alpha/t)^i}{i!(2i-1)} - 1 \right). \quad (20)$$

Параметр  $\alpha$  в (20) связан с параметрами потенциала. В данной работе его значение принималось равным 2, что обеспечивало наилучшее совпадение (19) с уравнением Ван-дер-Ваальса в критической области.



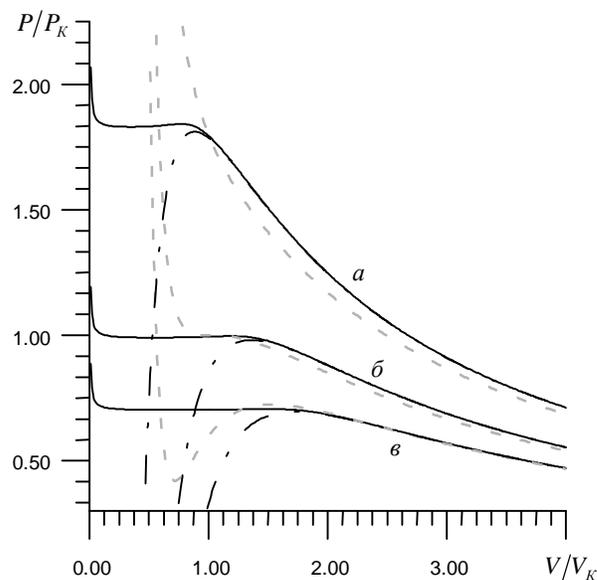
**Рис. 5.** Критические изотермы уравнения состояния (19) (сплошные линии) для различного числа частиц  $N$  (начиная с верхней кривой): 150; 300; 600; 900; 1200; 1500 (нижние кривые, соответствующие двум последним значениям  $N$ , практически сливаются). Пунктиром показаны изотермы Ван-дер-Ваальса (17) и уравнения со вторым вириальным коэффициентом (18).

Уравнение состояния (19), полученное на основе разложения конфигурационного интеграла (16), зависит от используемого числа частиц  $N$ , но с ростом их числа зависимость быстро ослабевает. Так, использование  $N > 800$  уже практически не сказывается на виде изотерм (рис. 5).

С другой стороны, изотермы уравнения (19), как и ожидалось, значительно отличаются от изотерм (18), особенно в областях большой плотности при температурах ниже температуры Бойля (рис. 5, 6), причем их вид в этих областях больше отвечает реальному поведению вещества. В интегралах (5) и (14) вклад  $\beta_1$  оказывается слишком завышенным по сравнению с настоящим, что и приводит при большой плотности к значительной отрицательной сжимаемости в (18).

Как правило, к основным недостаткам метода Майера относят именно то, что вириальное разложение на основе интеграла (5) не дает адекватного описания поведения вещества в области конденсации, даже с учетом вириальных коэффициентов высших порядков. В качестве основной причины указывают на неточность приближения парноаддитивного потенциала [5-8].

Результаты исследований, проведенных в настоящей работе, указывают на то, что причиной такой неадекватности может быть, скорее, неточность выражения конфигурационного интеграла в виде экспоненты (5). По мнению авторов, повсеместно использующееся сегодня выражение вириальных коэффициентов (4) через неприводимые интегралы соответствующего порядка является неприменимым (!) в областях большой плотности.



**Рис. 6.** Изотермы уравнений состояния (19) (сплошные линии), Ван-дер-Ваальса (17) (пунктир) и уравнения со вторым вириальным коэффициентом (18) (штрих-пунктир) для разных температур: а –  $T = 1.2T_K$ ; б –  $T = T_K$ ; в –  $T = 0.9T_K$ .

Конечно, нельзя ожидать, что учет одного только первого неприводимого интеграла  $\beta_1$ , как в данной работе, даст точное описание поведения реальных газов, тем более в области пониженной термодинамической устойчивости. Само определение этого интеграла в бесконечных пределах, т.е. независимость его от объема, исключает даже приблизительный учет сил отталкивания молекул при низких температурах (когда  $\beta_1$  имеет положительное значение).

В связи с этим, встает вопрос о влиянии на решение неприводимых интегралов высших порядков. Их значения могут быть отрицательными даже при низких температурах, а значит и соответствующий вклад (возрастающий при большой плотности), в принципе, должен учитывать молекулярное отталкивание.

Кроме того, предложенное Майером разложение экспоненты в конфигурационном интеграле в виде суммы (2), как уже отмечалось выше, не исключает использование потенциалов многочастичного взаимодействия, что открывает дополнительные возможности дальнейшего развития метода Майера.

#### Литература:

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Часть I. – М.: Наука. – 1976. – 584 с.
2. Майер Дж., Генперт-Майер М. Статистическая механика. – М.: Мир. – 1980. – 544 с.

3. Фейнман Р. Статистическая механика. Курс лекций. – М.: Мир. – 1975. – 407 с.
4. Кубо Р. Статистическая механика. – М.: Мир. – 1967. – 452 с.
5. Вукалович М.П., Новиков И.И. Уравнение состояния реальных газов. – М.-Л.: ГЭИ. – 1948. – 340 с.
6. Мейсон С., Сперлинг Т. Вириальное уравнение состояния. – М.: Мир. – 1972. – 280 с.
7. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа. – 1991. – 319 с.
8. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высшая школа. – 1982. – 456 с.
9. Isihara A. Statistical physics. – Academic Press. – 1971. – 438 p.
10. Huang K. Statistical mechanics. – John Wiley & Sons. – 1987. – 493 p.
11. Pathria R.K. Statistical mechanics. – Butterworth-Heinemann. – 1996. – 529 p.

*Ushkats M.V., Koval S.S.*

### **Numerical investigation of the non-ideal gas configuration integral with Mayer cluster expansion method**

#### SUMMARY

*Configuration integral as a part of the non-ideal gas partition function was treated with Mayer cluster expansion method. The exact account of the cluster expansion members, containing the first irreducible integral, was calculated. It was shown that the exponential representing of the configuration integral and the virial coefficients determining by the related order irreducible integrals, what are commonly used at the present time, can lead to some inaccuracies. The appropriate thermal state equation was derived, which considerably differs from the equation with the second virial coefficient in high density areas of the state.*

*Ушкац М.В., Коваль С.С.*

### **Чисельні дослідження конфігураційного інтегралу неідеального газу в розкладанні Майєра**

#### АНОТАЦІЯ

*Розглядалася конфігураційна частина статистичного інтеграла неідеального газу в розкладанні Майєра. Проведено точний підрахунок членів цього розкладання, що містять перший незводний інтеграл. Показано, що вираз конфігураційного інтеграла у вигляді експоненти та зв'язок віриальних коефіцієнтів газу з незводними інтегралами відповідного порядку, які широко використовуються в наш час, можуть давати неточні результати. Отримано термічне рівняння стану, яке в області великої густини значно відрізняється від рівняння із другим віриальним коефіцієнтом.*

УДК 536.46

*Головко В.В., Копейка А.К., Флорко А.В.*

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
кафедра общей и химической физики*

## **Устойчивость горения растворов высокомолекулярных соединений на основе азидоэтанола**

*Исследовалось влияние небольших добавок полиметилметакрилата и ацетилцеллюлозы к азидоэтанола на устойчивость, температуру и скорость горения растворов при пониженных давлениях в воздухе. Показано, что загущение азидоэтанола полиметилметакрилатом приводит к пульсационному горению и переходу горения на турбулентный режим при более низких давлениях, чем для чистого азидоэтанола. Добавки ацетилцеллюлозы расширяют диапазон устойчивого горения азидоэтанола, но снижают скорость горения и температуру в зоне разложения азидной группы.*

Устойчивое горение органических азидов в тонких трубах возможно при давлении среды ниже атмосферного [1 – 4]. При повышении внешнего давления нормальный режим горения азидоэтанола (АЭ) переходит в турбулентный, существенно отличающийся большими скоростями горения [3, 4].

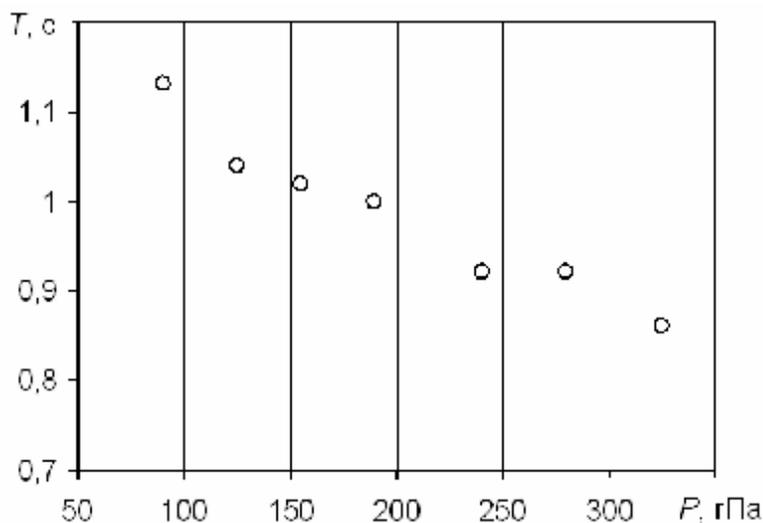
Известно, что для расширения диапазона устойчивого горения жидких ВВ используется повышение их вязкости, например, загущением нитроклетчаткой [2, 5]. Однако, стабилизирующее действие вязкости начинает сказываться при сравнительно высоких значениях вязкости желатинированных ВВ  $\sim 0,1$  кг/(м·с), [6]. При меньших коэффициентах вязкости стабилизирующим горение фактором является поверхностное натяжение жидких ВВ [1, 7].

Целью настоящей работы было изучение влияния небольших, меньше 1 % по массе, добавок полиметилметакрилата (ПММА) и ацетилцеллюлозы (АЦ) к азидоэтанола (АЭ) на устойчивость, температуру и скорость горения высокомолекулярных растворов.

Эксперименты проводились при давлениях воздуха ниже атмосферного в вакуумной камере со смотровыми окнами. В опытах использовались цилиндрические трубки диаметром 6 мм из молибденового стекла с толщиной стенок 0.2 мм и длиной 40 мм, которые наполнялись исследуемым веществом. Поджиг загущенного АЭ осуществлялся искровым разрядом либо нихромовой нитью, через которую пропускался электрический ток. Скорость горения рассчитывалась по времени прохождения мениском жидкого ВВ участка определенной длины в средней части трубки. Для более детального изучения пульсационного горения применялась кино- и фотосъемка процесса, а для определения периода пульсаций использовался микрофон МД-47, включённый в цепь осциллографа. В ходе экспериментальных исследований проводилось термографирование

*Таблица. Физические свойства горючих*

Вещество	Плотность $\rho$ , $10^3$ , кг/м <sup>3</sup>	Вязкость $\eta$ , $10^{-3}$ , кг/(м·с)	Поверхностное натяжение $\sigma$ , $10^{-3}$ , Н/м
АЭ	1.14	2.2	36
АЭ + 0.2 % ПММА	1.16	4.4	53
АЭ + 0.3 % АЦ	1.15	3.7	43
ММА	0.94	0.95	20



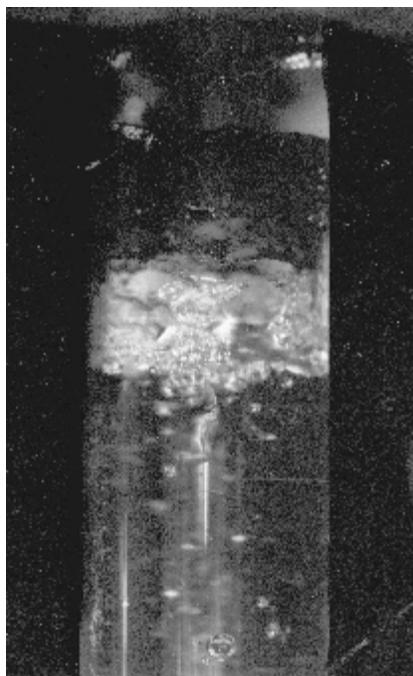
*Рис. 1. Зависимость периода пульсаций от внешнего давления*

процесса горения по методике, предложенной в работе [8]. Физические свойства исследуемых растворов, определенные стандартными методами, приведены в таблице.

В отличие от горения чистого АЭ, горение раствора ПММА имеет пульсирующий характер вплоть до перехода на турбулентный режим. Короткие периоды равномерного распространения зоны разложения азидной группы чередовались регулярными всплесками пламени, которые сопровождалась звуковым эффектом (хлопком). По мере повышения внешнего давления период пульсаций уменьшался (рис. 1). Это связано с тем, что при увеличении внешнего давления зона пламени разложения приближается к поверхности жидкости. Соответственно, температура прогретого слоя раствора, обогащенного полимером, увеличивается, что приводит к уменьшению вязкости слоя.

Отметим, что в отличие от пульсационного горения АЭ в нетермостатируемых трубках [9], при горении загущенного АЭ, период пульсаций слабо зависел от внешнего давления, вместе с тем, в обоих случаях пульсации скорости горения имеют четко выраженный релаксационный характер.

Визуальные наблюдения и киносъемка показали, что при горении загущенного полиметилметакрилатом АЭ, перед вспышкой, видимый фронт пламени разложения практически останавливался, а граница раздела фаз продолжала

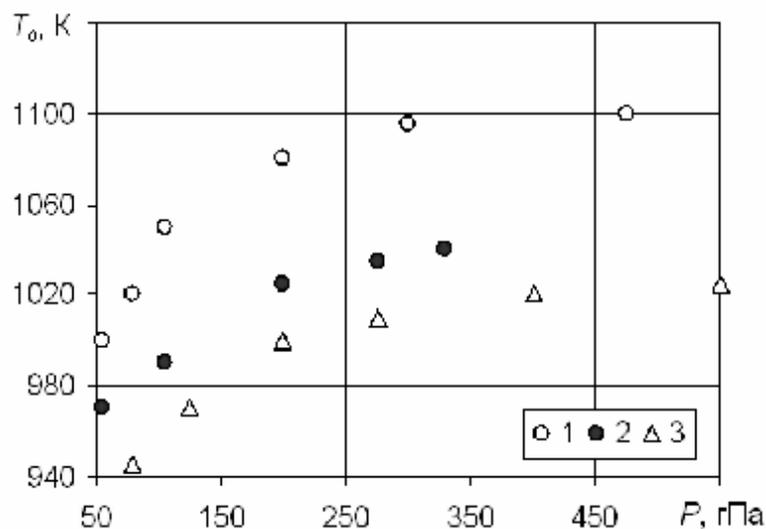


*Рис. 2. Поверхностный слой к-фазы при горении АЭ, загущенного ПММА ( $d_{\text{тр}} = 8$  мм,  $P = 240$  гПа).*

очень медленно перемещаться вдоль трубки со скоростью  $\sim 0,01$  см/с, т.е. значительно меньшей, чем средняя скорость горения. При этом, вблизи границы раздела фаз происходило образование слоя сложной структуры, состоящего из полимера, локальных вихрей, пузырьков жидкости и пара, замкнутых полимерной пленкой (рис. 2). Когда давление паров АЭ становилось довольно велико, пленка прорывалась и в зону пламени выбрасывалось значительное количество пара и увлеченных капель раствора, которые сгорали в виде вспышки. Затем цикл повторялся.

Механизм такого типа пульсаций рассмотрен в [10] и базируется на особенностях испарения растворов высокомолекулярных соединений. Так при горении загущенного АЭ испаряется и сгорает более летучий азидоэтанол, соответственно поверхностный слой к-фазы оказывается обогащенным полимером, который препятствует испарению АЭ. Это обстоятельство и обуславливает периоды депрессии горения. Очевидно, что структура поверхностного слоя определяется скоростью процессов выравнивания концентраций компонент с остальной частью жидкого горючего в трубке.

Горение растворов АЦ в АЭ протекало равномерно без возникновения пульсаций. Также как и при горении чистого АЭ, вблизи поверхности жидкости образовывалась тонкая светящаяся зона разложения паров АЭ, которая по мере выгорания вещества равномерно перемещалась по трубке. В процессе горения стенки трубки покрывались слоем конденсированных продуктов темнокоричневого цвета. По-видимому, при низких скоростях горения раствора АЦ, конвективные и диффузионные процессы успевают выравнивать концентрации полимера в поверхностном слое и остальном объеме жидкости в трубке. Обра-



**Рис. 3.** Зависимость температуры пламени разложения от внешнего давления:  
 1 – АЭ; 2 – АЭ + 0.2 % ПММА; 3 – АЭ + 0.3 % АЦ.

зующаяся тонкая полимерная пленка создаёт постоянное гидродинамическое сопротивление потоку паров АЭ, что и определяет температуру  $T_0$  и скорость горения.

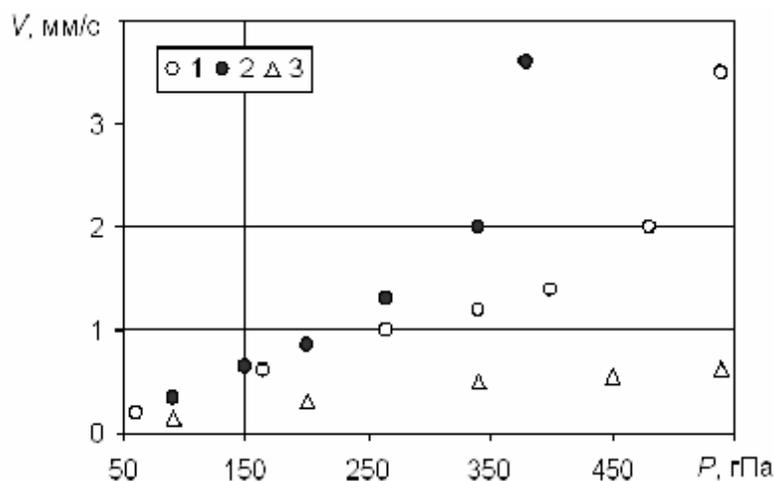
Как видно из рис. 3, температурные зависимости  $T_0(P)$  для исследованных горючих подобны, т.е. процесс горения определяется кинетикой разложения азидной группы  $N_3$ . Температура пламени разложения уменьшается при загущении АЭ полимерами, что обусловлено снижением скорости подвода паров АЭ в зону разложения.

Несмотря на более низкие температуры пламени, средняя скорость пульсационного горения раствора ПММА оказалась несколько выше, чем скорость горения азидоэтанола (рис. 4).

Это можно объяснить тем, что в моменты пульсаций выбрасывается в зону пламени разложения и сгорает бóльшая масса вещества, чем при нормальном горении АЭ. Соответственно сокращается время выгорания столбика горючего в трубке и увеличивается средняя скорость горения.

Кроме того, переход на турбулентный режим горения (рис. 4), отличающийся резким возрастанием скорости горения, происходил при меньших давлениях среды, чем при горении чистого АЭ, имеющего более низкие значения коэффициентов вязкости и поверхностного натяжения. Такой результат является неожиданным и, по нашему мнению, связан с термической деструкцией ПММА в поверхностном слое раствора на жидкий мономер – метилметакрилат (ММА), имеющий меньшее значение  $\sigma$ , чем АЭ. В этом случае, согласно гидродинамическому условию Л.Д. Ландау, переход горения на возмущенный режим должен наблюдаться при меньших давлениях, чем у АЭ.

Скорость горения растворов АЦ слабо увеличивалась с повышением внешнего давления вплоть до атмосферного. Как видно из рис. 4, по сравнению с чистым АЭ и раствором ПММА, диапазон устойчивого горения раствора АЦ



**Рис. 4.** Зависимость скорости горения от внешнего давления:  
 1 – АЭ; 2 – АЭ + 0.2 % ПММА; 3 – АЭ + 0.3 % АЦ.

существенно больше, что связано с более высоким значением коэффициента поверхностного натяжения. Низкие скорости горения обусловлены сравнительно невысокими температурами горения.

Таким образом, в зависимости от структуры и свойств поверхностного слоя к-фазы, образующегося при горении загущенного полимерами АЭ, возможно как пульсационное горение (раствор ПММА), так и стационарное в широком диапазоне давлений среды (раствор АЦ), но с низкими скоростями горения.

#### Литература:

1. Кожух М.С., Сергеев В.В. Предельные условия горения некоторых органических азидов // Физика горения и взрыва. – 1977. – Т. 13, №5. – С. 690-697.
2. Сергеев В.В., Кожух М.С. О горении 1,3-дiazидопропанола-2 // Физика горения и взрыва. – 1975. – Т. 11, №3. – С. 403-412.
3. Канашин С.П., Кожух М.С., Кулагин А.Н., Токарев Н.Н. Предельные условия горения β-азидоэтанола // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, №3. – С. 22-26.
4. Копейка А.К., Головкин В.В., Золотко А.Н., Канашин С.П. Предельные условия горения β-азидоэтанола в нетермостатируемых трубках // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32, №4. – С. 25-32.
5. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. – М.: Наука, 1966. – 346 с.
6. Левич В.Г. К вопросу об устойчивости фронта пламени при медленном горении жидкостей // Доклады АН СССР. – 1956. – Т. 109, №5. – С. 975-978.
7. Ландау Л.Д. К теории медленного горения // Журнал экспериментальной и технической физики. – 1944. – Т. 14. – С. 240.
8. Исаев Б.М., Канашин С.П., Кожух М.С., Токарев Н.П. Исследование процесса горения некоторых органических азидов // Кинетика химических реакций.

Материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – Черногловка, 1980. – С. 97-101.

9. Копейка А.К. Пульсационный режим горения азидоэтанола // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т. 34, №4. – С. 23-25.
10. Гольбиндер А.И., Горячев В.В. О пульсирующем горении жидких взрывчатых веществ, загущенных растворением полимеров. // Физическая химия. – 1961. – Т. 35. – С. 1808-1812.

**Golovko V.V., Kopeyka A.K., Florko A.V.**

### **The stability of combustion of high-molecular solutions on the basis of ethanol azide**

#### SUMMARY

*The influence of the small components of a polymethyl methacrylate and a cellulose acetate to an ethanol azide on stability of combustion process of solutions was investigated. At subatmospheric pressure of values of burning rate and the combustion temperatures were determined. It was shown, that the addition of a polymethyl methacrylate to an ethanol azide is the cause of appearance of pulsations. The transition of combustion of solution in a turbulent regime takes places at lower values of pressure than ones for the pure ethanol azide. It was found, that the additions of cellulose acetate extended range of pressure for a stable combustion. However, the values of burning rate and temperature into a zone of decomposition of an ethanol azide decreased.*

**Головко В.В., Копійка О.К., Флорко О.В.**

### **Стойкість горіння розчинів високомолекулярних сполук на основі азидоетанола**

#### АНОТАЦІЯ

*Досліджувався вплив невеликих домішок поліметілметакрілату і ацетатцелюлози до азидоетанола на стабільність, температуру і швидкість горіння розчинів у повітрі при значеннях тиску нижче за атмосферний. Було показано, що загущення азидоетанола поліметілметакрілатом призводить до пульсаційного горіння і переходу горіння на турбулентний режим при більш низьких значеннях тиску, ніж для чистого азидоетанола. Домішки ацетатцелюлози розширюють діапазон стабільного горіння азидоетанола, але знижують швидкість горіння і температуру в зоні розкладу азидної групи.*

**Калинчак В.В., Черненко А.С., Зуй О.Н., Зуев А.А., Огороднюк В.А.**

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова  
кафедра теплофизики, НИЛ-5*

### **Горение и самопроизвольное потухание пористых углеродных частиц в азотно-кислородных смесях при различных начальных температурах**

*Анализируется влияние начальной температуры пористой углеродной частицы различной пористости на характеристики временных зависимостей температуры, диаметра и плотности частицы при самопроизвольных и вынужденных переходах на высокотемпературные режимы тепломассообмена и кинетики химических реакций. Показано, что температура и время горения, диаметр частицы при самопроизвольном потухании практически не зависят от начальной температуры частицы. В отличие от самопроизвольного воспламенения при вынужденном зажигании после самопроизвольного потухания диаметр и плотность частицы практически перестают изменяться. В результате чего остаются частицы одинакового диаметра, но разной плотности. Анализ значений диффузионно-кинетических отношений показал на соизмеримость вкладов в тепломассообмен частицы с окружающим газом каждой из двух основных гетерогенных реакций окисления углерода.*

Следует отметить возрастающий интерес к механизмам образования и горения углеродных частиц с газами, несмотря на обширное количество работ, сделанных в предыдущие годы. В настоящее время интенсивно продолжают работы по исследованию механизмов химических реакций различных модификаций углерода с различными окислителями в газовой фазе, а также образования углеродных частиц в виде фуллеренов, нанотрубок и сажи [1 – 5].

В зарубежной литературе в последнее время внимание исследователей смещается к изучению химических процессов при относительно низких температурах ~ 1000 К [6]. При сравнительно невысоких температурах тепловыделение и израсходование углеродного материала за счет химических реакций внутри пор частицы в зависимости от их удельной поверхности может на порядок превышать гетерогенное тепловыделение на поверхности частицы.

Важной задачей теоретического исследования является учет теплопотерь излучением и стефановского течения, способных заметно влиять на характеристики высокотемпературного тепломассообмена и самопроизвольного потухания пористых углеродных частиц при различных температурах частицы [7].

К таким характеристикам относятся период индукции (время выхода на квазистационарный режим горения), температура и время горения, критические значения диаметра и плотности углеродных частиц, при которых происходит их самопроизвольное потухание.

Известно, что углеродные частицы в воздухе комнатной температуры нельзя перевести на квазистационарный высокоскоростной режим тепломассообмена. Как отмечалось в [8], в определенных границах исходных параметров системы «частица – газообразная среда» переход на высокоскоростной режим

окисления достигается путем увеличения концентрации окислителя и начальной температуры частицы выше критического значения. Это дает возможность сэкономить на нагреве большой массы газообразной среды.

Поэтому целью данной работы стало исследование временных зависимостей температуры, диаметра и плотности пористой углеродной частицы в азотно-кислородных смесях при различных начальных температурах частицы.

**1. Кинетика окисления углеродных частиц.** При окислении пористой углеродной частицы в сухом воздухе протекают параллельные экзотермические гетерогенные реакции с кислородом воздуха:



эндотермическая гетерогенная химическая реакция с газообразной двуокисью углерода  $CO_2$



Химическая реакция (III) существенно влияет на тепломассообмен углеродной частицы с окружающим газом только при высоких температурах, что объясняется большой энергией активации реакции и относительно малой концентрацией  $CO_2$  на поверхности частицы.

Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы по кислороду (масса кислорода, реагирующая за единицу времени и рассчитанная на единицу внешней поверхности) определяется скоростями химического реагирования по каждой из реакций (I) и (II) на внешней поверхности частицы и на поверхности пор внутри частицы:

$$\begin{aligned} W_{O_2} &= (W_{O_2})_{I,s} + (W_{O_2})_{II,s} + (W_{O_2})_{I,v} + (W_{O_2})_{II,v}, \quad (1) \\ (W_{O_2})_{I,s} &= k_1 \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad (W_{O_2})_{II,s} = k_2 \rho_{gs} C_{O_2s}, \\ (W_{O_2})_{I,v} &= \frac{F_v d}{6} k_1 \rho_{gs} \langle C_{O_2} \rangle_v, \quad (W_{O_2})_{II,v} = \frac{F_v d}{6} k_2 \rho_{gs} \langle C_{O_2} \rangle_v, \\ k_1 &= k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right), \quad k_2 = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right), \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}, \\ W_{O_2} &= (k_1 + k_2) \rho_{gs} \left[ C_{O_2s} + \frac{F_v d}{6} \langle C_{O_2} \rangle_v \right]. \end{aligned}$$

Здесь  $(W_{O_2})_{I,s}$ ,  $(W_{O_2})_{II,s}$  – скорости химических реакций по кислороду (I) и (II) на внешней поверхности частицы, кг/(м<sup>2</sup>с);  $(W_{O_2})_{I,v}$ ,  $(W_{O_2})_{II,v}$  – скорости химических реакций по кислороду (I) и (II) на поверхности пор, кг/(м<sup>2</sup>с);  $k_1$ ,  $k_2$  – константы скоростей химических реакций (I) и (II) м/с;  $k_{01}$ ,  $k_{02}$  – предэкспоненциальные множители, м/с;  $E_1$ ,  $E_2$  – энергии активации, Дж/моль;  $T$  – средняя по объему температура частицы, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  $C_{O_2s}$  – относительная массовая концентрация кислорода на поверхности частицы;  $\langle C_{O_2} \rangle_v$  – среднее значение относительной массовой концен-

трации кислорода внутри частицы в порах,  $d$  – диаметр частицы, м;  $\rho_{gs}$  – плотность газа на поверхности частицы, кг/м<sup>3</sup>;  $F_v$  – удельная поверхность пор, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>.

Анализ экспериментальных данных по реагированию углеродных топлив с кислородом [9] показал, что имеет место связь энергии активации и предэкспоненциального множителя для разных реакций:

$$\lg k_{0i} = 0.2 \cdot 10^{-4} E_i + 2.$$

На основании исследований Л. А. Вулиса, В. В. Померанцева можно принять следующее соотношение между значениями энергий активации разных реакций:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{E_{2C+O_2 \rightarrow 2CO}}{E_{C+O_2 \rightarrow CO_2}} = 1.1.$$

Скорость химического превращения углерода в газообразные компоненты (масса углерода, реагирующая за единицу времени и рассчитанная на единицу внешней поверхности) на внешней поверхности частицы  $W_{C,s}$  и на поверхности пор  $W_{C,v}$  определяется скоростями химических реакций (I) и (II) по кислороду:

$$W_{C_s} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left[ (W_{O_2})_{I,s} + 2(W_{O_2})_{II,s} \right] = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} C_{O_2s},$$

$$W_{C_v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} \left[ (W_{O_2})_{I,v} + 2(W_{O_2})_{II,v} \right] = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} \frac{F_v d}{6} \langle C_{O_2} \rangle_v.$$

Здесь  $M_C$ ,  $M_{O_2}$  – молярные массы углерода, кислорода, кг/кмоль.

Суммарная скорость химического реагирования пористой углеродной частицы является суммой скоростей реагирования на поверхности частицы  $W_{C,s}$  и внутри частицы  $W_{C,v}$ :

$$W_C = W_{C_s} + W_{C_v} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left[ 1 + \frac{F_v d}{6} \frac{\langle C_{O_2} \rangle_v}{C_{O_2s}} \right] \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad (2)$$

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

Таким образом, уменьшение со временем диаметра и плотности пористой частицы в результате реагирования с кислородом воздуха представим в виде

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

$$\frac{\partial \rho_C}{\partial t} = -\frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \rho_{gs} F_v \langle C_{O_2} \rangle_v, \quad \rho_C(t=0) = \rho_{Cb}, \quad (4)$$

где  $d_b$  – начальный диаметр частицы, м;  $\rho_{Cb}$  – начальная плотность частицы, кг/м<sup>3</sup>.

Следовательно, для окончательного определения скорости изменения диаметра и плотности углеродной частицы необходимо найти концентрации кислорода на поверхности частицы и внутри пор.

**2. Решение задачи внутренней диффузии.** Радиальное распределение по объему частицы относительной концентрации кислорода найдем из решения задачи диффузии при наличии химических реакций (I) и (II) внутри частицы:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_V \rho_{gs} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right) - F_V (k_1 + k_2) \rho_{gs} C_{O_2} = 0, \quad (5)$$

$$4\pi r^2 D_V \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad C_{O_2}(r=r_s) = C_{O_2,s}.$$

Решение задачи (5) имеет вид

$$C_{O_2}(r) = C_{O_2,s} \frac{r_s}{r} \frac{\text{sh} \left( Se_v \frac{r}{r_s} \right)}{\text{sh} Se_v}, \quad (6)$$

$$Se_v = \sqrt{\frac{F_V r_s^2 (k_1 + k_2)}{D_V}},$$

где  $r, r_s$  – радиальная координата и радиус внешней поверхности частицы, м;  $D_V$  – коэффициент внутренней диффузии кислорода внутри пор, м<sup>2</sup>/с,  $Se_v$  – число Семенова, определяющее относительную роль химического реагирования на поверхности пор к массопереносу кислорода внутри пор частицы.

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

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

Используя (6), получим

$$\langle C_{O_2} \rangle_v = C_{O_2,s} \frac{k_v}{(k_1 + k_2)} \frac{6}{F_V d}, \quad k_v = \frac{2D_V}{d} (Se_v \text{cth} Se_v - 1), \quad (7)$$

где  $k_v$  – эффективная константа внутреннего реагирования; м/с.

Таким образом, концентрация кислорода в середине пор частицы определяется концентрацией кислорода на поверхности частицы и удельной поверхностью пор. Суммарная скорость химического превращения пористой углеродной частицы в газообразные компоненты, с учетом (2) и (7), примет вид:

$$W_C = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left( 1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} C_{O_2,s}. \quad (8)$$

**3. Решение задачи массо- и теплообмена пористой частицы с газом.** В результате химических превращений на поверхности частицы при появлении газов  $CO$  и  $CO_2$  и исчезновении окислителя  $O_2$  возникает стефановское течение, которое направлено в данном случае от поверхности частицы.

С учетом стефановского течения полный массовый поток азота (нейтрального компонента) равен нулю:

$$I_{N_2} = 4\pi r^2 D_{N_2} \rho_g \frac{\partial C_{N_2}}{\partial r} - 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{N_2} = 0, \quad (9)$$

где  $\rho_g$  – средняя плотность газа внутри приведенной пленки, кг/м<sup>3</sup>;  $T_g$  – температура газа вдали от частицы, К.

Массовый поток кислорода через любую сферическую поверхность в пределах приведенной пленки равен суммарной скорости химического реагирования пористой углеродной частицы по кислороду  $W_{O_2}$  на всей поверхности частицы:

$$I_{O_2} = 4\pi r_s^2 W_{O_2},$$

$$I_{O_2} = 4\pi r^2 D_{O_2} \rho_g \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} - 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{O_2} = 4\pi r_s^2 (k_1 + k_2) \left( \frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_2s}. \quad (10)$$

Аналогично для массовых потоков двуокиси и окиси углерода  $I_{CO_2}$  и  $I_{CO}$  запишем

$$I_{CO_2} = -4\pi r^2 D_{CO_2} \rho_g \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}} 4\pi r_s^2 k_1 \left( \frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad (11)$$

$$I_{CO} = -4\pi r^2 D_{CO} \rho_g \frac{\partial C_{CO}}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r C_{CO} = \frac{2M_{CO}}{M_{O_2}} 4\pi r_s^2 k_2 \left( \frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_2s}. \quad (12)$$

Здесь  $U_r$  – скорость стефановского течения на поверхности радиуса  $r$ , м/с;  $D_{O_2}, D_{CO_2}, D_{CO}, D_{N_2}$  – коэффициенты диффузии кислорода, углекислого газа, окисла углерода и азота в газе, м<sup>2</sup>/с.

