

Б.И. Ставицкий

УСЛОВИЯ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ПРЕЦИЗИОННОЕ ИЗГОТОВЛЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ В ОБЫЧНОЙ ВОДЕ

*Федеральное государственное унитарное предприятие НПП ИСТОК,
ул. Вокзальная, 2, г. Фрязино, 141120, Московская область, Россия*

1. Предисловие

В связи с широким распространением электроискрового прецизионного оборудования, оснащенного компьютерными ЧПУ-генераторами, особый интерес для создателей и потребителей этой техники представляет информация о возможности электроискрового изготовления высокоточных деталей в обычной воде из водопровода без ее дополнительной очистки и деионизации. Тем более, что в зарубежных публикациях последних лет утверждается, что точная обработка должна осуществляться в углеводородной жидкости (масле или керосине), а в воде могут производиться только менее точные работы. Более того, по мнению некоторых зарубежных специалистов, «вырезка контуров с малыми геометрическими элементами проволокой $\varnothing < 0,1$ мм в воде – технологическая профанация». Это утверждение обосновывается тем, что боковой зазор при резании в воде значительно больше, чем в углеводородной жидкости, где он равен 4 мкм.

Такое мнение вызывает удивление, поскольку в электронной промышленности СССР еще 40 лет назад были разработаны новые методы изготовления особо точных деталей электроискровым способом, в числе которых способ изготовления деталей электродом-проволокой и метод последовательного копирования профиля электрода-инструмента. В 1963 году за разработку этих методов была присуждена Ленинская премия, подтвердившая мировой приоритет Советского Союза в области электроискровой прецизионной обработки материалов.

Электроискровая обработка электродом-проволокой $\varnothing 15\text{--}50$ мкм начала применяться в конце пятидесятых годов для прорезания узких (30–50 мкм) пазов на торцах электродов-инструментов, предназначенных для изготовления цельных сеток клистронов, а затем – замедляющих систем электронных ламп обратной волны (ЛЮВ) миллиметрового и субмиллиметрового диапазона длин волн. В качестве межэлектродной среды вначале применялся керосин, а затем и вода.

Для изготовления особо миниатюрных деталей электронных приборов нами применялась вольфрамовая проволока ВА-3 $\varnothing 6\text{--}10$ мкм [1–9]. В зависимости от режима обработки (напряжения на электродах U_0) межэлектродный зазор составлял 1–5 мкм, а ширина паза, прорезаемого такой проволокой, – от 8 до 55 мкм. Причем это не эпизодическое изготовление деталей, а их серийное производство. Количество деталей, изготавливаемых в месяц одним оператором, превышало 100 штук, а более 90% их изготавливалось электродом-проволокой диаметром не более 0,03 мм.

Отметим, что минимальный диаметр проволоки, применяемой на зарубежном оборудовании, – 0,030 мм. При этом ширина паза – 38 мкм. При четырех проходах она достигает 48 мкм. Таким образом минимальный зазор на сторону составляет 4 – 9 мкм.

В [9] на рис. 15 представлено количество замедляющих систем ЛЮВ, изготовленных еще в 1961 году электродом-проволокой ВА-3 $\varnothing 15\text{--}50$ мкм. В течение года были изготовлены:

- 302 замедляющих системы, состоящих из четырех пластин толщиной 0,04 мм каждая (442 паза шириной $0,018^{+0,002}$ мм с шагом $0,054^{\pm 0,0015}$ мм), электродом-проволокой ВА-3 $\varnothing 15$ мкм;
- 583 замедляющих системы электродом-проволокой ВА-3 $\varnothing 25\text{--}40$ мкм (пазы шириной от $0,03^{+0,002}$ до $0,045^{+0,002}$ мм);

- 124 замедляющих системы электродом-проволокой ВА-3 $\varnothing 50$ мкм (пазы шириной $0,055^{+0,002}$ мм).

Таким образом, это не эпизодическое изготовление деталей, а их серийное производство в количестве сотен штук разных типоразмеров.

Мы позволим снова воспроизвести уже опубликованные ранее в [9] фотографии (рис. 12–14) некоторых элементов замедляющих систем ЛОВ, изготовленных в дистиллированной воде. Для большей наглядности фотографии представлены в одном масштабе.

На рис. 1 слева показан фрагмент замедляющей системы (ЗС), имеющей 166 пазов шириной $0,06^{+0,002}$ мм, изготовленных электродом-проволокой ВА-3 $\varnothing 0,05$ мм в двух медных пластинах толщиной по $0,07$ мм каждая. Зазор на сторону не превышает 5 мкм.

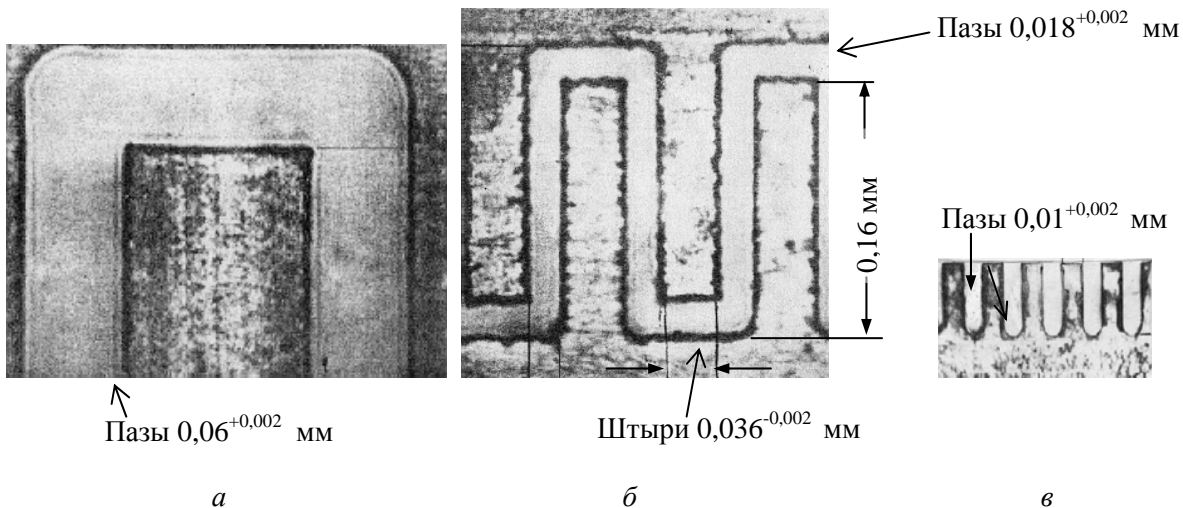


Рис. 1. Фрагменты замедляющих систем ЛОВ миллиметрового и субмиллиметрового диапазона длин волн, изготовленных электродом-проволокой ВА-3 диаметром $0,05$ мм (а); $0,015$ мм (б) и $0,008$ мм (в).

На рис. 1,б – фрагмент ЗС, имеющей 618 пазов шириной $0,018^{+0,002}$ мм и штырей шириной $0,036^{-0,002}$ мм, высотой $0,16$ мм, изготовленных проволокой ВА-3 $\varnothing 0,015$ мм в четырех медных пластинах толщиной по $0,04$ мм каждая. Здесь зазор на сторону не превышает $1,5$ мкм. Режим обработки (для проволоки ВА-3 $\varnothing 0,015$ мм, удельное сопротивление которой $0,38$ Ом·мм): $U_o = 26$ В, $C_{ш} = 300$ пФ, $t_u = 0,6$ мкс, $W_o = 0,1$ мкДж. Межэлектродная среда – дистиллированная вода. Скорость обработки $1,6$ мм/мин.

Обе ЗС, показанные на рис. 1,а,б, собраны из тонких медных пластин, между которыми проложены специальные медные прокладки, создающие в необходимых местах пролетные каналы системы.

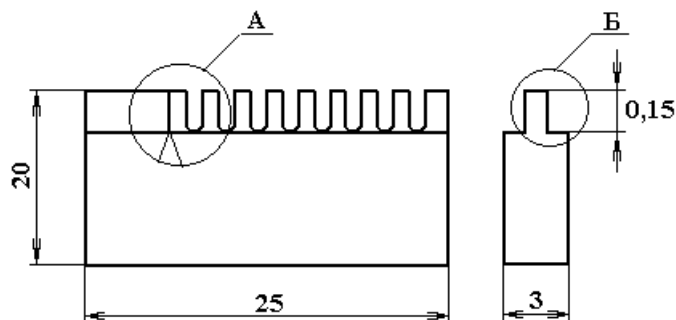
ЗС (рис. 2), фрагмент которой изображен на рис 1,в, изготовлена из цельной медной заготовки 20×25 мм толщиной 3 мм. По длинной ее стороне электроискровым способом (электродом-проволокой) сформировано «лезвие» толщиной $0,2$ мм и $L = 25$ мм, в котором на всю длину проволокой ВА-3 $\varnothing 0,015$ мм прорезаны четыре паза шириной $b = 0,02^{+0,005}$ мм на глубину $h = 0,12^{+0,008}$ мм с шагом $0,04$ мм (рис. 2,Б). Поперек этого «лезвия» с пазами электродом-проволокой ВА-3 $\varnothing 0,008$ мм прорезано 590 пазов шириной $b = 0,01^{+0,002}$ мм на глубину $h = 0,05^{+0,005}$ мм (рис. 2,А). Здесь зазор на сторону не превышал 1 мкм.

Совершенно ясно, что изготовление пазов шириной $0,02$ мм для традиционных методов обработки само по себе представляет непреодолимые трудности. Тем более, когда речь идет о прорезании четырех таких пазов с шагом между ними не более $0,04$ мм практически на «лезвии» толщиной $0,2$ мм и длиной 25 мм.

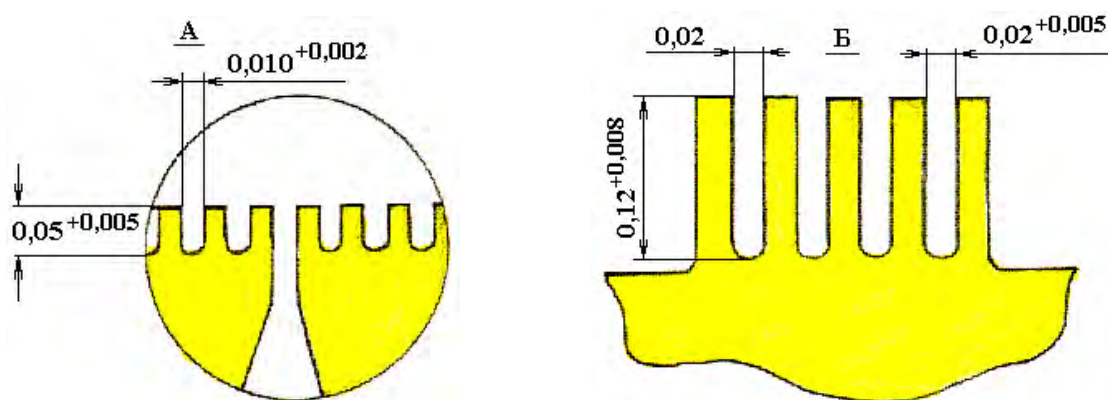
Приведенные примеры наглядно показывают, что изготовление весьма точных и ажурных деталей электродом-проволокой $\varnothing 0,006$ – $0,05$ мм в воде не «технологическая профанация», а убедительная иллюстрация отставания зарубежных фирм от опыта советской электронной техники в области электроискровой прецизионной обработки материалов.

В табл. 1 приведены размеры некоторых ЗС миллиметрового и субмиллиметрового диапазона длин волн, которые изготавливаются электроискровым способом электродом-проволокой ВА-3 диаметром от $0,006$ мм до $0,05$ мм. Межэлектродной средой служит дистиллированная вода, так как

для изготовления таких миниатюрных деталей электронных приборов пригодна только чистейшая вода. Источник питания – транзисторный генератор импульсов, обеспечивающий отсутствие электрохимических процессов. Количество замедляющих систем, изготавливаемых одним оператором в смену – 100–120 штук в месяц (среднее время изготовления одной системы – 1,5 часа).



Блок замедляющей системы из меди МБ



Вид А. Элементы замедляющей системы

Сечение Б

Пазы $b = 0,02^{+0,005}$ мм, шаг 0,04 мм, $L = 25$ мм

Рис. 2. Замедляющая система субмиллиметрового диапазона длин волн.

Таблица 1. Размеры миниатюрных замедляющих систем некоторых ЛОВ миллиметрового и субмиллиметрового диапазона длин волн

Паз, мкм	Зуб		Шаг, мкм	Число шагов, шт.	Число пластин, шт.	Толщина пластины, мкм
	ширина, мкм	высота, мкм				
8^{+2}	8	23^{-2}	$16^{\pm 1}$	1000	5–6	25
10^{+2}	12	34^{-2}	$22^{\pm 1,5}$	590	6	25
10^{+2}	15	60^{-2}	$25^{\pm 1,5}$	580	3	30
18^{+2}	36	160^{-2}	$54^{\pm 1,5}$	442	4	40
20^{+2}	36	160^{-2}	$56^{\pm 1,5}$	618	4	40
30^{+2}	40	210^{-2}	$70^{\pm 1,5}$	335	3	50
50^{+5}	60	300^{-2}	$110^{\pm 1,5}$	216	2	50
55^{+5}	95	500^{-3}	$150^{\pm 2}$	166	2	70

Для изготовления таких деталей ЭП используются различные материалы, широко применяющиеся в электронной промышленности: медь и ее сплавы (например, хромистая бронза); молибден, вольфрам и другие тугоплавкие металлы. В качестве межэлектродной среды используется дистиллированная вода, а источника питания – транзисторный генератор импульсов, обеспечивающий отсутствие электрохимических процессов [7, 8, 10, 11, 12].

К сожалению, при весьма убедительных достижениях зарубежных фирм в создании нового электроискрового оборудования для изготовления деталей электродом-проволокой, оснащенного современными 32-разрядными компьютерными ЧПУ-генераторами и биполярной системой Super BS,

странно звучит утверждение, что «в воде могут производиться только менее точные работы, и она непригодна в качестве межэлектродной среды для вырезки контуров с малыми геометрическими элементами проволокой $\varnothing < 0,1$ мм».

По-видимому, такое мнение сформировалось в связи с тем, что зарубежными фирмами не полностью решена проблема изготовления деталей в обычной воде даже с появлением биполярной импульсной системы Super BS.

2. Влияние межэлектродной среды на эффект эрозии электродов

Традиционно в качестве межэлектродной среды при электроискровой обработке применялись углеводородные жидкости (например, керосин).

Однако при использовании углеводородов в процессе их разложения образуются твердые углеродные частицы, способствующие засорению межэлектродного промежутка. Если это керосин ($C_{10}H_{22}$), то на 142 г разложенного керосина приходится 3 г твердых углеродных частиц [13]. Поэтому при обработке в керосине в зоне обработки выделяется огромное количество твердых продуктов его разложения (в дополнение к металлу, выбрасываемому из зоны поражения разрядом), которые интенсивно забивают межэлектродное пространство, существенно ухудшают условия эвакуации продуктов эрозии из зоны обработки и приводят к затуханию процесса, если не принять мер по улучшению естественной или созданию их принудительной эвакуации.

Новые сведения о влиянии межэлектродной среды на эффект эрозии электродов под действием искровых разрядов микросекундной длительности были получены нами с помощью методики групповых лунок [2, 3].

Установлено, что при прочих равных условиях параметры лунок в керосине и этиловом спирте отличаются незначительно, но их объемы в воде в два раза меньше, чем в керосине [6].

В табл. 2 показано влияние межэлектродной среды на параметры лунок, образованных на меди при $W_o = 250$ мкДж, $t_u = 0,5$ мкс.

Таблица 2. Основные параметры лунок, образованных на меди при искровых разрядах малой энергии и длительности ($W_o = 250$ мкДж, $t_u = 0,5$ мкс)

Межэлектродная среда	D , мкм	h , мкм	b , мкм	$V \cdot 10^7$, мм ³	Минимальный диаметр плоского дна d , мкм
Керосин	31	3	2	11,4	2 – 3
Этанол	30	3	1,7	10,3	6
Вода дистиллированная	24	2,6	1,7	6,0	4

Примечание: D – диаметр, h – глубина, b – ширина, V – объем.

Наилучшей средой для электроискровой обработки деталей электронных приборов является чистая вода (ее электросопротивление находится на уровне 10^4 Ом·см). Она практически не образует в процессе обработки каких-либо твердых продуктов разложения, обычно забивающих межэлектродный промежуток в случае применения углеводородных жидкостей, которые к тому же являются пожароопасными и образуют при своем разложении вредные продукты (например, оксид углерода).

Благодаря работам [4–8, 10–12, 14–17 и др.], выполненным в электронной промышленности, были созданы генераторы биполярных импульсов напряжения микросекундной длительности, позволившие вести электроискровую обработку в обычной воде из водопровода без боязни возникновения электрохимических процессов, существенно повысить производительность процесса (особенно при обработке стальных деталей), улучшить качество обработанной поверхности и условия труда.

Здесь же уместно напомнить, что в воде происходит анодный электролитический съем металла. При сравнении характеристик обработки в воде и керосине вкладом электрохимической реакции можно игнорировать (так как более 90% приходится на действие искрового разряда).

3. Некоторые особенности работы генераторов импульсов для прецизионной электроискровой обработки материалов в воде

Одним из наиболее перспективных направлений в развитии прецизионной электроискровой обработки материалов является обработка в воде. По сравнению с электроискровой обработкой в углеводородных средах обработка в воде отличается дешевизной и повышенной безопасностью, отсутствием вредных паров, твердых продуктов разложения среды, науглероживания и загрязнения

обрабатываемых поверхностей, что совершенно недопустимо при изготовлении деталей электронных приборов. Однако вода – слабопроводящая жидкость, которая при пропускании через нее постоянного тока электролизуется и выделяет водород и кислород. Кроме того, протекание в воде постоянного тока вызывает активные электрохимические процессы анодного растворения вследствие того, что вода – слабый электролит. Результатом этих процессов является повышенная коррозия деталей и электродов, растравливание обработанных поверхностей, ухудшение точности обработки и изменение химического состава поверхностных слоев [14–16].

Практика применения электроискровой прецизионной обработки материалов в отечественной электронной промышленности показывает, что нежелательные электрохимические процессы практически можно исключить и не учитывать, когда последовательность холостых импульсов напряжения, подаваемых на электроды от импульсного источника питания для электроискровой обработки, не вызывает постоянного тока через межэлектродную среду, т.е., иначе говоря, не имеет постоянной составляющей напряжения ($U_{cp} = 0$). В случае использования импульсного напряжения необходимо применять разнополярные импульсы, у которых площадь положительного импульса напряжения равна площади отрицательного импульса напряжения. Именно такая последовательность импульсов имеет нулевую постоянную составляющую. Однако это условие является необходимым, но недостаточным. При использовании таких импульсов не удастся исключить электролиз обычной воды из водопровода, имеющей проводимость 50–100 мкСм. Нами было установлено [15], что для прецизионной электроискровой обработки в воде наиболее приемлемыми по форме холостыми импульсами напряжения являются биполярные импульсы прямоугольной формы, не содержащие постоянной составляющей, у которых амплитуда положительного импульса, по крайней мере, в два раза больше амплитуды отрицательного импульса напряжения, а его длительность находится в пределах 3–4 мкс.

Это достигается применением либо трансформатора, выходная обмотка которого подключается непосредственно к электродам, либо двух каналов, формирующих положительные и отрицательные импульсы напряжения на электродах.

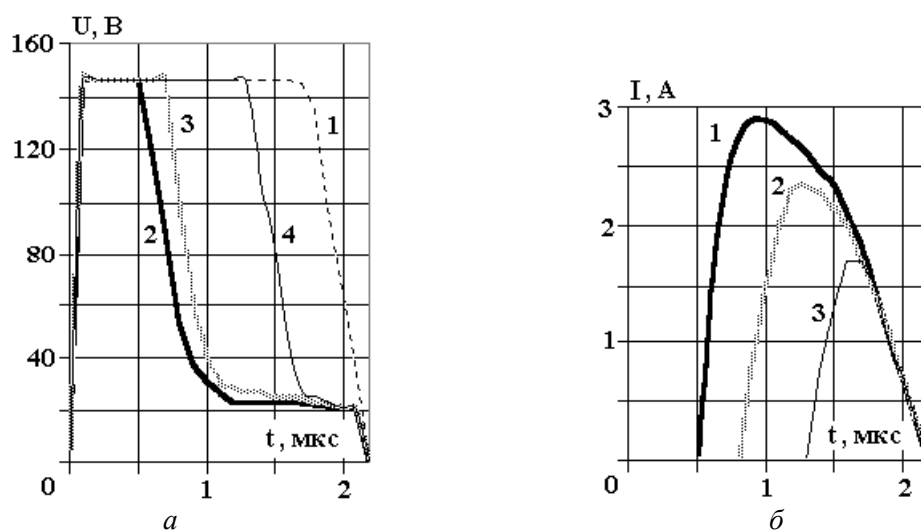


Рис. 3. Эпюры импульсов напряжения U на электродах (а) и импульсов тока I (б) с различным запаздыванием разрядов: а: 1 – U_0 ; 2 – U_1 ($t_3=0,5$ мкс); 3 – U_2 ($t_3=0,7$ мкс); 4 – U_3 ($t_3=1,25$ мкс), б: 1 – I_1 ($t_3=0,5$ мкс); 2 – I_2 ($t_3=0,7$ мкс), 3 – I_3 ($t_3=1,25$ мкс).

Было установлено [10, 14], что амплитуда импульса тока, протекающего через межэлектродное расстояние, зависит от времени запаздывания t_3 момента пробоя от начала импульса напряжения на электродах, причем с увеличением времени запаздывания амплитуда рабочего импульса тока уменьшается. Это объясняется тем, что часть тока, отдаваемого источником постоянного напряжения, к моменту пробоя замкнулась через индуктивность.

На рис. 3 представлены эпюры импульсов напряжения U на электродах (а) и импульсов тока I (б) с различным запаздыванием разрядов: 0,5 мкс (U_1, I_1), 0,7 мкс (U_2, I_2) и 1,25 мкс (U_3, I_3). На рис. 3,б видно, что вершина импульса тока спадающая, то есть величина тока разряда уменьшается с увеличением запаздывания начала разряда с момента возникновения напряжения на электродах.

Следует также отметить, что при пробое межэлектродного расстояния амплитуда импульса напряжения, следующего непосредственно за рабочим импульсом (искровым разрядом), возрастает по сравнению с амплитудой импульса напряжения, следующего за холостым импульсом. Это может

вызвать нестабильную работу системы автоматического регулирования межэлектродного расстояния, использующей напряжение на электродах в качестве критерия регулирования.

4. Заключение

Подводя итоги современного состояния электроискрового изготовления контуров деталей с малыми геометрическими элементами электродом-проволокой $\varnothing < 0,1$ мм в воде, можно констатировать ошибочность взглядов специалистов известных зарубежных фирм, занимающихся разработкой и производством современного электроискрового оборудования.

Такое их заблуждение можно объяснить только тем, что применяемые за рубежом биполярные импульсные системы, например, Super BS, не полностью исключают условия для электролитической эрозии и коррозии. Кроме того, как это следует из рекламных данных, эта система обеспечивает шероховатость обработанной поверхности R_{max} за один проход не менее 20 мкм, что соответствует $R_a > 5$ мкм. Шероховатость же обработанной поверхности $R_a = 2$ мкм может быть достигнута только при двух проходах. Как известно, электроискровые обрабатывающие комплексы, созданные в отечественной электронной промышленности [4–6], обеспечивают формообразование деталей примерно с такой же шероховатостью поверхности ($R_a \leq 2$ мкм) за один проход и при использовании в качестве межэлектродной среды обычной воды из водопровода (без осуществления ее деионизации).

Наши исследования [14–16 и др.] показали, что для исключения возможности возникновения электрохимических процессов при изготовлении деталей в воде, использование полностью биполярных импульсов напряжения является необходимым, но не достаточным условием. Надо, чтобы при равенстве площадей положительного и отрицательного импульсов напряжения амплитуда положительного импульса напряжения была, по крайней мере, в два раза больше амплитуды отрицательного. При этом форма положительного импульса напряжения была близка к прямоугольной, так как с увеличением длительности переднего фронта импульса напряжения повышается наиболее вероятное время запаздывания момента пробоя от начала импульса напряжения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ставицкий Б.И. Электроискровое изготовление прецизионных деталей электровакуумных приборов // Труды НИИ МРТП СССР. 1957. № 11. С. 67–88.
2. Ставицкий Б.И. Исследование возможности применения электроискровой обработки для изготовления прецизионных деталей электровакуумных приборов. Кандидатская диссертация, ГС НИИ ГК СМ СССР по радиоэлектронике. г. Фрязино, 1958.
3. Ставицкий Б.И. Электроискровое изготовление прецизионных деталей электровакуумных приборов // Электроискровая обработка металлов. Вып. 2. АН СССР. 1960. С. 67–113.
4. Ставицкий Б.И. Некоторые виды оборудования для прецизионной электроискровой обработки металлов // Электронная обработка материалов. 1966. № 1. С. 11–27.
5. Stavitsky B.I. Equipment for Precision Eelectrospark Machining of Metals // Applied electrical phenomena. Consultants bureau No1, January – February 1966, P. 8 – 19. A translated of Electronnaya Obrabotka Materialov No1, January – February 1966. P. 11–27.
6. Ставицкий Б.И. Современный уровень и перспективы развития электроискровой прецизионной обработки материалов // Электронная обработка материалов. 1967. № 5. С. 20–35.
7. Ставицкий Б.И. К вопросу об электрической эрозии токопроводящих материалов при искровых разрядах малой энергии и длительности // Электронная обработка материалов. 1969. № 2. С. 11–14.
8. Голубков А.К. Транзисторный генератор импульсов для электроискровой обработки // Электронная обработка материалов. 1969. № 5. С. 81.
9. Ставицкий Б.И. Электроискровая обработка материалов – способ Лазаренко на рубеже столетий. // Электронная обработка материалов. 2000. № 5. С. 25–40.
10. Безрук А.И., Пушков Ю.Т., Ставицкий Б.И. Электрическая эрозия при одиночных униполярных импульсах малой энергии и длительности // Электронная обработка материалов. 1971. № 1. С. 3–7.
11. Ставицкий Б.И., Коцушин С.В., Пушков Ю.Т. Электроискровое формообразование деталей электродом-проволокой с применением малогабаритных транзисторных генераторов // Электронная обработка материалов. 1975. № 2. С. 5–9.
12. Ставицкий Б.И., Бойко П.И., Коцушин С.В. Особенности электроискрового прорезания сверхузких пазов // Электронная техника, сер. 1, «Электроника СВЧ», 1977. Вып.10. С. 97–101.
13. Кисеи Иноу. Электроискровое изготовление деталей электродом-проволокой (NC EDM).
14. Ставицкий Б.И., Коцушин С.В. Генераторы импульсов с индуктивными формироваателями импульсов

- напряжения на межэлектродном промежутке // Электронная обработка материалов. 1978. № 1. С. 14–17.
15. Ставицкий Б.И., Конушин С.В. К вопросу об оптимальной форме холостых импульсов напряжения и рабочих импульсов тока при прецизионной электроискровой обработке в воде // Электронная обработка материалов. 1979. № 3. С. 5–8.
16. Ставицкий Б.И., Конушин С.В. Некоторые особенности работы транзисторных генераторов с индуктивно-емкостными формирователями для прецизионной электроискровой обработки // Электронная обработка материалов. 1979. № 3. С. 8–13.
17. Ставицкий Б.И., Ставицкая Н.Б. Основные особенности электроискровой прецизионной обработки материалов // Электронная обработка материалов. 1979. № 4. С. 5–9.

Поступила 26.09.2001

Summary

In a paper the outcomes of research electric-spark precision forming of details in usual water from a water pipe are resulted. Affirms that the electric spark machining in water without appearance of any electrochemical processes and corrosion of surfaces is possible only at observance of particular conditions. It is established that usage of bipolar voltage pulses is necessary, but not by a sufficient condition. It is necessary, that alongside with equality of areas of positive and negative voltage pulses, the amplitude of a positive voltage pulse was, at all events, twice more negative, and the shape of a positive voltage pulse was close to rectangular. The groundlessness of announcement of the foreign experts affirms, that a clipping of circuits with small geometric primitives by a wire diameter $< 0,1$ mm in water and precise processing should be carried out in a hydrocarbon fluid (oil or kerosene), and in water less precise operations can be manufactured only.

Д.И. Котельников*, Г.В. Канашевич**

ЭЛЕКТРОННАЯ ОБРАБОТКА ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Черниговский государственный технологический университет,*

ул. Шевченко, 95, г. Чернигов, 14027, Украина

***Черкасский инженерно-технологический институт*

бул. Шевченко, 460, г. Черкассы, 18006, Украина

Стремительное развитие информационных технологий, вычислительной техники и техники связи на основе электромагнитного излучения видимого диапазона обусловило жесткие требования к состоянию и качеству поверхности оптических элементов, используемых в микро-опто-электро-механических устройствах [1, 2]. Традиционные механические и механохимические методы финишной обработки оптических стекол и керамик обеспечивают высокую точность геометрии поверхностей (до I–II колец Ньютона). Однако они сопровождаются образованием химически неоднородного поверхностного слоя, насыщенного дефектами и микротрещинами, сравнимыми с длиной световой волны, и микрошероховатостями размером $(7-9) \cdot 10^{-9}$ м, что неприемлемо для элементов интегральной, волоконной и микрооптики, работающих в условиях переменных динамических, температурных и химических воздействий. Плазменные, лазерные и пламенные методы позволяют сглаживать микрошероховатости, но не обеспечивают требуемой геометрической точности оптической поверхности (см. таблицу).

Проблема формирования особо чистых и бездефектных поверхностей была впервые поставлена и решена Г.В. Дудко и В.Н. Лисоченко для плат микросхем и входных окон видиконов [1, 3]. Исследования и создание техники и технологии электронной обработки оптических стекол К-8, К-108, БК-10, ТК-21, ТФ-110 и керамик КО-1, КО-4, КО-12 [4–7] выявили следующие перспективные технологические направления:

- целенаправленное структурное и химическое модифицирование поверхностных слоев оптического материала для формирования канальных волноводов в изделиях интегральной оптики;
- формирование растров, элементов рефрактивно-дифрактивной оптики, линз Френеля, светофильтров, коллиматоров, объективов и других оптических элементов с размерами от 10 и более микрометров;
- формирование напряженного состояния в поверхностных слоях оптического материала для повышения его ударной стойкости либо для получения ювенильных поверхностей требуемых форм и размеров.

Физической основой процесса электронной обработки стекла и керамики служит появление у них заметной электропроводности при нагреве.

Технической основой служит электронная пушка Пирса, формирующая в вакууме поток ленточной формы удельной мощностью $(0,5-1) \cdot 10^4$ Вт/см² и работающая при ускоряющих напряжениях до 10 кВ (рис. 1). Скорость перемещения электронной ленты по обрабатываемой поверхности изменяют в диапазоне $v_{\text{пот}} = 1-10$ см/с, поскольку этот технологический параметр зависит от исходного состава и геометрии, предназначения и требуемого качества обрабатываемого оптического элемента или изделия. Возможность точного регулирования указанных выше параметров позволяет осуществлять разнообразные технологические операции (рис. 2): нагрев, плавление, испарение и сварку оптических стекол и керамик; отжиг и формирование напряженного состояния в обрабатываемом материале; термическое скалывание пластинчатых слоев; получение ювенильных

поверхностей; формирование оптического микрорельефа на поверхности; полировку (сглаживание микрорельефа) поверхности; изменение химического состава поверхностных слоев; формирование многослойных оптических структур и волноводов.

В зависимости от плотности энергии, выделяемой электронным потоком на обрабатываемой поверхности, можно процесс взаимодействия электронного потока со стеклом (керамикой) разделить на две стадии: электронная обработка материала в твердой фазе (ЭОМТФ, рис. 3); электронная обработка материалов с образованием жидкой фазы (ЭОМЖФ, рис. 4).

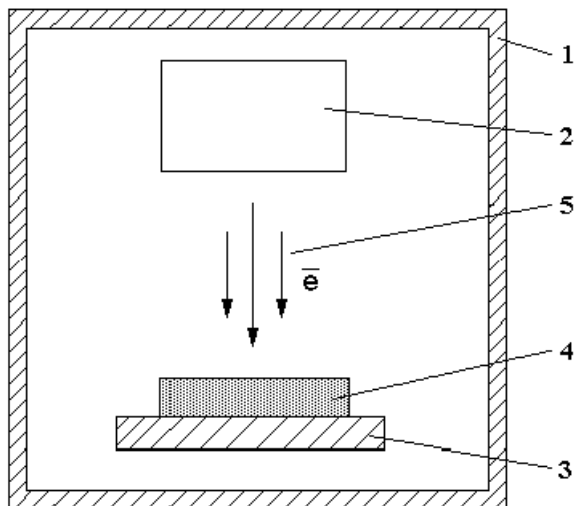


Рис. 1. Устройство для обработки изделий электронным потоком:

1 – вакуумная камера; 2 – электронная пушка; 3 – предметный столик; 4 – обрабатываемое изделие; 5 – поток электронов.

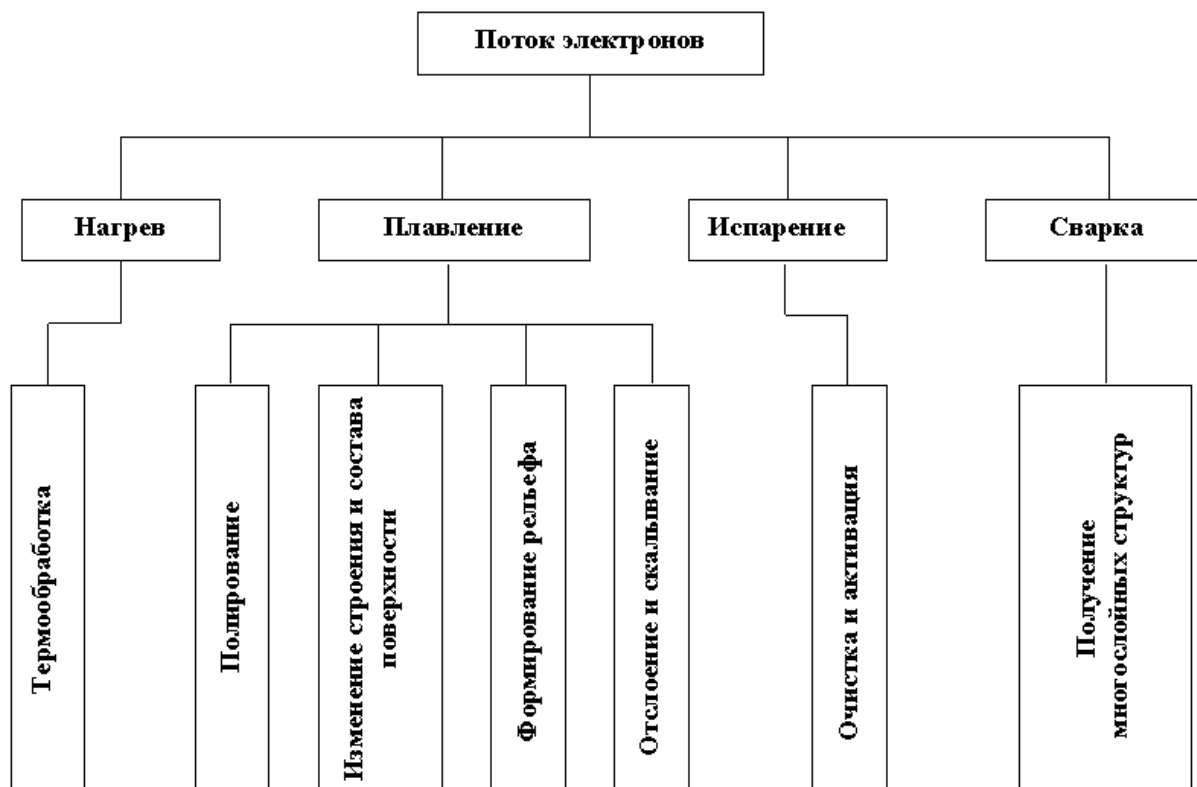


Рис. 2. Схема электронной обработки поверхности оптических материалов.

Процесс ЭОМТФ заключается в удалении с поверхности гидратированных и гелевых пленок, в обезгаживании поверхностного слоя и сглаживании оставшегося после механического или механо-

Характеристики методов полирования оптических стекол

Вид полирования	Характеристики поверхности стекол К-8, К-108, БК-10, ТК-21					Характеристика производства	
	размеры микронеровности, м	точность поверхности, кольца Ньютона	дефектный слой	химическая однородность поверхности	коэффициент двойного лучепреломления, м	экологическая чистота	совместимость с микро-технологиями
1. Механическое (Химико – механическое)	$(7-9) \cdot 10^{-9}$	II-I	имеется	неоднородна	$(2-50) \cdot 10^{-6}$	низкая	нет
2. Лазерное	$(2-3) \cdot 10^{-9}$	V-IV	имеется небольшой	неоднородна	не изучено	высокая	имеется
3. Огневое	$(3-7) \cdot 10^{-9}$	V-III	нет	неоднородна	не изучено	низкая	нет
4. Электронное	$(2-3) \cdot 10^{-9}$	I-0	нет	однородна	$(25-275) \cdot 10^{-6}$	высокая	имеется
5. Плазменное	—	—	—	неоднородна	не изучено	низкая	нет

Примечание. Анализ табличных данных позволяет полагать, что у электронной обработки оптических материалов имеются перспективные преимущества в технологиях, предназначенных для поверхностной микрообработки.

химического полирования микрорельефа оптических изделий. В результате ЭОМТФ у оптического элемента на 20–50% повышается светопропускание, возрастает поверхностная активность оптического материала и в 1,5–2 раза ускоряется растворимость стекла в плавиковой кислоте. Активация поверхности обеспечивает возможность получения матированных рисунков на стекле и существенно повышает адгезию напыляемых на него металлических пленок специального назначения. Первая стадия электронной обработки не ликвидирует дефектный и трещиноватый слои и не производит структурной и химической модификации оптических материалов (рис. 3).

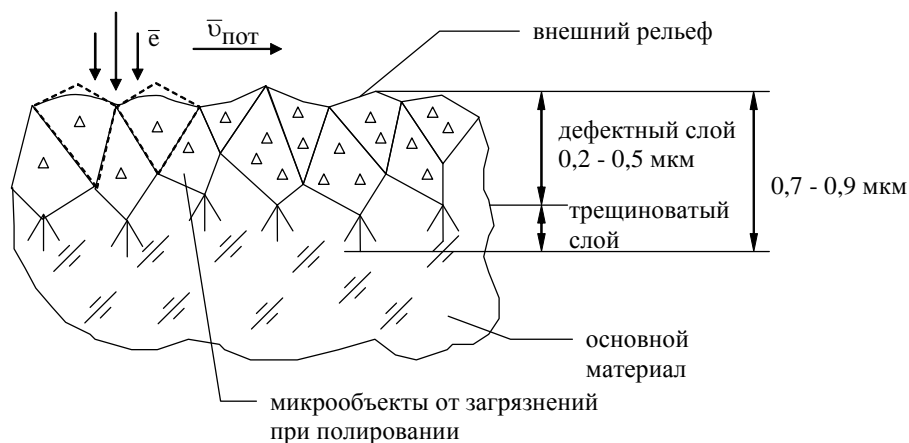


Рис. 3. Схема первой стадии электронной обработки поверхности оптического материала в твердой фазе (ЭОМТФ).

$\bar{v}_{\text{пот}}$ — скорость движения электронного потока по обрабатываемой поверхности.

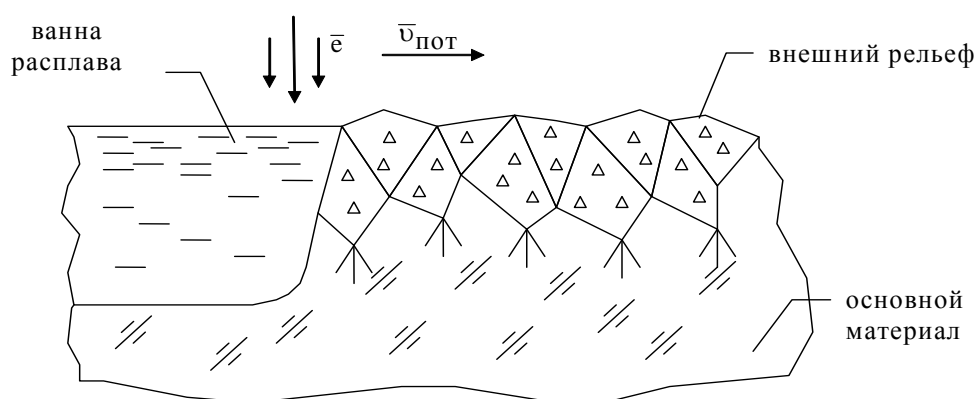


Рис. 4. Схема обработки оптического материала с образованием жидкой фазы (ванны расплава) в поверхностном слое стекла (ЭОМЖФ).

Для дальнейших изменений свойств поверхностных слоев оптического материала необходим их переплав, управление термическим циклом которого позволит получать любой из вышеперечисленных технологических результатов (рис. 2). Установлено, что после ЭОМЖФ при глубине ванны расплава в 10–20 мкм устраняются дефектный и трещиноватый слои, а коэффициент двойного лучепреломления повышается по сравнению с результатами механического полирования с $(2-50) \cdot 10^{-6}$ до $(25-275) \cdot 10^{-6}$ м, то есть в 12–5 раз. Микронеровности на поверхности застывшей ванны расплава остаются сглаженными и равными 3–5 нм при глубине зоны термического влияния примерно вдвое большей глубины ванны расплава. Поскольку стекло не имеет точки плавления, четкое определение границы расплава затруднительно.

Управление термическим циклом плавления, застывания и последующего отжига оптического материала позволяет формировать в нем требуемый уровень остаточных напряжений. Например, в изделиях из стекол К-8, К-108, БК-10, ТК-21 формировали поля остаточных напряжений сжатия в 62–66 МПа и напряжений растяжения до 3,2–3,6 МПа, что обеспечивало их надежную эксплуатацию при ударных нагрузках. При жестких термических воздействиях возможно управляемое термическое скалывание тонких плоских элементов с образованием ювенильных поверхностей (рис. 5).

Поверхностный электронный переплав оптического материала сопровождается испарением легкоплавких компонентов, увеличением доли тугоплавкой (силикатной) составляющей и соответству-

ющим изменением показателя внутреннего отражения, что позволяет формировать кварцевые оптические волноводы на поверхности силикатных стекол.



Рис. 5. Тонкая пластина, лежащая наклонно; получена термическим скалыванием в результате электронной обработки части диска из оптического стекла К-8.

Керамики на основе селенида цинка, фторидов алюминия и магния обладают высокой упругостью паров и поэтому не могут быть переплавлены подобно стеклу. Тем не менее, электронная обработка в вакууме сфероподобных изделий из оптически прозрачных керамик позволила формировать сжимающие напряжения, обеспечивающие их надежную эксплуатацию в условиях жестких динамических нагрузений. В результате электронной обработки керамик на 15–30% возросли показатели ударной прочности и на 20–30% – коэффициенты пропускания электромагнитного излучения для волн в диапазоне 2,5–7 мкм.

Выводы. Исследованиями и промышленной проверкой установлено, что низкоэнергетические потоки электронов позволяют: а) проводить целенаправленные физико-химические изменения поверхностных слоев оптических материалов, б) формировать микрорельеф на оптической поверхности и волноводы различных траекторий, в) получать ювенильные поверхности и пластинчатые сколы оптического стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дудко Г.В., Лисоченко В.Н. Проблема формирования особо чистых и бездефектных поверхностей // Материалы краткосрочного семинара. Л., 1985. С. 13–16.
2. Лисоченко В.Н. Технология электронно-лучевой полировки плат микросхем и входных окон видеоканалов: Дис. ... канд. техн. наук. 1977.
3. А.с. № 1798995 СССР. Способ изготовления канальных оптических волноводов. Д.И. Котельников, Г.В. Канашевич, Г.Н. Дубровская. Опубл. 1991.
4. Конопальцева Л.И. Некоторые данные о работах по интегральной оптике в СНГ // Оптическая техника. 1994. № 3. С. 8–9.
5. Канашевич Г.В., Конопальцева Л.И., Ващенко В.А. Низкоэнергетическая электронно-лучевая обработка поверхности стекла и возможности ее использования в технологии ИО // Деп. В ГНТБ Украины 26.07.93. №1616-УК 93. 10 с.
6. Поздєєв С.В., Дубровська Г.М., Конашевич Г.В., Юрінець Р.В. Дослідження технологічної спадковості діелектричних матеріалів методом еліпсометрії після електронно-променевої обробки. Прогресивные технологии и системы машиностроения // Международный сборник научных трудов. Вып.13. Донецк, 2000. С. 90–93.
7. Котельников Д.И., Федорук Ю.М. Микрооптические элементы для оптоэлектроники // Доклады V международной научн.–техн. конференции-выставки ВОЛССПИ-94, Запорожье, НПО Хартрон 4-6/10-94. Материалы конференции OE/LAS*96, Сан-Диего, США, 1996.

Поступила 12.12.2001

Summary

Investigation results of optics ceramics and glasses after treatment by electron tape formed flaxes with accelerating voltage less then 10 keV are described.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАГРЕВА КОНЦЕНТРИРОВАННЫМИ ПОТОКАМИ ЭНЕРГИИ ПРИ ПАЙКЕ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь*

Современные процессы пайки в электронике активируют концентрированными потоками электромагнитной (ЭМ) энергии: высокочастотной (ВЧ), инфракрасной (ИК), лазерной, обеспечивающими локальное и бесконтактное воздействие источника нагрева на паянные детали, высокую производительность и возможность автоматизации процессов [1]. Воздействие энергии ВЧ ЭМ колебаний частотой 200–2000 кГц интенсивностью до 10^7 Вт/м² на процессы формирования паяных соединений увеличивает в 10 раз скорость нагрева, локализует до 5–10 мм² область пайки, улучшает растекание припоя за счет пондеромоторных сил. Недостатками являются проблема защиты персонала от мощного ЭМ излучения, зависимость скорости нагрева от электрофизических свойств металлических деталей [2].

Коротковолновое ИК излучение с длинами волн 1,0–2,5 мкм и интенсивностью до 10^8 Вт/м² позволяет быстро нагревать разнородные по химическому составу материалы, повысить локальность нагрева за счет фокусировки излучения, что обеспечивает групповую пайку поверхностно-монтируемых элементов (SMD), интегральных микросхем с планарными выводами при дозированном нанесении припоя или пасты на места будущих соединений [3]. Лазерное излучение в оптическом диапазоне волн 0,7–10,6 мкм обладает наибольшей концентрацией энергии излучения (до 10^{12} Вт/м²), высокой локальностью и практической безынерционностью лазерного луча, что способствует его высокой управляемости с помощью микропроцессорных средств [4].

К 2004 г. ведущие европейские фирмы-изготовители электронной аппаратуры планируют отказаться от свинцово – содержащих припоев и перейти на альтернативные SnAgCu-припой с более высокой температурой плавления [5]. Зарубежные фирмы все более широко используют технологию “чистой” пайки "Clean Soldering" по экологическим соображениям. В свете современных требований рациональный выбор и применение концентрированных потоков электромагнитной энергии позволит решить проблемы скоростного и локального нагрева, активации припоя при пайке в электронике.

Цель работы – исследование энергетических и геометрических параметров воздействия электромагнитной энергии в виде полей и лучистых потоков на зону формирования паянного электрических соединений электронных компонентов. В качестве образца паемого изделия использована многослойная печатная плата, в металлизированные отверстия которой закреплялись микротер-мопары типа ХК, подключенные к самописцу КСП-4.

Источниками концентрированных потоков энергии являлись ИК-лампы мощностью 500 и 1000 Вт; ВЧ-индукторы, питаемые от ВЧ-генератора мощностью 1000 Вт, оптический квантовый генератор (ОКГ) с длиной волны 1,06 мкм. Для оценки удельной мощности нагрева в зоне пайки различными источниками тепловой энергии применен датчик в виде медного диска площадью 1 см² массой 2,6 г с зачеканенной в глухом отверстии термопарой ХК. Удельная мощность оценивалась как

$$P_{уд} = \frac{cm}{S} \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right), \quad (1)$$

где C – удельная теплоемкость меди; m – масса диска; S – его площадь; $\Delta T/\Delta t$ – скорость роста температуры. С учетом данных диска формула (1) преобразована к виду

$$P_{уд} = 10^4 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right), \text{ Вт/м}^2 \quad (2)$$

Локальность нагрева определялась как

$$K_S = S_H/S_{П}, \quad (3)$$

где S_H, S_{II} – площади нагрева и пайки соответственно.

Результаты измерений показывают, что бесконтактный нагрев концентрированными потоками электромагнитной энергии имеет более высокую скорость по сравнению с монтажным паяльником. В паяльнике перенос тепла осуществляется за счет теплопроводности жала, которое служит аккумулятором тепла, выделяемого нагревателем, расположенном на стержне. Взаимосвязь температуры жала длиной L в рабочей зоне $T_{жс}$ и зоне нагрева T_H выражена соотношением:

$$T_{жс} = \frac{T_H}{ch(\beta \cdot L)}. \quad (4)$$

Обобщенный параметр β равен

$$\beta = \sqrt{\alpha \cdot \Pi / \lambda \cdot S} = \sqrt{4\alpha / \lambda \cdot D}, \quad (5)$$

где α – коэффициент теплоотдачи поверхности; Π – периметр жала; λ – коэффициент теплопроводности; S – площадь поперечного сечения; D – диаметр.

Расчет по формуле (5) для медного стержня паяльника диаметром 6 мм дает значение $\beta = 3,12$, тогда $T_{жс} = T_H/1,2$. В установившемся режиме количество теплоты, накопленное в медном стержне, зависит от мощности нагревателя и его температура может быть определена:

$$\Delta T = I^2 \cdot R \cdot t / c \cdot m, \quad (6)$$

Расчетные зависимости по формуле (6) (рис. 1) согласуются с экспериментальными данными в режиме теплового баланса. Для более точных расчетов необходимо учитывать потери тепла на теплоотдачу к защитному кожуху и на излучение от поверхности стержня.