Используем условие постоянства давления в любой точке пространства вокруг частицы, что эквивалентно  $C_{O_2} + C_{CO_2} + C_{CO} + C_{N_2} = 1$ . Предположим, что коэффициенты диффузии компонентов газовой смеси практически равны

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

Таким образом, из (9) – (12) получим, что массовая скорость стефановского течения  $U_s$  на поверхности частицы определяется скоростью химического превращения пористой углеродной частицы в газообразные компоненты

$$I_{CO_2} + I_{CO} - I_{O_2} - I_{N_2} = \frac{M_C}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left( \frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) \rho_{gs} C_{O_2s},$$

$$4\pi r^2 \rho_g U_r = 4\pi r_s^2 \rho_{gs} U_s = 4\pi r_s^2 W_C. \quad (13)$$

Тепловой поток через любую поверхность радиуса  $r$  в пределах приведенной пленки связан со скоростью стефановского течения:

$$\mathcal{Q}_g = -4\pi r^2 \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} + 4\pi r^2 \rho_g U_r c_g T_g = 4\pi r_s^2 q_g, \quad (14)$$

где  $T_g$  – температура газа на расстоянии  $r$  от центра частицы, К;  $q_g$  – плотность теплового потока на поверхности частицы, Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Используя полученное выражение для скорости стефановского потока, можно из (9) – (14) в общем виде получить профили концентраций газообразных компонентов и температуры газа внутри приведенной пленки:

$$\frac{T_g - T_{gs}}{T_{g\infty} - T_{gs}} = \frac{C_i - C_{is}}{C_{i\infty} - C_{is}} = \frac{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_f\right) - \exp\left(-\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}, \quad (15)$$

$$C_i(r=r_s) = C_{is}, \quad C_i(r=r_f) = C_{i\infty},$$

$$T_g(r=r_s) = T_{gs} = T \quad \text{и} \quad T_g(r=r_f) = T_{g\infty},$$

$$\xi = \xi_s \frac{r_s}{r}, \quad \xi_f = \xi_s \frac{r_s}{r_f}, \quad \xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} d}{D_g Nu \rho_g},$$

$$\frac{r_f}{r_s} = \frac{Nu}{Nu - 2}, \quad \beta = \frac{D_g Nu}{d} = \frac{\alpha}{\rho_g c_g}, \quad D_g = a_g, \quad a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g},$$

$$c_g = c_{g0} + 0.125(T_* - T_0), \quad \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_*}{T_0}\right)^n, \quad T_* = \frac{T_{gs} + T_{g\infty}}{2}, \quad T = T_{gs}.$$

Здесь  $\xi_s$  – безразмерная скорость стефановского течения на поверхности частицы;  $\beta$  – коэффициент массопереноса кислорода в газе, м/с;  $\alpha$  – коэффициент теплообмена частицы с газом, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $\lambda_g$  – коэффициент теплопроводности газа, Вт/(м·К);  $Nu$  – число Нуссельта.

Подстановка (15) в (10) с учетом (13) дает уравнение для определения концентрации кислорода на поверхности углеродной частицы:

$$1 + \psi C_{O_2s} = (1 + \psi C_{O_2\infty}) \exp(-\xi_s), \quad (16)$$

$$\psi = \frac{M_c}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{k_1 + k_2}, \quad \xi_s = \frac{M_c}{M_{O_2}} \frac{k_1 + 2k_2}{\beta} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} \left( \frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_2s}.$$

Для практически важных значений диаметров и температур углеродных частиц величина безразмерной скорости стефановского течения  $\xi_s \ll 1$ . Поэтому, используя это условие, из (16) концентрацию кислорода на поверхности частицы представим в виде

$$C_{O_2s} = C_{O_2\infty} \frac{\beta \rho_g}{\beta \rho_g + (k_1 + k_2 + U_{sk} + k_v) \rho_{gs}} \quad \text{или} \quad C_{O_2s} = C_{O_2\infty} \frac{1}{1 + Se_{s1} + Se_{s2} + Se_{sv} + Se_{sf}},$$

$$U_{sk} = \frac{M_c}{M_{O_2}} (k_1 + 2k_2) \left( \frac{k_v}{k_1 + k_2} + 1 \right) C_{O_2\infty},$$

$$Se_{s1} = \frac{k_1 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{s2} = \frac{k_2 \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{sv} = \frac{k_v \rho_{gs}}{\beta \rho_g}, \quad Se_{sf} = \frac{U_{sk} \rho_{gs}}{\beta \rho_g}.$$

Здесь  $U_{sk}$  – скорость стефановского течения на поверхности углеродной частицы при протекании химических реакций в кинетической области. Числа Семенова  $Se_{s1}$ ,  $Se_{s2}$ ,  $Se_{sv}$ ,  $Se_{sf}$  определяют роль  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_v$ ,  $U_{sk}$  по отношению к коэффициенту массопереноса окислителя к поверхности частицы.

Плотность теплового потока на поверхности частицы  $q_g$  находим после подстановки (15) в (14), с учетом (13):

$$q_g = \alpha(T - T_g) + U_s \rho_{gs} c_g T^*.$$

**4. Динамика изменения температуры частицы со временем.** Изменение средней по всему объему температуры пористой углеродной частицы определяется тепловыделением при протекании химических реакций, теплообменом частицы с газом и стенками реакционной установки:

$$\frac{c_c \rho_c d}{6} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = q_{ch} - q_g - q_w, \quad T(t=0) = T_b, \quad (17)$$

где  $c_c$  – удельная теплоемкость частицы;  $\rho_c$  – плотность частицы;  $T_b$  – начальная температура частицы;  $t$  – время.

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

$$q_{ch} = Q_1(W_{O_2})_{I,s} + Q_2(W_{O_2})_{II,s} + Q_1(W_{O_2})_{I,v} + Q_2(W_{O_2})_{II,v},$$

$$q_{ch} = (Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left( 1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2} \right) \rho_{gs} C_{O_2s}$$

где  $Q_1, Q_2$  – тепловые эффекты химических реакций (I) и (II), рассчитанные на единицу массы кислорода.

Плотность теплообмена излучением частицы со стенками  $q_w$  определяется согласно законам Кирхгофа и Стефана-Больцмана:

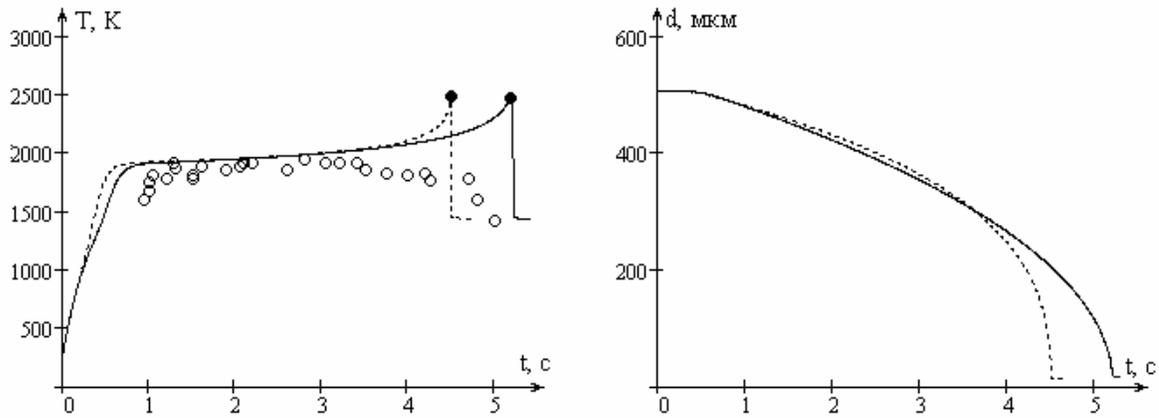
$$q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

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

Таким образом, уравнения (3), (4), (17) позволяют проанализировать влияние начальной температуры пористой углеродной частицы на характеристики высокотемпературного теплообмена с окружающим газом.

**5. Анализ влияния начальной температуры частицы.** Рассмотрим одиночную пористую углеродную частицу. Расчеты проводились для кокса антрацита марки АШ при следующих параметрах:  $Q_1 = 12.343$  МДж/кг $O_2$ ,  $Q_2 = 6.844$  МДж/кг $O_2$ ;  $E_1 = 140030$  Дж/моль;  $D_v = 7.5 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с. Постоянные:  $\rho_{g0} = 0.277$  кг/м<sup>3</sup>;  $\lambda_{g0} = 8.19 \cdot 10^{-2}$  Вт/(м·К);  $c_{g0} = 1110$  Дж/(кг·К);  $T_0 = 1273$  К;  $c_c = 947$  Дж/(кг·К);  $\rho_{cb} = 1440$  кг/м<sup>3</sup>;  $\varepsilon = 0.78$ ;  $Nu = 2$ ;  $n = 0.75$ . На применимость используемой модели и взятых параметров указывает удовлетворительное согласование экспериментальных и теоретических временных зависимостей температуры углеродной частицы размером 505 мкм (рис. 1): в частности, по времени горения для частицы с удельной пористостью  $F_v = 3 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>.

На рис. 2. изображены временные зависимости температуры, диаметра, производной температуры и плотности пористой частицы при разных ее начальных температурах. Длительность начальной стадии, когда температура частицы повышается и достигает квазистационарного значения, определялась как



**Рис. 1.** Временные зависимости температуры и диаметра пористой углеродной частицы:  
 $d_b = 505$  мкм,  $T_{g\infty} = T_w = 1400$  К,  $C_{O_2\infty} = 0.23$ ,  $T_b = 300$  К при  
 $F_v = 2 \cdot 10^4$  м<sup>-1</sup> (сплошная),  $F_v = 3 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup> (пунктир). о – эксперимент [10].

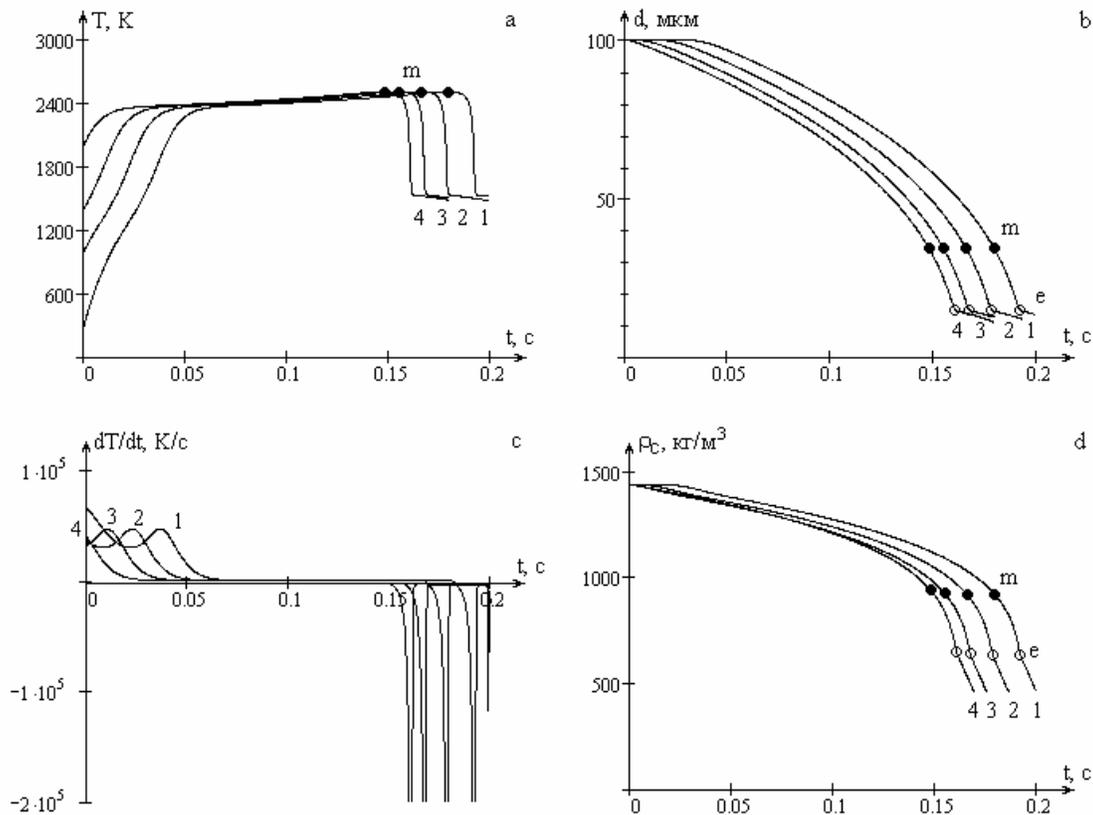
**Таблица 1.** Влияние начальной температуры на период индукции, максимальную температуру и время горения, критические значения диаметра и плотности  $d_e$  и  $\rho_e$  плотной и пористой углеродной частицы  
 $d_b = 100$  мкм,  $T_{g\infty} = T_w = 1400$  К,  $C_{O_2\infty} = 0.23$ .

	$T_b$ , К				$F_v$ , М <sup>-1</sup>
	300	1000	1400	2000	
$t_{ind}$ , мс	54.2	40.5	28.3	14.6	$3 \cdot 10^7$
	73.1	59.2	39.2	14.6	$2 \cdot 10^4$
	74.3	60.4	40.0	14.6	0
$T_{max}$ , К	2504	2504	2504	2504	$3 \cdot 10^7$
	2473	2473	2473	2473	$2 \cdot 10^4$
	2472	2472	2472	2472	0
$t_{bur}$ , мс	138	138	139	146	$3 \cdot 10^7$
	150	150	150	158	$2 \cdot 10^4$
	150	150	151	159	0
$d_e$ , мкм	14.7	14.7	14.7	14.7	$3 \cdot 10^7$
	17.9	17.9	17.9	17.8	$2 \cdot 10^4$
	18.0	17.9	17.9	17.9	0
$\rho_e$ , кг/м <sup>3</sup>	633	636	638	651	$3 \cdot 10^7$
	1411	1411	1412	1413	$2 \cdot 10^4$
	1440	1400	1400	1400	0

период индукции  $t_{ind}$ . Моментом достижения квазистационарного значения температуры и окончания периода индукции выбиралось следующее условие

$$\frac{c_c \rho_c d}{6q_{ch}} \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{t=t_{ind}} = 1 - \frac{q_g + q_w}{q_{ch}} = 0.05.$$

Уменьшение диаметра и плотности частицы в процессе горения приводило к медленному росту квазистационарной температуры горения. Это связано с тем, что с учетом теплотерь излучением общие теплотери с уменьшением диаметра частицы увеличиваются не так быстро, как тепловыделение за счет

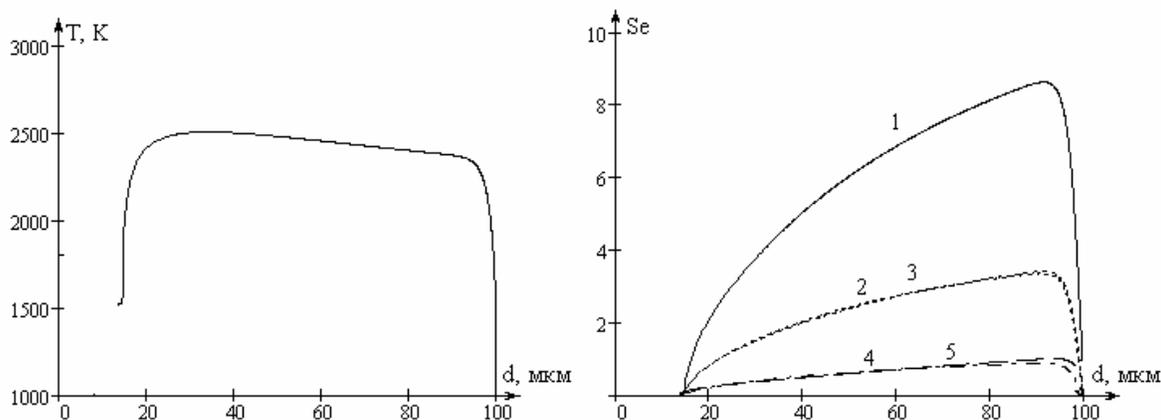


**Рис. 2.** Временные зависимости температуры, диаметра, временной производной температуры, плотности пористой углеродной частицы:  
 $d_b=100$  мкм,  $T_{g\infty}=T_w=1400$  К,  $F_v=3\cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>;  $C_{O_2\infty}=0.23$ ,  
 1)  $T_b=300$  К, 2)  $T_b=1000$  К, 3)  $T_b=1400$  К, 4)  $T_b=2000$  К.

увеличения массопереноса кислорода к единице поверхности частицы. При достижении максимальной температуры горения эти скорости сравниваются. И дальнейшее понижение температуры горения связано с преобладающим увеличением общих теплопотерь над тепловыделением с уменьшением диаметра частицы. Во время протекания высокотемпературной стадии величина временной производной температуры близка к нулю. Следовательно, для определения температуры горения частицы можно применить стационарную задачу теплопроводности.

При достижении критических значений  $d_e$  и  $\rho_e$  наступало резкое уменьшение температуры частицы. Таким образом, происходило самопроизвольное потухание пористой углеродной частицы. Длительность стадии от начала квазистационарного высокотемпературного окисления до момента самопроизвольного потухания определялась как время горения  $t_{bur}$ . За момент самопроизвольного потухания (т. е) считалось достижение минимума на временной производной температуры.

При данных условиях, когда пористая частица самопроизвольно переходит с низко- на высокотемпературный режим окисления и высокоскоростной режим теплообмена, начальная температура оказывает значительное влия-



**Рис. 3.** Фазовые зависимости температуры и диффузионно-кинетических отношений от диаметра частицы при  $d_b = 100$  мкм,  $T_{g\infty} = T_w = 1400$  К,  $F_v = 3 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>;  $C_{O_2,\infty} = 0.23$

1)  $Se$ ; 2)  $Se_{s1}$ ; 3)  $Se_{s2}$ ; 4)  $Se_{sf}$ ; 5)  $Se_{sv}$ .

ние на величину периода индукции (табл. 1) и незначительное на характеристики высокотемпературной стадии (рис. 2). Величина периода индукции монотонно, практически линейно, уменьшается с ростом начальной температуры.

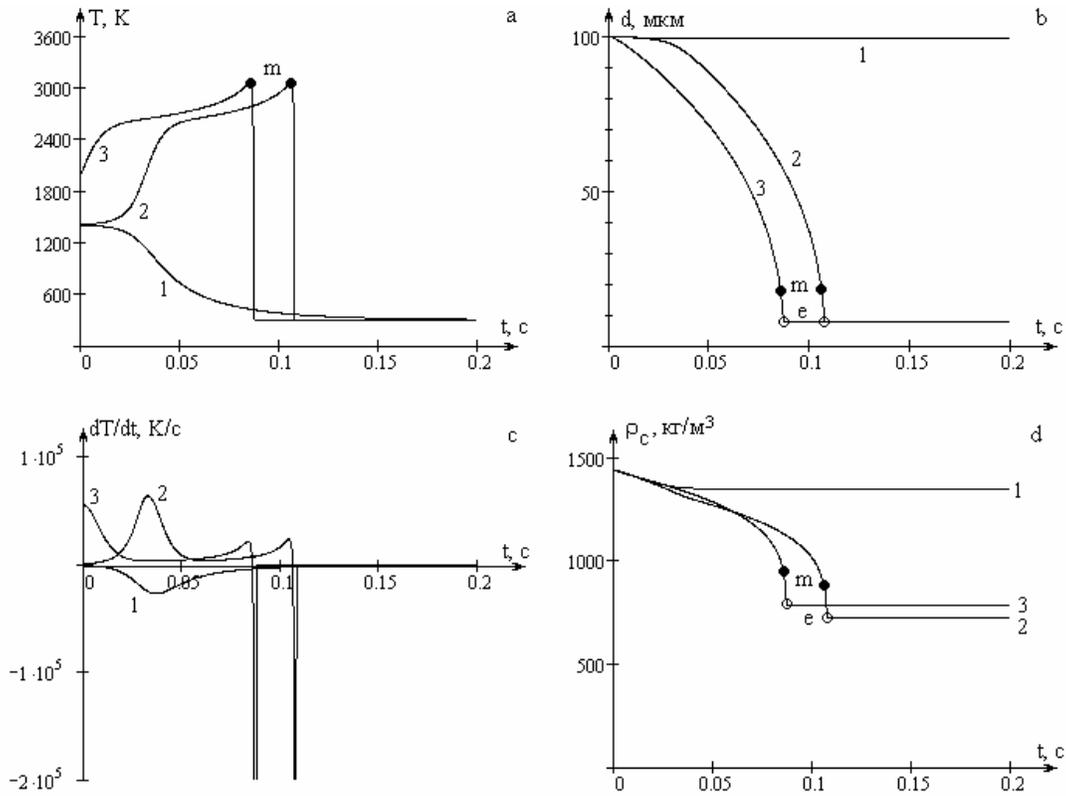
Реагирование в порах понижает период индукции приблизительно в полтора раза при высокой пористости частицы ( $3 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>) и практически не влияет – при низкой ( $2 \cdot 10^4$  м<sup>-1</sup>).

За время индукции диаметр и плотность частицы остаются практически неизменными. Поэтому высокотемпературные процессы на поверхности частицы по окончании периода индукции протекают независимо от предыстории, что отображается в неизменных температуре и времени горения. Самопроизвольное потухание углеродной частицы (т. е) происходит вследствие достижения диаметра и плотности частицы критических значений. На начальной стадии, когда плотность частицы за счет реакций внутри пор частицы значительно не уменьшилась, квадрат диаметра частицы изменяется практически по линейному закону.

Скорость изменения диаметра и плотности частицы перед моментом потухания заметно возрастает. Это связано с обратной зависимостью скорости изменения диаметра (плотности) от плотности (диаметра) частицы (см. (3) и (4)).

Характеристики самопроизвольного потухания (т. е) в случае самопроизвольных переходов слабо зависят от пористости образца при незначительных значениях удельной поверхности пор (табл. 1). При значениях  $F_v > 2 \cdot 10^4$  м<sup>-1</sup> диаметр и плотность частицы становятся существенно меньше значений, соответствующие плотной частице.

На рис. 3. представлены фазовые диаграммы в виде зависимостей температуры и диффузионно-кинетического отношения от диаметра. С уменьшением диаметра частицы на стадии высокотемпературного окисления температура частицы медленно монотонно увеличивается, а общее число Семенова уменьшается. Самопроизвольное потухание частицы происходит практически в ки-



**Рис. 4.** Временные зависимости температуры, диаметра, временной производной температуры, плотности пористой углеродной частицы:  
 $d_b=100$  мкм,  $T_{g\infty}=T_w=300$  К,  $F_v= 3 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>;  $C_{O_2\infty}=0.50$ ,  
 1)  $T_b = 1400$  К, 2)  $T_b = 1410$  К, 3)  $T_b = 2000$  К.

нетическом режиме ( $Se < 0.25$ ), а не в диффузионном, как это утверждается в специальной литературе.

При полученных высоких температурах образование оксида углерода  $CO$  и диоксида  $CO_2$  на поверхности частицы идет с соизмеримыми скоростями. Общее тепловыделение на поверхности частицы в режиме высокотемпературного окисления более чем в 8 раз превышает тепловыделение внутри частицы. Дополнительное исследование временных зависимостей (рис.2) показало, что число Семенова  $Se_v$  на протяжении всего процесса изменяется от  $10^4$  до 10 (при  $F_v > 2 \cdot 10^4$  м<sup>-1</sup>). Это позволяет представить константу внутреннего реагирования  $k_v$  в виде:

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

что означает независимость ее от размера частицы. В этом случае, с учетом теплотерь излучением, из равенства скоростей изменения общих теплотерь и тепловыделения при изменении диаметра ( $\partial q_{ch}/\partial d = \partial(q_g + q_w)/\partial d$ ) и условия стационарности определим максимальную температуру горения пористой углеродной частицы из выражения:

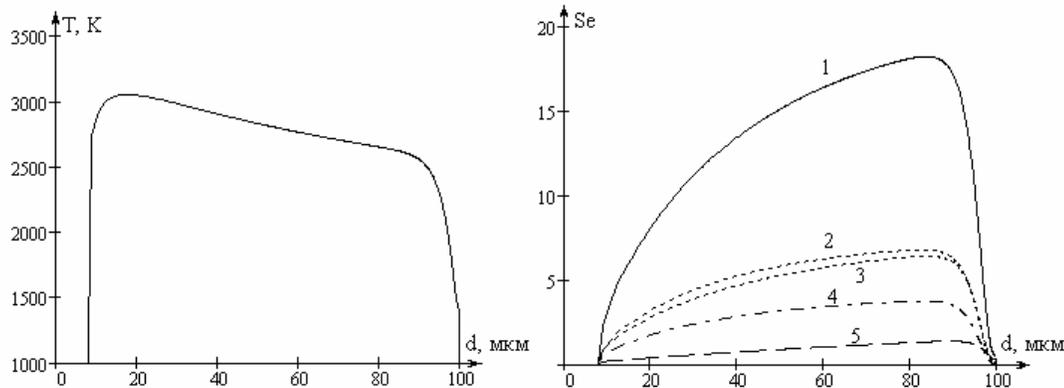
**Таблица 2.** Влияние начальной температуры частицы на период индукции, максимальную температуру и время горения, критические значения диаметра и плотности  $d_e$  и  $\rho_e$  углеродной частицы различной пористости  $d_b = 100$  мкм,  $T_{g\infty} = T_w = 300$  К,  $C_{O_2\infty} = 0.50$ .

	T <sub>b</sub> , К			F <sub>v</sub> , м <sup>-1</sup>
	1410	1650	2000	
t <sub>ind</sub> , мс	45.0	20.9	14.4	<b>3·10<sup>7</sup></b>
	–	27.9	14.6	<b>2·10<sup>4</sup></b>
	–	28.7	14.6	<b>0</b>
T <sub>max</sub> , К	3055	3055	3055	<b>3·10<sup>7</sup></b>
	–	3031	3031	<b>2·10<sup>4</sup></b>
	–	3031	3031	<b>0</b>
t <sub>bur</sub> , мс	62.2	68.7	72.5	<b>3·10<sup>7</sup></b>
	–	70.8	76.6	<b>2·10<sup>4</sup></b>
	–	70.7	76.7	<b>0</b>
d <sub>e</sub> , мкм	7.9	7.9	7.9	<b>3·10<sup>7</sup></b>
	–	8.6	8.6	<b>2·10<sup>4</sup></b>
	–	8.7	8.7	<b>0</b>
ρ <sub>e</sub> , кг/м <sup>3</sup>	727	779	785	<b>3·10<sup>7</sup></b>
	–	1417	1418	<b>2·10<sup>4</sup></b>
	–	1440	1440	<b>0</b>

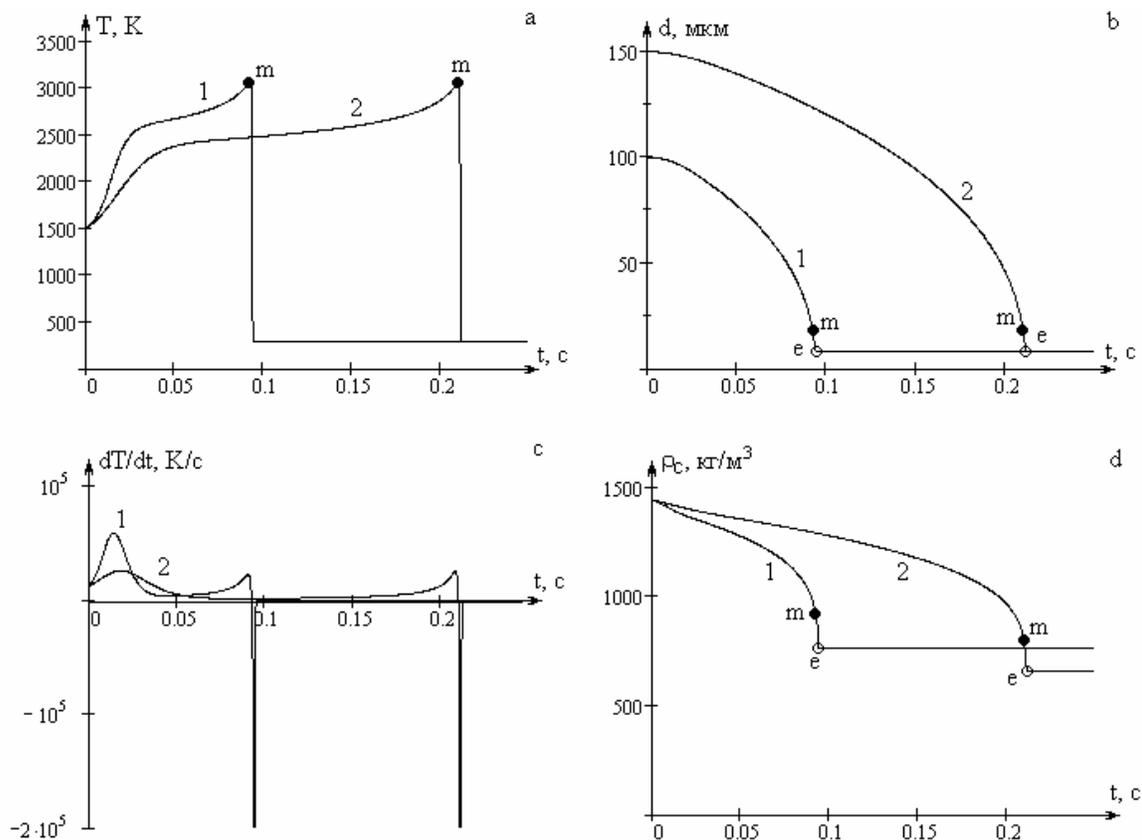
$$T_{\max} = T_g + \frac{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) C_{O_2\infty}}{c_g (k_1 + k_2 + k_v)} \left[ 1 - \sqrt{\frac{\varepsilon \sigma (T_{\max}^4 - T_w^4)}{(Q_1 k_1 + Q_2 k_2) \left(1 + \frac{k_v}{k_1 + k_2}\right) \rho_{gs} C_{O_2\infty}}} \right]^2.$$

Из-за относительно малого вклада при высоких температурах в общее тепловыделение реагирования внутри частицы, максимальная температура пористой частицы увеличивается на 30 К по сравнению с плотной частицей.

После самопроизвольного потухания, из-за высокой квазистационарной температуры (близкой к температуре нагретого газа), скорость изменения диаметра и плотности остаются довольно существенными (рис. 2). Углеродная час-



**Рис. 5.** Фазовые зависимости температуры и диффузионно-кинетических отношений от диаметра частицы при  $d_b = 100$  мкм,  $T_{g\infty} = T_w = 300$  К,  $F_v = 3 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>;  $C_{O_2\infty} = 0.50$ ; 1) Se; 2) Se<sub>sl</sub>; 3) Se<sub>s2</sub>; 4) Se<sub>sf</sub>; 5) Se<sub>sv</sub>.



**Рис. 6** Временные зависимости температуры частицы, временной производной температуры, диаметра и плотности частицы при  $T_{\infty} = T_g = 293 \text{ K}$ ,  $C_{O_2, \infty} = 0.50$ ;  $F_v = 3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ : 1)  $d_b = 100 \text{ мкм}$ , 2)  $d_b = 150 \text{ мкм}$ .

тица продолжает окисляться. Ее диаметр и плотность стремятся к нулю.

Анализ временных зависимостей температуры, ее временной производной, диаметра и плотности пористой углеродной частицы показал, что углеродная частица в азотно-кислородной смеси комнатной температуры (рис. 4, кривая 1) самопроизвольно не может перейти на высокотемпературные режимы окисления. Для такого перехода необходимо повысить начальную температуру частицы выше критического значения (рис. 4, кривые 2, 3).

Как и в случае самопроизвольных переходов на высокотемпературный режим (рис 2.), при вынужденном переходе максимальная температура горения, диаметр частицы при потухании не зависит от начальной температуры частицы (табл. 2). В тоже время плотность частицы после потухания и время горения слабо увеличиваются с ростом начальной температуры. Тепловыделение внутри пор на порядок меньше, чем на поверхности частицы; вклад за счет первой и второй реакций соизмерим (рис. 5).

Зависимость периода индукции от начальной температуры частицы имеет некоторые особенности: 1) резкое падение периода индукции с ростом начальной температуры вблизи критического значения; 2) практически линейное уменьшение периода индукции при больших начальных температурах частицы.

Установлено, что при сравнительно небольших значениях удельной поверхности пор критическое значение начальной температуры частицы практически не отличается от соответствующего значения плотной углеродной частицы. При высоких значениях удельной поверхности пор понижение критического значения начальной температуры частицы значительно. Например, для двух пористых углеродных частиц с удельной поверхностью пор  $2 \cdot 10^4$  и  $3 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$  отличие критических значений начальной температуры составляет больше 200 К.

На рис. 6 представлены временные зависимости температуры, диаметра, плотности углеродных частиц различных начальных диаметров в азотно-кислородной смеси с  $C_{O_2\infty} = 0.50$ . Из рис. 2 видно, что независимо от начального диаметра самопроизвольное потухание частицы происходит при одинаковом критическом диаметре, однако, при различной плотности. Частицы с большим начальным размером после потухания имеет меньшую плотность.

**Выводы.** Таким образом, показано, что в случае самопроизвольного перехода на высокотемпературный режим окисления (воспламенения) пористой углеродной частицы нагретом воздухе, ее начальная температура практически не оказывает влияния на температуру и время горения. После самопроизвольного потухания скорости изменения диаметра и плотности частицы значительны (из-за высокой квазистационарной температуры). В случае вынужденного зажигания частицы в холодной кислородно-воздушной среде после самопроизвольного потухания диаметр и плотность частицы перестают изменяться. Частицы получают одинакового размера с различной плотностью, зависящей от начальной температуры и диаметра. Частица с большим начальным диаметром и меньшей начальной температурой после самопроизвольного потухания имеет больше плотность.

### Литература:

1. Гремячкин В.М., Дудкин В.А., Рухин В.Б. Газификация графита в высокотемпературных газовых потоках, содержащих  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  // Химическая физика. – 2008. – Т. 27, № 7. – С. 45-50.
2. Яндер Х., Вагнер Г. Дж. Образование ионов, кластеров, нанотрубок и частиц сажи в углеводородном пламени // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 27, №6. – С. 81-88
3. Заводинский В.Г., Михайленко Е. А. Моделирование горения углерода в среде молекулярного и атомарного кислорода // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т.27, №6.– С. 3-10.
4. Калинин В.В., Зуй О.Н., Орловская С.Г. Влияние температуры и диаметра пористых углеродных частиц на кинетику химических реакций и теплообмен с воздухом // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т.43, №5. – С.780-788.
5. Гремячкин В. М. О кинетике гетерогенных реакций углерода с кислородом при горении пористых частиц углерода в кислороде // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 27, №6.– С. 11-22.
6. Mermoud F., Golfier F., Salvador S. et al Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle // Combustion and Flame. – 2006. – V. 145, Issue 1-2.– P. 59-79.
7. Калинин В.В. Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и теплообмен углеродных частиц с газами // Инженерно-физический журнал. – 2001. – Т.74, №2. – С.51-55.

- 8.Калинчак В.В. Влияние излучения на критические режимы тепло- и массообмена при параллельных реакциях на поверхности частицы // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30, №4. – С. 63 – 74.
9. Основы практической теории горения: Учебное пособие для вузов // В.В. Померанцев.2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отд-ние, 1986.– 312с.
10. Бабий В.И., Куваев Ю.Ф. Горение угольной пыли и расчет пылеугольного факела.М.. – 1986. – 289с.
11. Калинчак В.В., Черненко А.С., Зуй О.Н., Мойса А.А. Пределы высокотемпературного теплообмена углеродных частиц при протекании параллельных химических реакций // Физика аэродисперсных систем. – 2007. – № 44. – С. 47-57.
12. Курятников В.В. // Физика горения и взрыва. – 1983. –Т.19, № 5. – С. 18-21.