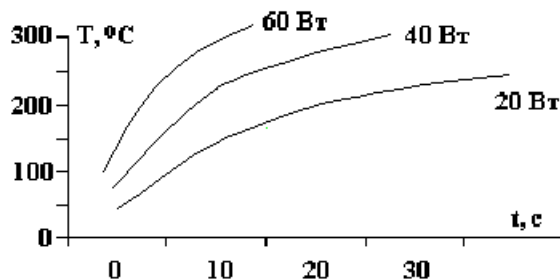


Рис. 1. Температурные зависимости паяльника.

Анализ температурных зависимостей в зоне пайки SMD при различных вариантах нагрева (рис. 2) показывает, что к числу "медленных" источников концентрированных потоков энергии относятся паяльник и диффузный ИК нагрев, у которых скорость нагрева в зоне пайки находится в пределах 20-50°С/с, что недостаточно для автоматизированных процессов. Повышение локальности ИК нагрева за счет светоотражающей маски не оказывает существенного воздействия на скорость нарастания температуры, уменьшая в целом только нагрев паяемой платы. Применение отражающего рефлектора для ИК источника позволяет достичь интенсивности нагрева до $120 \cdot 10^4$ Вт/м², повысить локальность нагрева, заменить водяное охлаждение воздушным принудительным (см. таблицу).

Для пайки малогабаритных и миниатюрных деталей эффективен нагрев ВЧ электромагнитными колебаниями (3), локализованный в зоне магнитопровода [6]. В этом случае интенсивность нагрева в четыре раза выше, чем для монтажного паяльника, а скорость нагрева при максимальном значении коэффициента перекрытия зазора достигает 80°С/с. Однако наличие значительной напряженности ЭМ поля (до $3 \cdot 10^4$ А/м) в рабочей зоне может вызвать повреждение полупроводниковых приборов и интегральных микросхем за счет наводок.

Комбинированное воздействие ВЧ в сочетании с ИК (4) создает высокую скорость нагрева (до 150°С/с), но отличается более сложной технической реализацией и управлением. Наибольшей эффективностью по энергетическим и геометрическим параметрам обладает нагрев лазерным излучением, реализуемый от твердотельных ОКГ в непрерывном или импульсном режимах. Интенсивность нагрева зависит от диаметра лазерного луча, сфокусированного в зоне пайки:

$$E = \frac{4W}{\pi \cdot d^2 \cdot \tau_u}, \quad (7)$$

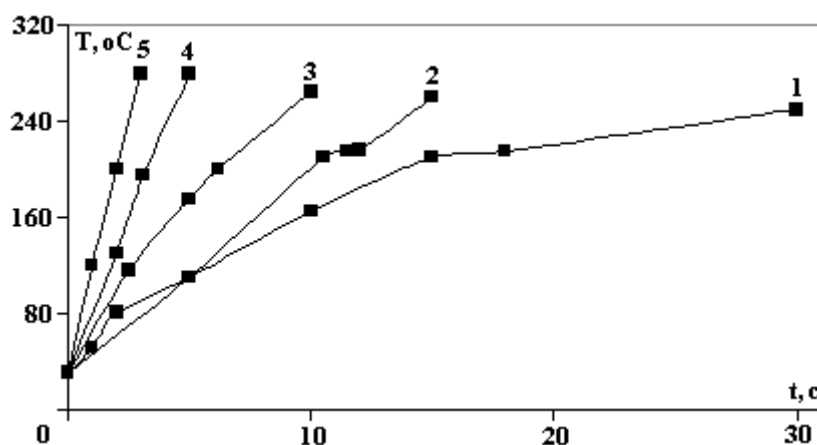


Рис. 2. Температурные зависимости в зоне пайки при различных вариантах нагрева: паяльником (1), ИК (2), ВЧ (3), ВЧ и ИК (4), лазером (5).

Эффективность нагрева концентрированными потоками энергии

Источники нагрева	P_{y0} , Вт/м ² ·10 ⁴	Максимальная плотность энергии, Вт/см ²	Локальность, K_s
Паяльник	10–20	10 ⁵	≥1
Инфракрасный:			
диффузный	50	10 ⁶	≥10
сфокусированный	120	10 ⁷	≥1
Высокочастотный:			
индуктором	200	10 ⁸	≥5
в зазоре магнитопровода	80	10 ⁷	≥1
ИК+ВЧ	150	5·10 ⁸	≥1
Лазерный луч	500	10 ¹²	≤1

где W – энергия в импульсе, которая для плавления материала без выплеска равна

$$W = \frac{0,885 \cdot T_{пл} \cdot \lambda \cdot \pi \cdot r^2}{\sqrt{a \cdot \tau_u}}, \quad (8)$$

где $T_{пл}$ – температура плавления материала, λ , a – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности, r – радиус луча.

Моделирование лазерного воздействия в импульсном режиме в виде серии непрерывно действующих источников теплоты позволило получить выражение, описывающее изменение температуры зоны нагрева в 3-х мерном пространстве.

$$T_\tau = T_0 + \left(\frac{A \cdot P}{\kappa} \right) \cdot \sqrt{\frac{\chi}{\pi}} \cdot \left[\frac{\Phi \left(\frac{t}{f} - \tau \right) \cdot e^{-\left(\frac{x^2 + y^2}{r^2 + 4\chi \cdot \left(\frac{t}{f} - \tau \right)} \right)}}{\sqrt{\frac{t}{f} - \tau} \cdot \left(r^2 + 4\chi \cdot \left(\frac{t}{f} - \tau \right) \right)} \right] \cdot \left(e^{-\left(\frac{(z+2h)^2}{4\chi \cdot \left(\frac{t}{f} - \tau \right)} \right)} + e^{-\left(\frac{(2h-z)^2}{4\chi \cdot \left(\frac{t}{f} - \tau \right)} \right)} \right), \quad (9)$$

где T_0 – начальная температура; A – КПД лазерной установки; P – средняя мощность излучения; f – частота следования импульсов; t – время воздействия; τ – длительность импульса; x, y, z – расстояния от центра пятна излучения; χ – коэффициент температуропроводности; κ – коэффициент теплопроводности; Φ – интеграл ошибок Гаусса; h – толщина объекта нагрева.

Заданная температура пайки должна достигаться за два импульса при частоте 10 Гц. Экспериментальные исследования температуры в зоне нагрева лазерным лучом при напряжении питания ИК лампы накачки 700 В [7] (рис. 3) показали, что скорость нарастания температуры на начальном участке зависит от частоты ОКГ и диаметра луча. Для частоты 10 Гц при диаметре луча 5 мм она равна 200 °С/с, для диаметра луча 1 мм – 400 °С/с. С уменьшением частоты импульсов до 3 Гц скорость нагрева снижается до 50 °С/с.

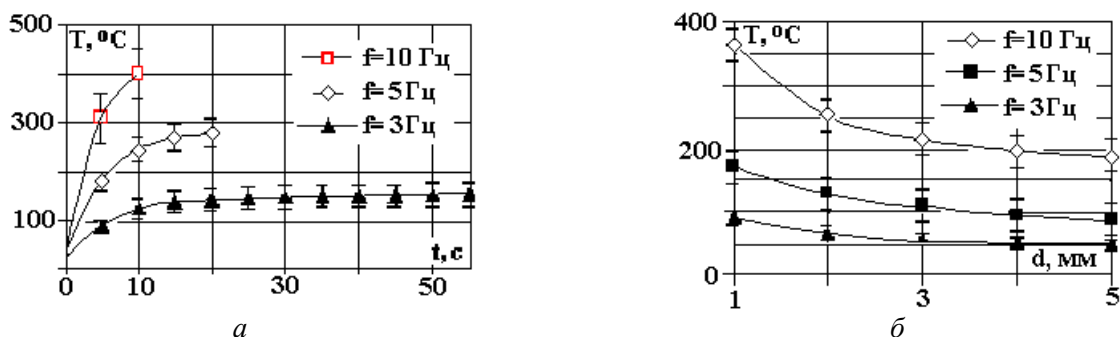


Рис. 3. Зависимости температуры нагрева зоны пайки от времени облучения (а), от диаметра луча (б) и частоты импульсов.

С увеличением частоты импульсов и уменьшением диаметра луча температура в зоне пайки значительно возрастает. Однако слишком малый диаметр луча при высокой частоте импульсов приводит к перегреву и испарению припоя, повреждению паянных деталей. Оптимальное время расплавления припоя составляет 0,2–0,3 с, что удовлетворяет требованиям высокой скорости формирования контакта и минимального воздействия на прилегающие к зоне нагрева области платы и корпусов паянных элементов.

Исследования показывают, что перспективы научных исследований и практических разработок в области процессов пайки в электронике связаны с использованием комбинированных методов активации, имеющих высокую прецизионность и регулируемость потоков энергии, и позволяют создать микропроцессорное программно-управляемое оборудование и обеспечить высокое качество монтажных соединений в условиях дефицита материалов и энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thwaites C. J. Soldering technology - a decade of development // Int. Metals Rev. 1984. 29. N2. P. 45–74.
2. Loten mit Induktion // Schweiz. Maschinenmarkt. 1995. 96. N. 37. S. 47–48.
3. Белов А.А. Применение устройств локального радиационного нагрева с галогенными лампами накаливания при пайке // Пайка в создании изделий современной техники. М., ЦРДЗ, 1997. С. 93–94.
4. Ланин В.Л., Бондарик, В.М., Задруцкий И.А. Лазерная пайка электронных сборок // Известия Белорусской инженерной Академии. 1999. № 1 (7). 2. С. 183–184.
5. Bliefrei Loten – News und Inform. // Productronic. 1999. 19. N12. S.10.
6. Румак Н. В. Ланин В. Л. Чернышев И. Н. Экономичный бесконтактный нагрев энергией магнитного поля // Весці АНБ, сер. физ.-техн. навук. 1994. № 2. С. 94–96.
7. Lanin V.L., Bondarik V.M., Zadrutskiy I.A., Lazier Soldering Surface Mount Components // Elektronika ir Elektrotechnika. 1999. № 4. С. 32–34.

Поступила 10.12.2001

Summary

The power and geometrical parameters of effect of electromagnetic energy as fields and radiant fluxes on a zone of formation of soldered electrical connections of electronic components are investigated. The reflecting reflector in a IR source augments intensity of heating up to $120 \cdot 10^4 \text{ W/m}^2$. Combined effect of a HF and the IR radiation creates high speed of heating (up to 150°C/c), but differs by more composite technical implementation and control. The rate of onset of temperature at laser effect depends on a pulse frequency and diameter of a beam.

И.М. Панченко, М.С. Панченко, А.Л. Панасюк, Н.В. Полищук, А.С. Мосиевич

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ПРОЦЕСС ПЕРЕНОСА ТЕПЛА ВО ВЛАЖНОМ МИКРОПОРИСТОМ ТЕЛЕ

*Ровенский государственный гуманитарный университет,
ул. Бендеры, 12, г. Ровно, UA 33028, Украина*

Тепло- и влагообмен пористых материалов с окружающей средой в большинстве своем происходит под влиянием статических и переменных электрических и магнитных полей природного и промышленного происхождения. В частности, омагничивание водных систем при различных температурах имеет широкое техническое применение [1]. Наличие в радиоэлектронной аппаратуре и электротехнических установках магнитных полей (МП) высокой напряженности H , возрастающие требования к поддержке необходимых тепловых и влажностных режимов в них обуславливают расширение и углубление исследований влаго- и теплообмена в МП [2]. В качестве как активных, так и пассивных, а также конструкционных элементов в упомянутой аппаратуре и установках широко используются разнообразные органические и неорганические полимерные материалы. Поэтому возникает необходимость исследования влияния внешнего МП на теплофизические процессы в таких материалах. В качестве типичного синтетического неорганического полимерного материала может выступать промышленный адсорбент – силикагель, который используется в разнообразной аппаратуре как осушитель воздуха в ее рабочем объеме. По ряду параметров, в частности, по глобулярной структуре, форме, размере и распределении микро- и макропор силикагель достаточно близок ко многим синтетическим органическим полимерным материалам. Вместе с тем это типичное капиллярно-пористое тело (КПТ), в котором возможны различные формы связи и состояний удерживаемой влаги [3].

Во влажном КПТ вместе с переносом энергии в виде тепла по твердом скелету происходит перенос его и за счет движения неравномерно нагретой влаги по микро- и макропорам, на которое влияет присутствие электрических или магнитных полей [4]. Воздействие электрического поля на теплоперенос в зависимости от влагосодержания силикагеля КСМ-5 исследовано в [5], откуда следует, что теплоперенос во влажном теле, на которое наложено внешнее электрическое поле, должен рассматриваться в неразрывной связи с массопереносом. По-видимому, и влияние на теплоперенос во влажном пористом теле внешнего МП как составной части общего электромагнитного поля аналогично электрическому полю, поскольку неоднородное магнитное поле (НМП) также вызывает перенос влаги по системе взаимосвязанных пор [6]. Следовательно, задача определения термических коэффициентов влажных тел в условиях действия внешних МП приобретает важное значение. Рассмотрим возможные физические механизмы явления теплопереноса во влажных КПТ в НМП.

При наличии тепло- и массопереноса во влажном теле основной закон теплопроводности имеет вид [7]

$$j_T = -\lambda \nabla T + \sum_i h_i j_i, \quad (1)$$

где j_T – плотность теплового потока; λ – истинный коэффициент теплопроводности твердого скелета пористого тела; ΔT – градиент температуры; j_i – поток влаги в виде пара, жидкости или иных субстанций; h_i – удельное теплосодержание того или иного потока внутри тела. Разумеется, что определенный экспериментально коэффициент теплопроводности влажного тела согласно формуле

$$\lambda_{\text{эф}} = \frac{j_T}{\nabla T}, \quad (2)$$

дает не истинный, а эффективный коэффициент теплопроводности $\lambda_{\text{эф}}$. В случае аддитивности он должен задаваться выражением

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda + \lambda_{\text{л}} + \lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{пв}} + \lambda_{\text{п}} + \lambda_{\text{ж}}, \quad (3)$$

где λ – коэффициент молекулярной (атомной) теплопроводности твердого скелета пористого тела (истинный); $\lambda_{\text{л}}$ – коэффициент лучистой теплопроводности между стенками пор; $\lambda_{\text{к}}$ – коэффициент конвективной теплопроводности газовой среды в порах; $\lambda_{\text{пв}}$, $\lambda_{\text{п}}$, $\lambda_{\text{ж}}$ – соответственно коэффициенты теплопроводности через внутриводный воздух, пар и влагу в виде жидкости (адсорбционные, смачивающие пленки, капиллярная влага).

Если диаметры пор меньше $5 \cdot 10^{-5}$ м, конвективным и лучистым теплообменом при перепаде температуры между стенками пор $\Delta T \approx 10$ К практически можно пренебречь [4, 7]. Таким образом, в микропорах при обычных перепадах температуры передача тепла конвекцией и излучением незначительная в сравнении с истинной теплопроводностью. Механизм переноса тепла через газовую среду в них обеспечивается молекулярным (кнудсеновским) течением. Но концентрация молекул воздуха в водяном паре в увлажненных микрокапиллярах имеет малую величину в сравнении с количеством молекул воды в единице объема пленки адсорбционно связанной влаги. Их отношение составляет примерно 10^{-5} [4, 7]. Следовательно, передача тепла в микрокапиллярах влажных КПП в основном происходит путем молекулярной (атомной) теплопроводности через скелет тела и внутриводное связанное вещество – жидкость в виде полимолекулярных пленок и столбиков капиллярно удерживаемой влаги. Но в макрокапиллярах неполностью обводненных КПП концентрация молекул воздуха и водяного пара, которые находятся в динамическом равновесии со смачивающими объемными пленками воды и менисками влаги капиллярного состояния, уже значительная. Поэтому присутствие парогазовой фазы в макрокапиллярах должно заметно влиять на теплоперенос.

Существует немало работ, например [4, 7–10], посвященных исследованию зависимости коэффициента теплопроводности от влагосодержания при данной пористости дисперсных и полимерных тел. Во всех работах отмечено, что $\lambda_{\text{эф}}$ в основном значительно увеличивается при уменьшении коэффициента пористости указанных тел и возрастании их влагосодержания при заданной пористости. Это обусловлено тем, что в единице объема в первом случае увеличивается масса сухого скелета, а следовательно, возрастает истинная теплопроводность тела, а во втором – воздух замещается влагой, которая имеет значительно большую теплопроводность.

В НМП перенос влаги обусловлен действием не только сил диффузии (∇U), термодиффузии (∇T), но и действием движущей термодинамической силы, вызванной НМП (∇H). В общем случае поток влаги во влагонасыщенном теле будет в соответствии с термодинамикой линейных необратимых процессов определяться соотношением

$$J_i = -\lambda_m \nabla U - \lambda_T \nabla T - \lambda_m \nabla H. \quad (4)$$

где J_i – поток влаги; λ_m – коэффициент влагопроводности; ∇U – градиент влагосодержания; $\lambda_{\text{тд}}$ – коэффициент термодиффузионной влагопроводности; ∇T – градиент температуры; λ_m – коэффициент магнитовлагопроводности, ∇H – градиент напряженности магнитного поля, термоградиентный коэффициент теплопроводности $\lambda_{\text{т}}$.

Таким образом, с учетом (1) и (2) на величину $\lambda_{\text{эф}}$ влажного пористого тела заметным образом должны оказывать влияние градиенты влагосодержания U , температуры T , напряженности H . Поэтому в выражение (3) в случае действия во влажном пористом теле НМП дополнительно должны входить термоградиентный коэффициент теплопроводности $\lambda_{\text{т}}$, обусловленный термодиффузией влаги, коэффициент магнитовлагодиффузионной теплопроводности $\lambda_{\text{мвт}}$. Тогда при условии аддитивности величина $\lambda_{\text{эф}}$ при наложении на влажное пористое тело НМП будет определяться выражением

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda + \lambda_{\text{л}} + \lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{пв}} + \lambda_{\text{п}} + \lambda_{\text{ж}} + \lambda_{\text{т}} + \lambda_{\text{мвт}}. \quad (5)$$

При неполном влагонасыщении пористого тела (влагосодержание меньше максимального гигроскопического) на влагоперенос в постоянном, а тем более в переменном невысокой частоты МП в основном влияет НМП. Это влияние распространяется на отдельные молекулы водяного пара, атомы и молекулы воздуха, дискретные пленки воды на поверхности микро- и макрокапилляров и столбики объемного конденсата в микрокапиллярах или воды капиллярного состояния в макрокапиллярах. В первом случае скорость перемещения молекул пропорциональна ∇H , а в остальных – $\nabla(H^2)$.

Как известно, в НМП на отдельную молекулу с магнитным моментом p_m действует сила

$$f = p_m \mu_0 \mu \nabla H. \quad (6)$$

Соответственно сила, которая действует на единицу объема магнетика со статической магнитной проницаемостью μ , равна

$$F_m = 0,5 \mu_0 (\mu - 1) \nabla (H^2). \quad (7)$$

где μ_0 – магнитная постоянная.

Заметим, что для парамагнетиков $(\mu - 1) > 0$, а для диамагнетиков, в частности, воды $(\mu - 1) < 0$. Последняя выталкивается с области наиболее высоких значений НМП. Под действием силы (6) молекулы воды приобретают скорость, направленную в сторону меньших значений H

$$U = Df_m / kT, \quad (8)$$

где D – коэффициент диффузии молекул воды, k – постоянная Больцмана, а под влиянием силы (7) единица объема воды выталкивается из МП со скоростью

$$V = \frac{r^2 0,5 \mu_0 (\mu - 1) \nabla H}{8\eta}. \quad (9)$$

где r – радиус капилляра; η – вязкость воды.

В результате, как отдельные молекулы воды, которые находятся в КПП, так и вода в жидком состоянии, приходят в направленное движение и создают потоки воды в паровой и жидкой фазах. Аналогичное движение за полем будут выполнять парамагнитные атомы и молекулы воздуха, а против градиента НМП – его диамагнитные атомы и молекулы.

В случае адсорбции пара полубесконечным пористым телом при наличии неоднородного электрического или магнитного поля, когда переносом массы в незаполненном мономолекулярном слое можно пренебречь в сравнении с диффузионным переносом в порах в фазе пара, поток влаги равен [6]

$$j(t) = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} + UC_0 = UC_0 \left[1 - 0,5 \operatorname{erfc} \left(\frac{U\sqrt{t}}{2\sqrt{D}} \right) \right] + C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \exp \left(-\frac{U^2 t}{4D} \right). \quad (10)$$

где t – время, x – координата, C – концентрация пара в порах тела. Если $U=0$, то получим выражение для потока пара в объеме пор при обычной диффузии

$$j_v(t) = -D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (11)$$

При $t \rightarrow \infty$ $j(t) \rightarrow UC_0$, где C_0 – концентрация пара на внешней границе пористого тела ($x = 0$). При $t \rightarrow 0$ $j(t) \rightarrow j_v(t)$. Следовательно, влияние потока, вызванного действием неоднородного поля (при $U > 0$), нарастает со спадом градиента концентрации, то есть при возрастании t . В пределе при $t \rightarrow \infty$ отношение $j(t) / j_v(t) \cong U(\pi t/D)^{0,5}$ стремится к бесконечности.

При $U < 0$, когда поле осуществляет тормозящее действие, возможна остановка перераспределения массы и установления стационарного состояния, при котором $j(t) = 0$. В этом случае в любом сечении пористого тела

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} - UC = 0. \quad (12)$$

Отсюда следует, что при $U = \text{const}$ ($\nabla H = \text{const}$)

$$C = C_0 \exp(-Ux/D). \quad (13)$$

Как видно из уравнения (13), концентрация пара спадает по экспоненте. Несмотря на то, что в окружающей среде поддерживается $C_0 > 0$, пар не может заполнить все пористое тело ($C \rightarrow 0$ при $x \rightarrow \infty$) и проникает только в его поверхностные слои.

При $U > 0$, когда поле усиливает поток массы в объеме пористого тела, также возможно установление стационарного состояния. Концентрация пара C в направлении оси x в этом случае экспоненциально возрастает

$$C = C_0 \exp(Ux/D). \quad (14)$$

При этом C может стать большим, чем C_* , где C_* – концентрация пара в порах, при которой начинается полимолекулярная адсорбция пара. Тогда начнется полимолекулярная адсорбция, при которой нужно находить решение уравнения

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} - UC - j(a) \right]. \quad (15)$$

где a – количество адсорбированного вещества.

Это уравнение кинетики сорбции с дополнительными членами, которые учитывают конвективный перенос UC и поверхностный поток $j(a)$ адсорбированного вещества. Соотношение между локальными значениями количества адсорбированного вещества $a(x, t)$ и концентрацией пара $C(x, t)$ определяется изотермой адсорбции

$$a = F(C). \quad (16)$$

Предполагается, что в каждой точке порового пространства успевает устанавливаться адсорбционное равновесие между паром и адсорбатом. Для упрощения решения уравнения (15) можно пока что пренебречь влиянием адсорбции. Тогда возрастание значений C будет ограничено капиллярной конденсацией, которая начнется при достижении $C = C_k$. Из уравнения Кельвина можно определить

$$C_k = C_s \exp(-2\sigma v_m / rRT); \quad C = Mp_s / RT, \quad (17)$$

где C_s – концентрация пара, которая соответствует давлению насыщенного пара жидкости p_s при данной температуре T .

В стационарном состоянии поры будут заполнены на участке $x > x_k$ капиллярным конденсатом, а на участке $x_k > x > 0$ – паром, концентрация которого экспоненциально спадает от $C = C_k$ при $x = x_k$ к $C = C_0$ при $x = 0$. Величина x_k легко определяется из уравнения (14)

$$x_k = \frac{D}{U} \ln \frac{C_k}{C_0}. \quad (18)$$

Таким образом, для полубесконечного тела или же тела ограниченных размеров, но с тупиковыми порами, неоднородное в направлении x поле может нарушать равновесие тела с окружающей средой, препятствуя вхождению в него вещества, или, наоборот, содействуя поглощению им вещества в избыточном количестве. Как было показано выше, неоднородное поле может вызывать даже конденсацию (после некоторого пересыщения) пара в порах даже при $C_0 < C_k$ в окружающей тело среде.

Ситуация меняется, если пористое тело имеет ограниченные размеры или пронизано сквозными порами. Как показано в [6], неоднородное поле не влияет на конечное состояние такой системы. При $C_0 < C_*$, когда адсорбция не учитывается и при $t \rightarrow \infty$ в порах устанавливается давление, равное давлению пара в окружающей среде. Отличие состоит лишь в том, что при отсутствии поля пар в порах неподвижный, а при наличии поля пар в каждой поре движется со скоростью конвективного потока

$$J_{t \rightarrow \infty} = UC_0. \quad (19)$$

Следовательно, конечное состояние системы (равновесное – без поля, стационарное – при наличии поля) устанавливается значительно быстрее, когда пористое тело находится в неоднородном поле.