***Kalinchak V.V., Chernenko A. S., Zuj O.N., Zuev. A.A., Ogorodnyuk V.A.***

### **Porous carbonic particles burning and spontaneous extinction in nitrogen-oxygen mixtures at different initial temperatures**

#### SUMMARY

*Different porosity carbonic particle initial temperature influence on time-temperature dependence characteristics, diameter and particle density in spontaneous and stimulated high temperature heat-mass exchange and chemical reaction kinetics transitions is analyzed. In case of spontaneous ignition on initial temperature induction period dependence four areas with different slopes can be defined. It is shown that diameter; burning temperature and time during spontaneous extinction almost don't depend from particle initial temperature. In contrast to spontaneous inflammation during stimulated ignition after spontaneous extinction, particle's diameter and density stop to change. Diffusion-kinetic ratio values analysis showed two main heterogeneous carbonic oxidation reactions commensurability contribution in particle's heat-mass exchange with ambient gas.*

***Калінчак В.В., Черненко О.С., Зуй О.М., Зуєв О.О., Огороднюк В.В.***

### **Горіння і самовільне погасання поруватих вуглецевих частинок в азотно-кисневих сумішах при різних початкових температурах**

#### АНОТАЦІЯ

*Аналізується вплив початкової температури поруватої вуглецевої частинки різної поруватості на характеристики часових залежностей температури, діаметру і густини частинки при самовільних і вимушених переходах на високотемпературні режими тепломасообміну та кінетики хімічних реакцій. Показано, що температура і час горіння, діаметр частинки при самовільному погасанні практично не залежать від початкової температури частинки. На відміну від самовільного займання при вимушеному запаленні діаметр і густина частинки після самовільного погасання перестають змінюватися. Залишаються частинки однакового діаметру, але різної густини. Аналіз значень дифузійно-кінетичних відношень показав на сумірність внесків в тепломасообмін частинки з навколишнім газом кожної з двох основних гетерогенних реакцій окислення вуглецю.*

**Каримова Ф.Ф., Орловская С.Г., Шкоропато М.С., Протас С.К., Панов В.В.**

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, НИЛ-5*

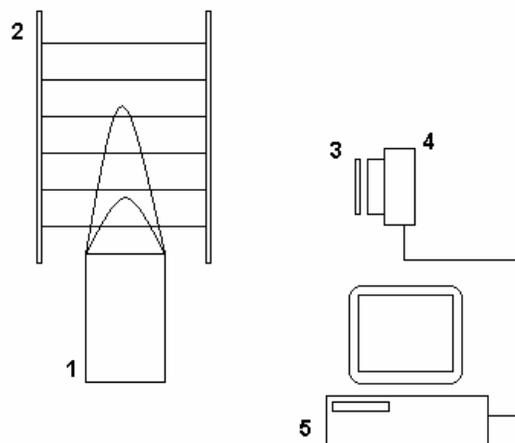
## **Исследование температурного поля газоздушного пламени Часть 1. Метод пирометрии тонкой нити**

*Описан метод пирометрии тонкой нити, представляющий модификацию метода относительной яркостной пирометрии, для диагностики температурного поля газоздушных пламен. Рассчитаны основные характеристики метода: рабочий диапазон, чувствительность, инерционность и погрешность.*

Газоздушные пламена широко используются в современных технологических процессах, таких как термическая сварка и резка металлов, нанесение термостойких покрытий, а также газопламенный синтез наноксидов [1]. Активно разрабатываются новые типы высокотемпературных горелочных устройств. В то же время востребованы энергосберегающие низкотемпературные инфракрасные и каталитические горелки. Усовершенствование способов сжигания топлива требует развития современных методов диагностики пламен, в том числе распределения температуры по факелу. Появление новых источников и приемников излучения позволили резко увеличить быстродействие и информативность оптических методов исследования быстропротекающих процессов. Современные диагностические комплексы базируются на широком использовании компьютерной техники, что позволяет получать и обрабатывать большие массивы данных в режиме реального времени.

Как известно, пламена являются нестационарными системами и характеризуются наличием значительных градиентов температур и концентраций компонентов. Так как потоки тепла и компонентов зависят от производных, то исследования структуры пламени требуют достаточно точных измерений с высоким пространственным и временным разрешением [2].

Традиционные методы пирометрии пламен (метод обращения дублета натрия, метод относительных интенсивностей спектральных линий, контактные методы) являются трудоемкими, не отличаются быстродействием и высоким пространственным разрешением. В последние годы для исследования температурных полей газоздушных пламен используется метод пирометрии тонкой нити TFP (thin-filament pyrometry) [3], основанный на регистрации теплового излучения тонкой инертной нити, помещенной в факел, с помощью цифровой камеры и последующей компьютерной обработкой изображений. Наиболее подходящим излучателем является нить карбида кремния SiC, который химически инертен и обладает стабильными свойствами (высокой излучательной способностью и хорошей механической прочностью) при высоких температурах. В качестве реперной точки авторы работы [3] использовали значение локальной температуры в наиболее горячей зоне факела, измеренное с помощью термо-



*Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – горелка Бунзена; 2 – кассета с кварцевыми нитями; 3 – интерференционный фильтр; 4 – цифровая камера; 5 – компьютер.*

пары. Иногда предполагают, что в зоне максимального нагрева температура факела достигает адиабатического значения.

**Метод относительной яркостной пирометрии.** Разработанный нами метод относительной яркостной пирометрии [4] отличается от описанных в литературе модификаций метода TFP тем, что в качестве точки отсчета используется значение яркостной температуры, определенное с помощью яркостного пирометра типа Проминь М1 или ЭОП68. В качестве излучателя мы использовали тонкие кварцевые нити. Излучение нити в узком спектральном интервале (0.77 мкм) регистрировали цифровой камерой типа Canon 350D.

Распределение температуры по длине нити  $T(x)$  рассчитывали по формуле

$$\frac{1}{T(x, y)} = \frac{1}{T_0} + \frac{\lambda}{C_2} \ln \left[ \frac{S_0}{S(x, y)} \right], \quad (1)$$

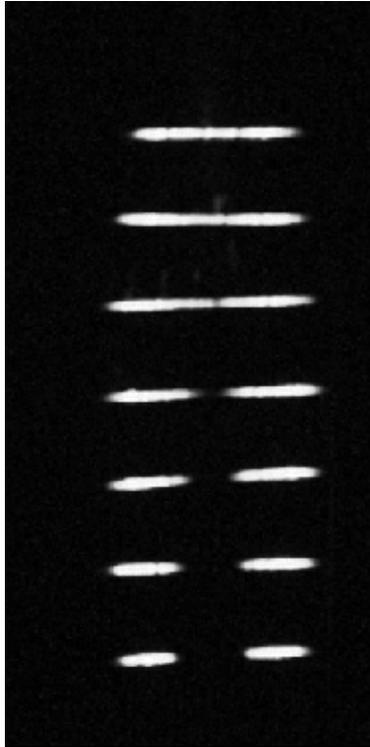
где  $T(x, y)$  – яркостная температура в произвольной точке  $x$ , К;

$T_0$  – яркостная температура в фиксированной точке  $(x_0, y_0)$  нити, измеренная яркостным пирометром, К;  $S_0$  и  $S(x, y)$  – сигналы матрицы в соответствующих точках изображения, отн.ед.;  $\lambda$  – рабочая длина волны светофильтра, мкм.

Схема экспериментальной установки приведена на рис.1.

Излучение от кварцевых нитей (диаметр 150 мкм, длина 10 см), расположенных горизонтально с шагом 1 см, регистрировалось в узком спектральном интервале с помощью цифровой камеры. На рис. 2 приводится фотография кварцевых нитей в факеле, нагретых до свечения.

**Основные характеристики метода.** При исследовании термической структуры газоздушного факела первостепенное значение имеют следующие характеристики экспериментального метода: диапазон регистрируемых температур, пространственное разрешение и инерционность. Так как температурное



*Рис.2. Изображение нагретых кварцевых нитей в газоздушном факеле.*

поле факела характеризуется значительными перепадами температур, необходимо обеспечить максимальный интервал регистрируемых одновременно температур. Оценка рабочего диапазона разработанного метода показала, что температурный диапазон существенно зависит от значения яркостной температуры в реперной точке –  $T_0$ .

Предположим, что измеренное значение  $T_0$  отвечает среднему уровню сигнала матрицы, то есть  $S_0 = 0.5 \cdot S_{\max} = 2048$  (разрядность матрицы цифровой камеры равна 12 бит/канал), и для измерений использован полный интервал линейности матрицы:  $20 \leq S \leq 3686$ . Тогда соответствующие верхняя ( $T_{\max}$ ) и нижняя ( $T_{\min}$ ) границы диапазона измерения яркостной температуры можно определить из формулы Вина:

$$\frac{1}{T_{\max}} = \frac{1}{T_0} - \frac{\lambda}{C_2} \ln \left[ \frac{S_{\max}}{S_0} \right], \quad (2)$$

$$\frac{1}{T_{\min}} = \frac{1}{T_0} + \frac{\lambda}{C_2} \ln \left[ \frac{S_0}{S_{\min}} \right],$$

где  $\lambda = 0.77$  мкм;  $C_2 = 1.438 \cdot 10^4$  мкм·К.

В таблице приведены границы диапазона регистрируемых температур  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$ , а также относительная ширина рабочего диапазона  $(T_{\max} - T_{\min})/T_0$  в зависимости от значения реперной температуры  $T_0$ .

Чувствительность метода оценивалась по следующей формуле:

**Таблица.** Пределы измерения температуры  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$ , относительная ширина рабочего интервала и чувствительность в зависимости от температуры  $T_0$ .

$T_0$	1000	1200	1400	1800	2000	2400	2800	3000
$T_{\max}$	1032	1247	1465	1908	2134	2596	3071	3313
$T_{\min}$	802	926	1040	1246	1339	1506	1656	1724
$\frac{(T_{\max}-T_{\min})}{T_0}$	0.205	0.268	0.304	0.36	0.398	0.454	0.505	0.53
$\delta T, K$	0.1	0.16	0.2	0.4	0.42	0.6	0.9	1

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{\lambda \cdot T}{C_2} \cdot \frac{\delta S}{S}, \quad (3)$$

где  $\delta S$  – среднеквадратичное отклонение сигнала матрицы, которое зависит от значения чувствительности по ISO и температуры матрицы. В условиях эксперимента  $\delta S = 5$ . Для среднего значения сигнала матрицы ( $S_0 = 2048$ ), соответственно, имеем:

$$\frac{\delta T}{T} = 1.8 \cdot 10^{-4}.$$

Таким образом, данный метод обеспечивает достаточно высокую чувствительность. В таблице приведены расчетные характеристики метода. Отметим, что максимальный относительный интервал регистрируемых яркостных температур соответствует максимальному значению реперной температуры  $T_0 = 3000$  К.

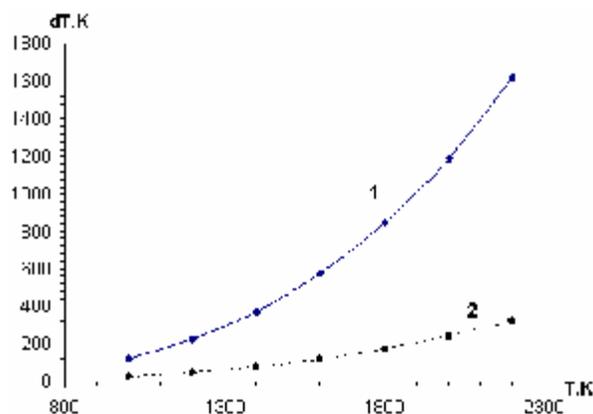
Так как пламя в общем случае является нестационарной системой, для корректной диагностики требуется малая инерционность измерительной схемы. Оценка постоянной времени датчика температуры на основе тонкой кварцевой нити была выполнена по следующей формуле [5]:

$$\tau = \frac{m \cdot c}{\chi + \sqrt{2\pi d \chi c \rho v}}, \quad (4)$$

где  $m$  – масса нити;  $\chi$  – удельная теплопроводность материала (кварца);  $d$  – диаметр нити;  $c$  – теплоемкость газа;  $\rho$  – плотность газа;  $v$  – скорость газа относительно нити.

В нашем случае размеры нити  $d = 100$  мкм,  $L = 10$  см, для продуктов сгорания стехиометрической пропан-воздушной смеси  $c = 1.2$  Дж/г·К,  $\rho = 1.2 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>, и мы имеем  $\tau \sim 10^{-4}$  с, следовательно, быстроедействие метода ограничено временем экспозиции и равно примерно  $10^{-2}$  с.

**Методическая погрешность метода.** Была рассчитана методическая погрешность метода, которая равна разности локальной температуры газовой фазы и температуры нити вследствие теплопотерь излучением с поверхности нити по следующей формуле:



**Рис.3.** Разность между локальной температурой газа и температурой нити в зависимости от температуры нити: 1)  $d = 100$  мкм; 2)  $d = 20$  мкм ( $\varepsilon = 0,7$ ).

$$\Delta T = T_g - T = \frac{\varepsilon \sigma}{\alpha} (T^4 - T_w^4), \quad (5)$$

где  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи;  $\varepsilon$  – коэффициент излучательной способности;  $T_w$  – температура стенок реакционной установки.

$$\alpha = \frac{\chi_g Nu}{d}$$

$\chi_g$  – коэффициент теплопроводности воздуха;  $Nu$  – коэффициент Нуссельта  $Nu=0.5$ ;  $d$  – диаметр проводника.

Как видно из графика на рисунке, эта погрешность не мала и быстро растет с температурой, поэтому ее надо обязательно учитывать. Кроме того величина погрешности существенно зависит от диаметра нити. Поэтому для повышения точности измерений желательно использовать нить достаточно малого диаметра, в идеале это должна быть нить SiC, как в работе [3].

С помощью описанного метода было изучено температурное поле факела горелки Бунзена. Определены границы зон пламени, установлено, что максимальная температура достигается в зоне продуктов сгорания.

**Выводы.** Разработан и апробирован метод пирометрии тонкой нити для регистрации термической структуры газоздушного факела. Метод характеризуется высокой чувствительностью, широким рабочим интервалом, малой инерционностью. Недостатком метода является значительная методическая погрешность измерений при высоких температурах. Поэтому данный метод подходит для исследования низкотемпературных пламен, таких как пламя бунзеновской горелки. При температурах, превышающих 1700К, необходимо использовать в качестве излучателя тонкие термостойкие нити карбида кремния.

### Литература:

1. *Hee Dong Jangi, Hankwon Changi and Kikuo Okuyama.* Synthesis of Binary Component Metal Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis // Resources Processing. – 2007. – V.54. – P.9-13.
2. *Robert M. Fristrom.* Flame structure studies: past, present and future // Pure and Applied Chemistry. – Vol. 62, No. 5. – 1990. – P. 839-849.
3. *Peter Struk and Daniel Dietrich.* Comparisons of Gas-phase Temperature Measurements in a Flame Using Thin-Filament Pyrometry and Thermocouples // American Institute of Aeronautics and Astronautics (AIAA) Journal. – 2003. – P.853.
4. *Каримова Ф.Ф., Орловская С.Г., Калинин В.В., Шкороподо М.С.* Исследование температурных полей излучающих объектов // Физика аэродисперсных систем. – 2006. – Вып.43. – С.39-43.
5. *Чуйко В.А.* Моделирование рабочих характеристик импульсного термисторного термоанемометра // Научные работы ДонНТУ. Серия: Вычислительная техника и автоматизация. – 2004. – Донецк, ДонНТУ.

***Karimova F.F., Orlovskaya S.G., Shkoropado M.S., Protas S.K., Panov V.V..***

#### **Investigation of gaseous flame thermal structure**

##### **1. Thin filament pyrometry method.**

#### SUMMARY

*Thin filament pyrometry method for gaseous flames diagnostics was described as modification of relative brightness pyrometry. The method main characteristics were estimated: temperature range, sensitivity, time constant, precision.*

***Карімова Ф.Ф., Орловська С.Г., Шкороподо М.С., Протас С.К., Панов В.В.***

#### **Дослідження температурного поля газоповітряного факела.**

##### **Частина 1. Метод пірометрії тонкої нитки.**

#### АНОТАЦІЯ

*Описано метод пірометрії тонкої нитки, яка представляє модифікацію методу відносної яскравісної пірометрії для дослідження структури газоповітряних полум'їв. Розраховані основні характеристики методу: робочий діапазон, чутливість, інерційність і похибка.*

**Калинчак В. В., Черненко А. С., Захаров В.В., Рачинский Б.Е.**

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

**Влияние стефановского течения на характеристики  
высокотемпературного окисления и самопроизвольного  
потухания металлических частиц**

*С учетом теплообмена излучением в рамках модели приведенной пленки проведен анализ влияния стефановского течения на пределы вынужденного зажигания и условия самопроизвольного потухания металлической частицы в воздухе комнатной температуры при образовании плотного оксидного слоя. Показано, что стефановское течение значительно увеличивает верхний предел по диаметру частицы, который определяется теплотерями излучением и ограничивает область переходов на высокотемпературное окисление путем увеличения начальной температуры частицы. Аналитически определена минимальная начальная температура и соответствующий диаметр частицы, выше которой при данных условиях возможен вынужденный переход на высокотемпературный режим окисления частицы. Установлено, что стефановское течение в зависимости от значения начальной температуры частицы может значительно увеличивать максимальную температуру высокотемпературного окисления и толщину оксида после самопроизвольного потухания. Полученные профили концентраций газовых компонентов в приведенной пленке подтверждают кинетический режим окисления при самопроизвольном потухании частицы.*

Исследование процессов высокотемпературного тепломассообмена при воспламенении и горении твердых металлических частиц в потоке газообразного окислителя имеют важное значение для многих приложений, включая аэрокосмическую технику, пожаровзрывобезопасность, энергетику и химическую технологию. Для оценки зажигающей способности фрикционных искр (накаленных металлических частиц) очень важно знать их температуру и время, в течении которого происходит зажигание [1]. При определении температуры и времени горения, характерных размеров металлических частиц в процессах высокотемпературного тепломассообмена и самопроизвольного потухания учет стефановского течения становится просто необходимым [2]. Однако изучение свойств таких частиц часто проводится без учета стефановского течения [3, 4]. Теплотери частицы с газом молекулярно-конвективным путем определяют минимальный диаметр частицы, ниже которого невозможен переход на высокотемпературное окисление путем повышения ее начальной температуры выше некоторого критического значения. Учет теплотерей излучением приводит к появлению верхнего предела по диаметру металлических частиц [2], определяющего область вынужденных переходов на высокотемпературный режим окисления, влияние стефановского течения на которую еще не достаточно рассмотрено.

В работах [5-6] было показано, что общим условием возникновения стефановского потока вблизи поверхности окисляющейся частицы является измене-

ние массы газа в результате фазовых и химических гетерогенных процессов. В работах [7-8] получены аналитические выражения для скорости стефановского течения, тепловых и массовых потоков при протекании на поверхности углеродных частиц параллельных и последовательных химических реакций. В этом случае стефановское течение направлено от поверхности частицы, что является результатом образования на поверхности частицы газообразных оксидов углерода. Метод расчета скорости стефановского течения, приведенный в [7-8], может быть использован для описания высокотемпературного окисления и тепломассообмена частиц тугоплавких металлов, таких как вольфрам, молибден, на поверхности которых при определенных условиях образуются газообразные оксиды.

Для описания горения частиц металлов с относительно низкой температурой плавления (алюминий, магний) используется модель стефановского течения, причиной появления которого является возникновение дополнительных газообразных масс паров металла на поверхности жидкой металлической частицы. В дальнейшем в газовой фазе происходит образование и конденсация оксидов, скорость образования частиц которых равна скорости стефановского течения [9].

В данной работе исследовано влияние стефановского потока на пределы высокотемпературного тепломассообмена и окисления металлической частицы с образованием твердого плотного оксида при учете теплообмена излучением с холодными стенками, которые окружают газ и, находящуюся в нем, частицу. Задачей работы стало исследование неустойчивых стационарных состояний, которые определяются диаметром частицы, толщиной оксида и квазистационарной температурой частицы. Дополнительной задачей стало исследование временных зависимостей температуры, толщины оксида при различных начальных температурах частицы в воздухе комнатной температуры.

**Постановка задачи и метод решения.** Для описания кинетики химической реакции образования оксида, плотно покрывающего поверхность металлической частицы (рис.1), уравнение химической реакции представим в виде:

$$v_o A_o + v_m A_m = v_{ox} A_{ox}.$$

Здесь  $A_o$ ,  $A_m$ ,  $A_{ox}$  – окислитель, металл и окисел, соответственно;  $v_o$ ,  $v_m$ ,  $v_{ox}$  – стехиометрические коэффициенты.

Рассмотрим случай образования оксидного слоя, для которого критерий Пиллинга-Бедворса больше единицы и меньше двух ( $P_b = 1.78$ ). Скорость химической реакции по газообразному окислителю обратно пропорциональна толщине оксида и прямо пропорциональна концентрации окислителя [2]:

$$W_o = k \rho_{gs} C_{O_2s} = \frac{D_v}{h} \rho_{gs} C_{O_2s}, \quad (1)$$

$$k = \frac{D_v}{h}, \quad D_v = D_{v0} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad \rho_{gs} = \rho_{g0} \frac{T_0}{T}.$$

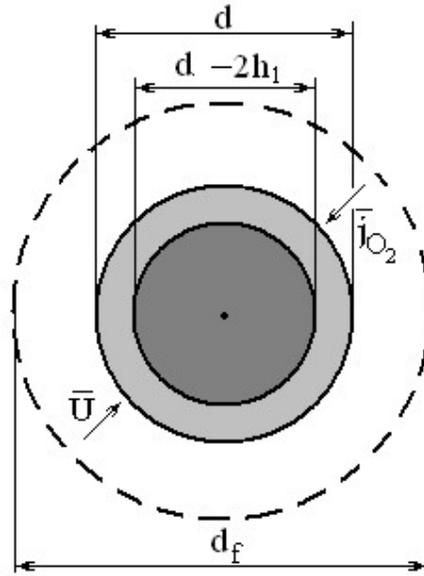


Рис. 1. Металлическая частица, покрытая слоем окисла.

Толщина оксидного слоя и диаметр частицы растут со временем согласно уравнениям:

$$\frac{\partial d}{\partial t} = 2 \frac{\nu_m M_m}{\nu_o M_o} (P_B - 1) \frac{\rho_{gs}}{\rho_m} \frac{D_v}{h} C_{O_2s}, \quad d(t=0) = d_b, \quad (2)$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\nu_m M_m}{\nu_o M_o} \left( P_B - 1 + \frac{d^2}{(d - 2h)^2} \right) \frac{\rho_{gs}}{\rho_m} \frac{D_v}{h} C_{O_2s}, \quad h(t=0) = h_b, \quad (3)$$

где  $D_v$  – коэффициент диффузии ионов металла через оксидный слой,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\rho_{gs}$  – плотность газа (воздуха) на поверхности частицы,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $h$  – толщина оксидного слоя,  $\text{м}$ ;  $d$  – диаметр частицы с окислом,  $\text{м}$ ;  $C_{O_2s}$  – относительная массовая концентрация кислорода на поверхности частицы;  $E$  – энергия активации,  $\text{Дж}/\text{моль}$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\text{Дж}/(\text{моль К})$ ;  $T$  – температура частицы,  $\text{К}$ ;  $T_{gs}$  – температура газа на поверхности частицы,  $\text{К}$ ;  $\rho_{g0}$  – плотность воздуха при температуре  $T_0$ ,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $d_b$ ,  $h_b$  – начальные диаметр частицы и толщина окисла.

Для тонких оксидных слоев ( $h \ll d$ ) уравнение (3) преобразуется к виду

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\nu_m M_m}{\nu_o M_o} P_B \frac{\rho_{gs}}{\rho_m} \frac{D_v}{h} C_{O_2s}.$$

Поделив его на (2) получаем связь между диаметром металлической частицы и толщиной оксидной пленки в процессе окисления:

$$d = d_b + 2 \frac{P_B - 1}{P_B} (h - h_b).$$

Поверхностная концентрация газообразного окислителя определяется массопереносом его к поверхности частицы. Образование конденсированных оксидов в результате исчезновения массы газообразного кислорода приводит к воз-

никновению в газовой фазе вблизи поверхности частицы стефановского течения. Это течение всей газообразной массы газа направлено к поверхности окисляющейся металлической частице. При этом компенсируется диффузионный поток инертного вещества, направленного от поверхности окисляющейся металлической частицы.

Сумма относительных концентраций газообразных веществ в любой точке приведенной пленки равна единице, а полное давление остается постоянным.

Диаметр приведенной пленки  $d_f$  учитывает влияние естественной и вынужденной конвекции на тепловые и массовые потоки

$$d_f = d \cdot Nu / (Nu - 2),$$

$$Nu = \frac{\beta d}{D}, \quad \beta = \frac{\alpha}{\rho_g c_g}, \quad a_g = \frac{\lambda_g}{c_g \rho_g}, \quad D = a_g,$$

$$Nu = 2 + 0.6 Re^{1/2} Pr^{1/3}, \quad Re = \frac{\omega d}{\nu_g}, \quad \nu_g = a_g Pr,$$

$$c_g = c_{g0} + 0.18(T_* - T_0), \quad \rho_g = \rho_{g0} \frac{T_0}{T_*}, \quad \lambda_g = \lambda_{g0} \left( \frac{T_*}{T_0} \right)^n, \quad T_* = \frac{T_{gs} + T_{g\infty}}{2}.$$

Здесь  $\alpha, \beta$  – коэффициенты тепло- и массообмена частицы с газовой средой;  $\omega$  – относительная скорость движения, м/с;  $\nu_g$  – кинематическая вязкость окружающей среды, м<sup>2</sup>/с;  $c_g$  – удельная теплоемкость воздуха, Дж/(кг К);  $\rho_g, \lambda_g, a_g, D$  – плотность газа около частицы, коэффициенты теплопроводности, температуропроводности газа и диффузии окислителя в газе;  $\rho_{g0}, \lambda_{g0}, c_{g0}$  – соответствующие величины, взятые при температуре  $T_0$ ;  $T_*$  – характерная температура, при которой определяются свойства газа.

Суммарный поток кислорода диффузией и стефановским течением через произвольную поверхность радиуса  $r$ , лежащую внутри приведенной пленки, равен скорости реакции по окислителю:

$$I_{O_2} = 4\pi r^2 \left( D_{O_2} \rho_g \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} + U \rho_g C_{O_2} \right) = 4\pi r_s^2 \frac{D_v}{h} \rho_{gs} C_{O_2s} = 4\pi r_s^2 W_o. \quad (4)$$

Суммарный поток инертного вещества на поверхности частицы и внутри приведенной пленки равен нулю:

$$I_{N_2} = 4\pi r^2 \left( -D_{N_2} \rho_g \frac{\partial C_{N_2}}{\partial r} - U \rho_g C_{N_2} \right) = 0. \quad (5)$$

Предположим, что коэффициенты диффузии азота и кислорода практически равны ( $D_{O_2} = D_{N_2} = D$ ). Вычитая (5) из (4) и учитывая, что в любой точке газовой фазы выполняется  $C_{O_2} + C_{N_2} = 1$ , получим, что массовая скорость стефановского течения определяется скоростью химической реакции по окислителю и находится из разностей массовых потоков кислорода и азота:

$$I_{O_2} - I_{N_2} = 4\pi r^2 U \rho_g = 4\pi r_s^2 U_s \rho_{gs} = 4\pi r_s^2 W_o. \quad (6)$$

Общее выражение для профилей концентраций газообразных компонентов и профиля температуры газа вдоль приведенной пленки

$$\frac{T_g(r) - T_{gs}}{T_{g\infty} - T_{gs}} = \frac{C_i(r) - C_{is}}{C_{i\infty} - C_{is}} = \frac{\exp\left(\frac{Nu}{2}\xi\right) - \exp\left(\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}{\exp\left(\frac{Nu}{2}\xi_f\right) - \exp\left(\frac{Nu}{2}\xi_s\right)}, \quad (7)$$

$$\xi = \frac{U_s d^2 \rho_{gs}}{4D r \rho_g} \frac{2}{Nu} = \xi_s \frac{d}{2r}, \quad \xi_s = \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g} = \frac{U_s \rho_{gs} d}{D Nu \rho_g}, \quad \xi_f = \xi_s \frac{d}{d_f},$$

находится из решения (4) и (5), используя (6), а также из соответствующего выражения для теплового потока  $\mathcal{Q}_g$  в газовой фазе

$$\mathcal{Q}_g = -4\pi r^2 \lambda_g \frac{\partial T_g}{\partial r} + 4\pi r^2 U \rho_g c_g T_g = 4\pi r_s^2 q_g$$

при граничных условиях на поверхности частицы и приведенной пленки:

$$C_i(r = d/2) = C_{is}, \quad C_i(r = d_f/2) = C_{i\infty},$$

$$T_g(r = d/2) = T_{gs}, \quad T_g(r = d_f/2) = T_{g\infty}.$$

Здесь  $\xi_s$  – безразмерная скорость стефановского течения;  $\beta$  – коэффициент массопереноса окислителя.

Концентрации на поверхности частицы азота и кислорода (как следствие  $C_{O_2s} + C_{N_2s} = 1$ ) путем интегрирования (5) в пределах приведенной пленки определяются из соотношений

$$C_{N_2s} = C_{N_2\infty} \exp \xi_s, \quad (8)$$

$$C_{O_2s} = 1 - (1 - C_{O_2\infty}) \exp \xi_s. \quad (9)$$

Величина  $\xi_s$  является функцией от концентрации кислорода на поверхности. Для случая малости безразмерной скорости стефановского течения  $\xi_s$  ( $\xi_s \ll 1$ ), ограничиваясь двумя членами разложения экспоненты в (9), получим, что поверхностная концентрация кислорода  $C_{O_2s}$  связана с концентрацией в газовой среде  $C_{O_2\infty}$  посредством диффузионно-кинетического отношения (числа Семенова  $Se$ ) в виде:

$$C_{O_2s} = C_{O_2\infty} \left( 1 + \frac{\frac{D_v}{h} - U_{sk} \rho_{gs}}{D \cdot Nu} \frac{d}{\rho_g} \right)^{-1} \quad \text{или} \quad C_{O_2s} = \frac{C_{O_2\infty}}{1 + Se(1 - C_{O_2\infty})}, \quad (10)$$

$$Se = \frac{D_v \rho_{gs}}{D \rho_g} \frac{d}{h \cdot Nu}, \quad U_{sk} = \frac{D_v}{h} C_{O_2\infty}. \quad (11)$$

При протекании реакции в кинетической области ( $Se \ll 1$ ) из (10) следует  $C_{O_2s} = C_{O_2\infty}$ . Для диффузионной области ( $Se \gg 1$ ) имеем  $C_{O_2s} = \frac{C_{O_2\infty}}{Se(1 - C_{O_2\infty})}$ .

Плотность мощности химического тепловыделения на поверхности частицы, используя (1) и (10), определяется выражением

$$q_{ch} = Q_o W_o = Q_o \frac{D_h}{h} \rho_{gs} C_{O_2s} = q_{ch,k} \left(1 + Se(1 - C_{O_2\infty})\right)^{-1}, \quad (12)$$

$$q_{ch,k} = Q_o \frac{D_h}{h} \rho_{gs} C_{O_2\infty}.$$

Плотность теплового потока на поверхности частицы, который характеризует теплообмен с газом, с учетом стефановского течения определяется выражением

$$q_g = -\lambda_g \left. \frac{\partial T_g}{\partial r} \right|_s - c_g \rho_{gs} U_s T_{gs}.$$

Используя (7) и предположив  $T_{gs} = T$  и  $Lu = 1$  (число Льюиса), для случая малости безразмерной скорости стефановского потока  $\xi_s \ll 1$  плотность теплового потока на поверхности частицы с учетом стефановского течения приближенно описывается выражением:

$$q_g = \alpha(T - T_{g\infty}) - U_s \rho_{gs} c_g T_* = \beta \rho_g c_g (T - T_{g\infty}) - U_{sk} \rho_{gs} c_g T_* \left(1 + Se(1 - C_{O_2\infty})\right)^{-1}. \quad (13)$$

Температура движущейся металлической частицы изменяется со временем согласно уравнению

$$c_c \rho_c \frac{d}{6} \frac{\partial T}{\partial t} = q_{eff} = q_{ch} - q_h, \quad T(t=0) = T_b, \quad (14)$$

$$c_c \rho_c = c_m \rho_m \left(1 - \frac{2h}{d}\right)^3 + c_{ox} \rho_{ox} \left[1 - \left(1 - \frac{2h}{d}\right)^3\right], \quad q_h = q_g + q_w, \quad (15)$$

$$q_w = \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4).$$

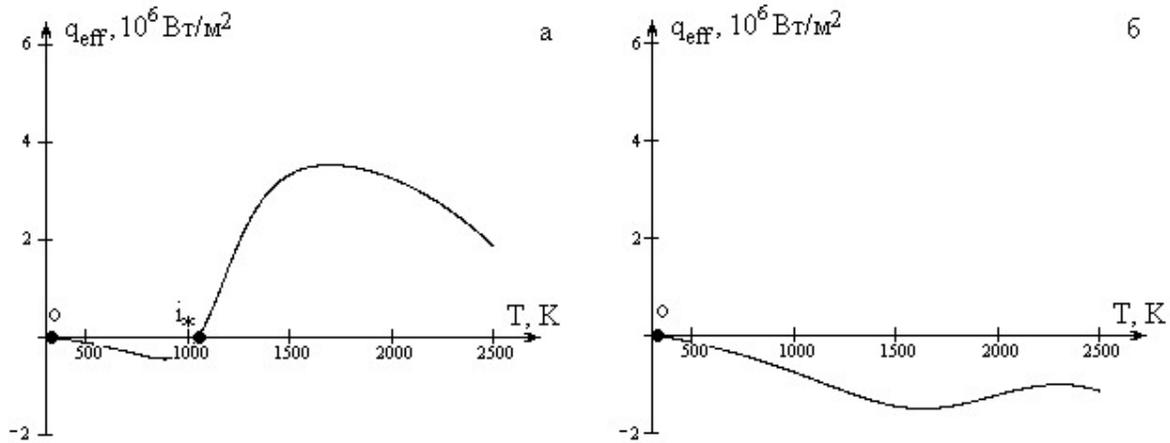
Здесь  $Q_o$  – тепловой эффект реакции, рассчитанный на единицу массы окислителя, Дж/кг  $O_2$ ;  $T_b$  – начальная температура частицы, К;  $q_g$ ,  $q_w$  – плотности потока теплообмена с газом молекулярно-конвективным путем и со стенками излучением, Вт/м<sup>2</sup>;  $c_m$ ,  $c_{ox}$  – удельные теплоемкости металла и оксида, Дж/(кг·К);  $\varepsilon$  – степень черноты частицы, покрытой окислом;  $s$  – постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м<sup>2</sup>·К<sup>4</sup>);  $T_w$  – температура стенок реакционной установки, К.

Уравнение (14) записано в предположении отсутствия градиента температуры внутри частицы, так как коэффициент теплопроводности частицы значительно больше коэффициента теплопроводности воздуха ( $Bi \ll 1$ ).

Скорость падения металлической частицы в газообразном окислителе определяется из уравнения движения

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = g - \frac{3}{4} \Psi \left(1 + \frac{U_s \rho_{gs}}{\beta \rho_g}\right) \frac{\rho_g d^2 \omega^2}{\rho_m d_m^3 + \rho_{ox} (d^3 - d_m^3)}, \quad \omega(t=0) = \omega_b, \quad (16)$$

$$\Psi = \frac{24}{Re} + \frac{4}{\sqrt[3]{Re}},$$



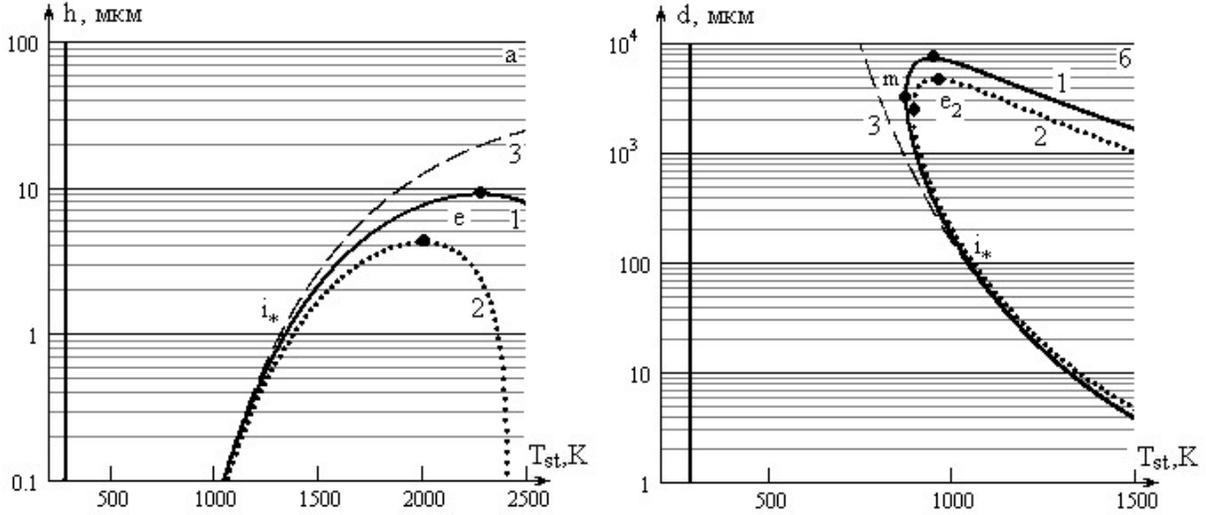
**Рис. 2.** Диаграммы Семенова для металлической частицы в холодном воздухе,  $T_g = T_w = 293\text{K}$  при зажигании (а)  $2d/Nu = 100\text{ мкм}$ ,  $h = 0.1\text{ мкм}$ ,  $Nu = 2$ ,  $\omega = 0\text{ м/с}$  и потухания (б)  $2d/Nu = 94.2\text{ мкм}$ ,  $h = 15.8\text{ мкм}$ ,  $Nu = 2.4$ ,  $\omega = 0.41\text{ м/с}$ .

где  $\omega_b$  – начальная скорость частицы, м/с;  $\Psi$  – коэффициент лобового сопротивления частицы в интервале  $1 < Re < 400$ .

Уравнения (2), (3), (14), (16) позволяют проанализировать влияние стефановского течения на условия вынужденного зажигания, характеристики высокотемпературного окисления и самопроизвольного потухания движущейся металлической частицы.

**Анализ стационарных решений.** В качестве предмета исследования были выбраны частицы железа, реагирующие с кислородом воздуха согласно уравнению  $2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO$ . Образование старших окислов не рассматривается, ввиду того, что при температурах  $T > 843\text{K}$  окалина состоит преимущественно из плотного оксида железа  $FeO$  ( $P_b = 1.78$ ) [10]. При расчетах использовались следующие данные:  $E = 124343\text{ Дж/моль}$ ,  $D_{v0} = 0.118\text{ м}^2/\text{с}$ ,  $Q_o = 16.5 \cdot 10^6\text{ Дж/кгO}_2$ ,  $e = 0.89$ ,  $c_m = 448\text{ Дж/(кг K)}$ ,  $\rho_m = 7874\text{ кг/м}^3$ ,  $c_{ox} = 695\text{ Дж/(кг K)}$ ,  $\rho_{ox} = 5700\text{ кг/м}^3$ ,  $\lambda_{g0} = 0.0244\text{ Вт/(м K)}$ ,  $\rho_{g0} = 1.293\text{ кг/м}^3$ ,  $c_{g0} = 1005\text{ Дж/(кг K)}$ ,  $T_0 = 273\text{ K}$ ,  $C_{O_2\infty} = 0.23$ ,  $Pr = 0.7$ .

Рассмотрим диаграммы Семенова для металлической частицы применительно к случаю зажигания. Точка **o** (рис. 2а) соответствует низкотемпературному устойчивому стационарному состоянию: при любых малых изменениях температуры частицы вблизи этой точки она стремится к своему стационарному значению ( $q_{eff} = 0$ ,  $\partial q_{eff} / \partial T < 0$ ). Точка **i\*** является неустойчивым стационарным состоянием ( $q_{eff} = 0$ ,  $\partial q_{eff} / \partial T > 0$ ), и соответствует критическому значению начальной температуры частицы. При начальных температурах ниже этой величины температура частицы убывает ( $q_{eff} < 0$ ) до тех пор, пока не наступит низкотемпературный режим окисления (точка **o**). При начальных температурах частицы выше критического значения  $T_{b,i}$  она переходит на высокотемпературный режим окисления ( $q_{eff} > 0$ ). При окислении частицы толщина оксидного



**Рис. 3.** Зависимости стационарных значений (а) толщины окисла при  $2d/Nu = 100$  мкм и (б) диаметра частицы при  $h = 0.1$  мкм от стационарной температуры при  $T_g = T_w = 293$  К,  $C_{O_2\infty} = 0.23$ : 1 –  $U_{st} \neq 0, q_w \neq 0$ , 2 –  $U_{st} = 0, q_w \neq 0$ , 3 –  $U_{sf} \neq 0, q_w = 0$ .

слоя может заметно возрасти, что отразится на диаграммах Семенова (рис. 2б). При таких толщинах оксидного слоя частица, обладающая высокой температурой, начинает потухать и переходит на единственно возможный низкотемпературный устойчивый стационарный режим окисления (точка **o**).

Исследуем все стационарные режимы окисления в виде зависимости толщины оксидного слоя от стационарной температуры, применив условие стационарности  $q_{eff}(T) = 0$  и используя уравнение (12), (13), (15):

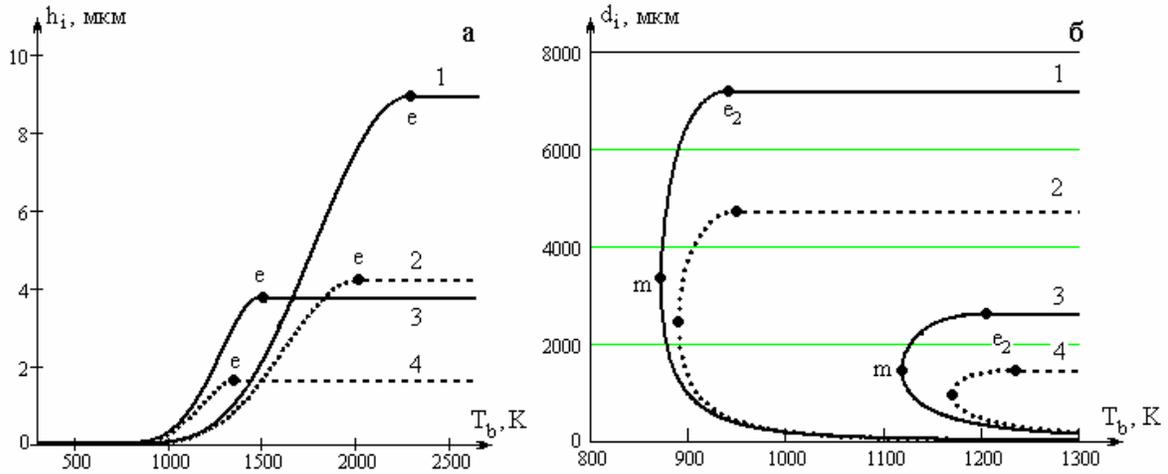
$$q_{ch,k} \frac{1}{1 + Se(1 - C_{O_2\infty})} = \beta \rho_g c_g (T - T_g) - U_{sk} \rho_{gs} c_g T_* \frac{1}{1 + Se(1 - C_{O_2\infty})} + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4),$$

или с учетом (11)

$$\begin{aligned} Q_o \frac{D_h}{h} \rho_{gs} C_{O_2\infty} \frac{\beta \rho_g}{\beta \rho_g + \frac{D_v}{h} (1 - C_{O_2\infty}) \rho_{gs}} = \\ = \beta \rho_g c_g (T - T_g) - \frac{D_h}{h} \rho_{gs} C_{O_2\infty} c_g T_* \frac{\beta \rho_g}{\beta \rho_g + \frac{D_v}{h} (1 - C_{O_2\infty}) \rho_{gs}} + \varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4). \end{aligned} \quad (17)$$

Разделив обе части уравнения (17) на величину характерного химического тепловыделения в диффузионной области  $Q_o \beta \rho_g C_{O_2\infty}$  нетрудно получить зависимость толщины слоя оксида от стационарной температуры частицы

$$\begin{aligned} h = \frac{d}{Nu} \frac{D_{v0}}{D} \frac{\rho_{gs}}{\rho_g} \cdot \left( \frac{1 + B_{st}}{B_{w,d} + B_g} - 1 + C_{O_2\infty} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \\ B_g = \frac{c_g (T - T_g)}{Q_o C_{O_2\infty}}, \quad B_{w,d} = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{Q_o C_{O_2\infty} \beta \rho_g}, \quad B_{st} = \frac{c_g T_*}{Q_o}. \end{aligned} \quad (18)$$



**Рис. 4.** Зависимость критического значения а) толщины оксида и б) диаметра, определяющие вынужденный переход на высокоскоростной режим окисления, от начальной температуры при  $T_g = T_w = 293$  К,  $C_{O_2\infty} = 0.23 : 1$ , 3 –  $U_{st} = 1$  0; 2, 4 –  $U_{st} = 0$ ;  
 а) 1, 2 –  $d_b = 100$  мкм; 3, 4 –  $d_b = 1000$  мкм, б) 1, 2 –  $h_b = 0.1$  мкм; 3, 4 –  $h_b = 1$  мкм.

На рис. 3а приведены зависимости толщины оксидного слоя от стационарной температуры при комнатных температурах газа и стенок (18). Реализация высокотемпературного окисления возможна только в определенном интервале начальных толщин оксидной пленки [2, 3]. При начальных значениях толщины окалина  $h < h_e$  ( $h_e$  – верхняя граница вынужденного зажигания по толщине оксида для данного размера частицы) зажигание частицы можно осуществить путем увеличения ее начальной температуры до значений, лежащих выше соответствующего значения на кривой  $h_i(T_b)$ . Именно это значение начальной температуры является критическим и в зависимости от начальной толщины оксидного слоя ( $h < h_e$ ) частицы 100 мкм может принимать значения выше 1045К (с учетом стефановского течения) или выше 1055К (без учета стефановского течения). Для частиц большего размера критическое значение начальной температуры может быть меньше: например, для частицы диаметром 1000 мкм, соответственно, 900К и 910 К.

Выражение (18) определяет зависимость критического значения начальной толщины оксидного слоя при вынужденном зажигании от ее начальной температуры (рис.4а):

$$h_i = \frac{d}{Nu} \frac{D_{v0}}{D(T_b)} \frac{\rho_{gs}(T_b)}{\rho_g(T_b)} \cdot \left( \frac{1 + B_{st}(T_b)}{B_{w,d}(T_b) + B_g(T_b)} - 1 + C_{O_2\infty} \right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_b}\right). \quad (19)$$

Изменение толщины оксидного слоя приводит к изменению стационарной температуры, причем для сохранения стационарности должно выполняться условие:

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} dT + \frac{\partial q_{eff}}{\partial h} dh = 0 \quad \text{или} \quad \frac{dh}{dT} = -\frac{\partial q_{eff} / \partial T}{\partial q_{eff} / \partial h}.$$

В критической точке  $e$  (максимум на зависимости  $h(T_{st})$ ) выполняются условия  $q_{eff} = 0$ ,  $\left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_e = 0$  и  $\left. \frac{\partial^2 h}{\partial T^2} \right|_e < 0$ . Тогда, используя

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial h} = - \frac{\left( q_{ch} + U_{sk} \rho_{gs} c_g T_* \frac{1}{1+Se} \right)}{h} \cdot \frac{1}{1+Se} < 0,$$

для этой точки справедливы условия Семенова  $q_{eff} = 0$ ,  $\left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_e = 0$  и  $\left. \frac{\partial^2 q_{eff}}{\partial T^2} \right|_e < 0$ ,

что соответствует классическому условию потухания.

Для точки зажигания  $i^*$ , помимо  $\left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \right|_i > 0$  и  $\left. \frac{\partial q_{eff}}{\partial h} \right|_i < 0$ , выполняется условие

$$\left. \frac{\partial h}{\partial T} \right|_i > 0. \quad (20)$$

С ростом начальной толщины, как видно из (20), увеличивается критическое значение начальной температуры, что в основном определяется экспонентой в (19). Именно увеличение температуры с ростом начальной толщины оксида в критических точках приводит к росту относительной роли стефановского течения ( $B_{sf}$ ), теплообмена с газом ( $B_g$ ), теплотеря излучением ( $B_w$ ). Влияние стефановского течения сравнительно мало ( $B_{sf} < 0.1$ ). Однако оно существенно увеличивает интервал толщин оксида частиц, которых можно перевести на высокотемпературное окисление путем поднятия начальной температуры. Основной вклад вносит теплообмен с газом ( $B_g > 0.2$ ). Относительная роль излучения довольно сильно зависит от температуры, и уже при толщинах оксида в несколько микрометров их вклад в общие теплотери существенны ( $B_{w,d} > 0.1$ ). С ростом диаметра частицы их вклад становится еще более существенным. Учет стефановского течения приводит к существенному понижению области зажигания по начальной толщине оксида, а теплотеря излучением – к существенному увеличению (рис. 3а). Так, что их учет необходим для определения критических условий зажигания частиц с начальной толщиной оксида больше 1 мкм.

Разделив обе части уравнения (18) на величину характерного химического тепловыделения в кинетической области  $q_{ch,k} = Q_o k C_{O_2\infty} \rho_{gs}$  нетрудно получить квадратное уравнение относительно кинетико-диффузионного отношения:

$$B_g \left( \frac{\beta \rho_g}{k \rho_{gs}} \right)^2 - 2A \frac{\beta \rho_g}{k \rho_{gs}} + B_{w,k} (1 - C_{O_2\infty}) = 0.$$

Общее решение полученного уравнения представим в виде зависимости диаметра частицы от стационарной температуры частицы:

$$d = h \cdot \frac{D \rho_g Nu}{Q_o C_{O_2\infty} D_{v0} \rho_{gs}} \cdot \frac{c_g (T - T_g)}{\left( A \pm \sqrt{A^2 - B_g B_{w,k} (1 - C_{O_2\infty})} \right)} \cdot \exp\left( \frac{E}{RT} \right), \quad (21)$$

$$A = \frac{1}{2} \left( 1 - B_g (1 - C_{O_2^\infty}) - B_{w,k} + B_{st} \right), \quad B_{w,k} = \frac{\varepsilon \sigma (T^4 - T_w^4)}{Q_o \frac{D_v}{h} C_{O_2^\infty} \rho_{gs}}$$

В случае холодного воздуха для частиц (рис. 3б, (21)), размеры которых лежат в интервале  $(d_{e1}, d_{e2})$ , существует возможность высокотемпературного окисления. Каждому диаметру из этой области соответствует одно критическое значение начальной температуры частицы, при бесконечно малом увеличении которой наблюдается высокотемпературный режим окисления, а при уменьшении – низкотемпературный. Для размеров частиц меньших  $d_m$  ( $\mathbf{m}$  – точка минимума на зависимости стационарной температуры частицы от диаметра) критические значения диаметра частицы при вынужденном зажигании от ее начальной температуры определяются выражением

$$d_i = h \cdot \frac{\lambda_g(T_b) Nu}{Q_o C_{O_2^\infty} D_{v0} \rho_{gs}(T_b)} \cdot \frac{(T_b - T_g)}{\left( A(T_b) + \sqrt{A(T_b)^2 - B_g(T_b) B_{w,k}(T_b) (1 - C_{O_2^\infty})} \right)} \cdot \exp\left(\frac{E}{RT_b}\right). \quad (22)$$

В большей степени благодаря экспоненте, критическое значение температуры увеличивается с уменьшением диаметра, что связано с относительным увеличением теплотерь с газом. Поэтому для зажигания частицы необходимо повысить ее начальную температуру (рис. 4б).

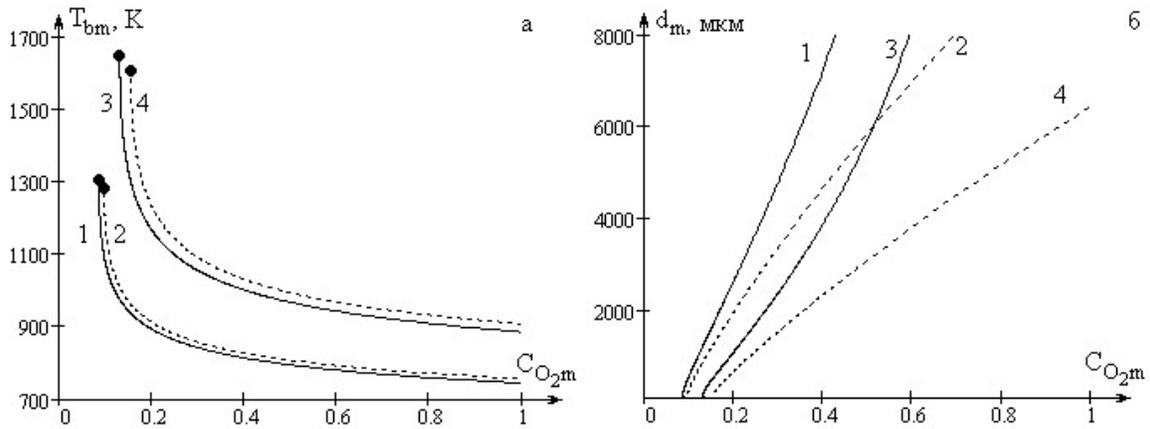
Для больших частиц, лежащих в интервале  $d_m < d < d_{e2}$ , основную роль в препятствии зажигания отыгрывают теплотери излучением, для которых зависимость критического значения диаметра частицы при вынужденном зажигании от ее начальной температуры имеет вид

$$d_i = Nu \cdot Q_o D(T_b) \rho_g(T_b) \cdot \left( \frac{C_{O_2^\infty}}{1 - C_{O_2^\infty}} \right) \cdot \frac{\left( A(T_b) + \sqrt{A(T_b)^2 - B_g(T_b) B_{w,k}(T_b) (1 - C_{O_2^\infty})} \right)}{\varepsilon \sigma (T_b^4 - T_w^4)}. \quad (23)$$

Для таких частиц увеличение диаметра приводит к относительному росту теплотерь излучением по сравнению с теплотерями с газом молекулярно-конвективным путем. Именно учет теплотерь излучением приводит к появлению верхнего предела высокотемпературного окисления по диаметру (рис. 3б). В тоже время к единице поверхности частицы приносятся меньше кислорода. Это приводит к уменьшению химического тепловыделения. Поэтому для зажигания частицы большого диаметра ( $d_m < d < d_{e2}$ ) необходимо поднять начальную температуру частицы (рис. 4б).

Влиянием стефановского течения на критическое значение начальной температуры в широком диапазоне размеров мелких частиц железа можно пренебречь (рис. 3б, рис.4б). Из рис. 3б можно сделать вывод, что для частиц железа от 10 до 1000 мкм с начальной толщиной окисла в 0.1 мкм размером критическое значение начальной температуры лежит в пределах 900 – 1300 К. Для частиц тех же размеров, но с толщиной окисного покрытия в 1 мкм, значение начальной температуры лежит в интервале 1100 – 1900 К.

Анализ роли массопереноса в точках, соответствующих критическим значениям начальной температуры, показал, что величина числа Семенова для



**Рис. 5.** Зависимость предельных значений (а) температуры и (б) диаметра, определяющих вынужденные переходы на высокотемпературные режимы окисления, от концентрации окислителя при  $T_g = T_w = 293 \text{ K}$ :

1, 3 –  $U_{st} = 0$ ; 2, 4 –  $U_{st} = 0$ ; 1, 2 –  $h_b = 0.1 \text{ мкм}$ ; 3, 4 –  $h_b = 1 \text{ мкм}$ .

частиц размерами 10 – 1000 мкм с начальной толщиной 0.1 мкм, находится в пределах 0.26 – 0.36, а для частиц с толщиной окисла 1 мкм – 0.43 – 0.73. Такое увеличение числа Семенова в критических точках с ростом толщины связано с увеличением критического значения начальной температуры частицы.

В области больших размеров частиц ( $d_m < d < d_{e2}$ ) влияние стефановского течения на критическое значение начальной температуры значительно. Для этой области размеров диффузионно-кинетическое отношение в критических точках  $Se > 1$ , что говорит о важной роли массопереноса кислорода к поверхности. Стефановское течение способствует дополнительному притоку кислорода к единице поверхности частицы и уменьшению теплоотдачи от частицы. Это приводит к понижению для данного диаметра критического значения начальной температуры, а также к увеличению до 1.5 раз критического диаметра  $d_{e2}$ , определяющего верхний предел по диаметру области вынужденного зажигания металлической частицы в воздухе комнатной температуры.

Для критической точки  $m$  помимо условий  $q_{eff} = 0$  и  $\partial q_{eff} / \partial T > 0$  справедливо и условие минимума на зависимости критического значения начальной температуры от диаметра частицы  $\partial T / \partial d = 0$ . Используя условие стационарности  $q_{eff} = 0$  для критических точек в виде

$$\frac{\partial q_{eff}}{\partial T} \partial T + \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} \partial d = 0 \text{ или } \frac{\partial q_{eff}}{\partial d} = - \frac{\partial T}{\partial d} \cdot \frac{\partial q_{eff}}{\partial T},$$

для точки  $m$  справедливо условие  $\partial q_{eff} / \partial d = 0$ , применив которое получено соотношение между тепловыми потоками и диффузионно-кинетическим отношением:

$$\frac{c_g \rho_g \beta (T_{bm} - T_{g\infty})}{\varepsilon \sigma (T_{bm}^4 - T_w^4)} = Se (1 - C_{O_2m}). \quad (24)$$

Диаметр частицы, соответствующий точке  $m$ , из (25) определяется в зависимости от минимального критического значения начальной температуры в виде:

$$d_m = Nu \cdot \frac{D\rho_g}{k\rho_{gs}} \cdot \sqrt{\frac{kc_g\rho_{gs}(T_{bm} - T_{g\infty})}{\varepsilon\sigma(T_{bm}^4 - T_w^4)(1 - C_{O_2m})}}. \quad (25)$$

С другой стороны в точке минимума  $m$  сходятся две зависимости диаметра от критической начальной температуры частицы от ее диаметра (22) и (23), что соответствует равенству нулю подкоренного выражения в (21). Таким образом, условие, характеризующее точку минимума на зависимости критического диаметра частицы от начальной температуры, имеет вид:

$$(1 + B_{sf} - B_g(1 - C_{O_2\infty}) - B_{w,k})^2 = 4B_g B_{w,k}(1 - C_{O_2\infty}) \text{ или } \sqrt{B_g(1 - C_{O_2\infty})} + \sqrt{B_{w,k}} = \sqrt{1 + B_{sf}}.$$

Используя разложение  $\sqrt{1 - C_{O_2\infty}} \approx 1 - C_{O_2\infty}/2$ , приближенно получено выражение для определения в точке  $m$  критических значений концентрации окислителя в зависимости от минимального критического значения начальной температуры:

$$C_{O_2m} = \frac{\left(\sqrt{kc_g\rho_{gs}(T_{bm} - T_g)} + \sqrt{\varepsilon\sigma(T_{bm}^4 - T_w^4)}\right)^2}{Q_o k\rho_{gs} \left(1 + \frac{c_g(T_{bm} + T_g)}{2Q_o}\right) + \sqrt{kc_g\rho_{gs}(T_{bm} - T_g)} \left(\sqrt{kc_g\rho_{gs}(T_{bm} - T_g)} + \sqrt{\varepsilon\sigma(T_{bm}^4 - T_w^4)}\right)}$$

или

$$C_{O_2m} = \frac{\left(1 + \sqrt{\frac{\varepsilon\sigma(T_{bm}^4 - T_w^4)}{kc_g\rho_{gs}(T_{bm} - T_g)}}\right)^2}{\frac{Q_o + c_g T_{g*}}{c_g(T_{bm} - T_g)} + 1 + \sqrt{\frac{\varepsilon\sigma(T_{bm}^4 - T_w^4)}{kc_g\rho_{gs}(T_{bm} - T_g)}}}.$$

Без учета стефановского течения условие, характеризующее точку минимума на зависимости критического диаметра частицы от начальной температуры, имеет вид:

$$(1 - B_g - B_{w,k})^2 = 4B_g B_{w,k} \text{ или } \sqrt{B_g} + \sqrt{B_{w,k}} = 1.$$

В этом случае выражения для критических значений концентраций окислителя и диаметра частицы от предельной начальной температуры  $T_{mb}$  примут вид:

$$d_m = Nu \cdot \frac{D\rho_g}{k\rho_{gs}} \cdot \sqrt{\frac{kc_g\rho_{gs} \cdot (T_{bm} - T_{g\infty})}{\varepsilon\sigma(T_{bm}^4 - T_w^4)}}, \quad (26)$$

$$C_{O_2m} = \frac{\left(\sqrt{kc_g\rho_{gs}(T_{bm} - T_{g\infty})} + \sqrt{\varepsilon\sigma(T_{bm}^4 - T_w^4)}\right)^2}{Q_o k\rho_{gs}}$$

или

$$C_{O_2m} = \frac{c_g(T_{bm} - T_{g\infty})}{Q_o} \cdot \left( 1 + \sqrt{\frac{\varepsilon\sigma(T_{bm}^4 - T_w^4)}{kc_g\rho_{gs}(T_{bm} - T_{g\infty})}} \right)^2.$$

Анализ (25) и (26) показывает, что диаметр частицы в точке  $m$  довольно сильно зависит от температуры. С уменьшением предельной начальной температуры частицы диаметр возрастает согласно  $d_m : \exp(E/2RT)$ .

С уменьшением концентрации кислорода в окружающем газе (увеличением толщины окисла) область вынужденного зажигания по диаметру металлических частиц сужается и при некотором значении концентрации кислорода (толщины окисла) зажигание частиц любых размеров с любой начальной температурой становится невозможным (рис.5а).

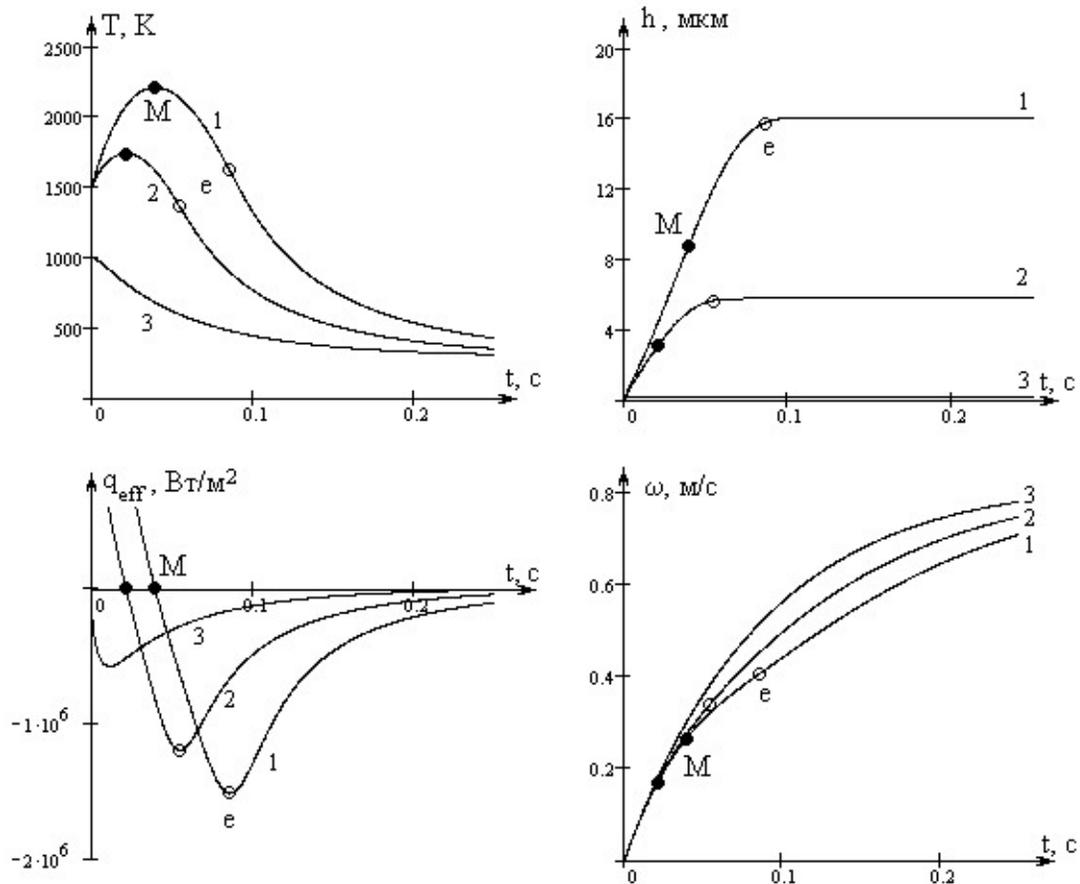
Стефановское течение, которое способствует зажиганию частицы, приводит к уменьшению минимального критического значения начальной температуры  $T_{bm}$  на 2 – 4% при достаточно высоких концентрациях окислителя (рис. 5а).

В тоже время дополнительный подвод кислорода к поверхности частицы стефановским течением сказывается на возрастании предельного диаметра частицы  $d_m$  до 1.5 – 2 раз (рис. 5б). Таким образом, учет стефановского течения необходим при анализе условий вынужденного зажигания металлических частиц в азотно-кислородных смесях комнатной температуры.

**Временные зависимости температуры и толщины оксидного слоя.** Полученные зависимости критических значений толщины оксида и диаметра частицы от начальной температуры частицы позволяют предсказывать поведение толщины окисла, температуры и диаметра частицы со временем. При превышении начальной температуры частицы критического значения за счет химического тепловыделения, ее температура начинает увеличиваться и наблюдается интенсивный рост оксидного слоя (рис. 6а, б). Рост оксидного слоя приводит к понижению скорости тепловыделения и, со временем, температура частицы достигает максимального значения (т. М). При дальнейшем уменьшении температуры за счет теплообмена с холодным газом, скорость роста оксидного слоя, как и на начальном участке, остается достаточно высокой (до 200 мкм/с) (рис. 6б). При некоторых критических значениях температуры, диаметра и толщины оксида (т. е) достаточно быстро меняется скорость роста окисла (меньше 20 мкм/с). Т.е. происходит самопроизвольное потухание. Именно до этого момента продолжается высокотемпературная стадия. Приблизительно окончание этой стадии можно охарактеризовать условием минимума на временной зависимости эффективной плотности тепловыделения (рис. 6в)

$$q_{eff} < 0, q'_{eff,t} = 0, q''_{eff,t} > 0.$$

На высокотемпературной стадии на скорость химической реакции существенное влияние оказывает диффузия кислорода в газовой фазе ( $Se_M > 0.1$ ) и стефановское течение ( $\xi_s > 0.01$ ). После самопроизвольного потухания массопереносом кислорода к поверхности за счет диффузии и стефановским течени-



**Рис. 6.** Влияние стефановского течения на временные зависимости  $T(a)$ ;  $h(b)$ ;  $q_{eff}(e)$ ;  $w(z)$ ; для движущейся частицы железа  $d_b = 100 \mu\text{м}$ ,  $h_b = 0.1 \mu\text{м}$ ,  $w_b = 0 \text{ м/с}$ ,  $T_g = T_w = 293 \text{ К}$ :  
 1 –  $T_b = 1500 \text{ К}$ ,  $U_s \neq 0$ , 2 –  $T_b = 1500 \text{ К}$ ,  $U_s = 0$ , 3 –  $T_b = 1000 \text{ К}$ .

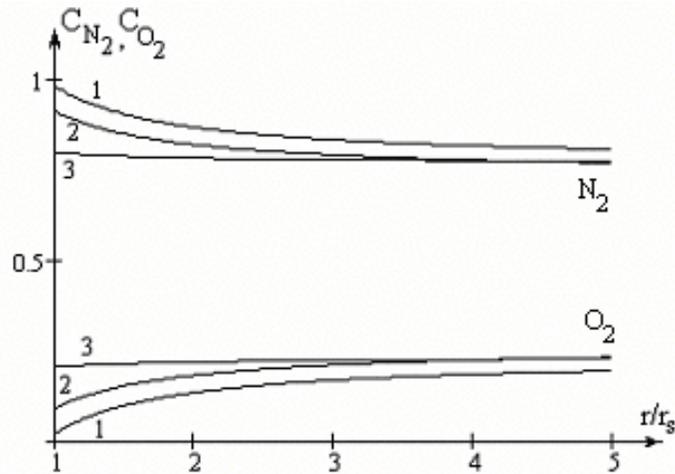
ем можно пренебречь ( $Se_e < 0.1$ ,  $\xi_s = 1$ ). Температура уменьшается почти как для инертной частицы и толщина окисла очень медленно растет по параболическому закону.

При начальной температуре частицы меньше некоторого критического значения ее температура монотонно уменьшается, в результате частица ведет себя практически как инертная ( $dh/dt \rightarrow 0$ ,  $Se \rightarrow 0$ ) (рис. 6б).

Стефановское течение способствует диффузии кислорода к поверхности частицы и уменьшает теплоотдачу от нее. Это приводит к сравнительному увеличению температуры горения, и как следствие, скорости окисления. Время высокотемпературного окисления увеличивается, а потухание происходит при большей толщине оксидного слоя  $h_e$ .

Чем ближе начальная температура частицы к критическому значению, тем меньше влияние стефановского течения на характеристики высокотемпературного теплообмена частицы с холодным газом.

С ростом начального диаметра частицы химическое тепловыделение и теплотери из-за теплообмена с газом уменьшаются, что и сказывается на понижении температуры горения и скорости окисления  $dh/dt$ . Большая тепловая



**Рис. 7.** Профили концентраций компонент газовой среды в различные моменты времени

при  $T_g = T_w = 293 \text{ K}$ ,  $C_{O_2\infty} = 0.23$ ,  $C_{N_2\infty} = 0.77$ :

- 1)  $t = 0 \text{ мс}$  (м. б):  $T = 1500 \text{ K}$ ,  $d = 100 \text{ мкм}$ ,  $h = 0.1 \text{ мкм}$ ,  
 $w = 0 \text{ м/с}$ ,  $U_s = 1.22 \text{ м/с}$ ,  $x_s = 0.27$ ;
- 2)  $t = 39 \text{ мс}$  (м. М):  $T = 2208 \text{ K}$ ,  $d = 106.8 \text{ мкм}$ ,  $h = 8.7 \text{ мкм}$ ,  
 $w = 0.26 \text{ м/с}$ ,  $U_s = 1.48 \text{ м/с}$ ,  $x_s = 0.18$ ;
- 3)  $t = 85 \text{ мс}$  (м. е):  $T = 1617 \text{ K}$ ,  $d = 111.3 \text{ мкм}$ ,  $h = 15.8 \text{ мкм}$ ,  
 $w = 0.41 \text{ м/с}$ ,  $U_s = 0.15 \text{ м/с}$ ,  $x_s = 0.03$ .

инерция для частиц с большим размером приводит к росту времени высокотемпературной стадии. Это приводит к увеличению толщины оксида после потухания.

Значения времени и температуры горения для частиц характерного размера фрикционных стальных искр  $100 \text{ мкм}$  находятся в согласии с полученными экспериментально данными  $50 - 60 \text{ мс}$  и  $1870 \text{ K}$  [11].

Скорость относительного движения частицы в газовой среде во время высокотемпературного окисления с учетом стефановского течения меняется незначительно (рис. 6г) и она практически не сказывается на значениях концентраций компонентов газовой среды на поверхности частицы.

**Профили концентраций кислорода и азота при высокотемпературном окислении.** Как следует из (8) и (9) концентрация любого газового компонента на поверхности частицы зависит от величины  $\xi_s$ , являющейся положительной величиной. Вид профиля (7) также определяется величиной безразмерной скорости стефановского потока  $\xi_s$  и отношения диаметров приведенной пленки и частицы  $d_f/d$ . Они являются функциями от температуры и относительной скорости движения частицы.