Эти выводы полностью согласуются с экспериментальными результатами. Ни неоднородные доразрядные электрические поля, ни МП высокой напряженности и неоднородности не изменяли

равновесия системы адсорбат – адсорбент, но они были достаточными для того, чтобы заметным образом изменять кинетику адсорбции или десорбции [6, 11, 12]. Дополнительный учет (кроме потока пара) адсорбции и поверхностного течения (особенно необходимо в случае тонкопористых тел, таких, например, как силикагели) не изменяет содержания полученных выводов. Точные решения уравнения (15) для пористых тел связаны со значительными математическими трудностями, обусловленными сложностью геометрии порового пространства. Для более простой системы, которая, тем не менее, моделирует влияние поверхностного переноса (капилляр, стенки которого покрыты полимолекулярной пленкой жидкости), получаем для потока при $t \rightarrow \infty$ в стационарном состоянии системы

$$j_{t \rightarrow \infty} = UC_0 + \frac{2\rho h_0^3 P}{3\eta r}, \quad (20)$$

где h_0 – толщина полимолекулярной пленки и P – сила, которая действует на единицу объема жидкости, величина которой определяется уравнением (7). Уравнение (20) отличается от (19) присутствием дополнительного члена, учитывающего поток в жидкой фазе.

Подставляя в уравнение (20) значение U и P для НМП, получим

$$j_{t \rightarrow \infty} = \left[\frac{DC_0 P_m \mu_0 \mu}{kT} + \frac{2\rho h_0^3 \mu_0 (\mu - 1)}{3\eta r} H \right] \nabla H. \quad (21)$$

Как видно из последнего уравнения, поток $j_{t \rightarrow \infty}$ пропорционален ∇H . Тем не менее, поскольку поток в фазе жидкости зависит также и от H , в тонких порах и в случае больших h_0 величина потока становится существенно зависящей уже не только от ∇H , но и от H . Необходимо заметить, что в случае больших относительных влажностей воздуха ($C_0 \gg C^*$ или $\phi \rightarrow 1$) в микропорах силикагеля образуются столбики капиллярного конденсата, на которые в НМП действует сила (7) и в результате создается дополнительный поток жидкости в каждом микрокапилляре [13]

$$j_k = \frac{\rho r^2}{8\eta} \left[\mu_0 (\mu - 1) H \nabla H - \frac{2\sigma}{Lr} (1 - \cos \theta_R) \right], \quad (22)$$

где μ – магнитная проницаемость жидкости; η , σ – соответственно вязкость и коэффициент поверхностного натяжения жидкости; L – длина столбика капиллярного конденсата; θ_R – краевой угол смачивания.

Таким образом, под влиянием НМП в каждом микрокапилляре неполностью увлажненного КПП ($0 < \phi \leq 1$) возникают потоки (21) и (22) в паровой и жидкостной фазах. Аналогичные, но более мощные потоки появляются и в каждом макрокапилляре в неполностью обводненном ($\phi = 1$) КПП. Это потоки, которые существуют в толстых смачивающих пленках, покрывающих стенки макрокапилляров и в парогазовой фазе свободного объема порового пространства, а также вследствие движения столбиков воды, которые возникают в ее капиллярном состоянии. Согласно принципу Ле – Шателье – Брауна появляются и противоположно направленные потоки, которые стремятся скомпенсировать вышеупомянутые пондеромоторные потоки. В результате у взаимосвязанных микро- и макрокапиллярах при достаточно больших линейных размерах КПП (модель неограниченного тела) или в теле ограниченных размеров с несквозными порами или когда поры сквозные, но КПП находится в закрытой насыщенной паровоздушной среде, возникают циркуляционные потоки, которые согласно уравнениям (1) и (2) могут влиять на теплопроводность влажного пористого тела, помещенного во внешнее НМП.

В [4, 14] приведены кривые кинетики впитывания элементарными капиллярами дистиллированной воды в постоянном МП, откуда видно, что присутствие МП значительно ускоряет капиллярное всасывание. Авторы объясняют этот экспериментальный факт уменьшением вязкости дистиллированной воды в 1,5 раза в сравнительно слабом НМП. Но высота капиллярного подъема, которая определяется формулой Жюрена, не зависит от наличия МП. В [1] отмечается, что магнитно обработанная вода хуже смачивает твердые поверхности, что уже давно используется, в частности, для интенсификации флотационных процессов. Это факт удостоверяет изменения величин σ и θ в МП. В [4, 15, 16] приведены данные, которые свидетельствуют, что НМП еще более существенно влияет на кинетику впитывания воды КПП и коагуляцию дисперсных частиц, перемещающихся в магнитном поле. Это объясня-

ется тем, что влажные КПП являются поляризационно-релаксационными системами, в которых приложенные напряженности электрического и магнитного полей распространяются не мгновенно, а с некоторыми скоростями, которые характеризуются периодами релаксации. Действительно, влажный материал является гетерогенной средой, состоящей из твердого скелета и связанного вещества в различных фазовых состояниях. В таких телах имеют место все виды поляризации. Причем время релаксации магнитной поляризации во влажном КПП на много порядков может превосходить время электрической поляризации, составляя секунды, а то и минуты [4]. Разумеется, что это явление значительно влияет на кинетику процессов взаимосвязанных влаго– теплопереноса в КПП. Их поведение описывается термодинамикой необратимых процессов.

В соответствии с уравнением Гиббса градиент химического потенциала $\nabla\mu_k$ k -го компонента неоднородно поляризованной среды может быть определен в виде

$$\nabla\mu_k = -S_k \nabla T + V_k \nabla p - \mu_0 (\mu - 1) H \nabla H + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_k}{\partial \rho_{i0}} \nabla \rho_{i0}, \quad (23)$$

где S_k – энтропия k -го компонента; V_k – объем k -го компонента; ρ_{i0} – относительная плотность пара.

Согласно выражению (23) градиент химического потенциала (движущая сила диффузии) k -го компонента зависит от напряженности МП и градиента напряженности МП. Поскольку $\nabla\mu_k$ всегда является движущей силой массопереноса, то в НМП парамагнитные компоненты движутся по полю, а диамагнитные – против поля, перенося с собой массу и энергию [2].

Если во влажном теле присутствует способный к движению только один компонент – дистиллированная вода и градиент давления p отсутствует, но существуют градиенты U , T и H , то в соответствии с уравнением Онзагера [15] общий поток влаги (4) переписывается в виде

$$j_m = -a_m \rho_0 \nabla U - a_m^T \rho_0 \delta \nabla T - a_m^m \rho_0 P_m \nabla H, \quad (24)$$

где P_m – вектор магнитной поляризации образца; a_m и a_m^m – коэффициенты диффузии и магнитодиффузии влаги, величины которых зависят от влагосодержания, температуры, пористости и физико-химической природы влажных тел [4]; ρ_0 – плотность сухого скелета КПП; δ – термоградиентный коэффициент переноса влаги под влиянием градиента температуры.

Таким образом, в НМП перенос влаги, обусловлен не только действием сил диффузии (∇U), термодиффузии (∇T), но и действием термодинамической силы $X_m = P_m \nabla H$. Поток влаги, обусловленный действием последней силы, можно назвать магнитодиффузией влаги в НМП. Эти же термодинамические силы влияют и на перенос тепла [2, 4].

Учитывая выражение (2), будем иметь

$$\lambda_{эф} = \frac{-\lambda \nabla T - h(a_m \rho_0 \nabla U - a_m^T \rho_0 \delta \nabla T - a_m^m \rho_0 P_m \nabla H)}{\nabla T}. \quad (25)$$

Следовательно, величина эффективного коэффициента теплопроводности влажного КПП определяется не только теплопроводностью твердого скелета, но и переносом тепла влагой различных форм связи и состояний под действием сил диффузии, термодиффузии и магнитодиффузии. Расчеты $\lambda_{эф}$ по формуле (25) дают результаты, которые занижены на несколько порядков по сравнению с приведенными ниже экспериментальными данными. Вероятно, влияние МП на скорость перемещения неравномерно нагретой влаги связано с пока еще неизвестными эффектами, которые возникают при движении ее в МП. Создание теории этого явления составляет задачу будущих исследований.

Действительно, вода и обводненные дисперсные системы представляют собой чрезвычайно сложные объекты исследования. Это открытые системы, которые обмениваются с окружающей средой не только энергией, но и веществами. Их свойства не однозначно и неаддитивно зависят от многих еще не выявленных факторов. В воде, даже дистиллированной, а тем более в природной или технической, или во взаимодействующей с твердой фазой КПП, всегда присутствуют пара – и диамагнитные неэлектролиты и электролиты, коллоидные частички и парогазовые пузырьки. Последние на поверхности раздела всегда имеют электрические заряды. В связи с сильно развитой внутренней поверхностью влажного микропористого тела достаточно большая величина заряда, как правило, положительных противоионов, сосредоточена в диффузной части двойного электрического слоя.

Следовательно, вода в любом состоянии всегда содержит пара- и диамагнитные ионы, коллоидные частички и пузырьки – это сложная микрогетерогенная (коллоидная) система. Широко развитое межфазное взаимодействие в такой тонкодисперсной системе, влияние ионов на перестройку структуры воды и трансляционное движение отдельных блуждающих молекул, не вмонтированных водородными связями в мерцающие кластерные структуры, обуславливает то, что вода или водные растворы, в том числе и связанная вода – это крайне неравновесные системы. До сих пор неизвестно, связано это с диффузионной кинетикой – скоростью рекомбинации ионов (собственных или примесных) или с процессами перестройки сложных надмолекулярных структур. Как и для любой сильно неравновесной системы, так и для воды характерным является то, что при предоставлении ей крайне малых количеств энергии различных видов (в том числе и магнитной), значительно меньших энергии теплового движения, могут произойти значительные бифуркационные изменения кинетики различных процессов. Например, широко известны и используются в технике изменения под влиянием МП скоростей протекания различных процессов: химических реакций, адсорбции, смачивания, флотации, коагуляции, капиллярной пропитки, образование накипи, коррозии металлов и других [1, 14–16]. Величина эффекта магнитной обработки зависит прежде всего от скорости течения воды, что обуславливает переносное направленное движение ионов. Действие же МП сводится к пространственному разделению гидратированных разноименных ионов (под влиянием сил Лоренца), вследствие чего скорость рекомбинации их существенно уменьшается. Вдобавок вода – это кооперативная система, в ней присутствуют цепные образования водородных связей. И любое влияние на воду распространяется эстафетным путем на тысячи межмолекулярных расстояний. Наличие широко разветвленных водородных связей обуславливает специфическую, лабильную структуру воды [16], к которой не всегда применимы положения классической термодинамики. Поэтому приведенные выше теоретические соображения и аналитические выражения необходимо рассматривать как слишком упрощенную модель влияния МП на процесс теплопереноса в обводненных КПП, которые представляют собой многокомпонентные и многофазные гетерогенные системы с большой внутренней межфазной поверхностью и сложной геометрией порового пространства, в которых происходят разнообразные взаимосвязанные и взаимообусловленные процессы.

Повышение температуры, как показывают эксперименты, сокращает время релаксации магнитно обработанной воды к стабильному состоянию [1]. Релаксация происходит благодаря разнообразным процессам переноса: тепла, массы, заряда, количества движения и других. Поэтому при наличии температурного градиента в каждой локальной области различной степени нагретости обводненной системы возникают релаксационные процессы, а следовательно, и диссипативные процессы различной скорости и интенсивности [2], что и приводит, в частности, к переносу способных к движению компонентов, а с ними и перенос тепла [15].

Из существующих методов экспериментальных исследований $\lambda_{эф}$ был выбран универсальный метод Н.Н. Бабьева [5, 7]. В нашей модификации он представляет собой дальнейшее развитие методов определения термовлакоэффициентов из одного и того же опыта в условиях действия внешнего НМП. Последнее, различной напряженности и неоднородности, создавалось в месте размещения образца во фторопластовом цилиндре с помощью постоянных магнитов с различной формой полюсных насадок. Пространственное распределение напряженности МП определялось с помощью магнитометра ИМИ–1, а потом графическим дифференцированием определяли градиент напряженности поля [17]. Используя различные призматические трехгранные насадки с различными углами между внешними гранями и изменяя расстояние между насадками, получали различные градиенты напряженности МП с $0 < \nabla H \leq 1,6 \cdot 10^9 \text{ А/м}^2$. Сменные полюсные насадки размещались вертикально с тем, чтобы градиент напряженности МП не изменялся при смещении в вертикальной плоскости положения конца образца в процессе его взвешивания. Насадки размещались наравне с правым концом цилиндра (с правой торцевой поверхностью образца). Следовательно, градиент МП был направлен вдоль градиента температуры ∇T против потока тепла, то есть к правому краю образца. Это обеспечивало движение влаги в порах тела за тепловым потоком по твердой фазе, усиливая его за счет термоградиентного и магнитодиффузионного переноса влаги. Однородное МП получали при снятых полюсных насадках. В этом случае влажный образец КПП находился в однородном МП с $H = 2,16 \cdot 10^6 \text{ А/м}$.

В качестве объекта исследования использовался порошок промышленного адсорбента – силикагеля КСМ-5 с эффективным диаметром почти сферических зерен с $d \approx 0,5 \text{ мм}$. Методика подготовки его к опытам представлена в [5]. Определение адсорбционно и капиллярно связанной влаги с силикагелем осуществлялось на сорбционных вакуумных весах [18]. Величины влагосодержаний U макрокапиллярной (межзерновой) влаги стыкового, канатного и капиллярного состояний определяли по термограммам сушки [19]. Механическим встряхиванием достигалось максимальное уплотнение и

можно считать, что упаковка гранул силикагеля была гексагональной. Согласно [20] слой таких зерен можно считать грубопористой системой с однородным составом, хотя и сравнительно сложным профилем, макрокапилляров [4, 7]. Такая система все же является наиболее простой моделью реальных макропористых тел, используя которую можно осуществлять расчеты величин термовлажностных коэффициентов и сравнивать их с экспериментальными. В свою очередь каждая гранула (зерно) силикагеля состоит из микроглобул, промежутки между которыми образуют микропоры. Таким образом структурированная гранула пронизана микропорами, максимум распределения которых приходится на 18 Å. Структурно-сорбционные и влагоудерживающие, а также диэлектрические характеристики влажного силикагеля КСМ-5 как одного из представителей неорганических полимеров, можно обнаружить в [21]. Следовательно, силикагель является поликапиллярно-пористым телом с разнообразными диаметрами макро- и микропор. Все опытные данные относились к температуре середины образца $T_m = 305$ К при $\nabla T = 570$ К/м.

Погрешность определения $\lambda_{эф}$ в НМП с различными градиентами напряженности не превышала 10% для доверительной вероятности 0,95 при коэффициенте Стьюдента 4,3, что целиком отвечает практике теплофизических измерений.

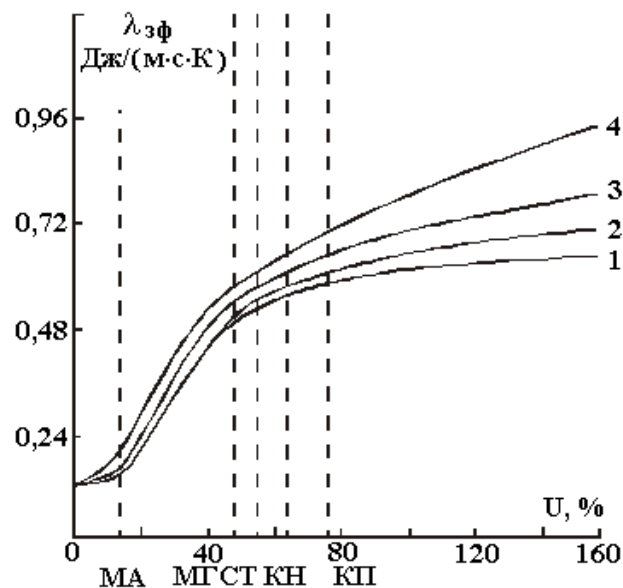
Из рисунка видно, что коэффициент $\lambda_{эф}$ по-разному увеличивается с увеличением влагосодержания силикагеля. Пунктирными линиями отмечены границы различных форм связи влаги в микропорах: МА – максимальное количество адсорбционно связанной влаги; МГ – максимальное гигроскопическое влагосодержание, а также различные состояния воды в макрокапиллярах: СТ – стыковое, КН – канатное и КП – капиллярное. Кривая I зависимости $\lambda_{эф}(U)$ получена без наложения МП аналогична кривым для силикагелей других марок [3–5, 7]. При малых влагосодержаниях, $0 < U \leq U_{МА}$ (физико-химическая связь влаги), коэффициент $\lambda_{эф}$ увеличивается достаточно медленно, что свидетельствует о малой интенсификации теплопереноса за счет молекулярной теплопроводности пленки адсорбированной влаги и паровой фазы над нею, поскольку подвижность адсорбированных молекул мала вследствие большой энергии связи с адсорбционными центрами силикагеля, а концентрация молекул пара в макрокапиллярах незначительна. В связи с малостью толщины пленки полимолекулярно адсорбированной влаги (10^{-9} м) интенсивность термокапиллярного потока в ней тоже незначительна. С переходом в область влагосодержаний капиллярно-сконденсированной влаги ($U_{МА} < U \leq U_{МГ}$) наблюдается сравнительно резкое увеличение теплопроводности. Это объясняется значительным уменьшением энергии связи капиллярно удерживаемой влаги (физико-механическая связь влаги) и, естественно, увеличением подвижности как отдельных молекул воды, так и разобщенных столбиков капиллярного конденсата. Первое явление усиливает диффузию тепла обычным механизмом молекулярного теплопереноса в жидкости, а второе обуславливает дополнительный более значительный перенос внутренней энергии разобщенными влажным воздухом столбиками нагретой жидкости вследствие их молярного термоградиентного движения по направлению потока тепла. К этому приводит изменение капиллярного потенциала с ростом температуры, поскольку коэффициент поверхностного натяжения с повышением температуры уменьшается. Движение жидкости в пористом теле по направлению потока тепла также осуществляется за счет расширения защемленного между столбиками воды влажного воздуха. При повышении температуры давление защемленной паровоздушной смеси увеличивается и пузырьки, расширяясь, проталкивают жидкость в направлении потока тепла.

С завершением капиллярной конденсации пара в микропорах ($U = U_{МГ}$) столбики капиллярного конденсата сливаются и поверхность зерен силикагеля представляет собой мозаичную картину чередования островков практически свободной воды (заполненные устья макрокапилляров) и пленок полимолекулярно адсорбированной влаги между ними. Но поскольку после слияния столбиков жидкости остается лишь процесс молекулярной теплопередачи, а термоосмотический перенос пристеночной влаги в макрокапиллярах осуществляется в направлении градиента температуры, то темп роста $\lambda_{эф}$ замедляется с приближением к $U_{МГ}$.

Концентрация водяного пара при $U > U_{МГ}$ в межзерновом пространстве уже будет значительной, ибо его давление практически будет равно давлению насыщенного пара над свободной поверхностью воды при данной температуре. Разумеется, что макропоры межзернового пространства будут заполнены паровоздушной смесью, давление которой будет равно атмосферному. Количество молекул воздуха будет уже значительно превосходящим. Это приводит к дальнейшему возрастанию теплопереноса за счет молекулярной теплопроводности парогазовой среды и молярной термодиффузии газовой смеси за потоком тепла, а пара – в направлении градиента температуры. Последнее вызывает циркуляцию пара и газа в замкнутой системе макропор. Это содействует отводу тепла от нагретой поверхности.

С последующим увеличением влагосодержания возникают и утолщаются вокруг точек контакта зерен скопления жидкости, которые имеют вид двояковогнутой линзы. Такое скопление жидкости называется жидкостной манжетой, а жидкость – стыковой (пендулярной). Их термическое сопротивление меньше, чем у силикагеля и поэтому они становятся дополнительными тепловыми мостиками между зернами и эффективная площадь их теплового контакта возрастает. Но объем пороговой фазы в макропорах (капиллярно-разобщенное состояние или состояние заземленной жидкости) уменьшается, а следовательно, уменьшается циркуляция паровоздушной среды и, естественно, интенсивность роста $\lambda_{эф}$ замедляется.

С переходом от стыкового в канатное состояние, когда смачивающие пленки влаги достигают макроскопических толщин и они полностью покрывают внутреннюю поверхность макропор (состояние заземленного воздуха), происходит дальнейшее увеличение $\lambda_{эф}$ не только вследствие их более значительной молекулярной теплопроводности в сравнении с сухим силикагелем, но и за счет термокапиллярного потока в смачивающих пленках против градиента температуры. Тем не менее, наблюдается и дальнейшее падение скорости возрастания величины $\lambda_{эф}$, по-видимому, вследствие значительного уменьшения объема пароговой фазы и циркуляции ее компонентов.



Зависимость эффективного коэффициента теплопроводности $\lambda_{эф}$ от влагосодержания U силикагеля КСМ – 5 при средней температуре 305 K для разных градиентов неоднородного магнитного поля, A/m^2 : 1–0; 2 – $1,8 \cdot 10^6$; 3 – $2,1 \cdot 10^8$; 4 – $1,6 \cdot 10^9$.

В начале возникновения макрокапиллярного состояния (отдельные разьединенные пузырьками столбики жидкости) $\lambda_{эф}$ увеличивается за счет возрастания молекулярной теплопроводности, поскольку жидкость находится в растянутом состоянии между двумя менисками и молярного термодиффузионного перемещения столбиков нагретой жидкости с изменением разности капиллярных потенциалов на концах столбиков воды, которые находятся при различных температурах. К более холодному концу пористого тела отдельные столбики проталкиваются при расширении макропузырьков, в которых также происходит циркуляция паровоздушной смеси и термодиффузионное перетекание жидкости по смачивающей пленке между двумя соседними столбиками воды. Но поскольку количество заземленного между столбиками жидкости влажного воздуха по мере увеличения влагосодержания уменьшается, то темп роста $\lambda_{эф}$ продолжает падать. При слиянии столбиков в области $U > 82\%$ величина $\lambda_{эф}$ все же превышает теплопроводность свободной дистиллированной воды.

Следовательно, проявляются и иные механизмы теплопроводности. В частности, в микро- и макропорах полностью увлажненного образца находится не чистая вода, а электролит вследствие привнесения ионов из окружающей образец среды, а главным образом за счет растворения вещества контактирующего с водой поверхностного слоя силикагеля [22]. Поэтому возникает дополнительный перенос тепла в растворах (термодиффузия растворенных веществ в классическом понимании Максвелла–Чепмана). Эта относительная термодиффузия вызвана взаимодействием растворенных частичек с молекулами растворителя. Исходя из феноменологических представлений Л.Д. Ландау и Е.Н. Лифшиц [23] получили выражение для плотности потока тепла

$$q = \left[k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{p,T} - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,c} + \mu \right] i - \chi \nabla T, \quad (26)$$

где

$$i = -\rho D \left(\nabla c + \frac{k_T}{T} \nabla T \right). \quad (27)$$

Влияние наложенного НМП с градиентом $\nabla H = 1,8 \cdot 10^6$ А/м² мало при гигроскопических влагосодержаниях силикагеля. Особенно малозаметно его влияние в области адсорбционно связанной влаги. Более определенно проявляется действие такого НМП в области влагосодержаний стыкового состояния при образовании достаточно толстых водных манжет (кривая 2 зависимости $\lambda_{эф}(U)$). Это объясняется уменьшением термического сопротивления влажной дисперсной системы за счет перемещения воды в границах жидкостной манжеты под действием пондеромоторных сил в сторону уменьшающихся значений H^2 МП [2, 6, 12], то есть за потоком тепла. С переходом в область канатного состояния влаги подобное пленочное течение возникает по всей внутренней поверхности макропор и поэтому проявляется дальнейшее увеличение величины $\lambda_{эф}$. Последнее обусловлено термоградиентным движением воды в НМП, что с необходимостью приводит к вышеупомянутым изменениям в физических и кинетических свойствах обводненной дисперсной системы. Еще большее возрастание величины $\lambda_{эф}$ осуществляется при переходе в капиллярное состояние влаги, когда в пондеромоторное движение под действием выталкивающей силы НМП в направлении, противоположном ∇T , приходят объемные, разъединенные столбики жидкости, перенося с собою теплосодержание влажной неравномерно нагретой системы.

Увеличение U свыше $U_{КП}$ приводит к постепенному слиянию разъединенных столбиков жидкости, а следовательно, к образованию сплошных соединенных между собою каналов жидкости, что вызывает циркуляционное движение в результате различных термодинамических свойств пристенных и объемных слоев, а также разных величин энтальпии в их отдельных микрообъемах. Это движение воды в НМП обуславливает ее магнитную обработку и появление, согласно термодинамике необратимых процессов, дополнительных термодинамических движущих сил, что и обеспечивает последующие изменения теплопереносных свойств обводненных КПТ. При больших влагосодержаниях силикагеля появляется поровый раствор той или иной концентрации и согласно (26) возникает дополнительный поток тепла и вещества (27). Последний поток создает направленный перенос гидратированных ионов. В результате под действием сил Лоренца происходит не только замедление скорости рекомбинации ионов, но и величины и направления их движения. Это может вызывать появление микровихрей и в результате ламинарное термоосмотическое течение жидкости в макрокапиллярах переходит в турбулентное течение, что, как известно, значительно интенсифицирует теплообмен.