В начальный момент времени (рис.7, кривая 1) вблизи частицы из-за довольно высокой начальной температуры концентрация азота и кислорода на поверхности частицы существенно отличаются от соответствующих значений концентраций вдали от частицы.

По мере высокотемпературного окисления температура частицы растет и достигает максимального значения. Значительная толщина оксида приводит к

общему уменьшению величины безразмерной скорости стефановского течения, и как результат, к уменьшению разницы между концентрациями газообразных компонентов на поверхности частицы и вдали от нее (рис.7, кривая 2).

Дальнейшее увеличение толщины окисла (рис.7, кривая 3), приводит к еще более существенному падению величины  $\xi_s$ . При низких температурах величина  $\xi_s$  мала, концентрации компонентов газовой среды вблизи поверхности близки к соответствующим значениям на границе приведенной пленки.

**Выводы.** В результате проделанной работы было показано, что для сравнительно крупных частиц стефановское течение оказывает существенное влияние на критическое значение начальной температуры, выше которой происходит зажигание частицы в воздухе комнатной температуры. Учет стефановского течения приводит к увеличению верхнего предела по диаметру до 1.5 раз, определяющего область вынужденного зажигания. Найдено условие, связывающее плотности массовых потоков и диффузионно-кинетическое отношение, определяющее минимальную начальную температуру и соответствующий диаметр выше которого возможно вынужденное зажигание частиц. Анализ временных зависимостей температуры и толщины оксидного слоя металлической частицы показал, что при самопроизвольном потухании частицы происходит практически скачкообразное уменьшение скорости роста толщины оксида. Максимальная температура высокотемпературного окисления и толщина окисла после самопроизвольного потухания зависят от начальной температуры частицы. Учет стефановского течения приводит к возрастанию расчетных значений. Анализ полученных профилей концентраций газообразных компонентов внутри приведенной пленки подтвердил, что высокотемпературное окисление металлических частиц происходит в переходной области, а самопроизвольное потухание – в кинетической.

### Литература:

1. Буркина Р.С., Микова Е.А. Высокотемпературное зажигание реакционноспособного вещества горячей инертной частицей с конечным запасом тепла // Физика горения и взрыва. – 2009. – Т.45, № 2. – С. 40-47.
2. Калинин В.В., Черненко А.С. Высокотемпературный тепломассообмен и стефановское течение на поверхности предварительно нагретой металлической частицы в холодном воздухе // Теплофизика высоких температур. – 2009. – Т.47, № 3. – С. 1–10.
3. Орловская С.Г., Калинин В.В., Грызунова Т.В., Копыт Н.Н. Высокотемпературный тепломассообмен и кинетика окисления металлической частицы в воздухе. // Журнал химической физики. – 2004. – Т.23, № 3. – С. 49-55.
4. Марголин А.Д., Посвянский В.С. Критические условия высокотемпературного окисления металлов // Физика горения и взрыва. – 1998. – Т.34, № 4. – С. 30-32.
5. Блошенко В.Н., Хайкин Б.И. О стефановском потоке при гетерогенных химических реакциях // Журнал химической физики. – 1967. – Т. 41. № 12. – С. 3010-3016.
6. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 491 с.
7. Калинин В.В. Влияние стефановского течения и конвекции на кинетику химических реакций и тепломассообмена углеродных частиц с газами // Инженерно-физический журнал. – 2001. – Т. 74, № 2. – С. 51-55.

8. *Калинчак В.В., Зуй О.Н., Орловская С.Г.* Влияние температуры и диаметра пористых углеродных частиц на кинетику химических реакций и теплообмен с воздухом // Теплофизика высоких температур. – 2005. – Т. 43, № 5. – С. 780-788.
9. *Карасевич Ю.К., Кожухов С.А., Посвянский В.С., Сунн В.М.* Функция распределения по размерам частиц окиси при горении алюминия. Квазистационарное приближение // Теплофизика высоких температур. – 2008. – Т. 46, № 3. – С. 443-449.
10. *Хауффе К.* Реакции в твердых телах и на их поверхности / пер. с нем. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962.– Ч.1. – 382 с; 1963. – Ч.2. – 276с.
11. *Леонова Л.Ю., Курятников В.В., Спиридонов Я.Н.* Определение температуры и кинетических характеристик частиц стали, диспергированной фрикционным способом // Физика аэродисперсных систем. – 1981. – Т.21. – С.80-84.

***Kalinchak V.V., Chernenco A.S., Zakharov V.V., Rachinskiy B.E.***

### **Stefan's flow effect on metal particles high-temperature oxidation and spontaneous extinction characteristics**

#### SUMMARY

*Analysis of Stefan's flow effect on limits of forced ignition and conditions of spontaneous extinction of metal particle in room temperature air during dense oxide bed formation is given in scope of reduced film model, taking into account radiation heat-mass exchange. It is shown that Stefan's flow considerably increases the upper limit on particle diameter that is determined with radiation heat loss and limits high-temperature oxidation transition region by means of particle initial temperature increase. Diameter of particle and corresponding minimum initial temperature, that determines the possibility of high-temperature oxidation mode stimulated transition, are analytically evaluated. It's ascertained that Stefan's flow, depending on particle initial temperature, may considerably increase the maximal temperature of high-temperature oxidation and oxide thickness after spontaneous extinction. Reduced film derived concentration profiles of gaseous components determine particle spontaneous extinction kinetic oxidation mode.*

***Калінчак В.В., Черненко О.С., Захаров В.В., Рачинський Б.Є.***

### **Вплив стефанівської течії на характеристики високотемпературного окислення і самовільного погасання металевих частинок**

#### АНОТАЦІЯ

З урахуванням теплообміну випромінюванням в рамках моделі приведеної плівки проведено аналіз впливу стефанівської течії на межі вимушеного запалення і умови мимовільного погасання металевої частинки в повітрі кімнатної температури при утворенні щільного оксидного шару. Показано, що стефанівська течія значно збільшує верхню межу по діаметру частинки, який визначається тепловтратами випромінюванням і обмежує область переходів на високотемпературне окислення шляхом збільшення початкової температури частинки. Аналітично визначена мінімальна початкова температура і відповідний діаметр частинки, вище за яку за даних умов можливий вимушений перехід на високотемпературний режим окислення частинки. Встановлено, що стефанівська течія, залежно від значення початкової температури частинки, може значно збільшувати максимальну температуру високотемпературного окислення і товщину оксиду після мимовільного погасання. Отримані профілі концентрацій газових компонентів в приведений плівці підтверджують кінетичний режим окислення при мимовільному погасанні частинки.

## **Формула для избыточного давления $\Delta p$ на фронте цилиндрической ударной волны при $0 < R < \infty$ .**

*Математически исследовано поведение цилиндрической взрывной волны, образованной локализованным источником, на всем участке ее распространения. Основным результатом работы является формула для избыточного давления на фронте ударной волны во всем диапазоне изменения радиуса волны. При выводе указанной зависимости, использовались известные асимптотические закономерности для ближней и дальней зоны цилиндрических взрывных волн, учитывающие наличие противодействия, а также решения аналогичной задачи для случая сферической симметрии. Полученные теоретические результаты количественно согласуются с известными экспериментальными измерениями.*

Изучение газодинамических параметров распространяющихся взрывных ударных волн является важной практической задачей. Особый интерес представляет получение единой аналитической зависимости избыточного давления  $\Delta p$  на фронте ударной волны от расстояния  $r$  между фронтом и источником взрыва во всем диапазоне изменения  $r$ . Строгое решение этой задачи чисто аналитическими средствами даже для сравнительно простой модели мгновенного точечного взрыва (ТВ) в среде с противодействием наталкивается на непреодолимые математические трудности. К настоящему времени известны приближенные асимптотические формулы для двух предельных случаев –  $R \ll 1$  (Мельникова, 1953) [1] и  $R \gg 1$  (Шефтер, 1957) [2], где  $R$  – безразмерный радиус ударной волны. В промежуточной области  $R \sim 1$  применяются либо полуэмпирические формулы (Садовский, 1952) [3], либо табличные данные, полученные в результате численного решения задачи на ЭВМ (Охоцимский и др., 1957; Архангельский).

Недавно новый подход к построению приближенных аналитических зависимостей  $\Delta p(R)$  для всей области изменения  $R$  был предложен в [4]. В указанной статье реализован оригинальный способ отыскания функции  $\Delta p(R)$ , определенной во всем диапазоне  $0 < R < \infty$ , и имеющей в указанных выше двух предельных случаях заданный характер асимптотического поведения, соответствующий результатам работ [1,2].

Отметим, что в работе [4] детально был разобран только случай сферической симметрии задачи. Нами в данной работе, используя этот метод, удалось

найти формулу для  $\Delta p(R)$  при цилиндрической симметрии задачи. Также в работе приведено сравнение данных зависимостей с численными данными.

Зависимость перепада давлений на фронте ударной волны вблизи центра выражается (решение линеаризованной задачи о ТВ) в виде разложения [1]:

$$\Delta p = \frac{Q_1}{R^2} + \frac{2\gamma}{\gamma+1} Q_2 + o(1), \quad R = \frac{r}{r_d}, \quad r_d = \left( \frac{E_0}{p_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad Q_1 = \frac{8}{25(\gamma+1)\alpha}, \quad R \ll 1. \quad (1)$$

где  $Q_2 = 1.269$ ,  $\alpha = 0.983$  при  $\gamma = 1.4$ ;  $E_0$  – энергия выделенная при взрыве, а  $p_0$  – начальное давление газа.

Асимптотика поведения ударных волн в дальней зоне описывается известными законами затухания. Для избыточного давления на фронте ударной волны в случае цилиндрической симметрии имеем ( $r \gg 1$ ) [2]:

$$\Delta p = \frac{p_1}{p_0} - 1 = \frac{B_1}{(r/r_*)^{3/4}} + \frac{B_2}{(r/r_*)^{5/4}} + o\left(\frac{1}{(r/r_*)^{5/4}}\right). \quad (2)$$

Для определения неизвестных постоянных  $B_j$  и  $r_*$  требуется учет ближней зоны взрыва. Разложение, описывающее изменение  $\Delta p$  для всех  $0 < R < \infty$  будем искать в виде:

$$\Delta p = \frac{A_1}{R^2(R/R_* + C)^{-5/4}} + \frac{A_2}{R(R/R_* + C)^{1/4}} + o\left(\frac{1}{(R/R_*)^{5/4}}\right) \quad (3)$$

с неизвестными  $A_j, R_*$ . Постоянная  $C > 1$  вводится для устранения особенности в нуле. Введение постоянной  $C$  не повлияет на характер асимптотики (2). Действительно:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \frac{B_1 R^2 (R/R_* + C)^{-5/4}}{A_1 (R/R_*)^{3/4}} = \frac{B_1}{A_1} \quad \text{и} \quad \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{B_2 R (R/R_* + C)^{1/4}}{A_2 (R/R_*)^{5/4}} = \frac{B_2}{A_2}.$$

Т.е. слагаемые в (1) и соответствующие слагаемые в (3) имеют одинаковый порядок при  $R \rightarrow \infty$ .

Переразложим данное выражение по степеням  $R \ll 1$ . Приравняем коэффициенты при степенях  $R \ll 1$  полученного разложения коэффициентам при соответствующих степенях разложения (1). Таким образом, получим систему для определения неизвестных  $A_j$ .

$$\begin{cases} Q_1 = A_2 R_*^2 \Rightarrow A_2 = \frac{Q_1}{R_*^2}, \\ A_2 R_* + A_3 = 0 \Rightarrow A_3 = -A_2 R_* \Rightarrow A_3 = -\frac{Q_1}{R_*}, \\ \frac{A_1}{R_*^2 C^{3/2}} \frac{5}{16} - \frac{1}{4} \frac{A_2}{C^{5/4} R_*} = \frac{2\gamma}{\gamma+1} Q_2. \end{cases} \quad (4)$$

Для того чтобы замкнуть задачу определения констант воспользуемся полученным в [5] уравнением для интеграла энтропийных потерь в ударной волне

на всем промежутке ее распространения (в качестве закона сохранения энергии при ТВ).

$$\frac{2\pi}{\gamma-1} \int_0^{\infty} \left[ (1+\Delta p)^{1/\gamma} \frac{2\gamma+(\gamma-1)\Delta p}{2\gamma+(\gamma+1)\Delta p} - 1 \right] R dR = \frac{1}{\gamma}. \quad (5)$$

Сходимость интеграла обеспечена асимптотиками (1) и (2) при  $R \ll 1$  и  $R \gg 1$ , соответственно.

В результате для  $\gamma=1.4$  удается однозначно найти

$$R_* = 1.085 \text{ и } C = 0.348. \quad (6)$$

Из (4) далее получаем:

$$A_1 = 0.791, A_2 = -0.538. \quad (7)$$

Сравнение полученной зависимости для перепада давления на фронте ударной волны с численными данными [6] показывает достаточно хорошее совпадение. В ближней зоне при  $R < 0.2$  отклонение  $\varepsilon \sim 1\%$ , в промежуточной зоне  $0.3 < R < 1.5$  отклонение  $\varepsilon \sim 3\% - 8\%$  максимум отклонения достигается при  $R \sim 0.7$ , и в дальней зоне при  $R > 2$  отклонение  $\varepsilon \sim 1\%$ .

#### Литература:

1. Мельникова (Бурнова) Н.С. Исследование задачи о точечном взрыве. Диссертация на соискание учёной степени кандидата наук, М. – 1953. – 173 с. (см. РЖ “Механика”, 1954, №3, реф. 2535).
2. Шефтер Г.М. Асимптотическое решение уравнений одномерного неустановившегося движения идеального газа с цилиндрической симметрией // Доклады Академии Наук СССР. – 1957. – Т. 116, №4. – С. 572-575.
3. Садовский М. А. Механическое действие воздушных ударных волн по данным экспериментальных исследований. // Физика взрыва – М.: АН СССР. – 1952. – №1
4. Асланов С.К. Об асимптотике взрывных ударных волн // Доповіді НАН України. – 2003. – №4. – С. 40-43.
5. Асланов С.К., Голинский О.С. Энергия асимптотически эквивалентного точечного взрыва для взрыва заряда конечного объема в совершенном газе // Прикладная математика и технической физики. – 1988. – №6. – С. 44 – 51.
6. Кестенбойм Х. С., Росляков Г.С., Чудов Л.А. Точечный взрыв. Методы расчета. Таблицы. – М.: “Наука”. – 1974. – 254 с.

*Асланов С.К., Кононов О.О.*

**Формула для надлишкового тиску  $\Delta p$  на фронті циліндричної ударної хвилі при  $0 < R < \infty$ .**

**АНОТАЦІЯ**

*Математично досліджена поведінка циліндричної вибухової хвилі, утвореної локалізованим джерелом, на всій ділянці її поширення. Основним результатом роботи є формула для надлишкового тиску на фронті ударної хвилі у всьому діапазоні зміни радіуса хвилі. При висновку зазначеної залежності, використовувалися відомі асимптотичні закономірності для близької й далекої зони циліндричних вибухових хвиль протитиску, що враховують його наявність, а також розв'язок аналогічної задачі для випадку сферичної симетрії. Отримані теоретичні результати кількісно узгодяться з відомими експериментальними вимірами.*

*Aslanov S.K., Kononov A.A.*

**The formula for the excess pressure  $\Delta p$  in front of a cylindrical shock wave with  $0 < R < \infty$**

**SUMMARY**

*Mathematically, studied the behavior of a cylindrical blast wave formed, sources in the entire area of its distribution. We derive a formula for the excess pressure at the front of shock wave across the range of the radius of the wave. With the withdrawal of that dependence have been used well-known asymptotic regularity for near and distant zones of the cylindrical blast wave, taking into account the existence of counter-pressure and solutions of similar problems for the case of spherical symmetry. The obtained theoretical results quantitatively consistent with the known experimental measurement.*

*Драгуновский Н. Н., Царенко А. П., Кошелева А. С., Быченко К. Д.*

*Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова*

### **Методика численного эксперимента для решения одного класса задач газовой динамики**

*Разработана и отлажена методика создания прикладного программного обеспечения, реализующего численный эксперимент по проблемам распространения взрывных ударных волн и их взаимодействию с различными объектами.*

Очевидно, что разработка прикладного программного обеспечения (ПО), предназначенного для проведения численных экспериментов, неразрывно связана с особенностями решаемой таким способом конкретной физической проблемы. Следовательно, разработчик наукоемкого ПО должен в равной мере обладать как фундаментальными знаниями в области физики исследуемого процесса, так и быть опытным программистом, владеющим навыками в реализации соответствующих численных методов.

Универсальность такого исследователя, как правило, приводила к созданию им конкретной консольной программы, управлять кодом которой и ее входными данными, а также обрабатывать получаемые результаты, мог только сам автор, например [1]. Такая практика программирования, благодаря развитию вычислительной техники и системного ПО, пришла в противоречие с растущими потребностями современных экологических, конструкторских, проектных и консалтинговых организаций в быстром получении ими экспертных оценок и прогнозов по практической реализации тех или иных решений, связанных с физическими явлениями сложной природы.

Другими словами, на повестку дня встал непростой вопрос о разработке и внедрении в научно-исследовательскую среду компьютерных программ пользовательского характера, обладающих сервисами и интерфейсами, обеспечивающими получение конкретных числовых результатов в форме завершенной экспертной оценки.

Имеющиеся на рынке ПО универсальные пакеты, как правило, очень дороги и требуют много времени на освоение персоналом. Модификация таких пакетов под конкретную физическую задачу практически невозможна, не говоря уже о внесении каких-либо изменений непосредственно в код расчетной части. Управлять временем выполнения или изменять порядок этапов численного эксперимента здесь также не представляется возможным.

Учитывая вышесказанное, авторы разработали собственную методику (технологии) численного эксперимента, моделирующего класс нестационарных газодинамических задач о распространении взрывных ударных волн в различных областях пространства, в том числе, содержащих различные препятствия.

Важность данной проблемы подчеркивается участвовавшими случаями техногенных катастроф, возникающих как на производстве, так и в жилищно-бытовом секторе, связанных, прежде всего, с выбросом (утечкой) и последующим взрывом топливно-воздушных смесей. Причиной этого может быть износ оборудования, неквалифицированные действия рабочего персонала или самих жильцов, пренебрегающих правилами техники безопасности, одновременная реализация случайных событий.

Правильная экспертная оценка последствий таких событий сможет дать ответ на вопрос о возможных причинах произошедшей катастрофы и указать пути по реализации мероприятий, делающих подобные происшествия маловероятными.

Первый шаг в ОНУ имени И.И.Мечникова в реализации полномасштабных численных экспериментов по проблеме математического моделирования воздействия взрывной волны на объекты застроенной местности выполнен в [2]. Разработанный программный комплекс «Flash», получивший диплом на международном форуме «*Мир высоких технологий*» **HiTech 2003**, не только позволил выявить основные особенности и этапы проектирования подобных экспериментов, но и помог определить направления дальнейших исследований по улучшению качества получаемых результатов.

Во-первых, стало очевидным, что ввод исходной информации для численного эксперимента и непосредственные вычисления должны выполняться в рамках одного приложения, а обработка результатов – посредством отдельной программы.

Во-вторых, обработка результатов должна носить универсальный характер, и не зависеть от конкретного численного эксперимента.

Одним из ключевых принципов, принятых нами в работе над данным проектом, является тестирование всех без исключения программных компонентов, реализующих используемые математические алгоритмы или численные методы.

Такое предварительное тестирование и открытость его данных должны убеждать конечного пользователя ПО в том, что получаемый им собственный результат является, во-первых, физически корректным и, во-вторых, отвечающим заданной погрешности вычислений.

Другое правило, которому, на наш взгляд, должны следовать все авторы опубликованных численных экспериментов – это доступность программ, реализующих эти вычисления, для проведения открытых верификационных расчетов. В противном случае нельзя говорить об исключительном авторском праве на заявленные программные разработки и их результаты.

Настоящая работа посвящена компьютерному моделированию и реализации численного эксперимента по исследованию процесса разлета газового объема, образованного продуктами энерговыделения, в неподвижную атмосферную среду и взаимодействию взрывных волн с различными преградами (объектами).

Постановка подобных натуральных экспериментов в реальных физических условиях потребует значительных экономических, временных и материальных

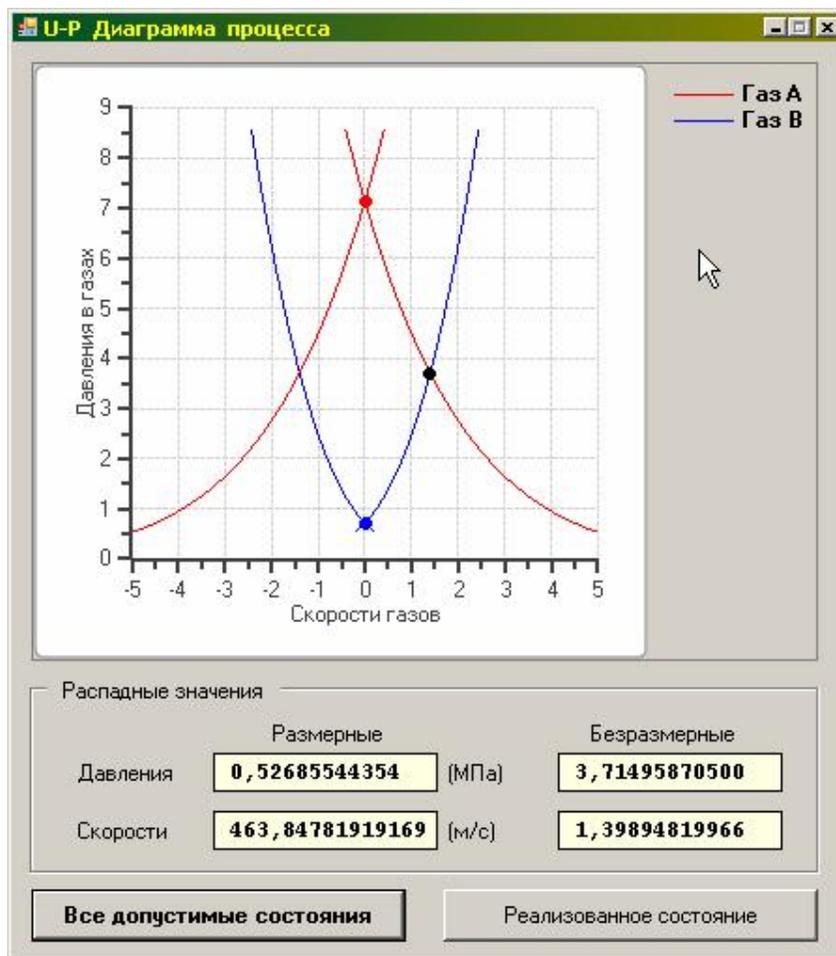


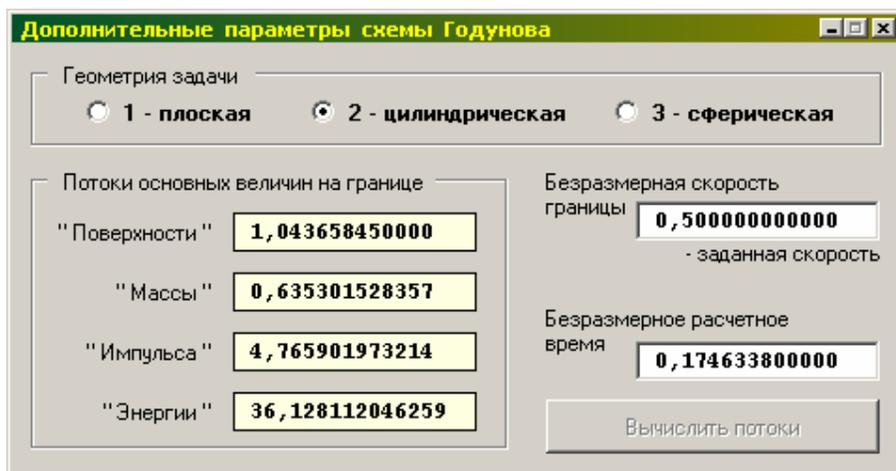
Рис.1. Дочерняя форма приложения «Raspad» с  $(u, p)$  диаграммой.

ресурсов. При этом результаты, полученные в ходе численного эксперимента, по точности и корректности не уступают данным, взятым из натуральных испытаний, а преимущества численного эксперимента с экономической точки зрения очевидна.

Основной расчетный алгоритм предлагаемого численного эксперимента построен по схеме Годунова [3] на равномерной неподвижной эйлеровой сетке. Этот метод широко известен, а его качественные преимущества в данном классе задач перед другими конечно-разностными методами не подвергаются сомнению. Нам удалось формализовать алгоритм этого метода таким образом, что пространственная мерность конкретной задачи учитывается только лишь путем выбора соответствующих процедур из разработанной библиотеки.

Для тестирования функций из этой библиотеки, либо для выполнения контрольных отладочных действий в рамках более сложных численных алгоритмов, реализованных на основе схемы Годунова, разработано отдельное пользовательское приложение «Raspad».

Эта программа позволяет разработчику рассчитать основные параметры течения, возникающего в результате «распада разрыва» (первый этап схемы



*Рис. 2. Дополнительные параметры схемы Годунова*

Годунова) на границе между двумя газовыми ячейками, находящимися в различных термодинамических состояниях.

Для анализа работы схемы Годунова (на втором ее этапе) пользователю программы «**Raspad**» предоставляется возможность проанализировать  $(u, p)$  и  $(x, t)$  диаграммы процесса «распада разрыва» как в размерной, так и безразмерной формах записи числовых данных (см. рис. 1).

Если планируется выполнение численного эксперимента с подвижными границами ячеек, например, с целью выделения сильных разрывов газодинамических функций – головной ударной волны или контактной поверхности, разработчик для выбранной им скорости движения границы ячейки может получить все данные по «потокам» для любой из геометрий разностной сетки: декартовой, цилиндрической или сферической, см. рис. 2.

Программа «**Raspad**» является только первым звеном в цепи тестирующих элементов, обеспечивающих контроль правильности функционирования всего комплекса программных компонентов, реализующих данный численный эксперимент.

При воздействии взрывной ударной волны на объекты основным разрушающим их фактором является изменяющийся во времени перепад давления, непосредственно действующий на элементы конструкций.

Поэтому в результате численного эксперимента мы должны получить исчерпывающую информацию о распределении давления в каждой точке расчетной области в каждый момент времени, и на основе этой информации вычислить основные параметры ударно-волнового воздействия взрывной волны на объекты.

Очевидно, что речь идет о проблеме сохранения и последующей обработки значительных массивов данных. Численный эксперимент, особенно в трехмерной пространственной постановке, требует значительных временных затрат для достижения конечного результата. Поэтому, проведение дополнительных экс-

периментов для получения данных для различных частей расчетной области при одних и тех же начальных данных не представляется оправданным. Следует так организовать «сбор» данных в ходе численного эксперимента, чтобы после завершения вычислений, непосредственно моделирующих физический процесс, приступить к детальной и осмысленной проработке их результатов.

Такая задача может быть решена только путем формализации структуры данных численного эксперимента и разработки отдельных программ, способных обрабатывать такие массивы данных.

В связи с этим нами был разработан принцип, в соответствии с которым любой численный эксперимент сопровождается созданием двух основных файлов данных, форматы и расширения которых **\*.summ** и **\*.data** являются предустановленными.

Для рационального использования дискового пространства персонального компьютера и для простоты программирования был выбран двоичный формат, позволяющий, помимо прочего, осуществлять прямой доступ к данным.

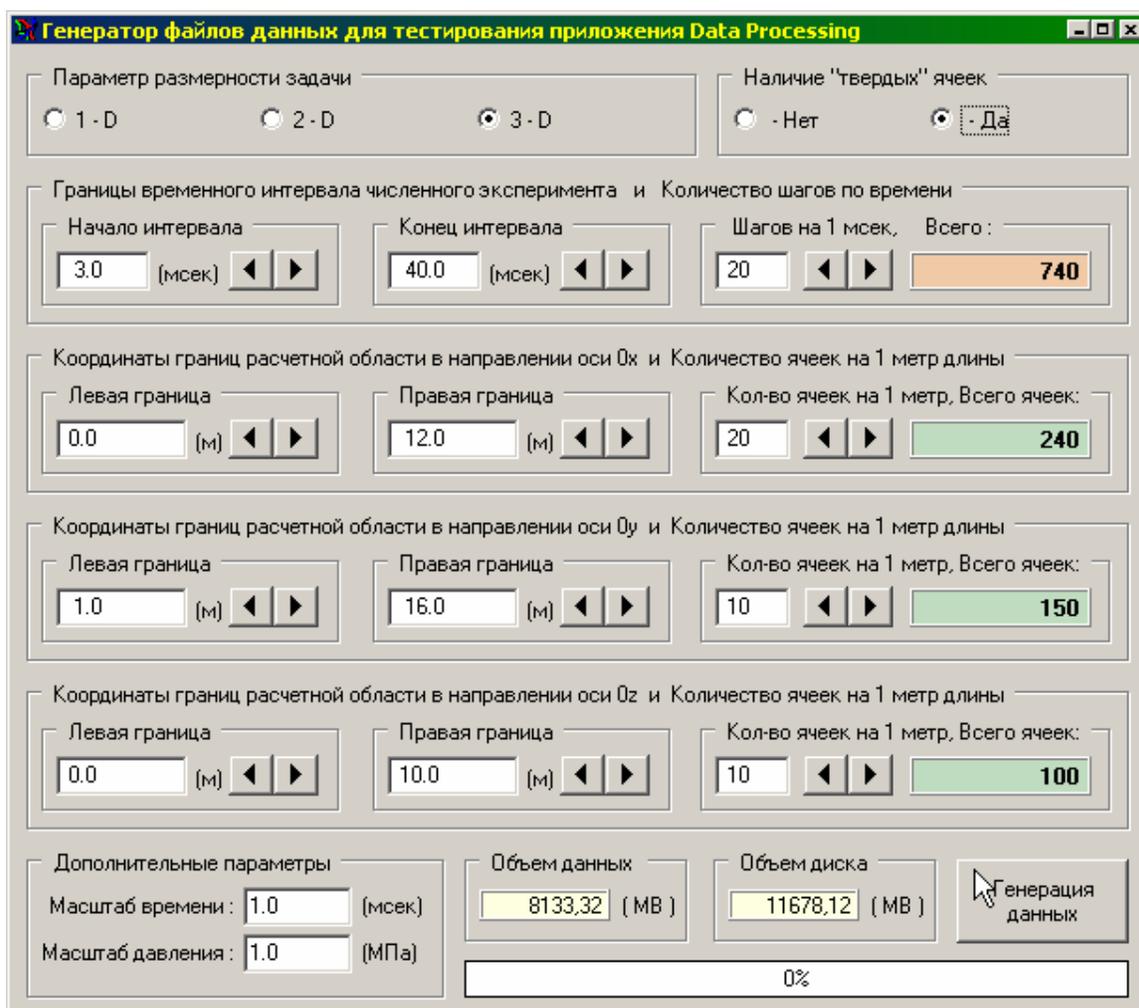
При реализации конкретных вычислений символ **\***, как это принято в современном программировании, заменяется на уникальное имя проекта.

Файл, имеющий расширение **\*.summ**, является базовым файлом, содержащим ключевую информацию о результатах численного эксперимента, а также параметры, позволяющие осуществлять корректный доступ к данным, размещенным в файле с расширением **\*.data**. Речь идет о таких параметрах задачи, как ее пространственная мерность; наличие, либо отсутствие непроницаемых объектов в расчетной области; количество шагов по времени, выполненных в ходе численного эксперимента; флаги условий завершения вычислений и т.д.

Второй файл – **\*.data** – содержит данные о параметрах газа во всех газовых ячейках расчетной области, зафиксированные на всех шагах по времени для данного численного эксперимента. Объем данного файла весьма значителен, и этот факт необходимо учитывать при подготовке компьютера для проведения каждого последующего численного эксперимента. Чтобы подчеркнуть существенность данного момента, отметим, что увеличение количества ячеек расчетной области в 2 раза при неизменных ее размерах, повлечет увеличение объема файла **\*.data** в 16 раз для трехмерной пространственной задачи.

Когда же объемы сохраняемой информации составляют десятки гигабайт, возникает проблема извлечения из этого множества тех данных, которые интересуют нас в конкретной точке расчетного пространства. Решение этой задачи удалось найти путем использования возможностей современного компилятора **Intel®Fortran Compiler** в совокупности с компилятором **MS C#**.

В соответствии с принципами построения наукоемких приложений, о которых было сказано выше, при разработке непосредственно системы обработки данных было дополнительно выполнено проектирование приложения **Data Generator**, «эмулирующего» результаты численного эксперимента для некоторого виртуального нестационарного газодинамического процесса, «проходящего» в некоторой области пространства, содержащей отдельные непроницаемые объекты [4]. Время создания такого «виртуального» результата в сотни раз меньше чем непосредственный прикладной газодинамический расчет.



*Рис. 3. Основная форма приложения **Data Generator***

Поэтому приложение **Data Generator** носит сугубо вспомогательный характер. Оно, прежде всего, предназначено для тестирования основного приложения **Data Processing**, обрабатывающего непосредственные результаты численных экспериментов. Помимо этого, **Data Generator** позволяет обрабатывать вопросы файлового обмена между расчетной частью эксперимента и обрабатывающей программой, а также соответствия форматов файлов ввода-вывода данных, см. рис. 3.

Интуитивно понятный интерфейс приложения **Data Generator** позволяет пользователю задавать границы временного интервала для виртуального численного эксперимента и количество шагов по времени, а также геометрические параметры расчетной области. При этом в каждой «ячейке» такой расчетной области генерируется дискретная зависимость скалярного параметра (давления) от времени, представляющая собой некоторую осциллирующую функцию.

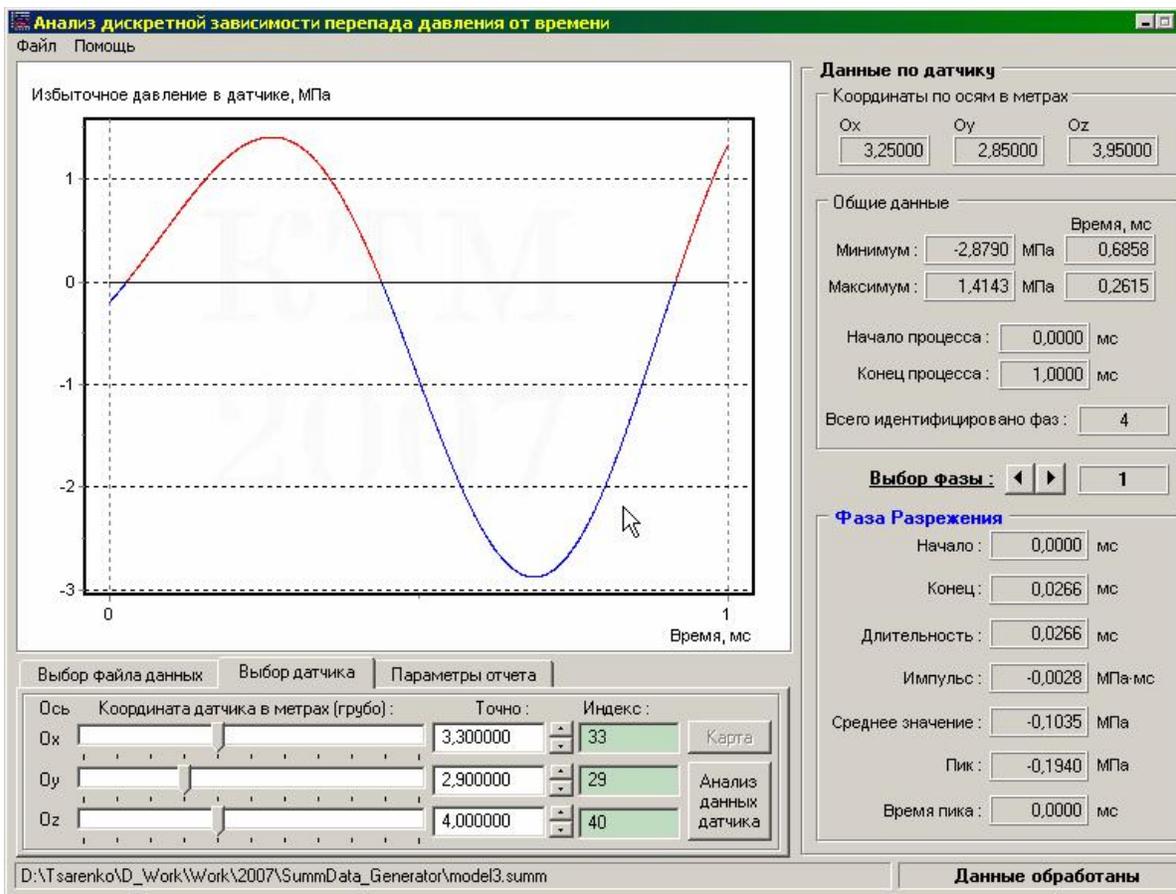


Рис. 4. Основная форма приложения *Data Processing*

Как уже отмечалось выше, приложение **Data Processing** предназначено для обработки полученных результатов (файл \*.data) с целью их визуализации и преобразованию к форме экспертных данных, характеризующих исследуемое газодинамическое состояние в выбранной точке пространства, см. Рис. 4.