Следовательно, изменения в темпе возрастания величины $\lambda_{эф}$ на кривой $\lambda_{эф}(U)$ при наложении НМП отмечают области влагосодержаний, которые отвечают различным формам связи и состояний влаги в микро- и макропорах силикагеля. С дальнейшим увеличением ∇H , как видно из рисунка, кривые $\lambda_{эф}(U)$ размещаются все выше. Величине $\nabla H = 1,5 \cdot 10^9$ А/м² отвечает факт, когда даже в сравнительно сухом образце (адсорбционно связанная влага) возникают достаточно заметные изменения $\lambda_{эф}$. Эффект периодического изменения теплопередачи в кнудсеновском молекулярном газе при последовательном увеличении напряженности постоянного МП выявлен ранее и в [24]. Более существенные изменения теплопереносных свойств за счет отмеченных выше процессов происходят при $U > U_{мг}$ в обводненном состоянии КПТ.

Таким образом, приведенные теоретические соображения и экспериментальные данные, несомненно, свидетельствуют об интенсификации массо- и теплопереноса в обводненном полимерном КПТ при наложении внешних НМП. Полученные результаты не исчерпывают, естественно, круг возможных задач, когда возникает необходимость учета влияния НМП на массо- и теплоперенос в пористых телах. Они направлены на выяснение физического механизма этих явлений и установление основных его закономерностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Классен В. И. Омагничивание водных систем. М., 1982.
2. Блум Э. Я., Михайлов Ю. А., Озолс Р. Я. Тепло- и массообмен в магнитном поле. Рига, 1980.
3. Панченко И. М., Панченко М.С., Панасюк А.Л., Мосиевич А.С. Статические диэлектрические свойства

ва влажных синтетических неорганических полимеров // Электронная обработка материалов. 2000. № 3. С. 37–43.

4. *Лыков А. В.* Теория сушки. М., 1968.

5. *Панченко І. М.* Вплив електричних полів на процес переносу тепла у вологому силікагелі, як у типовому неорганічному полімері // Фізика конденсованих високомолекулярних систем: наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету. 2000. В. 8. С. 31–35.

6. *Панасюк А. Л., Панченко М. С., Старов В. М., Чураев Н. В.* Влияние неоднородного электрического и магнитного поля на внутренний массоперенос в капиллярнопористых телах // Инженерно-физический журнал. 1978. Т. 35. № 1. С. 93–100.

7. *Лыков А. В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М., 1954.

8. *Чудновский А. Ф.* Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М., 1962.

9. *Кобранова В. Н.* Физические свойства горных пород. М., 1962.

10. *Филиппов П. И., Тимофеев А. М.* Методы определения теплофизических свойств твердых тел. Новосибирск, 1977.

11. *Панченко М. С.* Повышение эффективности процесса сушки при использовании неоднородных электрических и магнитных полей // Электронная обработка материалов. 1980. № 3. С. 42–47.

12. *Панасюк А. Л.* Влияние электрических и магнитных полей на внутренний массоперенос в капиллярно-пористых телах: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Киев, 1978.

13. *Панченко М. С., Панасюк А. Л., Мосієвич О. С., Панченко І. М.* Вплив неоднорідного електричного поля на рух рідини в капілярах // Фізика конденсованих систем: наукові записки Рівненського педінституту. 1993. Т. 1. С. 131–140.

14. *Карпович И. Н., Панченко М. С., Панасюк А. Л., Чураев Н. В.* Влияние неоднородных электрических и магнитных полей на впитывание жидкости капиллярно-пористыми телами // Электронная обработка материалов. 1982. № 4. С. 62–66.

15. *Гамаюнов Н. И.* Коагуляция суспензий после магнитной обработки // Журнал прикладной химии. 1983. № 5. С. 1038–1047.

16. *Михайлов А. И., Аниколенко В. А.* О механизме воздействия магнитного поля на дисперсные водные системы // Журнал технической физики. 1981. Т. 51. В. 4. С. 871–874.

17. *Чечерников В. И.* Магнитные измерения. М., 1963.

18. *Панченко І. М.* Вплив електричних полів на вологообмінні процеси в металонаповнених гнучколанцюгових полімерах: Дис. ... канд. фізмат. наук. Рівне, 1998.

19. *Панченко М. С.* Использование сорбционных и калориметрических методов исследования применительно к решению некоторых задач внутреннего массопереноса: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Киев, 1968.

20. *Лыков А. В.* Тепломассообмен (Справочник). М., 1971.

21. *Панченко І. М., Панасюк А. Л., Панченко М. С., Мосієвич О. С., Стрельчук В. В.* Дослідження діелектричних властивостей силікагелів в умовах їх зволоження // Фізика конденсованих високомолекулярних систем: наукові записки Рівненського державного гуманітарного університету. 1999. В. 7. С. 11–14.

22. *Соболев В. Д., Сергеева И. П., Чураев Н. В.* Экспериментальные исследования электрокинетических явлений в тонких капиллярах // Тезисы докладов на VII конференции по поверхностным силам. М., 1980.

23. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Гидродинамика. М., 1986.

24. *Борман В. Д., Лазько В. С., Николаев Б. И.* Эффект периодического изменения теплопередачи в кнудсеновском молекулярном газе в магнитном поле // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1972. Т. 62. В. 3(9). С. 886–888.

Поступила 26.11.2001

Summary

On an example of industrial adsorbent silicagel KSM-5, which is typical microporous solid, by practical consideration is shown, that the constant non-uniform magnetic fields intensify processes of transposition of mass and heat in a broad interval of moisturecontains including hygroscopic and moisture conditions.

ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСПАД ЗАРЯЖЕННЫХ КАПЕЛЬ КАК ФАКТОР ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА В ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

*Институт энергетики Академии наук Молдовы,
ул. Академией 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Совершенствование процессов переноса в двухфазных системах представляет собой проблему не только неизменно стоящую, но и более того, обостряющуюся, в связи с выраженной тенденцией интенсификации существующих и создания новых технологий, стремлением к оптимизации оборудования и минимизации аппаратуры самого различного назначения.

Среди разнообразных технологических агентов дисперсные системы типа газ-жидкость (табл. 1) занимают ключевые позиции, а вопросы создания капельных аэрозолей и управления их движением приобретают все большее значение.

Таблица 1. Двухфазные системы. Области использования [1]

Двухфазная система	Область использования
Газ-твердые частицы	Пневматические конвейеры, пылеуловители, установки с кипящим слоем, твердопливные ускорители, гетерогенные реакторы, ксерография, ядерные частицы
Газ-капельная жидкость или жидкость-газ	Распылители, скрубберы, охладители газов, криогенная техника, испарители, сушилки, абсорберы, горелки, печи, агломераторы
Жидкость-жидкость	Абсорберы, испарители, скрубберы, безвоздушные насосы, кавитация, флотация, аэрация
Жидкость-твердые частицы	Установки с кипящим слоем, флотация, седиментация

В плане управления поведением частиц в потоке особое место занимают электроаэрозольные технологии (ЭАТ), основанные на зарядке и управлении движением частиц в электрических полях. Отличительная особенность ЭАТ состоит в их универсальности, поскольку любые аэрозоли, независимо от их физических свойств, могут быть заряжены и подвергнуты воздействию электрического поля, что обеспечивает возможность тонкого управления технологическими процессами.

Если проанализировать последовательность реализации технологического процесса ЭАТ, то его можно разделить на три стадии [2, 3]:

- генерирование заряженного аэрозоля, которое объединяет в единое целое процессы формирования заряженной дисперсной фазы;
- транспортировка заряженного аэрозоля, заключающаяся в организации различных форм движения заряженных частиц в электрическом поле, сформированном зарядами той или иной электродной системы или с участием объемного заряда аэрозоля, под действием гравитационных, поляризационных, кулоновских, аэродинамических и т.д. сил;
- взаимодействие заряженного аэрозоля с объектом воздействия [2].

Эффективность процесса генерирования заряженного аэрозоля характеризуется такими интегральными показателями, как ток выноса и выносимый на каплях удельный электрический заряд. Именно наличие электрического заряда на каплях является тем фактором, который коренным образом отличает ЭАТ от технологий, основывающихся на использовании незаряженных аэрозолей.

В технологических процессах ЭАТ поведение частиц зависит от их размера, формы, плотности, проводимости, диэлектрической проницаемости, которая детерминирует поляризацию частиц в электрическом поле, ряда других физических параметров [4, 5].

В случае жидкостного аэрозоля при диспергировании капли имеют сферическую форму и лишь в сильных электрических полях они претерпевают изменение, переходя в вытянутый сфероид. При этом плотность, проводимость и диэлектрическая проницаемость капель определяются физическими свойствами распыливаемой жидкости.

В ЭАТ особое место отводится размеру частиц [2, 6]. Диапазон размеров частиц, реально встречающихся как в природных, так и искусственно генерируемых аэрозолях, достаточно широк. Нижний предел составляет 10^{-7} – 10^{-8} м, верхний – единицы миллиметров. Однако крупные частицы быстро выпадают из заряженного аэрозольного потока, поскольку скорость их падения под действием силы тяжести существенно превосходит скорость движения под действием электрического поля и поэтому воздействие поля на такие частицы малоэффективно. Вследствие этого верхний предел размеров частиц, встречающихся в ЭАТ, составляет не более нескольких сотен микрон. Другой отличительный момент ЭАТ состоит во влиянии специфических внешних условий на поведение аэрозольных частиц, а именно в наличии электрического поля и объемного заряда аэрозоля, оказывающих существенное влияние как на эффективность самого процесса зарядки жидкости, так и на транспорт и взаимодействие заряженных частиц с объектами воздействия.

Поведение заряженных капель зависит от аэродинамики двухфазной системы. Практический результат взаимодействия газовой и жидкостной компонент являет собой дробление жидкости на капли, при котором энергия распределяется на формирование новой поверхности, на преодоление вязкостных сил и на потери, обусловленные неэффективным использованием энергии, приложенной к жидкости. Энергия формирования новой поверхности при разделении жидкости на капли радиусом r в расчете на один грамм составляет $3\sigma_l / r\rho_l$, где σ_l – коэффициент поверхностного натяжения, ρ_l – плотность жидкости. Для капли воды радиусом 10^{-6} м она составляет 0,43 Дж.

При распыливании время формирования капель мало и часто составляет не более нескольких микросекунд, поэтому степень деформации жидкости очень велика. В зависимости от геометрии и физических параметров капли, скорости газового потока наблюдают различные стадии деформации поверхности капли или ее распад (рис. 1) [7]. При $We = We_{cr}$ обычно происходит вибрационное разрушение капель на две или три примерно равные части [7, 8], которому предшествуют нарастающие осцилляции. При критических значениях числа We капля быстро достигает формы диска, на лобовой поверхности которого со стороны набегающего газового потока появляется кратер. Затем капля выдувается в “мешок” с последующим дроблением на полидисперсные осколки. Распад капель наблюдается как в зоне действия неизменных относительных скоростей, так и в зоне убывающих аэродинамических сил и даже вне поля действия газового потока.

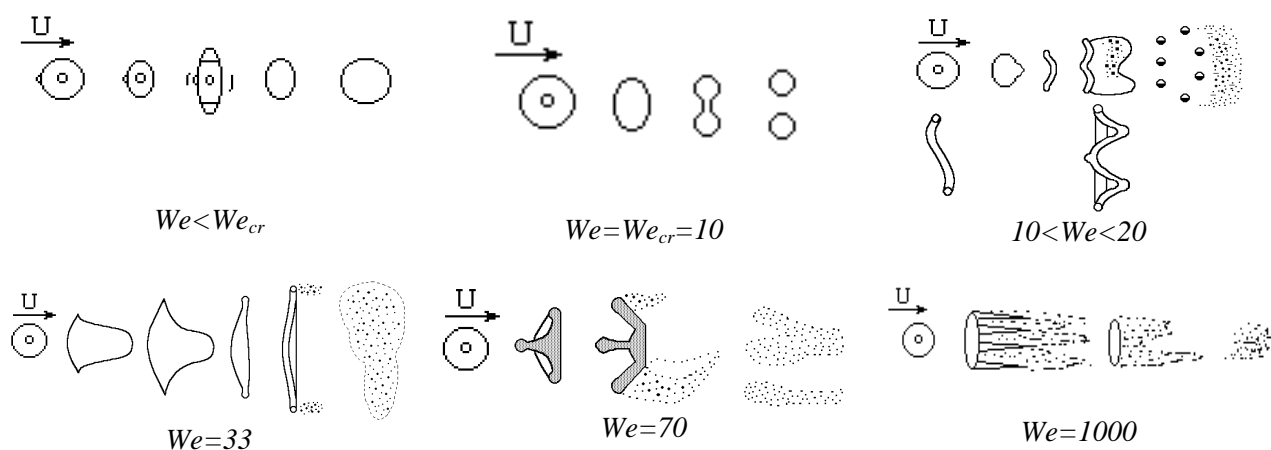


Рис.1 Схематические диаграммы распада капли при внешних аэродинамических воздействиях, u – скорость газа [7]

Помимо гидрогазодинамической неустойчивости отличительной особенностью заряженных капель является тот факт, что при достижении критического соотношения заряда к массе (например, при испарении заряженных капель) имеет место так называемый электрогидродинамический распад капель, предполагающий генерирование мелкодисперсных сильнозаряженных сателлитов, что может быть целенаправленно использовано для развития поверхности взаимодействия фаз, интенсификации переноса тепла, массы и заряда в газо-капельных системах.

Каковы возможности ЭГД распада заряженных капель в плане их практического использования?

Анализ известных экспериментальных данных показывает, что знание поведения заряженных капель при внешних воздействиях, расчет времени их жизни, а также вероятностного количества ЭГД распадов дает возможность повысить эффективность технологических процессов, снизить расходы жидкости, уменьшить габариты установок и т.д. [9].

Целенаправленное использование электроразрядки и реализация ЭГД распада капель может быть фактором интенсификации процесса горения жидкого топлива, поскольку скорость распространения пламени сильно зависит от степени предварительного испарения и дисперсности аэрозоля. Согласно [10], при распаде заряженных капель диаметром 15–73 мкм (количество ЭГД распадов 25–40) сателлиты уносят более 7% исходной массы первоначально образующихся капель, то есть при минимуме затрат на электроразрядку есть реальная возможность улучшить дисперсный состав факела распыла. Для эффективной реализации технологии необходим расчет времени жизни заряженных капель при интенсивных тепловых воздействиях, поскольку при попадании в пламя капли теряют заряд ввиду высокой концентрации ионов в зоне горения.

Что касается сельскохозяйственного производства, то здесь более 90% объема препаратов вносятся на растения в виде аэрозолей [11]. Использование электроразрядки повышает эффективность осаждения капель на растения от 2 до 7 раз; улучшается равномерность осаждения, увеличивается время задержки препаратов на листьях [12, 13]. При этом поведение заряженных капель существенным образом зависит от условий окружающей среды, когда в результате температурного воздействия происходит интенсивное испарение жидкости, имеет место существенная потеря препаратов и загрязнение окружающей среды. В работе [14] приведены данные по поведению сферической заряженной капли при ее седиментации в воздухе при отсутствии конвективных течений. Выполнены расчеты расстояния, пройденного заряженной каплей до момента ее Рэлеевского распада. Так при влажности воздуха 70% и температуре 25⁰С капля диаметром 50 мкм до своего распада проходит расстояние 0,12 м или 0,22 м, если ее первоначальный заряд составлял 3/4 или 1/4 от абсолютной величины Рэлеевского заряда. Для капли диаметром 100 мкм эти величины составляют 1,88 м и 3,42 м. Возможности ЭГД распада состоят в реализации контроля параметров заряженного аэрозоля при обязательном учете влажности окружающей среды, наличии ветра, начальных условий диспергирования жидкости и т.д. ЭГД распад заряженных капель может реальным механизмом получения ультрамелкодисперсного заряженного аэрозоля, что усиливает эффект осаждения на растения под влиянием поля объемного заряда аэрозольного потока.

В медицине перспективным направлением использования электроразряженных аэрозолей является ингаляционная терапия, предполагающая целенаправленное воздействие и осаждение частиц в дыхательных путях [15,16]. Поскольку капли различного диаметра осаждаются в разных частях дыхательных путей, а степень их осаждения определяется величиной приобретенного заряда, то знания поведения заряженных капель могут быть использованы для расчета времени сателлитообразования. В этом аспекте перспективна разработка ингаляционной аппаратуры с контролируемой дисперсностью заряженного аэрозоля, где расчетно-экспериментальным путем можно определить режимы ввода заряженного аэрозоля в дыхательные пути, когда капли практически имеют предельный по Рэлею заряд. В этом случае ЭГД распад капель обеспечивает генерирование ультрамелкодисперсного аэрозоля с последующим осаждением в необходимых местах дыхательных путей.

Контроль ЭГД распада применительно к расчету времени жизни капель позволяет обеспечить необходимый дисперсный состав аэрозоля и оптимальные условия взаимодействия капель с улавливаемыми частицами при реализации технологии очистки газов [17]. В электрофильтрах повышение эффективности очистки газов может быть достигнуто за счет введения капельного аэрозоля в газовый поток перед активной зоной аппарата. В этом случае знание поведения заряженных капель может быть использовано для расчета тепло- и массообменных процессов, а также времени жизни капель, что дает возможность расширить область взаимодействия заряженных капель с твердыми частицами. Учет условий формирования объемного заряда [18, 19], расчет и оценка вероятностного характера потерь каплями заряда при ЭГД распаде позволят целенаправленно управлять процессом газоочистки. Также возможно улучшение функциональных показателей оборудования за счет охлаждения и увеличения влагосодержания газового потока при введении капельного аэрозоля.

Диспергирование воды в запыленный газовый поток является основой широко используемых технологий очистки газов в мокрых скрубберах [19]. При этом одновременно с пылеулавливанием происходит теплообмен между газами и орошающей водой. За счет испарения меняется концентрационный состав пульпы, что важно для надежной работы мокрых скрубберов.

Кроме стационарных установок заряженные газо-капельные потоки являются эффективным средством подавления локальных источников пылевыбросов, улучшения условий труда в сильнозапыленных и сильнозадымленных помещениях (конвейерные линии, погрузка–разгрузка сыпучих материалов и т.д. [20–22]). В обозначенном аспекте использование ЭГД распада заряженных капель касается поведения аэрозоля в плане расчета времени жизни капель, обеспечения необходимого дисперсного состава аэрозоля и оптимальных условий взаимодействия капель с улавливаемыми частицами. Генерирование мелкодисперсной составляющей открывает возможность локального изменения влажности среды, что обеспечивает замедление испарения крупных капель, позволяя увеличить время их взаимодействия с частицами дыма или пыли [8, 23]. Расчет количества ЭГД распадов позволит спрогнозировать ход электрокоагуляционных процессов на различных участках пути движения заряженных капель. Учет тепло- и массообменных процессов также позволит избежать смачивания конечного продукта, что в ряде технологий недопустимо.

Знание и учет поведения заряженных капель открывает возможность тонкого управления технологическим процессом получения порошковых покрытий с заданными свойствами и варьируемой морфологией [24], а контроль и регулирование тепло- и массообмена важны для обеспечения оптимальных условий протекания химических реакций при слиянии капель.

Задача определения критического условия ЭГД неустойчивости заряженной капли впервые была решена Рэлеем [25]. Исходя из минимума потенциальной энергии капли $W = 4\sigma_l \pi r^2 + \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r}$,

определен критический заряд, при котором капля теряет устойчивость $q_{cr} = 8\pi(\sigma_l \epsilon_0 r^3)^{1/2}$.

Известно решение для системы n заряженных капель при условии их малой концентрации в объеме V ($V = \text{const}$, $\sum q = q_0$) и пренебрежении энергией взаимодействия: $n = q_0^2 / (12\pi V \sigma_l \epsilon_0)$, $r = (9V \sigma_l \epsilon_0 / q_0^2)^{1/3}$ [26]. Однако в общем случае решение задачи нереально, поскольку при определении заряда и размера нужно учитывать не только особенности движения одиночных капель, но и их число, расстояние между ними, конкретные условия процесса, возможность варьирования физических характеристик двухфазной системы.

Последовательность реализации Рэллеевской неустойчивости сферической электропроводной заряженной капли в общем виде можно представить следующим образом (при отсутствии внешнего электрического поля). При испарении заряженная капля теряет массу при постоянстве электрического заряда, благодаря чему величина удельного заряда капли непрерывно растет. При достижении состояния, близкого к критическому соотношению заряда к массе, происходит деформационное изменение поверхности капли за счет воздействия капиллярных волн. Как следствие, капля преимущественно вытягивается в сфероид. Деформационные изменения приводят к перераспределению электрического заряда с явно выраженным увеличением его плотности вблизи формирующихся вершин. В результате суперпозиции капиллярных волн на вершинах капли образуются выступы, с которых происходит эмиссия мелкодисперсного аэрозоля, сопровождающаяся потерей заряда и массы материнской капель [27–30]. Обычно, потеряв около ~25% заряда и несколько процентов массы (хотя данные [10, 16, 31–40] по этому вопросу достаточно разнятся), капля возвращается к сферической форме. Критические условия развития неустойчивости капиллярных волн в заряженной сфероидальной капле зависят от величины эксцентриситета, быстро снижаясь по мере его увеличения [30, 41–43].

Электрогидродинамическая неустойчивость капель во внешнем однородном электростатическом поле реализуется аналогичным образом. При этом равновесную форму заряженной капли идеально проводящей несжимаемой жидкости в электрическом поле и в поле сил тяжести можно считать сфероидальной. Образование эмиссионных выступов на вершинах капли происходит после потери ею состояния устойчивости и связано с суперпозицией высоких мод капиллярных волн [28, 44, 45].

В случае резко неоднородного электрического поля, когда поверхностный заряд высокой плотности создается на ограниченном участке поверхности капли, механизм ЭГД неустойчивости обусловлен возбуждением широкого спектра высоких мод капиллярных волн на малой поверхности [46]. В этом случае формирование эмиттирующего выступа и сброс заряда происходят на фоне устойчивой основной моды капиллярных волн, т.е. в окрестности сферической капли [47].

Явлению неустойчивости заряженной поверхности жидкости и ЭГД диспергированию посвящено большое количество публикаций [26, 48–77]. В [32, 49, 70] представлены обзоры акаде-

мических исследований и технических приложений этого явления. Теоретические аспекты явлений рассматриваются в [49, 57–61, 68, 69, 74], где предприняты многочисленные попытки расчета параметров сателлитов. Детальный анализ выполнен в [68].

Теоретический подход к ЭГД диспергированию во многих работах основывается на процедуре минимизации энергии конечного состояния системы. Однако, это не всегда адекватно анализируемым явлениям [62, 68], особенно в случае принятия условия постоянства энергии системы в начальном и конечном состояниях [63, 64]. Развитие теоретических представлений нашло свое отражение в работах [41, 50–52, 65–67], где отмечается, что это ЭГД диспергирование является неравновесным процессом, в котором сохраняются потоки массы и заряда. Реализуется подход минимизации скорости диссипации энергии [65] применительно к расчету параметров распада заряженной капли в электростатическом поле [41, 51, 66, 67] и расчету ЭГД диспергирования с торца капилляра [50, 52]. В качестве независимых термодинамических переменных принимаются заряд и радиус капли. Распад считается завершенным, когда заряд, остающийся на материнской капле, уменьшается до предела, когда он не в состоянии оторвать очередной сателлит за счет электростатического отталкивания. Результаты получены в предположении постоянства температуры двухфазной системы [68].

На рис. 2 представлен пример расчета каскадного ЭГД распада заряженной капли, выполненный в предположении одноразового генерирования 20 сильно заряженных мелкодисперсных сателлитов, которые уносят 15% заряда и 2% массы материнской капли [78].

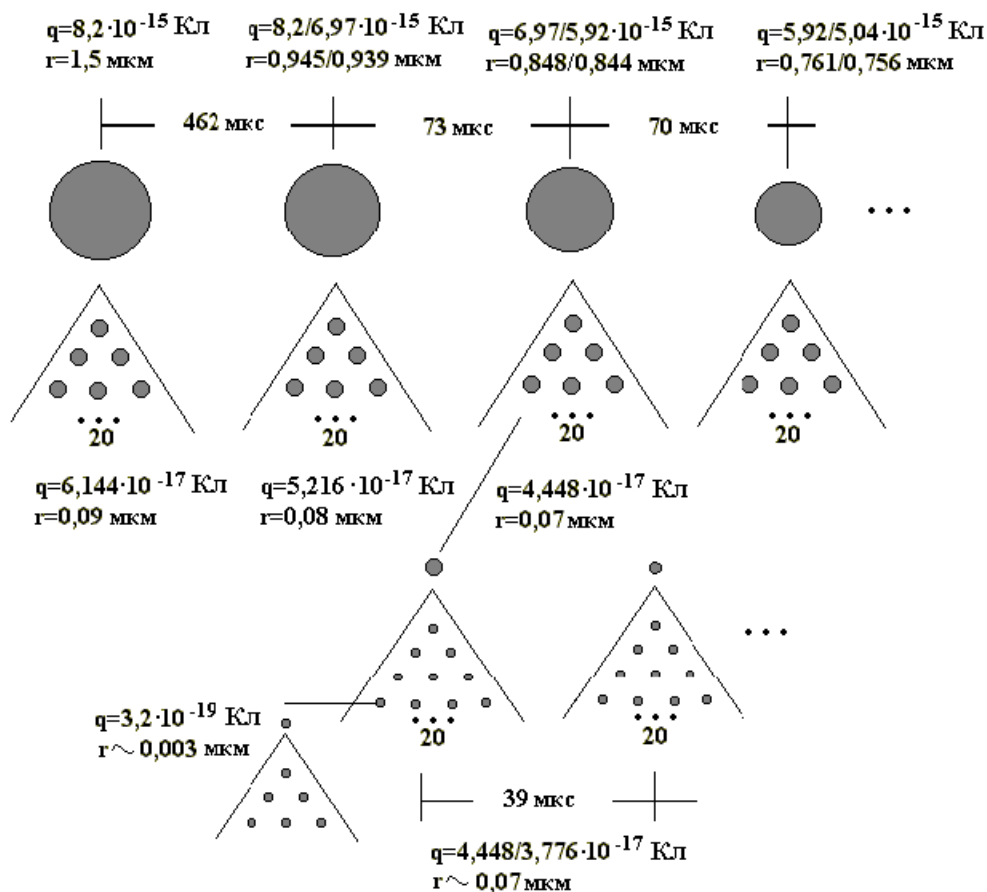


Рис. 2. Электрогидродинамический распад заряженной капли [78].

Расчетные данные по числу генерируемых сателлитов приведены также в [42, 68], где показано, что в предположении Рэлеевского соотношения заряда к массе, потери материнской каплей 16% заряда и 0,115% массы имеет место генерирование до 28 сателлитов. При потере исходной каплей около 30% заряда и единичном заряде сателлита $\sim 0,017q$ следует ожидать выброса порядка 18 сателлитов, которые уносят $\sim 0,5\%$ исходной массы капли [42, 65]. Отмечается, что изменением радиуса капли при неустойчивости Рэллея можно пренебречь [65].

Если капля имеет критическое отношение заряда к массе, то количество сателлитов увеличивается. Сателлиты имеют относительные размеры $\sim 10^{-1}-10^{-3}$ от размеров исходной капли; их удельный заряд приблизительно на 3 порядка превышает удельный заряд материнской капли [42].

Данные экспериментальных исследований поведения испаряющихся капель с $r \sim 30-100$ мкм, подвешенных во внешнем электрическом поле, рассмотрены в [31], где показано, что при испарении заряженной капли наблюдается каскад ЭГД распадов (генерирование от 1 до 10 сателлитов с размерами менее 15 мкм, которые уносят порядка 30% заряда материнской капли, рис. 3).

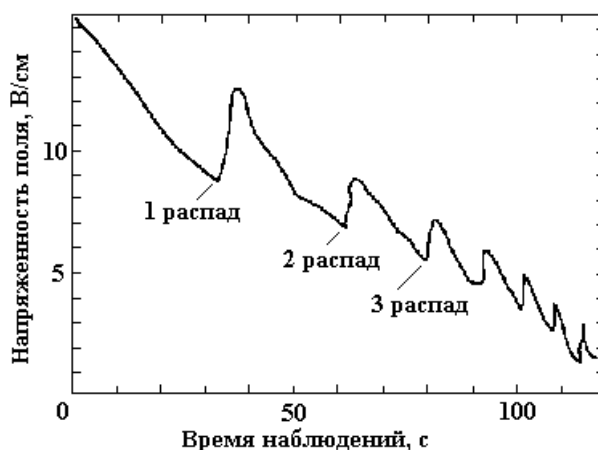


Рис. 3. Электрогидродинамический распад заряженной капли при испарении (по [31])

В зависимости от физических свойств взаимодействующих фаз наблюдалось различное количество ЭГД распадов капли. Отмечается, что крупная капля выбрасывает облачко мелких капелек в одну сторону, маленькие капли генерируют несколько сателлитов, которые двигаются в разных направлениях. Потенциал заряда капли на характер ЭГД распада не влиял. Однако измерительная техника [31] не учитывала непрерывное изменение радиуса капли при испарении, не учитывалось и уменьшение ее размеров при распаде (предполагалось равенство размеров капли до и после распада).

Преодолеть эти недостатки попытались авторы работ [73], согласно которым ЭГД распад при испарении капли радиусом до 200 мкм носит повторяющийся характер. Капля подвешивалась в вертикальном электростатическом поле, поэтому генерирование сателлитов происходило с верхней части капель. Сделано предположение, что 80% капель теряют при ЭГД распаде от 20 до 30% массы. Удельный заряд капли, при котором наблюдался распад, близок к Релеевскому пределу неустойчивости.

Авторы работы [45] исследовали потери заряда и массы при ЭГД распаде капель *n*-октанола $\sim 15-40$ мкм. Установлено, что капля теряет порядка 23% заряда и около 5% массы. Эти результаты разнятся с данными [21, 32, 73], что, по-видимому, определяется условиями проведения исследований. В [36] исследовались заряженные капли диоктилфталата и серной кислоты. Первые при распаде теряли $(15,0 \pm 3,9)\%$ заряда и $(2,25 \pm 0,96)\%$ массы. Для капель серной кислоты эти показатели составляли $(49,4 \pm 8,3)\%$ заряда и менее 0,1% массы.

Вопросы ЭГД распада испаряющихся заряженных капель диаметром $< 20 \cdot 10^{-6}$ м анализируются в [72]. Исследования выполнены применительно к задаче генерирования объемного заряда в аэрозольном потоке. Авторы отмечают, что при нормальных атмосферных условиях капли полностью испаряются во время их движения, пройдя расстояние не более 1 м. Однако какие-либо суждения о механизме испарения и потерь каплями массы и заряда не приведены.

В работе [33] отмечается каскадный характер ЭГД распада капель при испарении. Порядка 90% капель распадается при условии, когда их удельный заряд близок к Релеевскому. Потеря массы составляет несколько процентов.

В [33] определено критическое соотношение между массой материнской капли и массой сателлита(тов) -11,1%. Если масса оторвавшейся жидкости $> 11,1\%$, то формируется один сателлит, в противном случае происходит формирование нескольких заряженных капелек [38].

Влияние электрического поля на электрогидродинамическую устойчивость капель рассматривается в [79, 80], где отмечается, что деформационные изменения на вершинах капли являются функцией напряженности поля. С использованием численного подхода показано, что электрическое поле вытягивает каплю, и степень удлинения зависит от величины коэффициента поверхностного натяже-

ния жидкости. Делается вывод, что наличие конусов Тэйлора на вершинах капли не связано с ее деформацией, а связано с другими физическими явлениями, такими, как, например, ЭГД распад [77, 81, 82].

Анализируя влияние электрического поля на ЭГД неустойчивость капель, следует отметить, что наличие поля оказывает определенное упорядочивающее воздействие на хаотическое движение молекул в мениске жидкости, что, в принципе, адекватно эффекту охлаждения [83]. Речь идет о возможности проявления так называемого электрического эффекта Марангони, аналогичного одноименному тепловому эффекту, суть которого состоит в появлении градиента изменения поверхностного натяжения за счет неоднородности температурного поля. Электрический эффект Марангони может наблюдаться при воздействии электрического поля, проявляя себя в возникновении градиента поверхностного натяжения и поверхностном движении жидкости.

Наличие внешнего электрического поля приводит к тому, что эмиссионный выступ формируется на той из вершин капли, на которой знак поляризованного заряда совпадает со знаком собственного заряда [51, 84]. В этом случае происходит несимметричный распад заряженной капли при соотношении заряда к массе меньшем, чем теоретический Рэлеевский.

В работе [85] в статическом приближении получено теоретическое значение потенциала формирования конусного мениска.

В [86] исследования выполнены для случая, когда заряд капли близок к предельному. Анализируется поведение осесимметричной капли в зависимости от величины ее заряда.

Данные исследований для случая асимметричной формы деформаций заряженной проводящей капли вблизи Рэлеевского предела представлены в работе [87]. Численным путем определены вероятностные деформации капли и ее форма при наличии внешнего электрического поля, меняющего симметрию капли и предел Рэлеевской устойчивости.

Взаимосвязь и взаимозависимость аэродинамической и электрогидродинамической устойчивости капель анализируются в работах [43, 68, 88–91]. Авторами [43, 68, 90] констатируется, что с увеличением скорости потока, обтекающего каплю, критическая величина параметра Рэллея быстро убывает.

В [43, 88, 89] отмечается, наличие тесной взаимосвязи между аэродинамической деформацией капли и критическим значением поля. Наличие аэродинамической деформации уменьшает напряженность электрического поля, при которой может возникнуть ЭГД распад. Несимметричная деформация капли под действием аэродинамических сил приводит к повышению критических условий реализации неустойчивости капли, однако совокупный учет действия электрических и аэродинамических сил представляет собой весьма сложную и пока нерешенную задачу [68].

Анализ состояния вопроса в области генерирования и использования двухфазных газо-капельных систем, физики электрогидродинамической неустойчивости заряженных капель свидетельствует об обширности накопленного материала, результатов теоретических и экспериментальных исследований. Но если сконцентрировать внимание на вопросах влияния эффекта электроразрядки жидкостного аэрозоля и ЭГД неустойчивости капель, на явлениях переноса в газо-капельных системах, то наблюдается определенный дефицит данных, поскольку при анализе поведения заряженного аэрозоля тепло- и массообменные процессы предполагаются имеющими место как таковые, а при исследовании поведения испаряющихся капель наличие электрического заряда на последних как-то выпадает из поля зрения.

Наряду с богатым литературным материалом следует констатировать, что во многих случаях результаты теоретической оценки количества сателлитов, образующихся при ЭГД распаде заряженных капель, их зарядов и массы отличаются от экспериментальных данных, то есть в вопросах ЭГД распада заряженных капель и его роли в процессах переноса остается еще много неясностей. В первую очередь это относится к нагреву и испарению капель, где определяющее значение играет величина заряда, приобретенного каплями, физические характеристики и условия взаимодействия фаз. Что же касается исследований влияния электрогидродинамического распада капель на тепло- и массообмен, то практически отсутствуют рекомендации и разработки, особенно касающиеся численного моделирования и прогнозирования поведения заряженных капель при внешних воздействиях.

Поэтому представляется целесообразным дальнейшее проведение исследований по таким направлениям как изучение влияния физических параметров фаз газо-капельной системы на условия ЭГД неустойчивости заряженных капель, а также исследование поведения заряженных капель при внешних воздействиях.

В плане развития исследований процессов переноса рассмотрено испарение заряженных капель размером до 100 мкм. Что касается ультрамелких капель (менее 1 мкм), то это, как правило,

сателлиты или дочерние капли после N ЭГД распадов. Поскольку преимущественный вклад в массоперенос вносит ЭГД распад крупных капель, то при оценке степени интенсификации процессов переноса массы в заряженной газо-капельной системе вклад ЭГД распада сателлитов и ультрамелких капель не учитывается опущен.

Аналогичная ситуация наблюдается и с ЭГД распадом вторичных сателлитов, время жизни которых при интенсивных тепловых воздействиях может быть меньше времени, необходимого для электрогидродинамического распада. В этом случае заряженные капли не будут распадаться, а перейдут в стадию источника ионов. В этом случае ЭГД распад заряженных капель определяет формирование зоны объемного заряда в аэрозольном потоке.

Влияния электроразрядки аэрозоля на время жизни капель анализируется на примере диффузионного тепло- и массообмена (ТМО). Что же касается явления самоохлаждения капельной жидкости и “эффекта ветра”, то они лишь меняют характер и скорость процесса испарения, в то время как динамика ЭГД распада заряженных капель остается одинаковой как для условий диффузионного, так и конвективного ТМО.

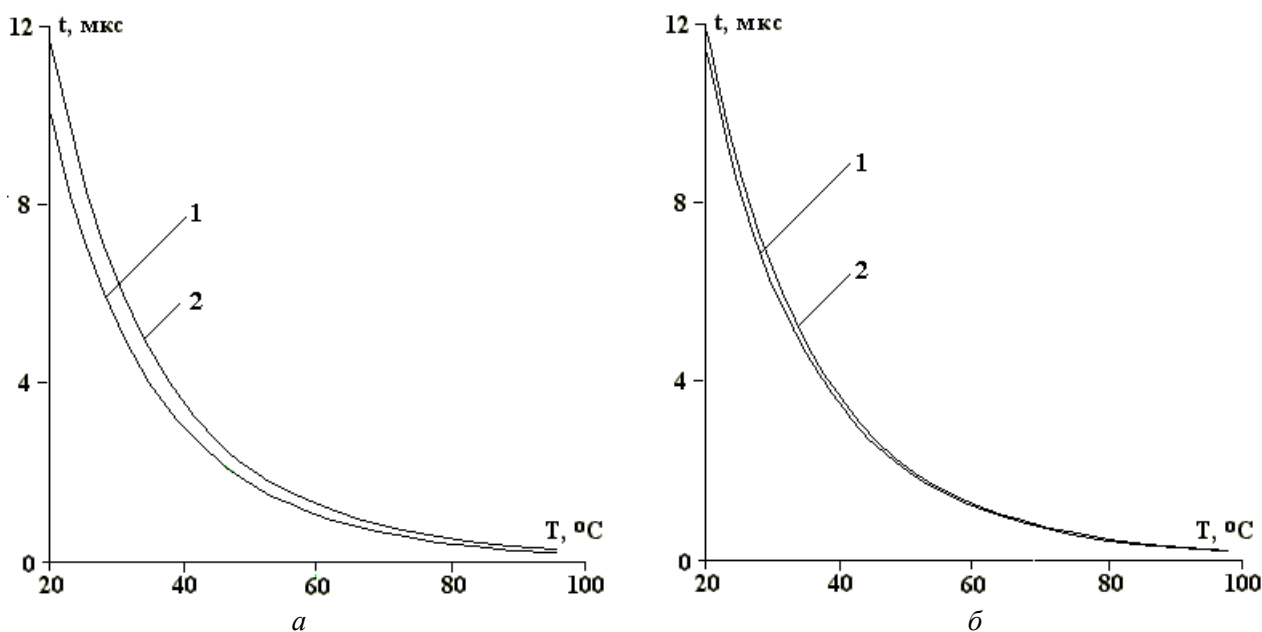


Рис. 4. Зависимость времени испарения заряженной (1) и незаряженной (2) капли радиусом 100 мкм от температуры жидкости; количество ЭГД распадов 50, процент уноса заряда и массы при единичном ЭГД распаде $\%q=25\%$, $\%m=10\%$, а – $r_{cr} = 100$ мкм, б – $r_{cr} = 40$ мкм.

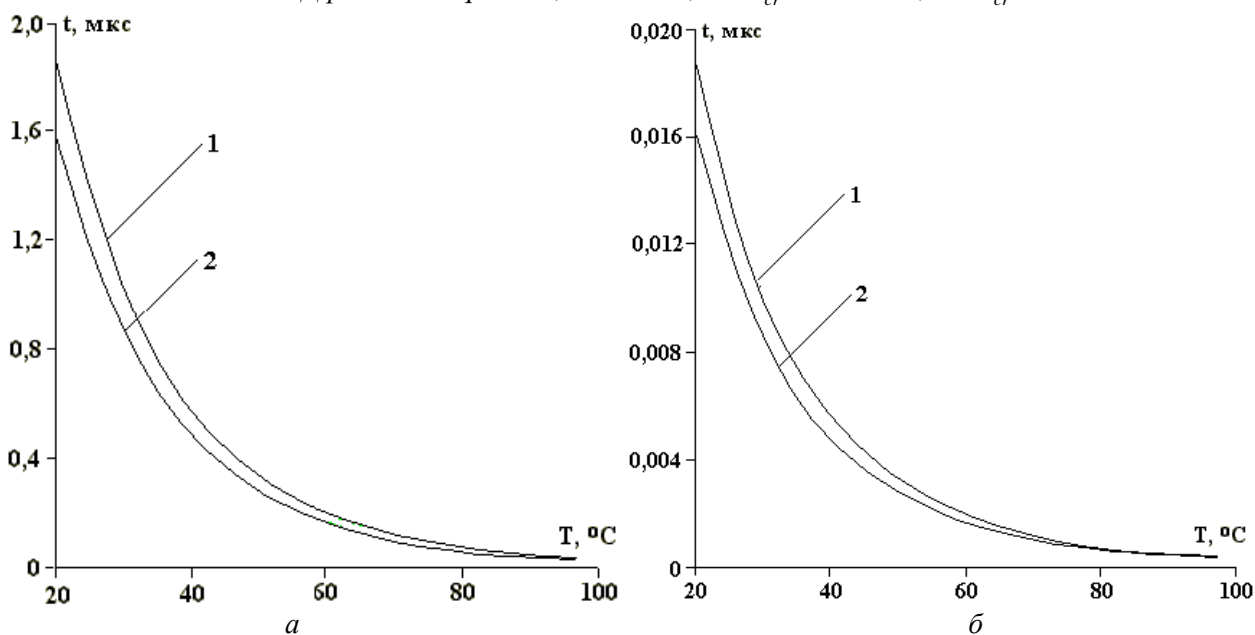


Рис. 5. Время жизни незаряженной (1) и заряженной (2) капли с $r=r_{cr}=40$ (а) и $r=r_{cr}=4$ мкм (б); количество ЭГД распадов 50.

Реализована численная процедура расчета стационарного режима испарения незаряженной и заряженной каплей. Расчет осуществлялся, исходя из начальных условий, когда задаются температура и давление среды, масса (радиус) капли, ее заряд, температура жидкости. Учитывается характер варьирования физических свойств фаз в зависимости от давления и температуры. Применительно к заряженной капле при достижении критического условия электрогидродинамической неустойчивости реализуются расчеты с учетом варьирования процента единичной потери массы и заряда капель при ЭГД распаде [92–95].

Наличие электрического заряда и реализация условий ЭГД распада уменьшает время испарения капли. На рис.4 приведены расчетные зависимости для случая капли радиусом 100 мкм при $r_{cr} = 100$ мкм и $r_{cr} = 40$ мкм. Приведенные данные свидетельствуют, что для случая равенства исходного и критического радиусов время испарения заряженной капли меньше времени испарения аналогичной незаряженной капли (рис. 4,а). С ростом температуры жидкости разница во времени испарения капли уменьшается. Если исходный удельный заряд капли меньше Рэлеевского (рис. 4,б), то разница во времени испарения крупной заряженной и незаряженной каплей практически отсутствует.

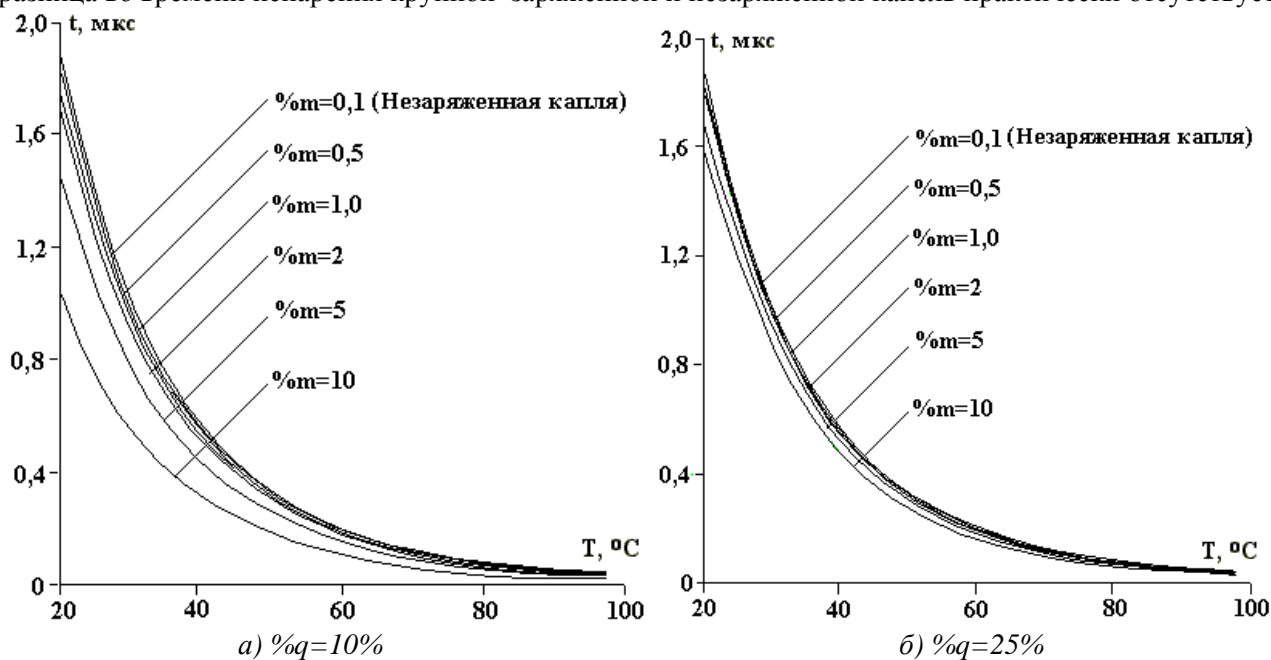


Рис. 6. Время испарения незаряженной и заряженной капли при варьировемых значениях процента единичной потери массы $\% t$ при ЭГД распаде, количество ЭГД распадов 50.

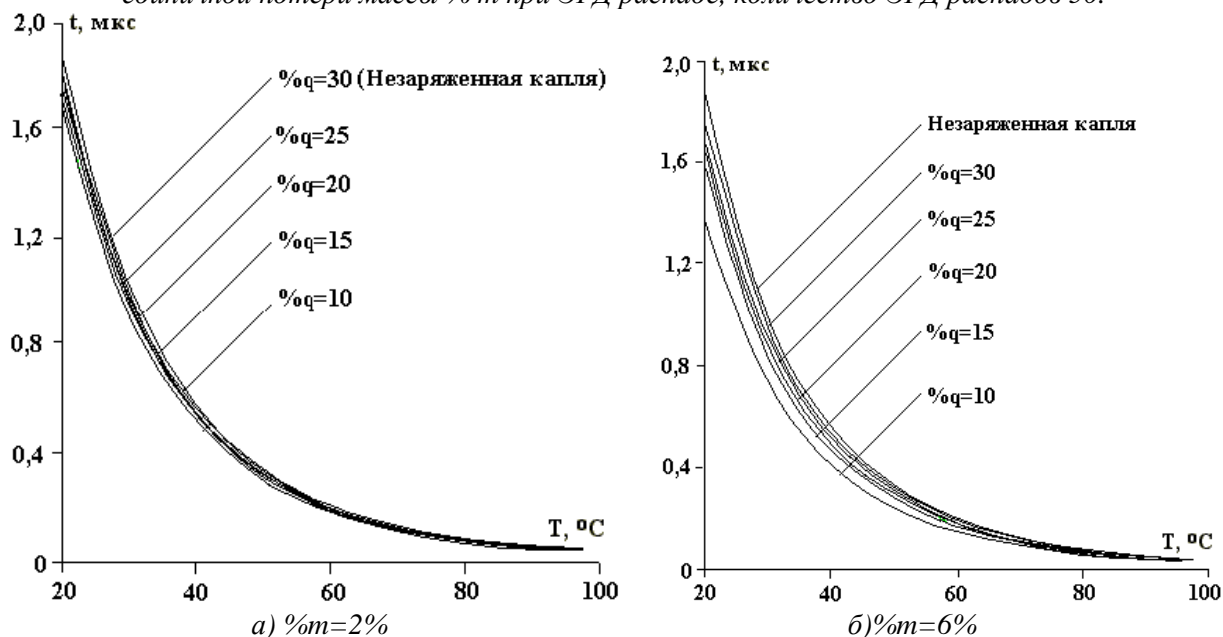


Рис. 7. Время испарения незаряженной и заряженной капли при варьировемых значениях процента единичной потери заряда $\% q$ при ЭГД распаде, количество ЭГД распадов 50.

Следовательно, для достижения максимального эффекта воздействия электроразрядки жидкости на тепло- и массообмен, капли изначально должны иметь предельные величины выносимого электрического заряда.

При одинаковых условиях реализации ЭГД распада численные расчеты могут быть экстраполированы на варьируемый размер капель. Об этом свидетельствуют результаты расчета, представленные на рис. 5, которые выполнены для капель $r_0 = r_{cr} = 40$ и 4 мкм.

При постоянстве процента потери заряда при ЭГД распаде с увеличением величины процента потери массы время жизни уменьшается (рис. 6), в то время как при постоянстве величины процента единичной потери массы с ростом процента потери заряда время испарения заряженной капли увеличивается (рис. 7).

Выводы

Наличие электрического заряда на каплях дает возможность реализовать условия ЭГД распада и генерирования мелкодисперсного сильно заряженного капельного аэрозоля, что интенсифицирует процессы переноса в двухфазных заряженных газо-капельных системах.

Чем выше процент единичной потери массы, тем меньше время жизни капли, а значит за счет регулирования условий электроразрядки можно варьировать тепло- и массообмен, скорость испарения капли, размеры технологической зоны устройств, в которых реализуются условия взаимодействия газового и жидкостного потоков.