Данное приложение рассчитано на исследование дискретной зависимости  $\Delta p(t)$  – безразмерного перепада давления от безразмерного времени. Перевод данных в размерную форму производится на основе масштабов, которые размещаются в файле \*.summ. Количественный анализ зависимости  $\Delta p(t)$  дает такие характеристики, как фазы сжатия-разрежения, максимумы и минимумы для каждой фазы, импульсы фаз, средние значения функции и т.д.

Математическая корректность такой обработки была проверена на тестовом примере, когда дискретная зависимость  $\Delta p(t)$  строилась на основе некоторой функции, заданной аналитически. Это позволило нам, во-первых, определить погрешность, допускаемую нашим алгоритмом обработки, и, во-вторых, оценить корректность применяемого для анализа дискретных данных сплайн-интерполирования (квадратичные сплайны).

Анализ результатов газодинамического процесса в выбранной точке пространства завершается созданием отчета в виде документа **MS Word**, куда заносятся все данные с основной формы приложения **Data Processing**, включая

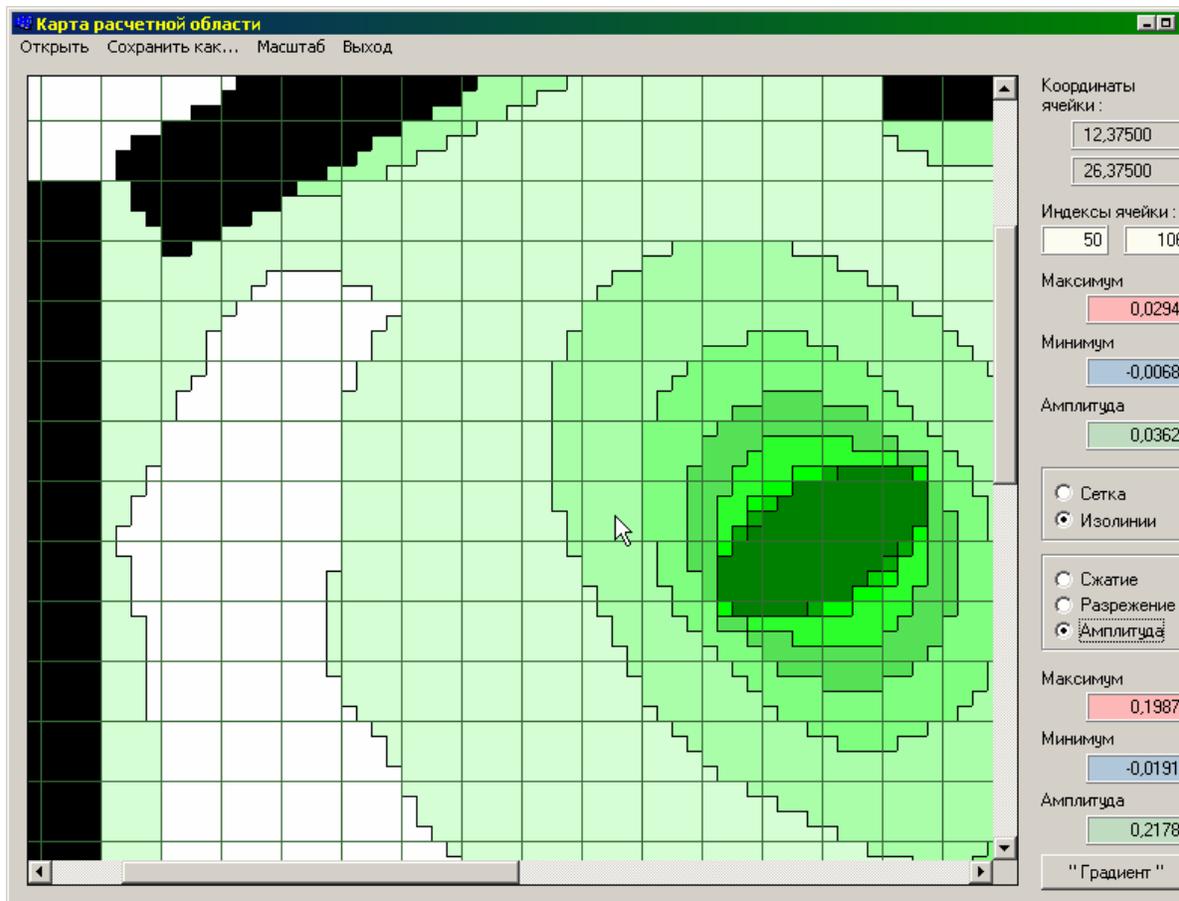
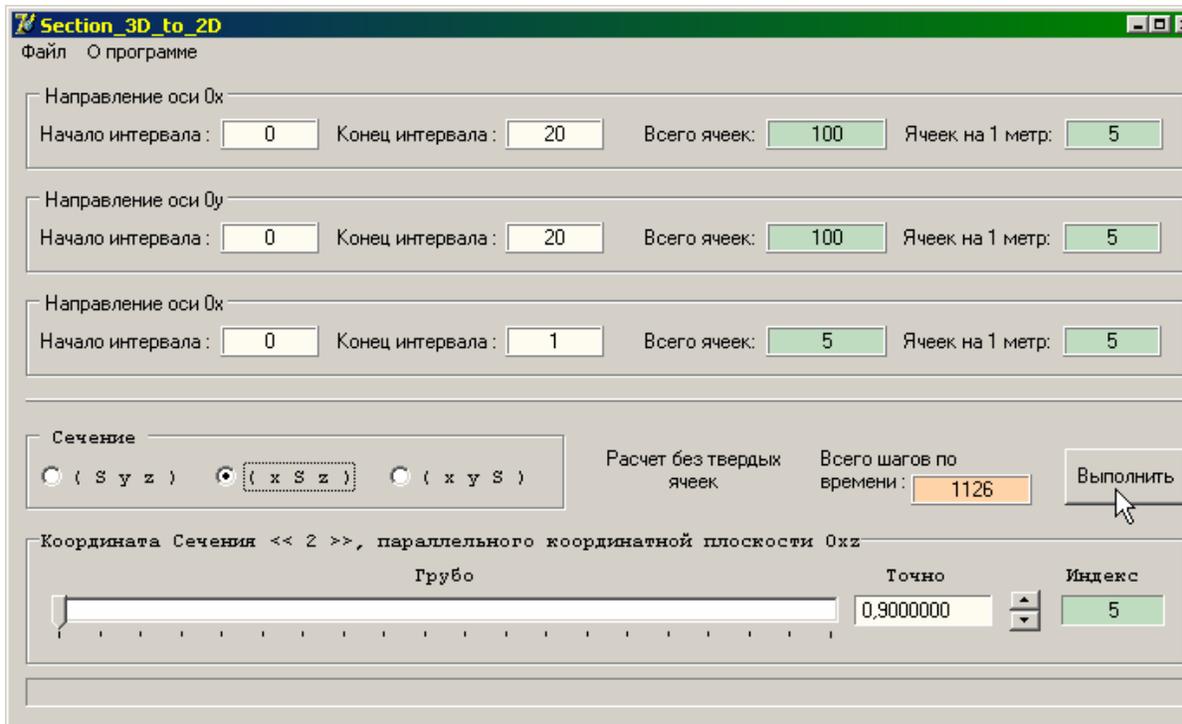


Рис. 5. Основная форма приложения 2D Map.

график зависимости  $\Delta p(t)$ . Это позволяет исследователю получать непосредственный протокол (отчет) численного эксперимента для дальнейшего изучения или документирования. Объем этого протокола, к сожалению, не позволяет продемонстрировать такой отчет в рамках данной публикации.

Для формирования дополнительной информации по результатам численного эксперимента разработано приложение **2D Map**, визуализирующее сложную газодинамическую картину происходящего процесса распространения воздушной ударной волны и ее взаимодействия с различными объектами (препятствиями). Входными данными этой программы также являются файлы **\*.summ** и **\*.data**. Здесь мы можем наблюдать распределения перепадов давлений  $\Delta p(t)$  (как сжатие, так и разрежение) по поверхности исследуемых объектов за все время численного эксперимента. Пользователю программы **2D Map** предоставляется возможность построения изолиний (режим «Изолинии») для  $\Delta p(t)$ , а также детального исследования решения для каждой ячейки (режим «Сетка»), см. рис. 5.

Для обработки данных **3D** эксперимента мы разработали вспомогательную программу **Section** (см. рис.6), позволяющую из результатов **3D** эксперимента формировать данные по некоторому ортогональному к координатным осям се-



*Рис. 6. Основная форма приложения Section*

чению, представляющему уже **2D** газодинамическое распределение. После этого данные могут быть обработаны приложением **2D Map**.

Отдельным элементом разработанной методики по созданию ПО для численных экспериментов является этап формализации и подготовки данных для непосредственной расчетной части. Это очень сложный и кропотливый этап, включающий в себя математическую постановку задачи, ее конечно-разностный аналог, структуру данных, порядок их задания пользователем и контроль их корректности, и, наконец, собственно компьютерное приложение.

Концепция подготовки данных для эксперимента требует создания папки проекта, в которой будут сохраняться, редактироваться и обрабатываться его результаты. Для контроля хода вычислений со стороны пользователя потребовалось специальным образом организовать программные единицы (в виде динамической библиотеки) и перевести интерфейсную часть программы (реализованной на **C#**) в незащищенный режим.

В качестве отдельной тестовой программы **3D Vox** была реализована трехмерная пространственная задача о разлете газового облака в виде эллипсоида (параллелепипеда или цилиндра) внутри производственного помещения, обладающего проемами. Подробный анализ результатов вычислений по этой задаче с указанием ее полной математической постановки и описанием самого приложения будет предметом следующей публикации.

Настоящая работа выполнена на кафедре теоретической механики ОНУ имени И.И.Мечникова в рамках г/б НИР № 179 «Применение параллельных вы-

числений к проблеме численного моделирования процессов распространения детонационных и взрывных волн в трехмерном пространстве».

### **Литература:**

1. *Гирин А. Г., Абрамова А. В.* Исследование динамики взрывных волн методами численного эксперимента // Физика аэродисперсных систем. – Одесса: Астропринт, 2004. – Вып. 41. – С. 249-264.
2. *Асланов С.К., Царенко А.П., Драгуновский Н.Н.* Математическое моделирование процесса воздействия взрывной волны на объекты // Вісник Одеського державного університету. Сер.: фіз.-мат. науки. – 2003. – Т.8, вип..2. – С.156-162.
3. *Годунов С.К. и др.* Численное решение многомерных задач газовой динамики. – М.: Наука, 1976. – 400 с.
4. *Брайлян Ю. Н., Собченко Т. А., Драгуновский Н. Н.* Компьютерная обработка результатов численных экспериментов на базе платформы .NET // Матеріали ІV науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, ДонНТУ, Донецьк – 2008. – С. 422-424.

***Драгуновський М.М., Царенко О.П., Кошелева А.С., Биченко К.Д.***

### **Методика чисельного експерименту щодо розв'язування одного класу задач газової динаміки**

#### **АНОТАЦІЯ**

*Розроблено та підлагоджено методику створення прикладного програмного забезпечення, що реалізує чисельний експеримент по проблемам розповсюдження вибухових ударних хвиль та їх взаємодії із різноманітними об'єктами.*

***Dragunovsky N.N., Tsarenko A.P., Kosheleva A.S., Bychenko K.D.***

### **Numerical experiment method of one class gas dynamics problems solution**

#### **SUMMARY**

*Method of application software elaboration was developed and debugged, realizing a numerical experiment on explosive shock waves propagation problems and their interaction with different objects.*

**Кириян С.В., Алтоиз Б.А.**

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
кафедра физики твердого тела*

### **Влияние примеси воды на вязкость микронных прослоек синтетических масел на основе полиальфаолефинов и полигликоля**

*Примесь воды в синтетических маслах на основе полигликоля и полиальфаолефинов по-разному сказывается на реологии их микронных прослоек между стальными подложками. В таких прослойках вязкость заводских масел отличается от вязкости, указываемой в их паспортных данных, и зависит от скорости сдвиговой деформации. Это объясняется структурированностью масляных прослоек – наличием в них ориентированных приповерхностных полимолекулярных слоев, определяющих противоизносные свойства смазки в режимах смешанного трения. При добавлении воды (до  $C_{об} \sim 1\%$ ) вязкость прослоек понижается, что связывается с разрушением таких слоев в них. Для лиофобного масла на основе полиальфаолефинов дальнейшее повышение концентрации воды понижает его вязкость, что может привести к резкому возрастанию износа трибоузла. Для масла на основе полигликоля такое повышение (до  $C_{об} \sim 10\%$ ) приводит к образованию стойких эмульсий, вязкость которых не зависит от концентрации воды, не нарушая его нормальный эксплуатационный режим.*

Содержание воды в маслах – один из основных их браковочных показателей, является важным фактором, существенно уменьшающим срок эксплуатации узлов трения [1 – 4]. Производители масел устанавливают строгие нормы максимально допустимой концентрации воды в них, однако, в зависимости от условий эксплуатации, эти нормы существенно отличаются. Так, в моторных маслах максимально допустимая концентрация содержания воды  $C_{об} < 1\%$ . Ее наличие значительно влияет на антифрикционные свойства масел, ускоряя процесс окисления, вызывает гидролиз гидролитически неустойчивых компонентов масла, в частности, присадок – солей металлов [5]. При взаимодействии масел с водой образуются неустойчивые смеси, опасность появления которых заключается в вымывании присадок и уменьшении вязкости за счет повышения температуры в зоне контакта, что может привести к продавливанию масляной пленки, катастрофическому износу трущихся деталей механизма и выходу его из строя. К таким маслам относятся, в частности, синтетические на основе полиальфаолефинов.

Однако существует и группа масел, вода в которых является неотъемлемым элементом [5]. Такие масла, помимо своего основного функционального назначения – предотвращения контакта трущихся деталей, еще служат и для теплоотвода из зоны взаимодействия. Обеспечение стойкости таких смесей происходит за счет ввода в масла эмульгаторов (соли жирных и нафтеновых кислот), в результате чего возникают устойчивые обратные эмульсии (в/м), стабилизированные мылами с поливалентным катионом – на поверхности капелек воды протекает адсорбция полярных концов длинных и гибких углеводородных

участков молекул мыл [6]. Такие дисперсные системы агрегативно устойчивы, т.к. капельки оказываются изолированными одна от другой, и при механическом перемешивании равномерно распределяются в воде, образуя стабильную эмульсию, в ряде случаев с повышенной, по отношению к компонентам системы, вязкостью [7]. Примером таких масел являются высоко гигроскопичные синтетические масла на основе полигликолей, широко применяющиеся в разных отраслях промышленности (СОЖ, для смазки подшипников, насосов, в циркуляционных системах смазки компрессоров). В системах смазки двигателей применение масел на основе полигликоля, однако, недопустимо ввиду высокой коррозионной активности в присутствии продуктов сгорания топлива.

Изменяется с попаданием в смазочную жидкость воды и такое важнейшее эксплуатационное свойство масел как их вязкость [8]. Нормальный режим узлов трения возможен лишь в определенной области как температуры, так и вязкости (существенно зависимой от температуры) смазки. Поэтому рабочие параметры масла – вязкость и индекс вязкости – его обязательные паспортные данные. Естественно, что эти параметры характеризуют заводское масло только лишь до максимально допустимых посторонних примесей в нем, в частности, концентрации воды. Нормы ее допуска определяются производителями после установления степени влияния воды на эти параметры. Однако, как вязкость масла и индекс вязкости, так и установленное влияние на них примесей (и воды, в частности) действительны лишь для работы трибоузла в режиме жидкостного трения, когда трущиеся поверхности полностью разделены слоем масла толщиной  $D > 1 \div 2$  мкм. В режимах смешанной смазки, когда толщина масляных прослоек незначительна ( $\sim 0.1 \div 1$  мкм), вязкость и ее индекс отличаются от паспортных данных, полученных для «объемного» масла, свойства которого не изменены влиянием поверхностей, ее ограничивающих: в малом объеме жидкость, в результате действия стенок, изменяет свои физические свойства. Способность таких тонких масляных прослоек к структурированию и обуславливает необходимую антифрикционность поверхностей трения [9].

Структура в пленке изотропной жидкости может проявиться, в частности, вследствие наличия на ограничивающих ее подложках структурно измененных пристенных эпитропно-жидкокристаллических (ЭЖК) слоев [10]. В ряде работ [9, 11, 12] была установлена взаимосвязь таких слоев со смазочной способностью и было показано, что последняя определяется не только присадками, вводимыми в масла для улучшения их эксплуатационных свойств [13], но и легированием ПАВ, способствующими организации ЭЖК в прослойках. Присадки ПАВ и соответствующая подготовка твердых подложек триады трения влияют и на тип ориентации (гомеотропный или планарный) молекул ЭЖК слоя [11].

Впоследствии была установлена [14, 15] прямая взаимосвязь между структурной упорядоченностью прослойки с ЭЖК слоями и ее вязкостью – появление ЭЖК слоев приводит к отличию эффективной вязкости такой неоднородной прослойки от вязкости масла в «объеме». Так, гомеотропная ориентация молекул ЭЖК слоя в прослойке повышает (и тем значительней, чем тоньше прослойка и, соответственно, выше доля ЭЖК в ней) ее вязкость, а планарная, напротив, понижает. Иная температурная зависимость вязкости структуриро-

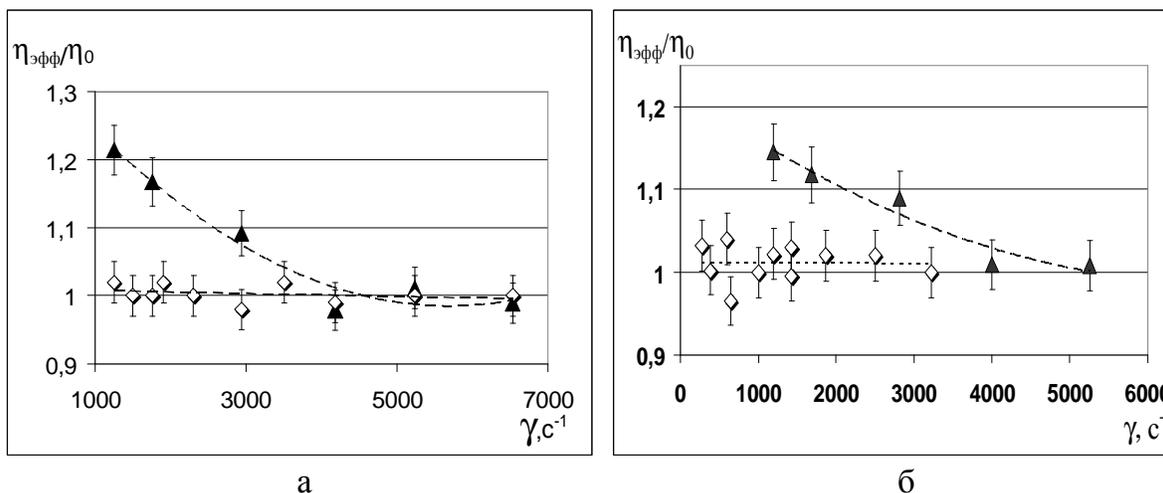
ванных слоев определяет индекс вязкости прослойки, отличающийся от указанного для эксплуатации масла в его паспорте. Структурированность прослойки приводит и к неньютоновскому характеру ее течения – нехарактерной для масла в «объеме» зависимости вязкости от скорости сдвиговой деформации.

Поэтому измерение такого чувствительного к толщине прослойки, ее течению и температуре свойства масла как вязкость и установление влияния на нее этих и иных факторов (содержание механических примесей, воды, добавки серы и фосфора, прогрева и материала подложки) именно в тонких прослойках, «работающих» в реальных условиях эксплуатации, безусловно, актуально в прикладном отношении. Теоретическое значение таких исследований состоит в возможности использования результатов измерений структурно чувствительной вязкости прослойки с ЭЖК слоями для установления структурных особенностей последних, влияния на них тех же и др. факторов, уточнения представлений о природе и организации ЭЖК состояния.

С использованием метода [16] – измерения оптической анизотропии в тонких прослойках жидкости, С.А. Ханмамедовым с сотрудниками установлено, что вода отрицательно сказывается на ориентационной упорядоченности и толщине пристенных структурированных слоев минеральных масел. Однако существенным недостатком этих опытов было то, что они проводились в сравнительно толстых ( $D \gtrsim 15$  мкм) прослойках и при отсутствии течения в них. Реальные же узлы трения работают в различных режимах смазки (в том числе и смешанном, при  $D \lesssim 1$  мкм), при нормальных и тангенциальных напряжениях в прослойке (за счет сдвиговых деформаций, обусловленных перемещением трущихся поверхностей относительно друг друга).

Влияние примеси воды на вязкость микронных прослоек смазочных синтетических масел в работе исследовалось установлением реологических кривых – зависимости «эффективной» вязкости  $\eta_{\text{эфф}}$  [15] таких прослоек от скорости сдвиговой деформации в них при разной объемной концентрации  $C_{\text{об}}$  % воды, добавляемой в препарат. Измерения вязкости  $\eta_{\text{эфф}}$  прослоек (толщиной  $D = 1.5 \div 50$  мкм) и установление ее зависимости от скорости сдвигового течения  $\gamma$ ,  $\text{с}^{-1}$  проводилось ротационным вискозиметром по методике, описанной в [15]. Динамическую триаду трения моделировала прослойка масла в ротационной паре стальных коаксиальных цилиндров, при вращении одного из которых в прослойке устанавливалось куэттовское течение. Значения «объемной»  $\eta_0$  вязкости препаратов, структурно не измененных поверхностными силами подложки, определялись капиллярными вискозиметрами ( $\emptyset \sim$  мм) и в «толстых» (40 ÷ 60 мкм) прослойках ротационного вискозиметра. Отличие  $\eta_{\text{эфф}}$  от его значения  $\eta_0$  в «объеме» – ( $\eta_{\text{эфф}}/\eta_0 \neq 1$ ) свидетельствовало о наличии структуры (и, соответственно ЭЖК слоев) в прослойках исследуемых жидкостей. Зависимость относительной вязкости ( $\eta_{\text{эфф}}/\eta_0$ ) прослоек различной толщины  $D$  от скорости деформации  $\gamma$  использовалась для оценки реологических характеристик ЭЖК слоя.

Одним из направлений повышения эксплуатационной надежности трибосопряжений является разработка и внедрение масел на синтетической основе,



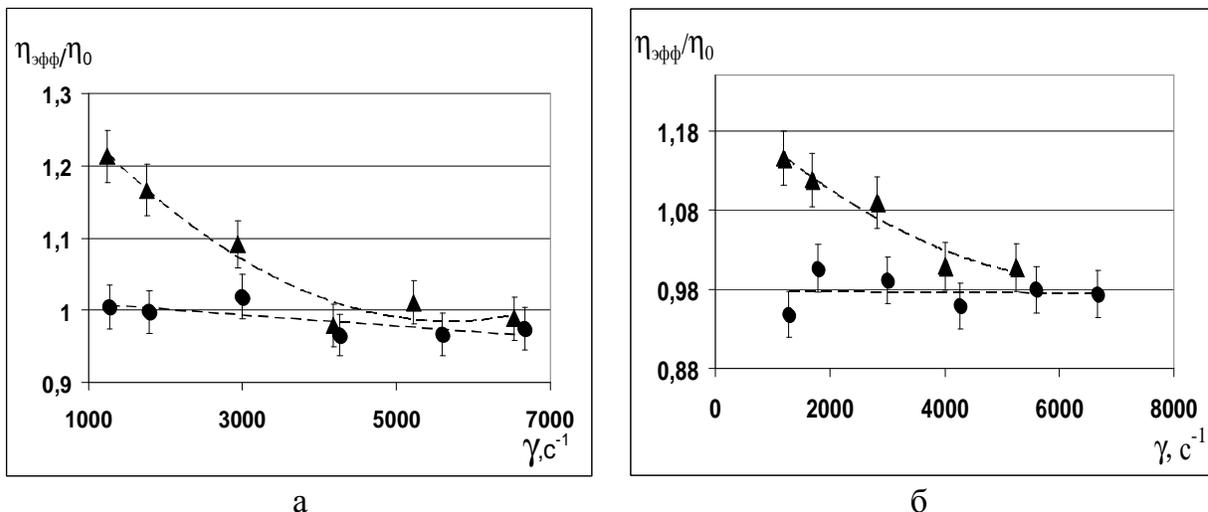
**Рис.1.** Зависимость относительной вязкости микронных прослоек заводских синтетических масел от приложенных скоростей деформаций:  
*а* – масло SAE 5W40, *б* – масло BP 180.  
 Толщина прослоек *D*: ▲ – 1.5 мкм; ◇ – 4.5÷50 мкм.  $T = 295 \div 297$  К.

обладающих лучшими, в сравнении с маслами минеральными, характеристиками. По отношению к содержанию воды в синтетических маслах, как было сказано выше, есть два типа таких масел. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны моторное синтетическое масло SAE 5W40 на основе полиальфаолефинов (PAO) и компрессорное масло BP180 на основе полигликоля.

На рис. 1 представлены реологические характеристики микронных прослоек ( $D = 1.5 \pm 0.2$  мкм) таких двух заводских масел – исходных (без примеси воды).

Как следует из рис.1, вязкость тонких ( $D \approx 1,5$  мкм) прослоек для масел SAE 5W40 (*а*) и BP 180 (*б*) при малых скоростях деформаций выше величины их вязкости в «объеме»  $\eta_0$  ( $\eta_{эфф}/\eta_0 \sim 1.2 \div 1.3$  при  $\gamma \rightarrow 0$ ). С увеличением скорости сдвиговой деформации вязкость уменьшается и стремится к «объемному» значению ( $\eta_{эфф}/\eta_0 \rightarrow 1$  при  $\gamma \sim 4000$  с<sup>-1</sup>).

В более «толстых» прослойках ( $D = 4.5 \div 50$  мкм) такие закономерности для обоих масел отсутствовали: даже при малых скоростях сдвига ( $\gamma = 50 \div 500$  с<sup>-1</sup>) коэффициент вязкости соответствовал его значению в «объеме». Повышенное значение вязкости прослоек толщиной  $D \approx 1.5$  мкм синтетических масел связано с наличием в них структурированных приповерхностных ЭЖК слоев с преимущественно гомеотропной ориентацией молекул. При возрастании скорости сдвиговой деформации (до  $\gamma \sim 4000$  с<sup>-1</sup>) вязкость прослоек уменьшается до ее «объемного» значения  $\eta_0$ . Это свидетельствует о разрушении более вязких ЭЖК слоев – уменьшении их толщины и (или) упорядоченности и приближении прослойки жидкости к ее изотропному состоянию. Отсутствие таких закономерностей для прослоек толщиной  $D > 5$  мкм связано с тем, что вклад тонких структурированных слоев, в силу их малой относительной доли в таких «толстых» прослойках, не оказывает заметного влияния на их реологию.



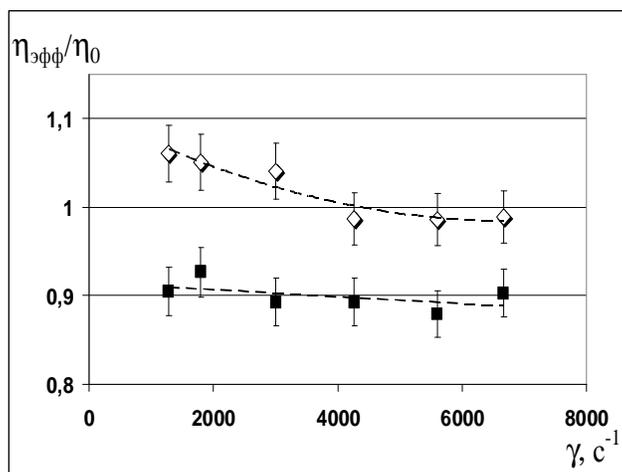
**Рис. 2.** Зависимость относительной вязкости прослоек толщиной  $D \sim 1.5$  мкм синтетических масел заводских и с добавкой воды ( $\sim 1\%$ ) от приложенных скоростей деформаций: а – масло SAE 5W40, б – масло BP 180.  $\blacktriangle$  –  $C_{\text{об}}=0\%$  (заводское);  $\bullet$  –  $C_{\text{об}} \sim 1\%$ .  $T = 292 \div 300$  К.

Ввиду того, что наличие структурированных ЭЖК слоев было установлено в прослойках масел толщиной  $D \approx 1.5$  мкм, исследование влияния концентрации воды на их свойства проводилось в прослойках именно таких толщин.

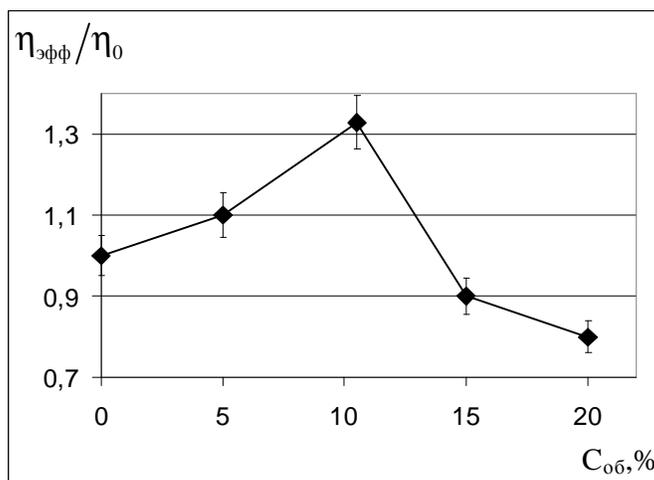
На рис.2 представлены экспериментальные реологические кривые – зависимости относительной вязкости препаратов от скорости сдвиговой деформации, характеризующие такие микронные прослойки заводских синтетических масел и с примесью воды (объемной концентрацией  $C_{\text{об}} \sim 1\%$ ).

Как следует из рис. 2, добавление  $\sim 1\%$  воды приводит к существенному изменению реологии прослоек исследуемых препаратов. Для прослойки масла с водой коэффициент относительной вязкости уже не зависит от скорости сдвиговой деформации, и вязкость прослоек соответствует ее значению в «объеме» –  $\eta_{\text{эфф}}/\eta_0 \approx 1$ . Такой ньютоновский характер течения жидкости с коэффициентом, соответствующим ее вязкости в «объеме», свидетельствует о разрушении структурной упорядоченности пристенных слоев и их изотропности. Деструкция структуры слоев может быть обусловлена пространственной переориентацией их молекул, следствием которой является ухудшение триботехнических характеристик масляной прослойки.

Дальнейшее увеличение концентрации воды в препаратах, однако, по-разному отразилось на реологических характеристиках микронных прослоек ( $D \approx 1.5$  мкм) масел на основе PAO и полигликоля. На рис.3 представлены их зависимости вязкости от скорости деформаций для концентрации воды  $C_{\text{об}} \approx 5\%$ .



**Рис. 3.** Зависимость относительной вязкости микронных прослоек толщиной  $D \gg 1.5$  мкм синтетических масел с добавкой воды ( $C_{об} \gg 5\%$ ) от приложенных скоростей деформаций:  $\diamond$  - масло BP 180;  $\blacksquare$  - масло SAE 5W40.  $T = 292 \div 300$  K.



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента относительной вязкости прослойки толщиной  $D \gg 1.5$  мкм синтетического масла на основе полигликоля от объемной концентрации добавленной воды.  $T=292 \div 298$  K.

Как следует из рис. 3, повышение концентрации воды для масла на основе PAO приводит к уменьшению (на  $\sim 10\%$ ) его «объемной» вязкости в сравнении с заводским (без примеси воды) маслом ( $\eta_{эфф}/\eta_0 \approx 0.9$ ). Напротив, для масла на полигликолевой основе, увеличение в нем концентрации воды повышает вязкость прослойки по отношению к ее «объемному» значению. С ростом скорости сдвигового течения, как и ранее, «эффективная» вязкость  $\eta_{эфф}$  уменьшается и стремится к «объемному» значению.

Снижение вязкости смеси масла на основе PAO с водой может быть объяснено существенным влиянием маловязкого (в сотни раз меньшей вязкости) компонента на общую вязкость системы. Повышенное же значение вязкости прослойки масла на основе полигликоля и слабовыраженный неньютоновский

характер течения эмульсии может быть описан в рамках классической реологической модели Эйнштейна для течения водно-масляной эмульсии [6]: наличие частиц дисперсной фазы (микрокапель воды) ведет к увеличению вязкости.

Для установления максимально допустимой концентрации воды в масле на основе полигликоля, при которой проявляются наблюдаемые реологические особенности, исследовалось влияние на его вязкость содержания воды. На рис.4 представлена зависимость коэффициента относительной вязкости  $\eta_{\text{эфф}}/\eta_0$  прослойки масла толщиной  $D \approx 1.5$  мкм от концентрации ( $C_{\text{об}}$ , %) содержащейся в ней воды.

Наблюдаемое (рис.4) возрастание вязкости прослойки при увеличении примеси воды (до  $C_{\text{об}} \sim 10\%$ ) может быть связано с появлением ее микрокапелек (коалесценция) и их укрупнением. Дальнейшее рост концентрации (начиная с  $C_{\text{об}} > 10\%$ ) приводит к понижению вязкости, что может быть объяснено переходом коалесценции к расслоению и образованию двух макрофаз: масло и вода.

Стабильное значение вязкости масла на основе полигликоля, даже при значительном отличии от допустимого (условиями эксплуатации) содержания в нем воды, выгодно отличает этот тип масла в сравнении с минеральными и синтетическими на основе РАО. Однако, как было отмечено выше, использование гигроскопичных масел на основе полигликолей в качестве моторных недопустимо.