В заключении авторы хотят поблагодарить редколлегию журнала “Электронная обработка материалов” за возможность опубликования результатов исследований на страницах этого престижного издания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Handbook on Aerosols // Ed. Richard Dennis, Published by Technical Information Center Energy Research and Development Administration, 1976, 142 p.
2. Основы электрогазодинамики дисперсных систем // И.П.Верецагин, В.И. Левитов, Г.З.Мурзабекян и др. М., Энергия, 1974. 408 с.
3. Masuda S. Industrial Applications of Electrostatics // J. of Electrostatics. 1981.V.10. P.1–15.
4. Грин Х., Лейн В., Аэрозоли - пыли, дымы и туманы. Л.: Химия. 1969. 428 с.
5. Сутугин А.Г. Опыт классификации и систематизации аэрозолей // Коллоидный журнал. 1982. № 3. С. 513–522.
6. Нельсон И.А. О влиянии размера и заряда капель электроразряженного водного аэрозоля // В кн.: Борьба с силикозом. М., 1970. Т.8. С. 5–11.
7. Волынский М.С., Необыкновенная жизнь обыкновенной капли, М.:Москва, 1986, 144 с.
8. Jurski K., Gehin E., Splitting and Coalescence Criteria of Droplets in a Turbulent Flow in a Nozzle // Journal of Aerosol Science. 1998. V.29. Suppl.1. P.S823–S824.
9. Bologa An.M., Bologa Al.M. Application of charged liquid aerosols in energetics. Influence of external conditions on drops stability // CNE'98, Neptun-Olimp, Romania, June 14–18, Proc.1998.V.3.P.138–143.
10. Gomez A., Chen G., Charged-induced secondary atomization in diffusion flames of electrostatic sprays // Combustion Sci. And Tech. 1994. V.96. P. 47–59.
11. Пранте Г. Защита растений в 90-х годах // Тенденции научно-технического прогресса. 1990. №4. С.8–13.
12. Law. S.E., Marchitatnt J.A., Bailey A.G. Charge-Spray Deposition Characteristics Witjin Cereal Crops // IEEE Transactions on Industry Applications. 1985. IA-21. № 4. P.685–693.
13. Asano K. Electrostatic Spraying of Liquid Pesticide // J. of Electrostatics. 1986. V.18. P. 63–81.
14. Law S.E., Bowen H.D. Hydrodynamic Instability of Charged Pesticide Droplets Setting from Crop-Spraying Aircraft: Theoretical Implications // Transactions of the ASAE. 1988. V.31. N.6. P.1689–1691.
15. Hashish A.H., Bailey A.G. Electrostatic enhancement of particle deposition in the lung when using jet and ultrasonic nebulisers // Inst. Phys. Conf. Ser. Nr.118, Sec.1, Paper presented at Electrostatics '91, Oxford. 1991. P. 45–50.
16. Bailey A.G. The inhalation and deposition of charged particles within the human lung // Journal of Electrostatics, 1997, Vol.49, P. 25–32.
17. Metzler P., Weiss P., Buttner H., Ebert F., Krames J., Use of Electrostatic Forces to Remove Dust in a Nozzle Scrubber, 9 Inter. Symp. on High Voltage Engin.,Graz,Austria, Aug.28–Sept.1,1995,Rep.7860-1.

18. *Viswanathan S., Loy H.C., Loh K.K., Ananthanarayanan N.V., Balachandran W.* Physico-Dynamics in Electroatomiser Modelling // Inst. Phys. Conf. Ser. Nr.163, 10-th Int. Conf. Cambridge, 28-31 March, 1999. P. 269–274.
19. *Sugimoto T., Tanaku S., Higashiyama Y., Asano K.* Formation of a Charged Droplets Cloud and Corona Discharge Between the Cloud and a Grounded Electrode // IEEE Transact.on Ind. Applic., 1999. V.35. N.1. P.225–230.
20. *Hassler H.E.B.*, A new method for dust separation using autogenous electrically charge fog // J. of Powder and Bulk Solids Technology. 1978. P. 10–14.
21. *Cheng L.* Collection of airborne dust particles by water sprays // Ind. Eng. Chem. Process Des.Development, 1973. Vol.12. P. 221–225.
22. *Smorodin V., Balachandran W., Hudson C.* Study of Indoor Aerosol Removal with Electro-Spray // Inst. Phys. Conf. Ser. No. 163, Paper presented at the 10th Int. Conf. Cambridge, March 28–31, 1999. P. 421–424.
23. *Bologa A.M.* Charged Aerosols. Results of Investigations and Practical Use // Conferinta Internationala TURBO'96, COMOTI – BUCURESTI -ROMANIA, Iulie 15-17, 1996, Analele conf.1996. Vol.II. P. 152–155.
24. *J-P Borra., D.Camelot, J.C.M. Marijnissen, R. Scarlett.* A new production process of powders with defined properties by electrohydrodynamic atomization of liquids and post-production electrical mixing // J. of Electrostatics, 1997, V.40–41, P. 633–638.
25. *Rayleigh.* On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity // Physophical Magazin. 1882. V. 14. P. 184–186.
26. *М.К. Болога, Г.Ф. Смирнов, А.Б. Дидковский, С.М. Климов,* Теплообмен при кипении и конденсации в электрическом поле / Под ред. проф. Л.Л. Васильева, Кишинев. 1987. С. 224.
27. *Григорьев А. И., Синкевич О. А.* О возможном механизме возникновения огней “св. Эльма” // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 7. С. 1276–1283.
28. *Григорьев А. И.* Неустойчивость поверхности жидкости во внешнем электрическом поле и механизм возникновения огней “св. Эльма” // ЖТФ. 1986. Т. 56. № 3. С. 538–541.
29. *O'Konski C.J., Jhacher H.C.* The distortion of aerosol droplets by an electric field // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. P. 955–958.
30. *Григорьев А.И.,* О механизме неустойчивости заряженной поверхности капли // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 7. С. 1272–1278.
31. *Doyle A., Moffett D.R., Vonnegut B.* Behaviour of Evaporating Electrically Charged Droplets // Journal of Colloid Sciences. 1964. V.19. P. 136–143.
32. *Abbas M.A., Latham J.* The instability of evaporating charged drops // J.Fluid. Mech. 1967. V.30, Part.4. P.663–670.
33. *Elghazaly H.M.A., Castle G.S.P.* Analysis of the Instability of Evaporating Charged Liquid Drops // IEEE Transactions on Industry Applications. 1986. V. IA-22. No.5. P. 892–896.
34. *Hendricks C.D.* Charged droplet experiments // Journal of Colloid Science. 1962. V.17. P. 249–259.
35. *Schweizer J.W., Hanson D.N.,* Stability Limit of Charged Drops // Journal of Colloid and Interface Science. 1971. V.35. No.3. P.417–423.
36. *Richardson C.B., Pigg A.L., Hightower R.L.* On the stability limit of charged droplets // Proc. R. Soc. Lond A. 1989. V. 422. P. 319–328.
37. *Davis E.J., Bridges M.A.* The Rayleigh Limit of Charged Revisited:Light Scattering From Exploding Droplets // Journal of Aerosol Sci. 1994. V.25. No.6. P. 1179–1193.
38. *Elghazaly H.M.A., Castile G.S.P.* Experimental Study of the Breakup of Charged Liquid Droplets // IEEE Transactions on Industry Applications. 1989. V. 25. No.1. P. 48–53.
39. *S.E. Law,*Electrostatic atomization and spraying, // In Handbook of Electrostatic Processes, Ed. By J. S. Chang. New York. 1995. P. 413–440.
40. *Roth D.G., Kelly A.J.* Analysis of the Disruption of Evaporating Charged Droplets // IEEE Transactions on Industry Applications. 1983. V. IA-19. No.5. P. 771–775.
41. *Григорьев А. И., Ширяева С. О.* Закономерности рэлеевского распада заряженной капли // ЖТФ. 1991. Т. 61. № 3. С. 19–28.
42. *Григорьев А.И.* Капиллярные электрогидродинамические неустойчивости в дисперсных системах, Автореф. дисс. на соиск. учен. степени д.ф.-м. н.. Одесса,1991.

43. Macky W.A. Some investigation on the deformation and breaking of water drops in strong electric fields // Proc. Roy. Soc. London. 1931. V. A133. № 822. P. 565–587.
44. Габович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры // УФН. 1983. Т.140. N.1. С. 137–151.
45. Zeleny J. Instability of electrified liquid surfaces // Phys. Rev. 1917. V. 10. N 1. P. 1–6.
46. Adornato P.M., Brown R.A. Shape and Stability of Electrostatically Levitated Drops // Proc. R. Soc. Lond.1983. V. A 389. P. 101–117.
47. А.Э. Лазаряни, А.И. Григорьев, Устойчивость заряженной капли в стохастическом электрическом поле // Журнал технической физики. 1992. Т. 62, Вып. 3. С. 40–48.
48. Brazier-Smith P.R. Stability and shape of isolated and pairs of water drops in an electric field // The Physics of Fluids. 1971. Vol.14. No.1. P. 1–6.
49. Коженков В. И., Фукс Н. А. Электрогидродинамическое распыление жидкости // Успехи химии. 1976. Т. 45. N12. С. 2274–2284.
50. Grigor'ev A. I., Shiryayeva S. O., Verbitskii S. S. Theory of production of monodisperse particles by electrostatic spraying of liquids // J. Coll. Interface Sci. 1990. V. 146. N 1. P. 137–151.
51. Ширяева С. О., Григорьев А. И. Закономерности рэлеевского распада капли в резко неоднородном электростатическом поле // ЖТФ. 1992. Т. 62. № 3. С. 35–39.
52. Григорьев А. И., Ширяева С. О. Электрогидродинамические аспекты функционирования жидкометаллических источников ионов // ЖТФ. 1992. Т. 62. N 12. С. 9–20.
53. Brazier-Smith P.R., Jennings S.G., Latman J. An investigation of the behaviour of drops and drop-pairs subjected to strong electrical forces // Proc. R.Soc.Lond. 1971. V. A 325. P. 363–376.
54. Болога Ан.М., Болога Ал. М. Влияние эффекта баллоэлектризации на электростатическое дробление капель // V Междун. науч. конф. Современные проблемы электрофизики и электрогазодинамики жидкостей, Санкт-Петербург, 29 июня - 4 июля, 1998, Докл. конф. С.75–79.
55. Iribarne I.V., Klemes M. Electrification associated with breakup of drops at terminal velocity in air // J. Atm. Sci. 1970.V. 27. P. 927–36.
56. Ryce S. A., Patriarche D. A. Energy considerations in the electrostatic dispersion of liquids // Canad. J. Phys. 1965. V. 43. N 12. P. 2192–199.
57. Vonnegut B., Neubauer R. L. Production of monodisperse liquid particles by electrical atomization // J. Coll. Sci. 1952. V. 7. N 6. P. 616–622.
58. Elghazaly H. M. A., Castle G. S. P. Analysis of the multisibling instability of charged liquid drops // IEEE Trans. Ind. Appl. 1987. V. IA-23. N 1. P. 108–113.
59. Ryce S. A. An equilibrium value for the charge-to-mass ratio of droplets produced by electrostatic dispersion // J. Coll. Sci. 1964. V. 19. N 5. P. 490–492.
60. Pfeifer R. J., Hendricks C. D. Charge-to-mass relationships for electrohydrodynamically sprayed liquid droplets // Phys. Fluids. 1967. V. 10. N 10. P. 2149–2154.
61. Bailey A. G. Energy minimization and charge-to-mass relationships of electrohydrodynamic sprayed liquid droplets // Phys. Fluids. 1974. V. 17. N 4. P. 852–853.
62. Krohn V. F. Evidence that the minimum-energy state is not accessible to a system of droplets produced by electrohydrodynamic spraying // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 23. N 5. P. 220–221.
63. Koth D. G., Kelly A. J. Analysis of the disruption of evaporating charged droplets // IEEE Trans. Ind. Appl. 1983. V. IA-19. N 5. P. 771–775.
64. Emeleus K. G., Breslin A. C. Electrostatic stability of small particles in plasmas // Int. J. Electronics. 1983. V. 54. N 2. P. 195–199.
65. Yang Ch. T., Song Ch. C. S. Theory of minimum energy and energy dissipation rate // Encyclopedia of fluid mechanics. V. 1. Gulf Publ. Co. 1986. P. 353–399.
66. Григорьев А. И., Ширяева С. О. Параметры электростатического распыливания жидкости // Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. N 2. С. 5–13.
67. Grigor'ev A. I., Shiryayeva S. O. Mechanism of electrostatic polydispersion of liquid//J. Phys. D: Appl. Phys. 1990. V. 23. N 11. P. 1361–1370.
68. Григорьев А. И., Ширяева С. О., Капиллярные неустойчивости заряженной поверхности капель и электродиспергирование жидкостей // Механика жидкости и газа. 1994. № 3.
69. С.О Ширяева, Капиллярные колебания заряженной вязкой сфероидальной капли // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 4, 20–27.
70. Bailey A. G. Electrostatic atomization of liquids // Sci. Prog. 1974. V. 61. N 244. P. 555–581.

71. *Dulcks Th., Juraschek R.* Electrospays as an Ionisation Method for Mass Spectrometry // Journal of Aerosol Science. 1999. V.30, No.7. P. 927–943.
72. *Castle G.S.P., Incullet I.I., Littlewood R.*, Ionic space charges generated by evaporating charged liquid // Inst. Phas. Conf. Ser. No. 66, Section II, Paper presented at Electrostatics 1983, Oxford, P. 59–64.
73. *Latham J., Myers V.* Loss of charge and mass from raindrops falling in intense electric fields // J. Geophys. Res. 1970. V. 75. № 3. P. 515–520.
74. *Grigoriev A.I., Shiryayeva S.O.* The theoretical consideration of physical regularities of electrostatic dispersion of liquid as aerosols // Journal of Aerosol Science. 1994. V.25. No.6. P. 1079–1091.
75. *Pfeifer R.J., Hendrics C.D.* Parametric studies of electrohydrodynamic spraying // AIAA J.. 1968. V. 6. №3. P. 496–502.
76. *Berg J.C., George D.C.* Investigation of charged water drops // Monthly Weather Review. 1967. V. 95. № 12. P. 884–894.
77. *Taylor G.* Disintegration of water drops in electric fields // Proc. Roy. Soc. London. 1964. V. A280. P. 383–397.
78. *Dulcks Th. Juraschek R.* Electrospays as an Ionisation Method for Mass Spectrometry // Journal of Aerosol Science. 1999. V.30. N.7. P. 927–943.
79. *Adamiak K.* Static deformation of liquid droplets in an electric field // Proceedings of the Inter, Sympos. On Electromagnetic Fields in Electrical Engineering, Poland, Warsaw, September 16-18. P. 277–280.
80. *Adamiak K.*, Numerical investigation of shape of liquid droplets in an electric field // In Boundary Elements XVII, Ed. C.A.Brebbia. 1996. P. 459–469.
81. *Incullet I.I., Adamiak K., Rasmussen H., Abdella K., Base T.E.* Dynamics of sessile droplets distortion and disruption by electric field in microgravity conditions // Proc. of SPACEBOUND'91 Conference, Ottawa, April 1991. P.101–106.
82. *Joffe G., Prunet-Foch B., Berzhomme S., Cloupeau M.*, Deformation of liquid menisci under the action of an electric field // J. of Electrostatics. 1982. V. 13. P. 151–165.
83. *V Shtern, A.Barrero*, Striking features of liquid flows in Taylor cones related to electrospays // J. Aerosol Sci. 1994. V.25. No.6. P. 1049–1063.
84. *Григорьев А. И., Ширяева С. О., Белавина Е. И.* Равновесная форма заряженной капли в электрическом и гравитационном полях // ЖТФ. 1989. Т. 59. № 6. С. 27–34.
85. *Шевченко С.И.* О потенциале образования конусного мениска проводящей жидкости в электрическом поле // ЖТФ. 1990. Т.60. Вып.2. С. 54–57.
86. *Tsamopoulos J.A., Akylas T.R., Brown R.A.*, Dynamics of Charged Drop Break-up // Proc. R. Soc. Lond. 1985. V. A 401. P. 67–88.
87. *Natarajan R., Brown R.A.*, The Role of Three-Dimensional Shapes in the Break-up of Charged Drops // Proc. R.Soc.Lond. 1987. V. A 410. P. 209–227.
88. *Григорьев А.И., Синкевич О.А.*, К механизму развития неустойчивости капли жидкости в электрическом поле // Механика жидкости и газа. 1985. № 6. С. 10–15.
89. *Richards C.N., Dawson G.A.* The hydrodynamic instability of water drops falling at terminal velocity in vertical electric fields // J. Geophys. Res.. 1971. V. 76. N 15. P. 3446–3455.
90. *В.А. Коромыслов, А.И. Григорьев*, Критические условия неустойчивости заряженной капли движущейся относительно среды // Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидкостей, Докл. V Междун. науч. конф. Санкт-Петербург, 29 июня- 4 июля 1998. С. 25–27.
91. *Гонор А.Л., Ривкин В.Я.* Динамика капли // Сб. Итоги науки и техники. Сер. Механика жидкости и газа. Т.17. М., Изд.ВИНИТИ. 1982. С. 98–159.
92. *Bologa An.M., Bologa Al.M.*, Influence of the Effect of Electrodynamic Instability of Droplets on Mass Transfer of Charged Liquid Aerosol // 12-th Inter. Symp. on Transport Phenomena, Turkey, Istanbul, July 16-20, 2000, Book of Abstr., p. 56.
93. *An. Bologa, Al. Bologa* Consideratii privind intensificarea transferului de caldura si masa in baza instabilitatii electrohidrodinamice a picaturilor // Lucrarile Conf. Nat. de Termotehnica, Ed.X, Sibiu, Romania, Mai 25-27, 2000, p. 137–142.
94. *Bologa An.M., Bologa Al.M.* Electrostatic Instability of Charged Liquid Drops Exposed to External Thermal Effects. 13-th Inter. Conf. on Dielectric Liquids (ICDL '99), Nara, Japan, July 20-25, 1999, Con. Proc.
95. *Болога Ал. М.* Влияние температуры на электрогидродинамическую устойчивость заряженной капли // Электронная обработка материалов. № 3. 1999. С. 43–49.

Summary

In the article the state-in-the art of the electrohydrodynamic (EHD) disintegration of charged drops regarding to the transfer processes in the double phase systems is presented. The role of the EHD disintegration in the transfer processes is analyzed. The necessity of investigations of the influence of physical properties of interacted flows in the gas-drops system on the EHD stability of charged droplis is agrumented.

П.П. Малюшевский, Л.Г. Петюр, А.И. Вовченко, А.Н. Ющишина, Е.К. Мирошниченко

РАЗРЯДНО-ИМПУЛЬСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РАЗРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ РУД НА ДНЕ ОКЕАНА. ЧАСТЬ III (Экологичность электроразрядно-химических взрывов)

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
просп. Октябрьский, 43 А, г. Николаев, 54018, Украина*

Глубоководные электроразрядно-химические взрывы (ЭРХВ), очевидно, можно использовать и как инструмент для разделки и измельчения до нужных размеров кусков ГСР при разработке подводных месторождений; и как источники мощных акустических импульсов для подводных маяков, навигационных и геофизических исследований. Достойное место они могут занять и в проведении научных исследований явлений распространения в море ударных волн, подводной реверберации, отражающих свойств границ; обеспечении дальней подводной связи, управления глубоководными подвижными объектами и др. [1–3]. Однако при решении с его помощью этих прикладных задач необходимо знать, как велики возникающие неблагоприятные экологические последствия. Здесь главная оценка должна касаться влияния мощного акустического импульса и токсичности взрыва ЭЖо на флору и фауну моря, а также на человека в море.

Основные гидроакустические характеристики подводного ЭРХВ

Основными физическими параметрами, воздействующими на флору и фауну в непосредственной близости и вдали от места ЭРХВ, являются максимальные давления и характерные длительности гидроакустического сигнала, генерируемого в воде.

Расширение плазменного канала, образованного разряжающимся конденсатором и быстрое сгорание ЭЖо, а затем последующие пульсации послеразрядной газовой полости (ППП) сопровождаются излучением волн сжатия и разрежения. На рис. 1 приведена типичная форма гидроакустического сигнала, зафиксированного гидрофоном на глубине 40 м при подводном ЭРХВ на глубине 20 м. Волны сжатия излучаются на стадии образования плазменного канала (участок 1 на рис. 1) и при последующих схлопываниях послеразрядных газовых полостей (участки 2 и 3 на рис. 1), когда высокое давление в канале и затем в сжатой газовой полости вызывает уплотнение прилегающих слоев жидкости. Генерируемые волны сжатия чередуются с относительно длинными волнами разрежения, возбуждаемыми на стадиях, когда давление в полости ниже гидростатического. Отметим, что длительность фазы разрежения t_p больше времени волны сжатия $t_{сж}$ в 5–10 раз [2] и зависит от давления в жидкости на глубине ЭРХВ, запасаемой электрической энергии и количества поджигаемой водонаполненной экзотермической смеси. Основной период пульсации T_0 приблизительно в два раза больше времени последующего схлопывания полости – T_1 . Период пульсации T_0 связан с величиной полной энергии пульсирующей послеразрядной газовой полости и гидростатическим давлением известной формулой Виллиса [4]:

$$T_0 = 1,14\sqrt{\rho} \frac{E_n^{1/3}}{P_0^{5/6}} = 1,14\sqrt{\rho} \frac{(kE_3)^{1/3}}{P_0^{5/6}} \quad (1)$$

где $\rho = 1000$ – плотность воды, кг/м^3 ; $P_0 = (1+0,1h) \cdot 10^5$ – гидростатическое давление на глубине источника упругих колебаний, Па; h – глубина погружения источника, м; E_n – энергия пульсирующей полости, Дж; $E_3 = \frac{CU^2}{2}$ – энергия, запасаемая в конденсаторах, Дж; k – коэффициент преобразования запасенной энергии в энергию пульсации полости (для бесперебойного разряда в воде $k = 0,03$, для разряда с иницированием проволочкой и ЭРХВ $k = 0,15-0,30$); U – напряжение, В; C – емкость конденсаторной батареи, Ф.

Энергия ЭРХВ расходуется на акустическое и световое излучение, пульсации образовавшейся послеразрядной полости и т.п. Поэтому волны сжатия, обусловленные первой и второй пульсациями (участки 2 и 3 на рис. 1), имеют меньшую амплитуду. Согласно работе [5] для определения энергетических и спектральных характеристик импульсного сигнала взрывного типа можно ограничиться учетом лишь первых двух пульсаций.

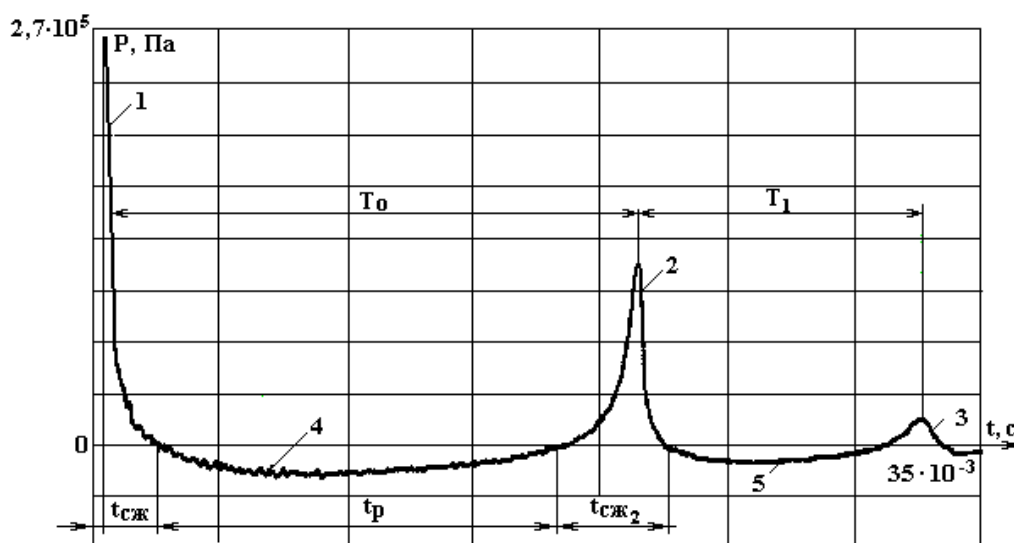


Рис. 1. Общая форма гидроакустического сигнала ЭРХВ.

Спектральная плотность амплитуды приведенного на рис. 1 сигнала изображена на рис. 2.

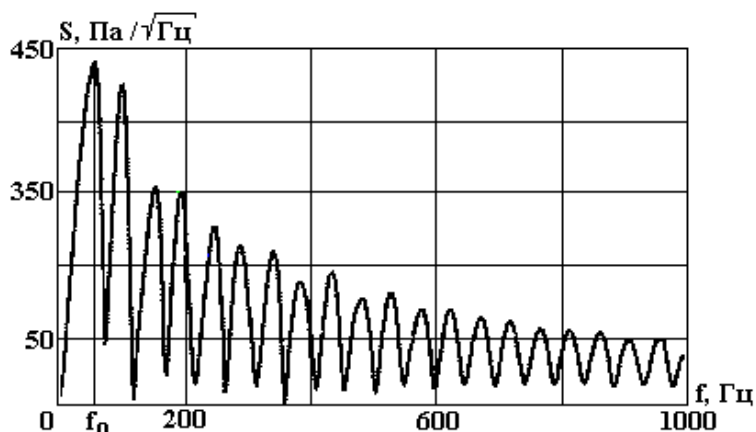


Рис. 2. Спектральная плотность амплитуды сигнала (рис. 1).