Таким образом, в исследованиях вязкостных характеристик тонких прослоек синтетических масел на основе РАО и полигликоля установлено, что содержание воды ( $C_{\text{об}} \sim 1\%$ ) отрицательно сказывается на свойствах их приповерхностных ЭЖК слоев, вызывая уменьшение как толщины, так и структурной упорядоченности в них. Это влечет за собой ухудшение трибологических параметров узлов трения, работающих в режимах граничной смазки. Последующее возрастание примеси воды в лиофобном масле на основе РАО ведет к дальнейшему понижению его вязкости. Для масла на основе полигликоля такое возрастание примеси воды (до  $C_{\text{об}} \sim 10\%$ ) приводит к образованию устойчивых водно-масляных эмульсий со стабильными вязкостными характеристиками, и потому слабо отражается на исходных эксплуатационных параметрах узлов трения, в частности, при их выходе на гидродинамический режим.

#### Литература:

1. *Кожекин А.В., Лаихи В.Л., Виннер А.Б.* Влияние воды на противоизносные и противозадирные свойства трансмиссионных масел // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1978. – №4. – С. 18–20.
2. *Корнеев С.В., Дудкин В.М., Колунин А.В.* Обводнение и коллоидная стабильность моторных масел // Химия и технология топлив и масел. – 2006. – №4. – С. 33–34.
3. *Кожекин А.В., Лаихи В.Л., Виннер А.Б.* Влияние воды на эффективность противоизносных присадок // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – №4. – С. 33–35.

4. *Заскалько П.П., Пучков В.Н.* Изменение свойств трансмиссионных масел при длительной бессменной работе // Трение. Износ. Смазка. – 2008. – Т 10. – №2. – С. 41–44.
5. *Кокорин В.Н.* Применение смазочно–охлаждающих технологических жидкостей в производстве прокатки листового материала / *Кокорин В.Н., Титов Ю.А.* – Ульяновск, 2004. – 57 с.
6. *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 511 с.
7. *Кламманн Д.* Смазки и родственные продукты. – М.: Химия, 1988. – 488 с.
8. *Фукс Г.И.* Вязкость и пластичность нефтепродуктов. – М., 2003. – 327 с.
9. *Ахматов А.С.* Молекулярная физика граничного трения. – М.: Наука, 1964. – 541 с.
10. *Алтоиз Б.А.* Физика приповерхностных слоев жидкости / *Б.А. Алтоиз, Ю.М. Поповский.* – Одесса: Астропринт, 1996. – 153 с.
11. *Поповский Ю.М., Сагин С.В., Гребенюк М.Н.* Влияние ориентационной упорядоченности в граничных смазочных слоях на триботехнические характеристики узлов трения // Судовые энергетические установки: науч.-техн. сб. – 1998. – № 1. – С.102 – 104.
12. *Иванов В.Е., Золотовицкий Я.М., Иванова Н.И.* Структурирование смазочных композиций жидкокристаллическими соединениями // ХТТМ. – 1998. – №2. – С.17 – 19.
13. *Беркович И.И.* Трибология / *Беркович И.И., Громаковский Д.Г.* – Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 2000. – 267 с.
14. Поверхностные силы / *Дерягин Б.В., Чураев Н.В.* – М.: Наука, 1985. – 398с.
15. *Алтоиз Б.А., Асланов С.К., Бутенко А.Ф.* Ротационный вискозиметр для исследования микронных прослоек// Физика аэродисперсных систем. – 2005.– №. 42. – С. 53 – 65.
16. *Дерягин Б.В., Силенко Г.П., Поповский Ю.М.* Оптическая анизотропия граничных слоев, образованных на поверхности стекла // Доклады АН СССР. – 1972. – Т.207. – №5. – С.1153–1156.

*Sergiy V. Kiriyan, Boris A. Altoiz*

## **Water additive effect upon micron interlayer viscosity of fully synthetic polyglycol and polyalphaolefin oils**

### **SUMMARY**

*Water additive in fully synthetic polyglycol and polyalphaolefin oils differently affects rheology of their micron interlayers between steel substrates. Such industrial oil interlayers viscosity differs from value stated in published data and depends on deformation rate. This may be explained as oil interlayers structurization due to orientation wall-adjacent multilayers presence. These layers determine lubricant antiwear properties especially for compound lubrication rates. Water additive (up to  $C_{vol} \sim 1\%$ ) results in interlayer viscosity reducing. This may be explained as structural wall-adjacent layer destruction. Further viscosity reduction of lyophobic fully synthetic polyalphaolefin oil, connected with water additive percentage increase, leads to abrupt tribotechnical wear growth. Such water percentage increase (up to  $C_{vol} \sim 10\%$ ) in polyglycol oils results in trice emulsion formation. Its viscosity doesn't depend upon water additive percentage; thus normal operating conditions are provided.*

*Кіріяч С.В., Алтоїз Б.А.*

## **Вплив домішки води на в'язкість мікронних прошарків синтетичних мастил на основі поліальфаолефінів і полігліколя**

### **АНОТАЦІЯ**

*Домішка води в синтетичних мастилах на основі полігліколя й поліальфаолефінів по-різному відбивається на реології їх мікронних прошарків між сталевими підкладками. У таких прошарках в'язкість заводських мастил відрізняється від в'язкості, яка вказується в паспортних даних, і залежить від швидкості зсувної течії. Це пояснюється структурованістю мастильних прошарків – наявністю в них орієнтованих приповерхніх полімолекулярних шарів, які обумовлюють протизношувальні властивості змащення в режимах змішаного тертя. При додаванні води (до  $C_{об} \sim 1\%$ ) в'язкість прошарків знижується, що зв'язується з руйнуванням таких шарів. Для ліофобного мастила на основі поліальфаолефінів подальше підвищення концентрації води знижує його в'язкість, що може привести до різкого зростання зношування трибовузла. Для мастила на основі полігліколя таке підвищення (до  $C_{об} \sim 10\%$ ) приводить к утворенню стійких емульсій, в'язкість яких не залежить від концентрації води, не порушуючи його нормальний експлуатаційний режим.*

**Влияние дисперсионного взаимодействия на свойства тонких пристенных слоёв жидкости**

*Рассмотрена двухкомпонентная модель ориентационно упорядоченного пристенного слоя (ОУПС) жидкости, в которой учитывается существование в пристенном слое как мономеров, так и димеров. В рамках предложенной модели описаны спектральные свойства ультратонких прослоек нитробензола, проведен расчёт расклинивающего давления и удельной теплоёмкости как функции расстояния до поверхности твёрдого тела.*

**1. Основные положения двухкомпонентной теории тонких пристенных слоёв жидкости.** Для теоретического описания свойств ориентационно упорядоченных пристенных слоёв (ОУПС) с самого начала предполагается существование в пристенном слое мономеров и димеров, которые находятся в состоянии динамического равновесия. В выражении для свободной энергии ОУПС учитывается энергия диполь-дипольного взаимодействия между парами „мономер – мономер”, а также энергия дисперсионного взаимодействия между парами „мономер – димер”, „димер – димер”. Кроме того, необходимо учесть энергию ориентационного взаимодействия частицы жидкости с твердой подложкой. Свободная энергия системы записывалась в виде [1 – 5]:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi}{NkTV} F = & \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \{ \ln [ \rho_1(\mathbf{a}_1) \Lambda^3 ] - 1 \} d^2 \mathbf{a}_1 + \int \rho_2(\mathbf{a}_1) \{ \ln [ \rho_2(\mathbf{a}_1) \Lambda^3 ] - 1 \} d^2 \mathbf{a}_1 - \\ & - \frac{1}{2} \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \rho_1(\mathbf{a}_2) C_{11}(1,2) d^2 \mathbf{a}_1 d^3 \mathbf{R}_{12} d^2 \mathbf{a}_2 - \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \rho_2(\mathbf{a}_2) C_{12}(1,2) d^2 \mathbf{a}_1 d^3 \mathbf{R}_{12} d^2 \mathbf{a}_2 - \\ & - \frac{1}{2} \int \rho_2(\mathbf{a}_1) \rho_2(\mathbf{a}_2) C_{22}(1,2) d^2 \mathbf{a}_1 d^3 \mathbf{R}_{12} d^2 \mathbf{a}_2 - \rho_2 \frac{E_d}{kT} - \\ & - \int \rho_1(\mathbf{a}_1) \frac{W_1(h, \mathbf{R}_{12}, \mathbf{a}_1)}{kT} d^3 \mathbf{R}_{12} d^2 \mathbf{a}_1 - \int \rho_2(\mathbf{a}_1) \frac{W_2(\mathbf{R}_{12}, h, \mathbf{a}_1)}{kT} d^3 \mathbf{R}_{12} d^2 \mathbf{a}_1 \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\mathbf{a}$  – единичный вектор, указывающий направление длинной оси молекулы;  $N$  – количество молекул;  $h$  – толщина пристенного слоя;  $V$  – объём одной молекулы;  $\Phi = \rho_0 V$  – объёмная доля молекул в системе;  $\Lambda$  – тепловая длина волны де Бройля;  $\mathbf{R}_{12}$  – межмолекулярный вектор;  $C_{ij}(1,2)$  – эффективные корреляционные функции для частиц;  $E_d$  – энергия связи димера;  $\rho_1(\mathbf{a}_1)$  и  $\rho_2(\mathbf{a}_1)$  – плотности мономеров и димеров соответственно;  $W_i(\mathbf{R}_{12}, h, \mathbf{a})$  – энергия взаимодействия частицы с твердой подложкой.

После минимизации свободной энергии по плотностям мономеров и димеров можно получить систему уравнений по определению параметров порядка

мономеров  $S_1$ , димеров  $S_2$  и относительной доли мономеров  $p$  в зависимости от расстояния до подложки:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_1 = \frac{1}{I_1^a} \int_{-1}^{+1} P_2(\mathbf{x}) \exp \left\{ \left[ pA_2^{11}S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{12}S_2 + W_1(h, T)C_2^1S_1 \right] P_2(\mathbf{x}) \right\} d\mathbf{x} \quad (a) \\ S_2 = \frac{1}{I_2^a} \int_{-1}^{+1} P_2(\mathbf{x}) \exp \left\{ \left[ pA_2^{12}S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{22}S_2 + W_2(h, T)C_2^2S_2 \right] P_2(\mathbf{x}) \right\} d\mathbf{x} \quad (b) \\ p = \frac{1}{1 + 2\lambda \cdot \frac{I_2}{I_1} \cdot \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right)} \quad (c) \end{array} \right. \quad (2)$$

где введены следующие обозначения:

$$\left\{ \begin{array}{l} I_1^a = \int_{-1}^{+1} \exp \left\{ \left[ pA_2^{11}S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{12}S_2 + W_1(h, T)C_2^1S_1 \right] P_2(x) \right\} dx \\ I_2^a = \int_{-1}^{+1} \exp \left\{ \left[ pA_2^{12}S_1 + \frac{1-p}{2} A_2^{22}S_2 + W_2(h, T)C_2^2S_2 \right] P_2(x) \right\} dx \\ I_1 = \exp \left[ pA_0^{11}S_1 + \frac{1-p}{2} A_0^{12}S_2 + W_1(h, T)C_0^1S_1 \right] \cdot I_1^a \\ I_2 = \exp \left[ pA_0^{12}S_1 + \frac{1-p}{2} A_0^{22}S_2 + W_2(h, T)C_0^2S_2 \right] \cdot I_2^a \end{array} \right. \quad (3)$$

Здесь  $A_{0,2}^{i,j}$  – эффективные потенциалы диполь – дипольного и дисперсионного взаимодействий частиц жидкости друг с другом. Используя потенциал Буккингема, взаимодействие частиц жидкости с твёрдой подложкой можно представить в виде:

$$\begin{aligned} W_1(h, T) &= \Phi \cdot \left[ -\left(\frac{T_1}{T}\right) \cdot \left(\frac{h_0}{h}\right)^3 + \left(\frac{T_2}{T}\right) \left(2 + \frac{h}{h_0}\right) \exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) \right] \cdot \left[ (C_0^1 + C_2^1S_1P(x)) \right] \\ W_2(h, T) &= K \cdot W_1(h, T) \end{aligned}$$

где  $1 < K < 2$ ,  $h_0$  – параметр, значение которого определяет равновесную толщину ОУПС.

Вычисляя интегралы в выражении (1), можно представить свободную энергию системы в виде:

$$\begin{aligned} F_0 = \frac{F}{NkT} &= \frac{p^2}{2} \left( A_{11}^0 + A_{11}^{(2)}S_1^2 \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{1-p}{2} \right)^2 \left( A_{22}^0 + A_{22}^{(2)}S_2^2 \right) + \\ &+ \frac{p(1-p)}{2} \left( A_{12}^0 + A_{12}^{(2)}S_1S_2 \right) - \frac{1+p}{2} + \lambda^* \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\lambda^*$  – константа.

Систему уравнений (2) можно решить методом итераций и далее полученные значения параметров порядка  $S_1$ ,  $S_2$  и доли мономеров  $p$  подставить в выражение (4).

Эта система имеет два набора решений, одно из которых ( $S_1 = 0, S_2 = 0, p = 1$ ) соответствует изотропной фазе, а другое ( $S_1, S_2, 0$ ) – ориентационно упорядоченной фазе. Фазовый переход осуществляется, если свободная энергия  $F(S_1, S_2, 0)$  становится меньше, чем  $F(0, 0, 1)$ .

Решению ( $S_1 = 0, S_2 = 0, p = 1$ ) соответствует значение свободной энергии

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

ОУПС – фазе соответствует значение свободной энергии, равное

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

Скачок свободной энергии

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

или

$$A_{11}^0 > \frac{1}{4} A_{22}^{(2)} + \frac{1}{4} A_{22}^0 S_2^2 + 1,$$

т.е. образование димеров возможно, если статическое диполь-дипольное взаимодействие между мономерами превышает дисперсионное.

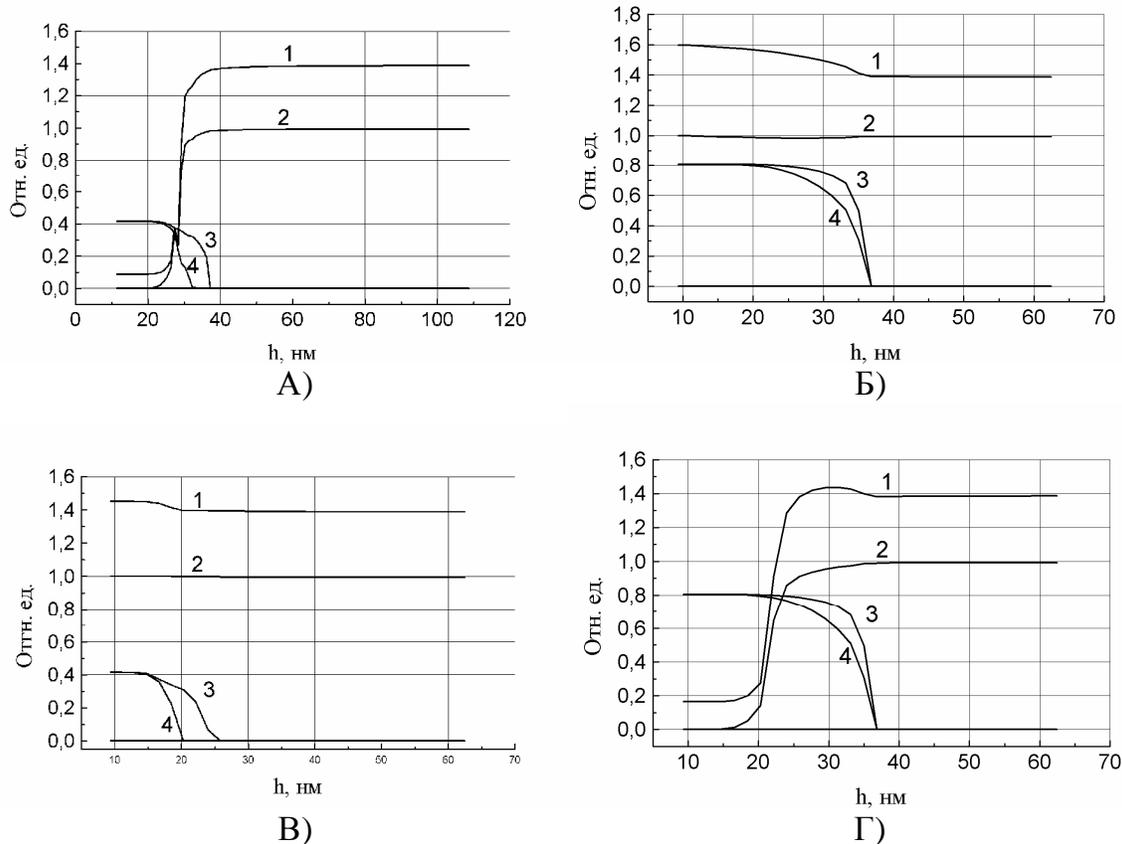
**2. Зависимость свободной энергии от расстояния до твёрдой подложки.** Рассмотрим полубесконечную прослойку анизотропной жидкости, которая прилегает к лиофильной твердой подложке.

В зависимости от знака параметров ориентационного взаимодействия  $C_0^1$  и  $C_2^1$  можно получить такие решения системы уравнений (1) – рис 1.

Сделаем необходимые комментарии.

- а) Знак параметра  $C_0^1$  влияет, в первую очередь, на величину концентрации мономеров в ОУПС и изотропной фазе: если  $C_0^1 > 0$ , то димеры не образуются, т.е. в ОУПС и изотропной фазе присутствуют лишь мономеры – случаи Б и В; если же  $C_0^1 \leq 0$ , то в пристенном слое концентрация мономеров равняется нулю и прыжком возрастает к единице при переходе к изотропной фазе – случаи А и Г.
- б) Знак параметра  $C_2^1$  влияет на величину параметра порядка: при  $C_2^1 > 0$  в ОУПС параметр порядка  $S = 0.4$  и прыжком падает к нулю при переходе в изотропную фазу (случаи А, В): если же  $C_2^1 < 0$ , то  $S = 0.8$  (случаи Б, Г). Если же  $C_2^1 = 0$ , то ОУПС не образовывается. Таким образом, ОУПС возникает за счет анизотропной части дисперсионного взаимодействия молекул жидкости с твердой подложкой.

Поведение свободной энергии зависит от знака параметра  $C_0^1$ . Если  $C_0^1 > 0$ , то по мере продвижения к поверхности твердой подложки значения свободной энергии сначала остается неизменными, а затем возрастают (случаи Б и В). Это

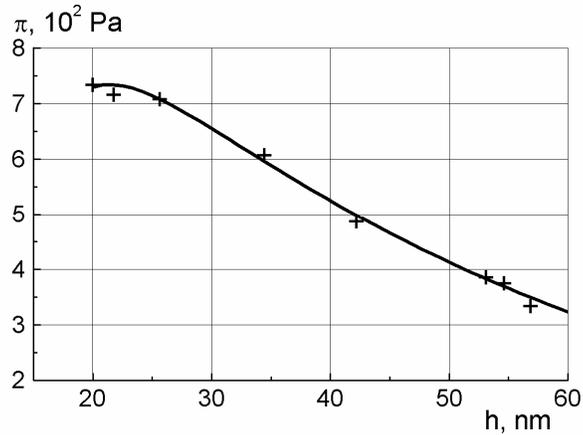


**Рис.1.** Возможные решения системы уравнений (2) при различных значениях параметров  $C_0^1$  и  $C_2^1$ : А –  $C_0^1 = -0.4, C_2^1 = 0.4$ ; Б –  $C_0^1 = 0.4, C_2^1 = -0.4$ ; В –  $C_0^1 = 0.4, C_2^1 = 0.4$ ; Г –  $C_0^1 = -0.4, C_2^1 = -0.4$ . 1 – свободная энергия, 2 – концентрация мономеров, 3 – параметр порядка димеров, 4 – параметр порядка мономеров.

означает, что состояния с параметрами, характерными для случаев Б и В, являются малоустойчивыми и на практике не реализуются.

ОУПС отделена от изотропной фазы тонким переходным слоем, в котором одновременно существуют как мономеры, так и димеры. Для случая Г этот слой является метастабильным, поскольку здесь наблюдается некоторый рост свободной энергии в сравнении с изотропной фазой. Наиболее устойчивыми являются состояния Б и Г, где при переходе от изотропной фазы к ОУПС свободная энергия прыжком падает к значению, близким к нулю. Состояние А является состоянием нематического типа и реализуется на диэлектрической подложке. С другой стороны состояние Г – это состояние смектического типа и реализуется на металлизированной поверхности кварца.

**3. Расклинивающее давление.** Результаты прецизионных измерений расклинивающего давления пленок нитробензола, образованных на поверхности кварца приведены в работе [7]. Рассмотрим возможность теоретического обоснования результатов эксперимента [7]. Расклинивающее давление можно



**Рис.2.** Экспериментальная (+) и теоретическая (сплошная линия) зависимости расклинивающего давления нитробензола от расстояния до поверхности кварца

определить, как первую производную свободной энергии по расстоянию до твердой поверхности:

$$p = - \left( \frac{\partial F}{\partial h} \right)_T. \quad (6)$$

От расстояния до поверхности твердой подкладки зависят лишь последние два слагаемых в выражении для свободной энергии (1). Используя потенциал Букингема, после интегрирования этих слагаемых получим такую зависимость свободной энергии от расстояния  $h$ :

$$F(h) = -\frac{2pa}{3h^3} + 4pbh_0^4 \left( 2 + \frac{h}{h_0} \right) \cdot \exp(-h/h_0). \quad (7)$$

Подставляя (23) в (22) и переходя к безразмерным величинам, получим:

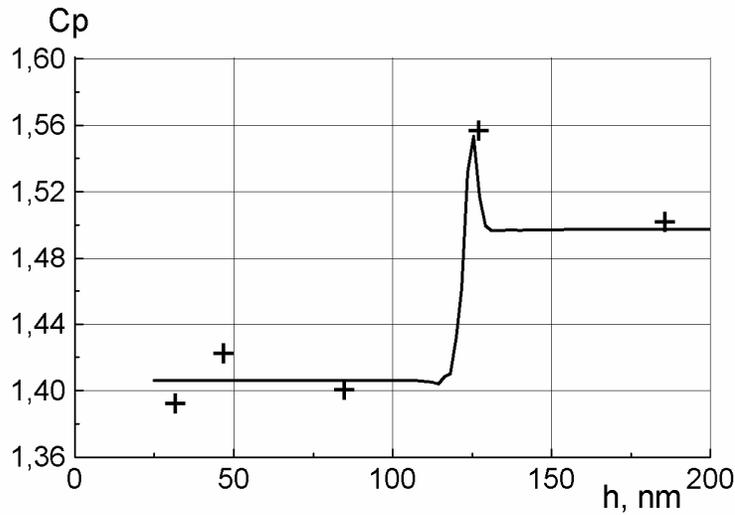
$$p = - \left( \frac{z_0}{h} \right)^4 + a(1 + h/h_0) \exp(-h/h_0) \quad (8)$$

Здесь первое слагаемое описывает молекулярную составную расклинивающего давления, а второй – структурную составляющую.

Параметры  $z_0$ ,  $a$  и  $h_0$  подбирались таким образом, чтобы достичь наилучшего согласования зависимости (8) с экспериментом. Было получено:  $z_0 = 59.73$  нм,  $a = 10^3$ ,  $h_0 = 25.49$  нм.

На рис.6 приведены сопоставление формулы (8) с экспериментальными данными [6]. Видно хорошее согласие теории с экспериментом.

**4. Зависимость теплоёмкости тонкого пристенного слоя от расстояния до твёрдой подложки.** В рамках двухкомпонентной теории, развитой нами, можно построить такую схему, которая объясняет такую зависимость теплоём-



**Рис.3.** Зависимость теплоёмкости нитробензола от расстояния до поверхности кварца. (+) – эксперимент, сплошная линия – расчёт.

кости от расстояния до поверхности твёрдой подложки. Для этого нам необходимо воспользоваться выражением для свободной энергии в виде:

$$F_1 = \frac{T}{T_0} \cdot F_0, \quad (9)$$

где  $F_1 = \frac{F}{NkT_0}$ , а  $F_0$  определяется формулой (4). Множитель  $1/T_0$  введен для того, чтобы свободная энергия  $F_1$  была величиной безразмерной, как и  $F_0$ .

Заметим, что энтропия  $S$  системы связана со свободной энергией соотношением:

$$S = \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right). \quad (10)$$

Тогда внутреннюю энергию системы можно записать в виде:

$$U = F_1 + T \left( \frac{\partial F_1}{\partial T} \right), \quad (11)$$

или с учетом (9):

$$U = 2 \cdot \left( \frac{T}{T_0} \right) F_0 + \left( \frac{T^2}{T_0} \right) \left( \frac{\partial F_0}{\partial T} \right). \quad (12)$$

Тогда молярную теплоемкость при некоторой фиксированной температуре можно найти по формуле:

$$C = 2 \frac{F_0}{T_0} + 4 \frac{T}{T_0} \left( \frac{\partial F_0}{\partial T} \right) + \frac{T^2}{T_0} \left( \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} \right). \quad (13)$$

Эта формула содержит два произвольных параметра  $T_0$  и  $\lambda^*/T_0$ , которые подбираются таким образом, чтобы достичь наилучшего согласования с экспе-

риментом. При расчете зависимости теплоемкости прослоек нитробензола от расстояния до поверхности стекла при температуре  $T = 291$  К было найдено:  $T_0 = 200$  К,  $\lambda^*/T_0 = 1.4$ . При этом третьим слагаемым в формуле (13) можно было пренебречь, поскольку вторая производная  $\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2}$  близка к нулю.

На рис.3 сопоставлены результаты расчетов по формуле (28) с экспериментальными данными, полученными в работе [7]. Видно хорошее согласие с экспериментом.

### 5. Выводы:

- Разработана теоретическая модель тонких пристенных слоёв жидкости. Расчеты, проведенные в рамках предложенной модели, подтверждают ранее установленный факт о существовании в пристенном слое двух фаз: жидкокристаллической фазы, непосредственно прилегающей к твёрдой подложке, и объёмной изотропной фазы, отделённой от ЖК резкой границей раздела. В жидкокристаллической фазе преобладают в основном димеры, а в объёмной жидкой фазе – мономеры.
- Путём анализа поведения свободной энергии в зависимости от расстояния до твёрдой подложки установлено, что среди возможных решений, допускаемых рассматриваемой моделью, наиболее устойчивыми являются два: одно из них соответствует состоянию нематического типа, а другое – смектического.
- Выяснена важная роль ориентационного взаимодействия частиц жидкости с твёрдой подложкой в образовании ориентационно упорядоченного пристенного слоя.
- Предложенная модель хорошо объясняет зависимость расклинивающего давления и теплоёмкости от расстояния до поверхности твёрдой подложки.

### Литература:

1. *Mikhailenko V.I., Popovskii Yu.M., Popovskii A.Yu.* Two Component Model of Orientationally Ordered Wall Adjacent Liquid Layers // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2003. – V.104. – P.285-292.
2. *Кузнецова А.А., Михайленко В.И., Поповский А.Ю.* Ориентационная упорядоченность приповерхностных слоёв нитробензола // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 2004. – Т.71.– №5. – С. 596-600
3. *Mikhailenko V.I., Popovskii A.Yu., Kuznetsova A.A.* Influence of orienttational interaction of orienttationally ordered wall adjacent lauers // *Proceedins of SPIE.* 2004. – V.5507. – P.110-117.
4. *Kuznetsova A.A. , Mikhailenko V.I., Popovskii A.Yu.* Orientational ordering and the effect of dimerization in wall-adjacent liquid layers. // *Journal of Molecular Liquids.* – 2005. – V.120. – P.127-130.
5. *Кузнецова А.А., Поповский А.Ю., Михайленко В.И.* Особенности димерообразования в пристенных слоях полярных жидкостей // *Вісник Одеськ. держ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки.* – 2006. – Т.11, вип.7. – С.61-67.

6. *Deryaguin B.V., Popovskij Yu.M., Goryuk A.A.* Structural component of Disjoining Pressure in Wetting Films of nitrobenzene formed on the Liofilic Surface of Quartz // *Longmuir*. – 1987. – V.3. №5. – P.628-631.
7. *Дерягин Б.В., Поповский Ю.М.* Термодинамические характеристики фазового перехода граничная фаза - объемный нитробензол // *Доклады АН СССР*. – 1967. – Т.175, №2. – С.385-389.

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

**Influence of dispersion interaction on the properties of thin wall adjacent liquid layers.**

SUMMARY

*Solar air conditioning system (SACS) based upon open adsorptive cycle with polymer material heat mass exchange equipment is represented. Designed heat-mass transfer equipment of dehumidifying (adsorber) and evaporative (indirect evaporative cooler) SACS contours is universal. It's based upon air an water flowfilm contact providing main and auxiliary processes overlapping for each apparatus (for example process of absorption and internal steam cooling in absorber). The preliminary analysis of capabilities of open absorbing cycle, with reference to air conditioning problems is carried out.*

***Михайленко В.І., Поповський О.Ю.***

**Вплив дисперсійної взаємодії на властивості тонких пристінних шарів рідини.**

АНОТАЦІЯ

*Розглянута двохкомпонентна модель орієнтаційно впорядкованого пристінного шару (ОВПШ) рідини, в якій враховується існування в пристінному шарі як мономерів, так і димерів. В рамках запропонованої моделі описані спектральні властивості ультра тонких прошарків нитробензолу, приведено розрахунок розклинюючого тиску та теплоємності, як функції відстані до поверхні твердого тіла.*

УДК 621.762

Лялин Л.А. \*, Семенов К.И. \*, Калинин В.В. \*, Швец А.И. \*\*, Копыт Н.Х. \*

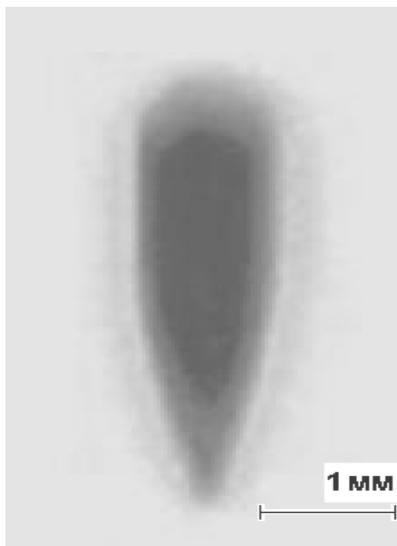
\*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

\*\*Одесская национальная морская академия

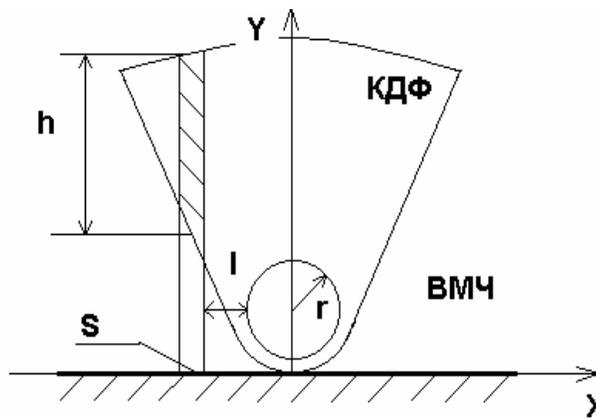
## Электрофизические параметры высокотемпературных металлических частиц

Получены новые экспериментальные данные о системе высокотемпературная частица – конденсированная дисперсная фаза, о концентрации частиц последней, об электрическом заряде высокотемпературной частицы. Представлена модель, описывающая процессы тепло-, массо- и электропереноса между поверхностью частицы, конденсированной дисперсной фазой и окружающей средой. Показано удовлетворительное соответствие модельных представлений экспериментальным данным.

**Введение.** Высокотемпературные, нагретые до тысяч градусов, металлические частицы (ВЧ) размером десятки и сотни микрометров являются объектом изучения во многих областях науки и техники, например, физике горения металлических топлив и запыленной плазмы. Такие частицы порождают вблизи



**Рис. 1.** Типичная форма облака КДФ около частицы.



**Рис. 2.** Конфигурация облака КДФ и взаимосвязь её объёмной и поверхностной концентраций.  $h$  – высота объёма, из которого «выпадает» КДФ на площадку  $S$ .  $l$  – расстояние от частицы до выделенного объёма.

себя конденсированную дисперсную фазу (КДФ), состоящую из частиц размером порядка десятков и сотен ангстрем. Эволюция большей частицы и частиц КДФ взаимосвязана, в частности, процессом переноса заряда. И несмотря на то, что исследования таких объектов ведутся довольно давно и интенсивно, не получено достаточно полного представления о проходящих в системе ВЧ – КДФ процессах. Поэтому возникает необходимость более детального изучения физических параметров ВЧ – КДФ как в экспериментальном плане, так и в плане развития физико-математической модели.

**1. Экспериментальные исследования системы ВЧ - КДФ.** В [1] приведено описание способа получения высокотемпературных частиц металлов, который оказался чрезвычайно удобным для исследовательских целей. В данной статье содержатся результаты исследования именно таких частиц. Измерялся заряд ВЧ при их движении в газовой среде. Методика измерения заряда представлена также в [1]. Исследовались параметры КДФ с применением методов фотосъемки, электронной микроскопии, сканирования лазерным лучом. Фотосъемка [1, 2], см. рис. 1, показала, что облако частиц конденсированной дисперсной фазы (КДФ) вокруг движущейся в воздухе высокотемпературной металлической частицы имеет цилиндрическую симметрию. На фотографии движение частицы происходит вниз, величина экспозиции составляет  $10^{-3}$  с. Цилиндрическая симметрия облака КДФ (см. рис. 2) даёт возможность, использовать процедуру преобразования Абеля для восстановления радиального распределения концентрации частиц КДФ. Для этого решалось интегральное уравнение вида

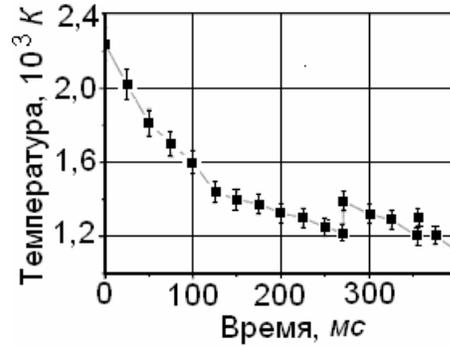
вида  $\int_{R_1}^{R_2} (r^2 - x^2)^{-\frac{1}{2}} z(r) dr = u(x), \quad x \in [R_1, R_2)$ . При неточно заданной правой

части  $u(x)$  и условиях  $0 \leq R_1 < R_2 < \infty, \quad u(R_2) \equiv 0$ , и что искомое решение принадлежит множеству функций специального вида [3]. Функция  $u(x)$  находилась по данным сканирования КДФ лазерным лучом и данным обработки осаждённой на подложку КДФ. Осаждение в электростатическом поле выявило различие в зарядах частиц КДФ в зависимости от их расстояния от ВЧ (см. рис. 3) Для ВЧ меди такие расчёты показали, что плотность частиц в "хвосте" КДФ падает в 5.4 раза при удалении на каждые 100 мкм, а концентрация частиц КДФ на расстоянии 100 мкм от ВЧ меди в диапазоне температур 1300К – 2800К составила  $2 \cdot 10^7 - 10^{20} \text{ м}^{-3}$ . Изучение осаждённых на подложку частиц КДФ показало, что их размер лежит в пределах 5 – 30 нм. Эти данные согласуются с данными других исследователей, которые показывают, что частицы конденсата, размером менее 5 нм, быстро растут, а затем их рост сильно замедляется. Остывание ВЧ сопровождалось резкими изменениями светимости (см. рис. 4). Как показали эксперименты, некоторые вспышки соответствовали резкому подъёму температуры ВЧ, а некоторые – изменению излучательной способности их поверхности.

Параметры системы ВЧ – КДФ определялись и расчётным путём. Например, если температура испаряющейся ВЧ  $T_I$  больше температуры устойчивого



**Рис.3.** Смещение частиц КДФ около ВЧ меди в сильном электростатическом поле при осаждении на плоскую твёрдую поверхность.



**Рис. 4.** Зависимость яркостной температуры от времени для движущейся в воздухе частицы меди диаметром 250 мкм.

существования КДФ  $T_2$ , то КДФ образуется на некотором расстоянии от частицы. Оценим это расстояние. Для этого воспользуемся известным выражением [4], определяющим зависимость температуры  $T$  от расстояния  $R_i$  до точечного источника с мощностью тепловыделения  $q$  движущегося со скоростью  $v$

$$T = \frac{q}{4\pi R\lambda} \exp\left(-\frac{vR_i}{2\chi}\right) + T_\infty, \quad (1)$$

где  $\lambda$  – теплопроводность воздуха. Эта величина определялась при средней температуре поверхности частицы  $T_1$  и окружающей воздушной среды на бесконечности  $T_\infty$ . Использовалось известное выражение [5]  $\lambda = \lambda_0 \left(\bar{T}/273\right)^{3/2}$ , где  $\bar{T} = (T_1 + T_\infty)/2$ ,  $\lambda_0$  – теплопроводности воздуха при  $T_0 = 273K$ . Температуропроводность воздуха  $\chi = \lambda/\rho c_p$  также определялась при средней температуре  $\bar{T}$ , где  $c_p$  – удельная теплоёмкость воздуха при постоянном давлении. Плотность воздуха определялась в предположении изобаричности процесса  $\rho = \rho_0(T_0/\bar{T})$ , где  $\rho_0$  – плотность воздуха при температуре  $T_0$ . Подставляя в выражение (1)  $T_1$  и радиус ВЧ  $r$ , и соответственно, радиус границы образования КДФ  $R_{\text{КДФ}}$ , и  $T_2$ , получим уравнение для определения  $R_{\text{КДФ}}$

$$\ln\left[\frac{(T_1 - T_\infty)}{T_2 - T_\infty} \frac{r}{R_{\text{КДФ}}}\right] = \frac{v}{2\chi}(R_{\text{КДФ}} - r). \quad (2)$$

Из (2) следует, что для ВЧ меди  $r = 117$  мкм, титана  $r = 185$  мкм, вольфрама  $r = 122$  мкм, молибдена  $r = 127$  мкм при температуре частиц 2200 – 2500 К, расстояние  $(R_{\text{КДФ}} - r) \sim 10 - 50$  мкм.

Найдем плотность атомов металла, испаряемых поверхностью ВЧ и сконденсировавшихся на границе образования КДФ при температуре  $T_{\text{кип}} \geq T_1 \geq T_{\text{пл}}$ , где  $T_{\text{кип}}$  и  $T_{\text{пл}}$  соответственно температуры плавления и кипения металла. Для этого воспользуемся уравнением Клапейрона-Клаузиуса в предположении постоянства теплоты парообразования

$$\Delta n = \frac{P_0}{k} \exp\left(\frac{L}{RT_{кип}}\right) \left[ \frac{\exp(-L/RT_1)}{T_1} - \frac{\exp(-L/RT_2)}{T_2} \right]. \quad (3)$$

Здесь  $P_0$  – нормальное атмосферное давление,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $L$  – молярная теплота испарения при температуре кипения,  $k$  – постоянная Больцмана. При разнице между температурами  $T_1 - T_2$  порядка 200-300К второй член в квадратных скобках выражения (3) в нашей ситуации на два порядка меньше первого. После того как температура ВЧ  $T_1$  опустится до значения  $T_2$  КДФ образуется непосредственно у поверхности ВЧ. Холодной зоной, в которой давлением насыщенного пара металла можно пренебречь будем считать слой КДФ, температура которого меньше  $T_1$  на 200-300К. При температуре ВЧ  $T_1 < T_{пл}$  под  $P_0$  в выражении (3) следует понимать давление насыщенного пара металла при температуре плавления. Вместо  $T_{кип}$  будет фигурировать  $T_{пл}$ , а под величиной  $L$  следует понимать сумму молярных теплот испарения и плавления [6]. С другой стороны,  $\Delta n$  можно определить, зная концентрацию КДФ и количество атомов металла в одной частице

$$\Delta n = \frac{4}{3} \pi \bar{r}_{КДФ}^3 \frac{\rho_{КДФ}}{\mu} n_{КДФ} Z, \quad (4)$$

где  $\bar{r}_{КДФ}$  – средний радиус частицы КДФ,  $\rho_{КДФ}$  плотность вещества КДФ,  $\mu$  – масса молекулы вещества КДФ,  $n_{КДФ}$  – концентрация частиц,  $Z$  – количество атомов металла в одной молекуле. Приравнивая правые части (3) и (4) и, пренебрегая концентрацией паров металла в холодной зоне КДФ, получим закон сохранения массы для процесса формирования КДФ вокруг ВЧ

$$\frac{4}{3} \pi \bar{r}_{КДФ}^3 \frac{\rho_{КДФ}}{\mu} n_{КДФ} Z = \frac{P_0}{kT_1} \exp\left(\frac{L}{R}\right) \left[ \frac{1}{T_{кип}} - \frac{1}{T_1} \right]. \quad (5)$$

Уравнение (5) даёт возможность оценить концентрацию КДФ, если известен средний радиус частиц КДФ. Оценки, произведенные с использованием выражения (5), дают удовлетворительное качественное соответствие между экспериментальными и расчетными результатами.

**2. Физико-математическая модель электрофизических процессов в системе ВЧ - КДФ.** При описании процесса термоэмиссионной зарядки сферической металлической частицы был использован известный [7, 8] метод граничной сферы. Суть этого метода состоит в том, что частица окружается концентрической сферой, находящейся от ее поверхности на расстоянии средней длины свободного пробега иона кислорода и электрона. Пространство, ограниченное поверхностью частицы и граничной сферой, называется кинетической зоной. Расстояние от граничной сферы до поверхности частицы называется шириной кинетической зоны. Предполагается, что внутри кинетической зоны электроны и ионы кислорода движутся без взаимных столкновений, сталкиваясь лишь с поверхностью частицы и граничной сферой. Ширину кинетической зоны при температуре частицы  $T_1$  найдем как  $l_1 = (T_1/T_0)l_0$ , где  $l_0$  - ширина кинетической зоны при температуре  $T_0 = 300$  К.

При определенных условиях, когда работа выхода электрона с металлической частицы  $A_1$  больше работы выхода с частиц КДФ  $A_2$ , металлическая частица может получить отрицательный заряд вследствие того, что поток отрицательного заряда из КДФ на частицу больше потока электронов с частицы. Такое явление, в частности, наблюдается при экспериментальном исследовании термоэмиссионной зарядки капле расплава меди и других металлов [7, 8]. Работа выхода электрона из расплава меди  $A_1 = 5.5$  эВ [9]. Работа выхода электрона из КДФ  $\text{Cu}_2\text{O}$ , окружающей каплю расплава меди  $A_2 = 4.9$  эВ [9].

Уравнение термоэмиссионной зарядки сферической металлической частицы, окруженной КДФ, в области ее отрицательного заряда приведено в [8]. При подстановке всех параметров оно примет вид

$$\frac{dQ}{dt} = 4\pi \cdot r^2 AT_2^2 \left[ 1 - \frac{el_1}{4\pi\epsilon_0 r^2 kT_2} \left( Q^{1/2} - \frac{r \cdot e^{1/2}}{2l_1} \right)^2 \right] \cdot \exp\left(-\frac{A_2}{kT_2}\right) - 4\pi \cdot r^2 FAT_1^2 \exp\left[-\frac{A_1 - \Delta A_1}{kT_1}\right]. \quad (6)$$

Здесь  $A$  – постоянная Ричардсона-Дешмана,  $Q$  – заряд ВЧ,  $t$  – время,  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная. Первый член в правой части (6) определяет поток отрицательных ионов кислорода из КДФ на поверхность ВЧ радиусом  $r$ . Второе слагаемое в квадратных скобках со знаком минус, следующее после единицы, учитывает торможение потока отрицательного заряда из КДФ на поверхность ВЧ. В работе [8] показано, что внутри кинетической зоны отрицательно заряженной частицы существует потенциальный барьер, обусловленный суперпозицией электростатического поля отталкивания электронов и отрицательных ионов и поля зеркального отображения заряда. Для отрицательного заряда частицы, величина которого удовлетворяет неравенству  $0 \leq Q \leq er^2 / 4l_1^2$ , результирующим полем внутри кинетической зоны ВЧ будет поле притяжения. В этом случае второе слагаемое в квадратных скобках в (6) равно нулю. Второй член в правой части уравнения (6) определяет величину потока электронов с поверхности частицы, имеющей температуру  $T_1$ . Коэффициент  $F$  [8] определяет ослабление потока электронов с поверхности ВЧ за счет их упругого рассеяния молекулами азота, при котором часть электронов возвращается на частицу. Уменьшение работы выхода электрона с поверхности частицы, несущей отрицательный заряд, определяется эффектом Шоттки [10].

В работе [8] показано, что  $\Delta A_1 = \frac{Q^{1/2} e^{3/2}}{4\pi \cdot \epsilon_0 r}$ . Особенностью уравнения (6) является

то, что поток заряда из КДФ на ВЧ не зависит от вида носителей отрицательного заряда. Мы предположили, что носителями заряда являются ионы кислорода, однако, вполне возможно, что носителями заряда являются электроны. Увеличение скорости носителей заряда приводит к пропорциональному уменьшению их концентрации. Поток отрицательного заряда из КДФ на ВЧ в этом случае не меняется.

Зависимость равновесного заряда ВЧ от ее температуры  $T_1$  определяется из условия  $\frac{dQ}{dt} = 0$ . Температура ВЧ  $T_{01}$ , при которой ее заряд равен нулю, определяется из условия

$$FT_1^2 \exp\left(-\frac{A_1}{kT_1}\right) = T_2^2 \exp\left(-\frac{A_2}{kT_2}\right). \quad (7)$$

Из (7), в частности, следует, что для капли расплава меди, окруженной КДФ оксида меди,  $T_{01} = 2310$  К. При температуре медной капли  $T_1 < T_{01}$  капля будет иметь отрицательный заряд, при температуре  $T_1 > T_{01}$ , соответственно, положительный заряд.

Для отрицательного заряда ВЧ, величина которого определяется неравенством  $0 \leq Q \leq er^2/4l_1^2$ , зависимость равновесного заряда ВЧ от ее температуры  $T_1$  определяется выражением [8]

$$Q = \left[ \frac{4\pi \cdot \varepsilon_0 r}{e^{3/2}} kT_1 \ln\left( \left( \frac{T_2^2}{FT_1^2} \right) \exp\left( \frac{A_1}{kT_1} - \frac{A_2}{kT_2} \right) \right) \right]^2. \quad (8)$$

Для отрицательного заряда ВЧ, величина которого  $Q > er^2/4l_1^2$  значением  $\Delta A_1$  можно пренебречь [8]. Зависимость величины равновесного заряда от температуры  $T_1$  ВЧ имеет вид

$$Q = \left[ \left[ \frac{4\pi \cdot kT_2 \varepsilon_0 r^2}{e l_1} \left( 1 - \frac{FT_1^2}{T_2^2} \exp\left( \frac{A_2}{kT_2} - \frac{A_1}{kT_1} \right) \right) \right]^{1/2} + \frac{re^{1/2}}{2l_1} \right]^2. \quad (9)$$

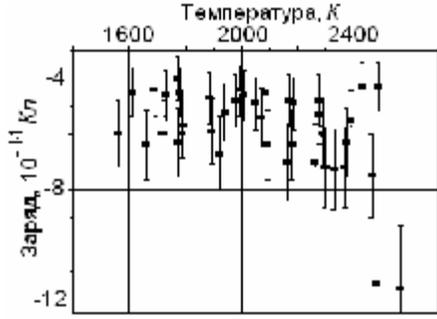
После того, как температура ВЧ  $T_1$  опустится до значения максимальной температуры существования КДФ  $T_2$ , КДФ образуется непосредственно у поверхности частицы. В уравнении (9) в этом случае вместо  $T_2$  будет фигурировать  $T_1$ .

В том случае, когда температура частицы больше температуры равновесного нулевого заряда  $T_1 > T_{01}$ , термоэмиссионный ток с частицы превосходит поток отрицательного заряда из КДФ на частицу. При таком условии частица будет заряжаться положительно. Работа выхода электрона с поверхности частицы увеличивается на величину работы кулоновского поля ее положительного заряда  $\Delta A_1 = Qe/4\pi\varepsilon_0 r$ . Уравнение термоэмиссионной зарядки ВЧ в области ее положительного заряда имеет вид [8]

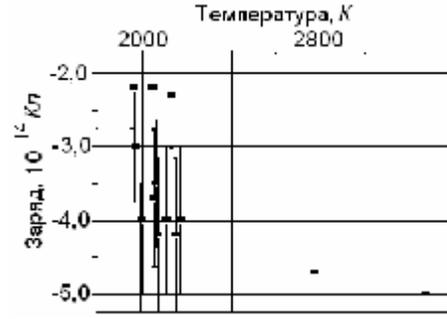
$$\frac{dQ}{dt} = 4\pi \cdot r^2 FAT_1^2 \exp\left[-\frac{A_1}{kT_1} - \frac{Qe}{4\pi\varepsilon_0 r kT_1}\right] - 4\pi \cdot r^2 AT_2^2 \exp\left(-\frac{A_2}{kT_2}\right) \quad (10)$$

Условие зарядового равновесия ВЧ с КДФ определяется из (10) равенством  $dQ/dt = 0$ . Зависимость равновесного положительного заряда ВЧ от ее температуры  $t_1$  имеет вид

$$Q = \left[ \frac{4\pi \cdot \varepsilon_0 r}{e} kT_1 \ln\left( \left( \frac{FT_1^2}{T_2^2} \right) \exp\left( \frac{A_2}{kT_2} - \frac{A_1}{kT_1} \right) \right) \right] \quad (11)$$



**Рис. 5** Экспериментальная зависимость заряда частицы вольфрама от её температуры.



**Рис. 6** Экспериментальная зависимость заряда частицы молибдена от её температуры.

При понижении температуры ВЧ до значения  $T_2$  граница образования КДФ находится у поверхности ВЧ. В выражении (11) в этом случае вместо  $T_2$  будет фигурировать  $T_1$ .

Использование условия зарядового равновесия ВЧ с КДФ предполагает оценку близости значения концентрации ионов кислорода в КДФ, в неизотермических условиях, к её расчётному равновесному значению. С учётом данных работы [11] найдём скорость изменения концентрации ионов кислорода в КДФ

$$\frac{dn_{\text{КДФ}}}{dt} = n_{\text{КДФ}} \frac{4\pi\bar{r}_{\text{КДФ}}^2}{e} AT_2^2 \exp(-A_2/kT_2) - \alpha\pi\bar{r}_{\text{КДФ}}^2 \bar{v}_{O_2} n_{O_2} n_{\text{КДФ}}. \quad (12)$$

Здесь  $n_{\text{КДФ}}$  и  $r_{\text{КДФ}}$  соответственно концентрация и средний радиус частиц КДФ,

$\bar{v}_{O_2} = \sqrt{\frac{8kT_2}{\pi m_{O_2}}}$  – средняя скорость иона кислорода, определяемая при температуре

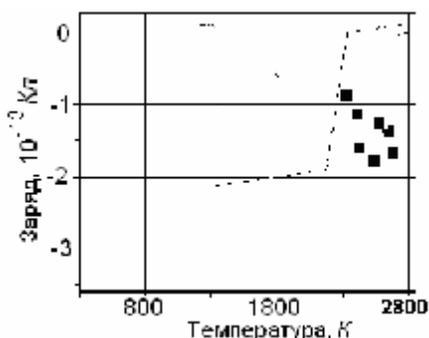
$T_2$ ,  $m_{O_2}$  – его масса. Степень ионизации КДФ  $\alpha$ , определяется уравнением Саха [10]

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{2}{n_{\text{КДФ}}} \left( \frac{2\pi m_e kT_2}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{A_2}{kT_2}\right), \quad (13)$$

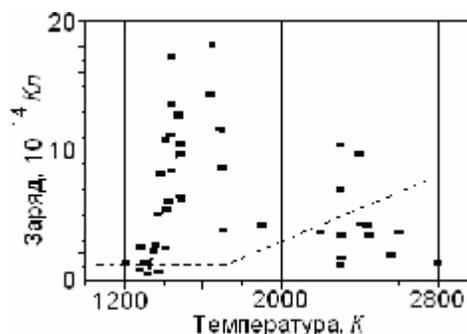
где  $m_e$  – масса электрона,  $h$  – постоянная Планка. Первый член в правой части уравнения (12) представляет собой увеличение концентрации ионов кислорода за счёт термоэлектронной эмиссии с частицы КДФ, второй член – скорость рекомбинации ионов кислорода, где  $\alpha$  определяется выражением (13). Интегрирование уравнения (12) с учётом того, что в начальный момент времени  $t = 0$  концентрация ионов кислорода  $n_{O_2} = 0$  позволяет в явном виде найти зависимость концентрации ионов кислорода в КДФ от времени

$$n_{O_2} = \frac{4AT_2^2}{e\bar{v}_{O_2}} \exp\left(-\frac{A_2}{kT_2}\right) \left[ 1 - \exp(-\alpha\pi\bar{r}_{\text{КДФ}}^2 \bar{v}_{O_2} n_{\text{КДФ}} t) \right] \quad (14)$$

Из выражения (14) следует, что время релаксации установления концентрации ионов  $O_2$  в КДФ  $\tau = (\alpha\pi\bar{r}_{\text{КДФ}}^2 \bar{v}_{O_2} n_{\text{КДФ}})^{-1}$ .



**Рис. 7** Экспериментальная зависимость заряда частицы меди от её температуры. Пунктир – расчётная зависимость.



**Рис.8** Экспериментальная зависимость заряда частицы тантала от её температуры. Пунктир – расчётная зависимость.

В условиях нашего эксперимента  $T_2 \sim 2000$  К,  $r \sim 10$  нм,  $n_{\text{КДФ}} \sim 10^{17} \text{ м}^{-3}$  и  $\tau \sim 10^{-3} - 10^{-4} \text{ с}$ . Если носителями отрицательного заряда в КДФ являются электроны, то в уравнениях (12), (14) и в выражении для времени релаксации  $\tau$  будет фигурировать вместо  $\bar{v}_{O_2}$  средняя скорость электронов  $\bar{v}_e$ , а вместо  $n_{O_2}$  соответственно концентрация электронов  $n_e$ . В этом случае  $\tau \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ с}$ . Величина  $\tau$  значительно меньше времени нахождения высокотемпературной металлической частицы в измерительном конденсаторе (это время порядка секунды). Кроме того, темп охлаждения ВЧ  $\Delta T/\Delta t \sim 10^3 \text{ К/с}$ . Таким образом, за время релаксации концентрации ионов кислорода  $\tau$  температура ВЧ практически не меняется. Это даёт возможность использовать равновесное значение концентрации  $O_2^-$  в исследовании кинетики термоэмиссионной зарядки высокотемпературных металлических частиц, окружённых КДФ.

При исследовании термоэмиссии с частиц вольфрама  $A_1 = 5$  эВ [8] (см. рис. 5), было выяснено, что КДФ, окружающая частицу, кроме оксида  $WO_2$ , с  $A_2 = 4.9$  эВ [8], содержит оксид  $WO_3$ , имеющий работу выхода  $A_2 = 6.15$  эВ, а также оксида:  $WO_{2.72}$ ;  $WO_{2.9}$ ;  $WO_{2.96}$  [12]. Значение работы выхода для этих веществ в справочной литературе не приводится, поэтому учесть их влияние на изучаемый термоэмиссионный процесс не представляется возможным.

Для частиц молибдена  $A_1 = 4.3$  эВ (см. рис. 6) было выявлено, что КДФ кроме оксида  $MoO_3$   $A_2 = 4.25$  эВ [9] содержит оксид  $MoO_2$ , полимерные компоненты  $(MoO_3)_n$ , где  $n = 2-5$ , а также оксиды  $Mo_4O_4$ ,  $Mo_{17}O_{47}$ ,  $Mo_5O_{14}$ ,  $Mo_8O_{23}$ ,  $Mo_9O_{26}$  [12].

Провести сравнительный анализ экспериментального и расчётных значений заряда для ВЧ вольфрама и молибдена по причине сложного состава КДФ не представляется возможным.

На рис.7 представлены экспериментальные (черные прямоугольники) и расчётные (сплошная линия) зависимости равновесного заряда на сферической частице меди  $r = 117$  мкм от её температуры, полученные из выражений (7), (8), (9). Следует отметить, что при достижении температуры ВЧ меди температуры

кристаллизации  $T_1 = 1356$  К, капля расплава меди превращается в частицу твёрдого металла. Работа выхода  $A_1 = 4.4$  эВ [9] в этом случае меньше работы выхода с частиц КДФ, поэтому происходит перезарядка и ВЧ приобретает положительный заряд, определяемый выражением (11) На рис.8 представлены аналогичные зависимости (черные прямоугольники – экспериментальные значения заряда, аппроксимированные гладкой кривой, ломаная линия – расчетные значения) для сферической частицы тантала с  $r = 185$  мкм. Работа выхода с поверхности металла  $A_1 = 4.13$  эВ [9]. Конденсированная дисперсная фаза по предположению состоит из наиболее стабильного оксида  $Ta_2O_5$ , имеющего работу выхода  $A_2 = 4.65$  эВ [9]. Предельная максимальная температура существования КДФ определялась величиной  $T_2 = 1743$  К (температура плавления оксида с разложением). В данном случае работа выхода с поверхности металлической частицы меньше работы выхода с частицы КДФ. Это способствует накоплению на частице тантала положительного заряда, что подтверждается экспериментально.

Расчеты, проведенные с использованием уравнений (11) показывают, что при любых температурах заряд частицы тантала положительный. Для температуры частицы  $T_1 > T_2$  зависимость ее равновесного заряда от температуры  $T_1$  практически линейная.

**Выводы.** Учитывая многопараметричность рассматриваемой задачи соотношение между экспериментальными и расчетными результатами можно считать удовлетворительным. К причинам, обуславливающим неточности расчетов, необходимо отнести следующие: для термоэмиссионной постоянной металлических частиц и КДФ использовалось одно и то же значение  $A = 1.2 \cdot 10^6$  А/(м<sup>2</sup> К<sup>2</sup>) (в справочной литературе соответствующих данных нет); КДФ тантала кроме оксида  $Ta_2O_5$  содержит оксиды  $TaO_2$  и  $TaO$ , значения работ выхода с которых в справочной литературе не удалось найти, поэтому не представилось возможности учесть их влияние на исследуемый процесс; выбор ширины кинетической зоны, фигурирующей в уравнении (6), условен.

#### Литература:

1. Семенов К.И. Тепло- электрофизические факторы эволюции высокотемпературных частиц в газе: Дис. ... к-та. физ.-мат.наук: Одесса. – 2005. – 149 с.
2. Semenov K.I., Kalinchak V.V. Features of the condensed disperse phase formed around of a high-temperature metal particle moving in gas // 2<sup>nd</sup> International Conference Physics of liquid matter: modern problems. September 12-15. – 2003. – Kiev, Ukraine. ABSTRACTS. – P.53.
3. Николаева Н.Н., Ручкин С.В., Рычагов М.Н., Ягола А.Г. Численное моделирование задачи двумерной реконструкции аксиальных осесимметричных профилей скорости // Вычислительные методы и программирование.– 2005. – Т. 6.– С. 9-16.
4. Шубин Ф.В. Тепловые процессы при сварке.– М., 1985.– 42 с.

5. Юдаев Б.М. Теплопередача.– М.: Высшая школа, 1973.– 358 с.
6. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия. 1987. – 688 с.
7. Lyalin L.A., Semenov K.I., Kalinchak V.V. and Kopit N.Kh. Employing the boundary sphere method in modelling termoemission charging of a spherical metal aerosol particle // Journal of Aerosol Science. Abstracts of European Aerosol Conference. Budapest, Hungary. – 2004. – P. S255-S256.
8. Lyalin L.A., Semenov K.I., Kalinchak V.V. and Kopit N.Kh. Termoemission charging of metal particles surrounded with condensed disperse phase // Ukrainian journal of physics, 2005. – V50. – P.157-161.
9. Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов.– Киев: Наукова думка, 1981.–338с.
10. Шимони К. Физическая электроника: Пер с нем. – М.: Энергия, 1977.– 607 с.
11. Аршинов А.А., Мусин А.К. Термоэмиссия электронов с углеродных частиц // Доклады Академии наук СССР.– 1958.– Т. 118, №3.– С. 461-463.
12. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. – М.: Металлургия, 1986.– 341 с.

***Lyalin L.A., Semenov K.I., Kalinchak V.V., Shvech A.I., Kopit N.Kh.***

### **Electrophysics parameters of high-temperature metal particles**

#### SUMMARY

*New experimental data were obtained on the system “high temperature particle – the condensed disperse phase”– on the particles density in the last, on the electric charge of high temperature particle. A model describing electro-, heat- and mass transfer processes between the particle surface, condensed disperse phase and environment was presented. It was shown that present model predictions were in good agreement with the experimental data.*

***Лялін Л.А., Семенов К.І., Калінчак В.В., Швець А.І., Копит Н.Х.***

### **Електрофізичні параметри високотемпературних металевих частинок**

#### АНОТАЦІЯ

*Одержані нові експериментальні дані про систему високотемпературна частинка – конденсована дисперсна фаза, про концентрації частинок останньої, стосовно електричного заряду високотемпературної частинки. Представлена модель, що описує процеси тепло-, масо- і електропереносу між поверхнею частинки, конденсованою дисперсною фазою і навколишнім середовищем. Показана задовільна відповідність модельних представлень експериментальним даним.*

---

---

## ПЕРСОНАЛИИ

---

---

### *Профессор Асланов Сергей Константинович*



Замечательному ученому и педагогу высшей школы, доктору физико-математических наук, профессору Сергею Константиновичу Асланову, 18 августа 2009 года исполнилось 80 лет.

Он принадлежит к числу трех основателей научного сборника «Физика аэродисперсных систем», более 40 лет входя в состав его Редколлегии.

Профессора Асланова С.К. отличает четкая и бескомпромиссная позиция относительно честности и порядочности в науке. Поэтому, не взирая на персоналии авторов или членов Редколлегии, он отстаивает естественный принцип соблюдения принятых Редколлегией ФАС «Правил для авторов статей» как по необходимости их соответствующего научного уровня и достоверности заявляемых в них результатов, так и обязательности предусмотренной формы их представления.

Асланов С.К. в 1952 году окончил механико-математический факультет Саратовского университета, там же начал свою научно-педагогическую деятельность.

Профессор Асланов С.К. 45 лет возглавляет кафедру теоретической механики Одесского Национального Университета. Он является инициатором и организатором создания специальности «Механика» в ОНУ, которая была открыта в 1975 году.

Он всегда с благодарностью вспоминает своих учителей, научные результаты каждого из которых получили мировое признание.

Фундаментальную подготовку по настоящей прикладной математике и аэрогидродинамике Асланов С.К. получил у своего первого Учителя – профессора Фальковича С.В., одного из основоположников околзвуковой газодинамики, которая принадлежит к теоретическим основам скоростной авиационной техники. Под его руководством Асланов С.К. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Обтекание клиновидных тел газовым потоком».

Вторым Учителем был член-корреспондент АН СССР, трижды Герой Социалистического Труда Щелкин К.И., один из пионеров и организаторов создания атомной техники в СССР, основоположник газодинамики горения и взрыва. Именно у К.И.

Щелкина будущий профессор Асланов С.К. учился настоящей физике, пониманию эксперимента и умению его теоретической интерпретации. Постановка ряда проблем его докторской диссертации на тему «Исследование устойчивости ударно-детонационных процессов и горения» была осуществлена в ходе совместных обсуждений с К.И. Щелкиным.

Следуя традициям своих Учителей, Асланов С.К. создал собственную научную школу по газодинамике горения и взрыва, и, прежде всего, по математической теории устойчивости и структуры этих явлений.

На страницах сборника ФАС профессор Асланов С.К. неоднократно освещал свои результаты, посвященные проблемам математического моделирования процессов образования и взрыва аэрозольных систем, теоретическому обоснованию предложенных им кинетик процессов разрушения твердых и жидких частиц в скоростных потоках газов.

На сегодняшний день область научных интересов профессора Асланова С.К. распространилась на проблемы постановки и осуществления численных экспериментов по пространственной нестационарной газовой динамике, реализуемые на кластерных системах, одна из которых создана на кафедре теоретической механики ОНУ.

Профессор Асланов С.К. является членом Национальных комитетов по теоретической и прикладной механике Украины и России.

Редколлегия сборника «Физика аэродисперсных систем» поздравляет профессора Асланова С.К. с юбилеем и желает крепкого здоровья и дальнейших успехов.

**Профессор Флорко Александр Владимирович**



**(30.05.1949 г. – 05.02.2009 г.)**

**Профессор кафедры общей и химической физики  
физического факультета  
Одесского национального университета имени И.И. Мечникова,  
доктор физико-математических наук**

Пятого февраля 2009 года ушел из жизни прекрасный человек, ученый и педагог Александр Владимирович Флорко – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общей и химической физики физического факультета Одесского национального университета им. И.И. Мечникова, член редакционной коллегии и постоянный автор сборника «Физика аэродисперсных систем.

Родился Александр Владимирович 30 мая 1949 года в г. Мелитополе на Украине, куда получил назначение, только что закончивший летное училище в г. Омске, его отец Флорко В.Н. (ныне полковник в отставке, ветеран Великой отечественной войны, до сих пор активно действующий на посту заместителя председателя Совета ветеранов Пятой Воздушной армии в городе Одессе).

Детство и юность Александра Владимировича, а также его двух младших братьев, Владимира и Бориса, прошли в периодических сменах места жительства вслед за военными назначениями отца. Это Ленинградская область, города Прибалтики, ГДР. Нахождение под постоянным контролем семьи и всего гарнизона воспитывало у братьев чувства ответственности и самодисциплины, а врожденная любознательность – стремление к знаниям и умение добиваться их через трудолюбие и хорошую учебу. Кроме того, мать, Флорко А.Я., работая библиотекарем, привила им большую тягу к чтению художественной литературы.

С 1964 года Александру приходится жить отдельно от семьи, заканчивая выпускные 9 и 10-й классы в школе-интернате в г. Саратове, так как в ГДР, где в то время находилась семья, таковых не было. Здесь он освоил азы толерантности и умения в любых условиях добиваться своих целей, не отходя от своих принципов и не во вред своим окружающим и только честным путем. Он смог хорошо закончить 10-й класс,

самостоятельно подготовиться и поступить на физический факультет Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского в 1966 году, в год большого конкурса из-за двойного выпуска в школах и огромной популярности физики, к которой Александр тоже не остался равнодушен. Затем его примеру последовали и оба его брата, также получив высшее физическое образование.

В 1971 году Александр Владимирович успешно закончил университет и получил назначение в один из самых солидных НИИ г. Саратова вместе со своей сокурсницей-женой Надеждой (Поженились они после 4 курса под общее одобрение друзей и родных и прожили почти 40 лет, вырастив двух дочерей, Ирину и Татьяну, также пошедших по стопам родителей и получивших физическое образование. Ирина – кандидат физ.-мат. наук, Татьяна – на пути к этому, преподаватель Одесского экологического университета).

Отработав положенный молодому специалисту срок и успев зарекомендовать себя как отличный экспериментатор (до сих пор в НИИ безотказно работает собранная им установка), Александр Владимирович стремится к продолжению образования и в 1973 году поступает по конкурсу в аспирантуру Ленинградского государственного университета, которую успешно заканчивает и получает предложение остаться работать в университете с большими перспективами научного роста. Однако, распределенный в город Одессу из-за необходимости сменить климат для трехлетней дочери Ирины.

В 1979 году он защищает кандидатскую диссертацию в Совете Ленинградского университета в области исследования физики плазмы. Александр Владимирович начинает свою трудовую деятельность в Одесском государственном университете, сначала в должности научного сотрудника НИИ Физики, затем наряду с преподавательской работой занимается и научно-исследовательской в Институте горения и нетрадиционных технологий при ОНУ им. И.И. Мечникова. Выполняет разработки и исследования бесконтактных методик, в том числе оптических и электрических для исследований процессов горения дисперсных систем. Результаты исследований частично использованы при выполнении проекта INTASS (1996 – 2000 г.г.) вместе с учеными России, Израиля и Норвегии.

В 1994 г. Александр Владимирович защищает докторскую диссертацию по теме «Оптические и электрические аспекты процессов горения дисперсных систем» и получает ученую степень доктора физ.-мат. наук, а затем и звание профессора. Флорко А.В. является автором более ста научных работ, в том числе двух учебных пособий: «Практическая газодинамика горения» и «Оптико-спектральные методы исследования высокотемпературных процессов». Был членом двух Ученых Советов (в ОНУ им. И.И. Мечникова и в ОНПУ) по защите докторских диссертаций.

Флорко А.В. был добрым, честным и принципиальным человеком, пользовался огромным уважением и любовью близких, друзей, коллег, студентов. Разработанные им экспериментальные методики и теоретические представления продолжают свое развитие в работах его учеников и коллег.

Память об этом прекрасном человеке навсегда сохранится в сердцах тех, кому посчастливилось его знать. Настоящий сборник посвящается памяти **Александра Владимировича Флорко**.

## ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

Алтоиз Б.А. 133  
Андреев Г.Б. 5  
Асланов С.К. 119

### Б

Быченко К.Д. 123

### Г

Глауберман М.А. 39  
Головко В.В. 74

### Д

Дорошенко А.В. 39  
Драгуновский Н.Н. 123

### З

Захаров В.В. 101  
Зуев А.А. 80  
Зуй О.Н. 80

### К

Казак И.И. 39  
Калинчак В.В. 28, 80, 101, 150  
Каримова Ф.Ф. 95  
Кирилов Д.В. 52  
Кириян С.В. 133  
Коваль С.С. 64  
Кононов А.А. 119  
Копейка А.К. 74  
Копыт Н.Х. 21, 150  
Кошелева А.С. 123

### Л

Липатов Г.Н. 21  
Лялин Л.А. 150

### М

Минашкин В.М. 5  
Михайленко В.И. 142  
Мойса А.А. 28

### Н

Невский И.А. 5

### О

Огороднюк В.А. 80  
Орлов Е.В. 56  
Орловская С.Г. 95

### П

Панов В.В. 95  
Поповский А.Ю. 142  
Протас С.К. 95

### Р

Рачинский Б.Е. 101

### С

Семенов К.И. 150  
Сичкар Т.Г. 52

### Т

Турецкий А.Е. 21

### У

Ушкац М.В. 64

### Ф

Флорко А.В. 74

### Ц

Царенко А.П. 123

### Ч

Черненко А.С. 28, 80, 101  
Чернова Е.А. 21

### Ш

Швец А.И. 150  
Шкоропадо М.С. 95

### Я

Янчевський Л.К. 52

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ СТАТЕЙ

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

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

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

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

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

### Оформление статьи

Материал статьи должен быть изложен в следующей последовательности:

- 1) номер УДК;
- 2) инициалы и фамилии авторов;
- 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;
- 4) название статьи;
- 5) аннотация;
- 6) текст статьи;
- 7) литература;
- 8) аннотации на 2-х упомянутых выше языках, отличных от языка оригинала статьи, с фамилиями и инициалами авторов и названием статьи.

Объем статьи, включая рисунки, литературу, аннотации, не должен превышать 10 страниц текста, напечатанного на компьютере через 1 интервал (с размером букв 14 pt). Поля: левое – 20 мм, правое 20 мм, вверху 20 мм, внизу 20 мм. Название статьи, фамилии авторов и название организаций печатаются буквами, размером 14 pt с межстрочным расстоянием между УДК, названием статьи и фамилиями авторов 1.5 интервала.

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 14<sup>th</sup> 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.