Наличие максимума в спектре на частоте $f_0 = 50$ Гц обусловлено основной частотой пульсаций полости, что находится в полном соответствии с формулой [3]:

$$f_0 = 1/T_0. \quad (2)$$

Спад огибающей спектральных составляющих акустического излучения ЭРХВ, как и взрыва ВВ, с увеличением частоты имеет характер затухающей синусоиды.

Для оценки полосы частот, в которой выделяется основная доля генерируемой энергии (до 80%) можно пользоваться известной формулой [6]

$$f = 1/t_{сж}. \quad (3)$$

Для приведенного на рис. 1 сигнала имеем $t_{сж} = 2 \cdot 10^3$ с, $f = 500$ Гц, что хорошо согласуется с данными рис. 2, в соответствии с которыми была рассчитана доля акустической энергии, выделившаяся до частоты 500 Гц, которая составила 84% от энергии импульса в полосе 1000 Гц.

Результаты экспериментальных исследований параметров гидроакустического поля ЭРХВ в придонных слоях воды океанического шельфа

Экспериментальные исследования возможного отрицательного воздействия ЭРХВ на биологические объекты, попадающие в зону его воспроизводства, были выполнены первой научной экспедицией при переходе научно-исследовательского судна «Гипанис» из Хабаровска–Владивостока в Николаев южными морями трех океанов. Экономическое положение исследователей не позволило организовать исследования непосредственно на месторождениях ГСР на больших глубинах, поэтому экспериментальные стенды ставились на шельфах. Однако, по нашему мнению, обитатели коралловых рифов южных морей более уязвимы, чем глубоководные обитатели «черных курильщиков» в зонах формирования сульфидных рудных проявлений. Эти обитатели хорошо приспособлены к постоянному действию громадных гидростатических давлений и насыщенности придонных вод фантастическим количеством химических веществ в форме растворов и взвесей мельчайших твердых частиц. Их жизнь, по существу, проходит в коллоидных растворах сульфидных руд. Поэтому то, что «хорошо» для обитателей рифа, – уж точно «отлично» для обитателей «курильщика».

Особый практический интерес представляют исследования количественных значений таких параметров гидроакустических сигналов, генерируемых ЭРХВ, как максимально достижимые уровни первого и второго положительных пиков (приведенных к расстоянию 1 м), длительность первого положительного пика Δt_1 , интервал времени между пиковыми значениями первого и второго импульсов T_0 , называемого в дальнейшем “периодом пульсации ППП”, а также уровни спектральных составляющих сигналов.

Основные глубины постановки стендов от 2 до 30 м. Поджигающий ЭКо импульс электроразрядного устройства формировался разрядом батареи конденсаторов при таких уровнях накопленной энергии: $E_1 = 141$ Дж ($C = 1,25$ мкФ; $U_0 = 15$ кВ) и $E_2 = 529$ Дж ($C = 2$ мкФ; $U_0 = 23$ кВ). Длина межэлектродного промежутка, замыкаемого ампулой (открытой по торцам) с ЭКо, во всех экспериментах была 35 мм.

Расстояние между измерительным гидрофоном, регистрирующим излучаемую волну сжатия, и разрядным узлом стенда изменялось в пределах от 6 до 9 м. Приемник давления, находящийся внутри специального устройства, компенсирующего шумы турбулентности обтекания чувствительного элемента датчика подводными течениями, был соединен с каркасом стенда гибким фалом. При этом для уменьшения погрешности измерения расстояния “источник-приемник” использовался метод регистрации временной задержки прихода акустического сигнала на гидрофон.

Суть метода состоит в следующем. При иницировании ЭКо с помощью электрического разряда электрический сигнал, поступающий с измерительного трансформатора разрядного контура стенда, поступает на вход запуска осциллографа типа С8-17 и магнитофона типа 7005 (фирмы «Брюль & Кьер»), регистрирующих гидроакустический сигнал. Временной интервал t_3 между запуском осциллографа электромагнитной наводкой 1 и приходом фронта ударной волны, излучаемой исследуемым ЭРХВ, умноженный на скорость звука в воде, является искомым нами расстоянием (см. рис. 3). Оценка погрешности измерения расстояния, вносимой при измерении амплитуд волн сжатия и разрежения, приведенных к 1 м, будет приведена ниже.

Внешние проявления каждого ЭРХВ и поведенческие реакции биологических объектов, попадающих в поле воздействий и наблюдений, регистрировались на видеопленку видеокамерой с широкоугольным объективом, которая устанавливалась в герметичном боксе на расстоянии 1,4 м от оси электродной системы для воспроизводства ЭРХВ. При благоприятной погоде часть таких подводных наблюдений производилась с поверхности органолептически с помощью простых оптических приспособлений. Немедленно после каждого ЭРХВ под воду ныряли аквалангисты и отбирали пробы воды из ближней зоны разрядного промежутка и областей на расстояниях 0,5 и 1,0 м от центра межэлектродного промежутка.

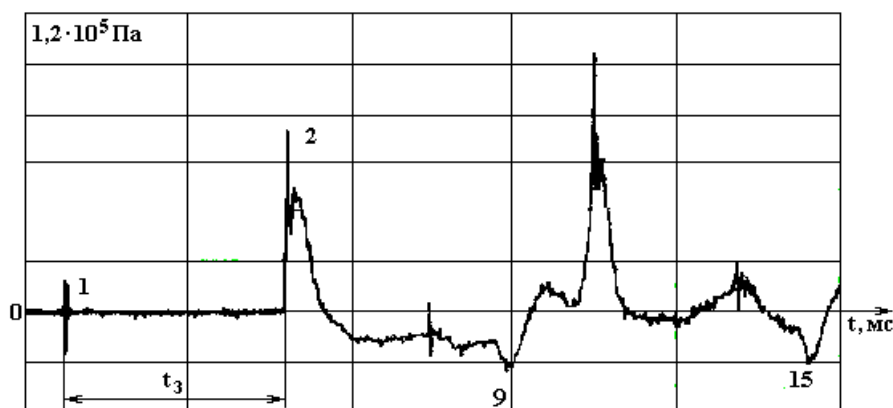


Рис. 3. Зарегистрированный в море сигнал ЭРХВ.

На первом же полигоне в Тайваньском проливе были произведены все работы, связанные с отладкой технологии проведения подводно-технических и спуско-подъемных операций стенда и системы измерений.

Характерные временные реализации импульсов давления, генерируемых ЭРХВ на глубинах 2; 19 и 22 м, приведены на рис. 4.

Анализ периода пульсаций ППП, образуемых ЭРХВ на различных глубинах, при $U_0 = 15; 19; 23$ кВ и $C = 1,25$ мкФ, позволил установить, что зависимость их от глубины и запасаемой энергии практически не отличается от расчетных. Значения расчетных T_0 и экспериментально полученных T_0 , периодов пульсации полости для сравнения приведены в табл. 1.

При расчетах периода пульсации ППП коэффициент преобразования запасенной энергии в энергию расширения и схлопывания полости был равен 0,03, то есть по величине характерным для беспробойного разряда. Само по себе это явление было понятным – разряд в высокопроводящей морской воде при замыкании межэлектродного промежутка в так же проводящей ЭКо. Однако после осмотра поднятого на палубу электроразрядного устройства было обнаружено, что ЭКо не подожглась и не произошло реакции ее горения. Попросту говоря, ЭКо осталась в состоянии на момент установки. Очевидно, это было следствием еще и нехватки энергии, запасенной конденсаторной батареей.

Таблица 1. Параметры ППП

h , м	U , кВ	E , Дж	$T_{0э}$, мс	T_0 , мс
2,0	21,5	289	4,24	4,30
6,0	22,0	303	3,39	3,46
14,0	23,0	331	2,50	2,54
19,0	19,0	226	1,80	1,91
22,0	15,0	141	1,51	1,506

Для решения возникших осложнений была в два раза увеличена энергия накопителя и изменен состав ЭКо так, что резко увеличилась энергоотдача источника в среду. Последующие эксперименты подтвердили увеличение коэффициента преобразования k в начале до $k = 0,2$, а затем до $k = 0,25$.

Искажение традиционной формы импульса давления (представлен на рис. 1) на глубине 2 м (см. рис. 4) вызвано суперпозицией прямой и отраженной от поверхности волны. Этим же объясняется появление в “хвосте” сигнала, зарегистрированного измерительным гидрофоном при чистом электрическом разряде на глубинах 19 и 22 м, и повернутого по фазе на 180° .

Увеличение запасаемой энергии и первое изменение состава ЭКо привело к значительному увеличению амплитудных и временных параметров излучаемого ЭРХВ сигнала. На рис. 5 приведены типичные временные реализации импульсов давления, излучаемых при инициировании электрическим разрядом взрывообразного сгорания ЭКо на глубинах 5,5; 6,5; 9,0 м соответственно. В экспериментах с новым составом ЭКо и увеличенной емкостью конденсатора разрядной цепи был получен коэффициент преобразования электрохимической энергии в энергию пульсации ППП $k = 0,2$. Результаты измерений периода пульсации полости T_0 , и его расчетных значений T_0 по формуле (1) приведены в табл. 2.

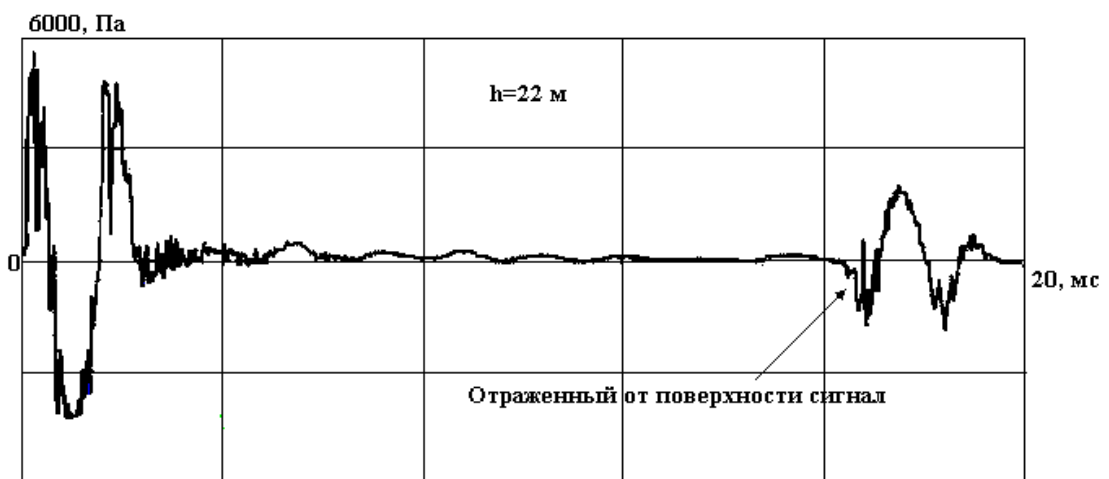
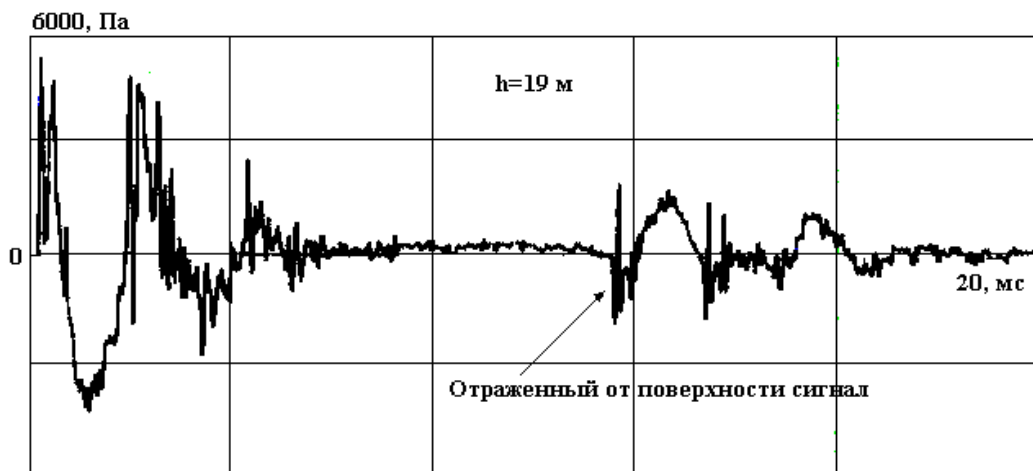
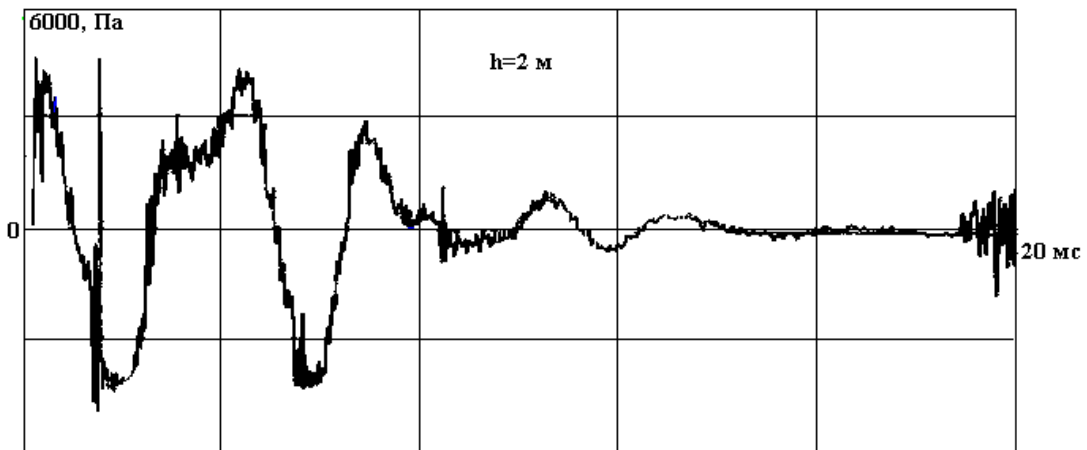


Рис. 4. Временная реализация импульсов давления на различных глубинах (1 ЭКо).

Таблица 2. Параметры ПГП

$h, \text{м}$	$U, \text{кВ}$	$E, \text{Дж}$	$T_{0\text{в}}, \text{мс}$	$T_{0\text{с}}, \text{мс}$
2,0	20,0	400	9,20	9,10
5,5	21,5	462	7,75	7,71
6,5	22,0	484	7,51	7,43
9,0	23,0	529	6,85	6,80
15,0	22,5	506	5,41	5,33
25,0	23,0	529	4,20	4,09

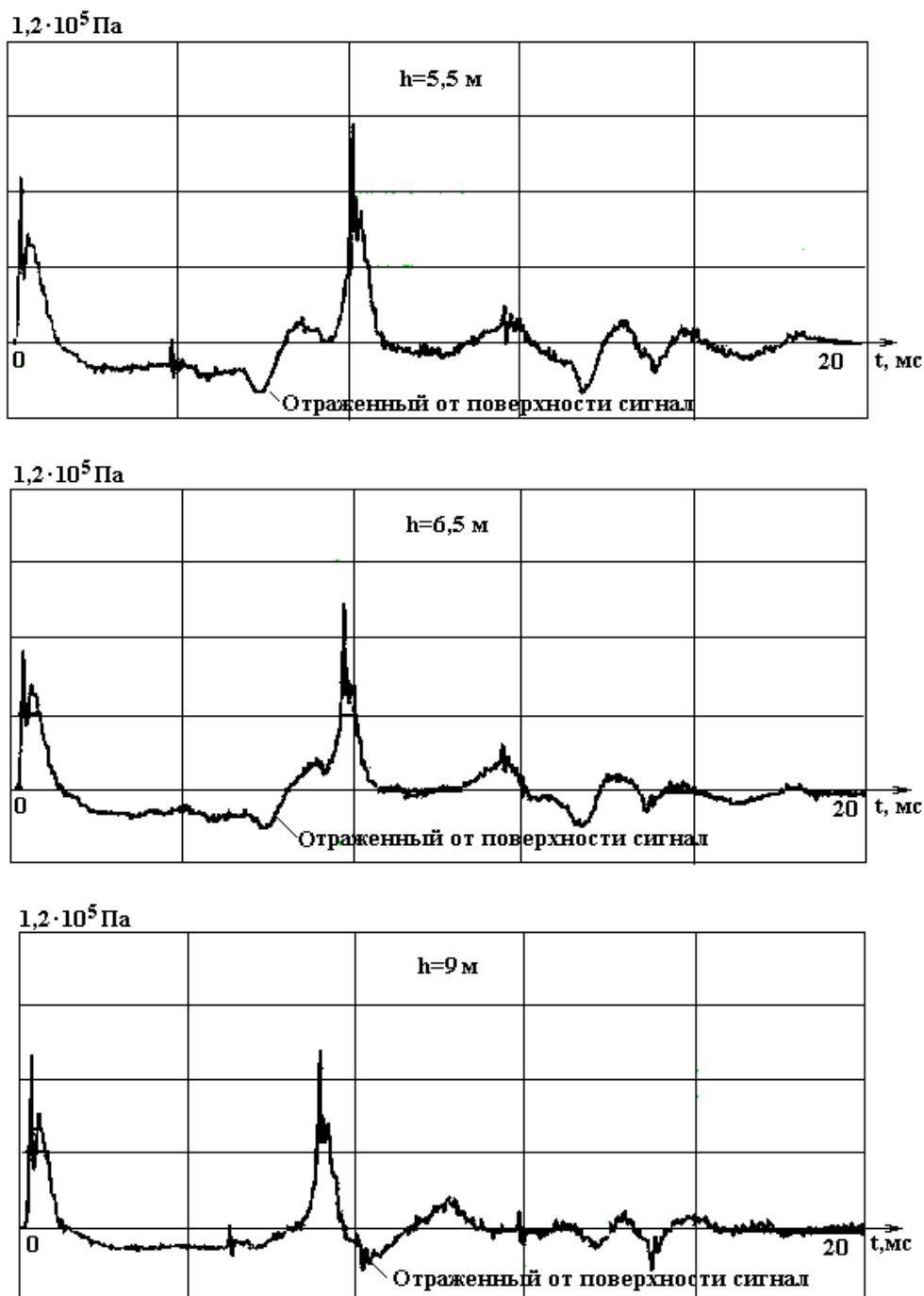


Рис. 5. Временная реализация импульсов давления на различных глубинах (III ЭЖо).

С целью исследования возможности увеличения коэффициента преобразования k состав ЭЖо был изменен еще раз. При этом удалось увеличить k до 0,25. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных по среднестатистическим значениям периода пульсаций приведены в табл. 3.

Таблица 3. Параметры ПГП

$h, \text{ м}$	$U, \text{ кВ}$	$E, \text{ Дж}$	$T_{0э}, \text{ мс}$	$T_0, \text{ мс}$
4,5	20,3	410	8,62	8,43
6,0	21,5	462	7,99	8,09
9,0	22,0	484	7,24	7,11
12,0	22,5	506	6,47	6,39
15,0	23,0	529	6,00	5,83

Для иллюстрации на рис. 6 приведены характерные импульсы давления, генерируемые ЭРХВ с наибольшим k на глубинах 4,5; 6 и 15 м соответственно.

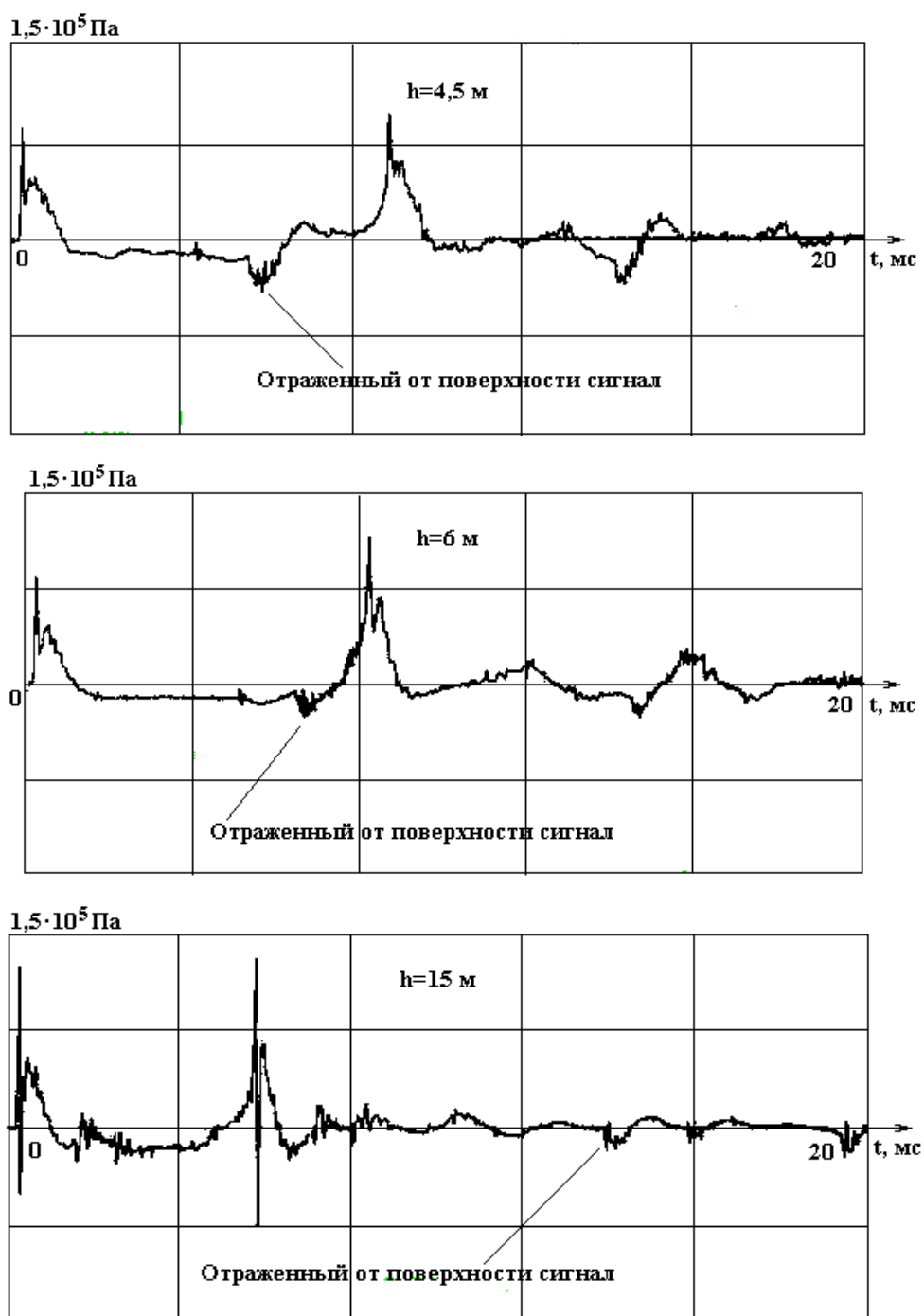


Рис. 6. Временная реализация импульсов давления на различных глубинах (II ЭКо).

Прослеживаются общие закономерности в поведении Δt_1 : с увеличением глубины погружения Δt_1 уменьшается и особенно сильно до глубины 6–8 м, а для глубин больших 10 м изменение длительности приходится на единицу расстояния уменьшается и стабилизируется.

Длительности первого пика давления в зависимости от глубины воспроизводства ЭРХВ, составляют: $\Delta t_1 = 800; 620; 570; 530; 520$ и 517 мкс при $h = 2; 6; 10; 18; 20$ и 30 м, соответственно.

В противоположность основным временным параметрам T_0 и Δt_1 , определяющим спектральный состав излучаемых сигналов, величина максимального генерируемого давления не обнаруживает простой зависимости от гидростатического давления, что можно объяснить в данном случае неоднородным составом используемых в процессе проведения экспериментов ЭКо, малым диапазо-

ном изменения рабочих глубин. В результате можно сделать заключение только об общих тенденциях поведения импульса давления:

- амплитуда первого пика давления с увеличением глубины погружения уменьшается незначительно;
- максимальное значение отрицательной зоны импульса увеличивается с увеличением глубины погружения ЭРХВ.

Спектральные характеристики импульсов давления, генерируемых ЭРХВ, представляют практический интерес в связи с тем, что ряд вопросов методического характера, возникающих при изучении воздействия импульсов взрывного типа на флору и фауну, получают более простое решение именно в спектральной области.

На рис. 7 представлены спектральные плотности амплитуды импульсов на глубинах 4,5 и 15 м (из временной реализации на рис. 6). Приведенные здесь спектры можно рассматривать как типичные в том смысле, что все они имеют осциллирующий характер, причем ширина и амплитуда первого лепестка всегда больше соответствующих величин последующих лепестков и четко выделяется асимметрия первого лепестка относительно своего экстремума.

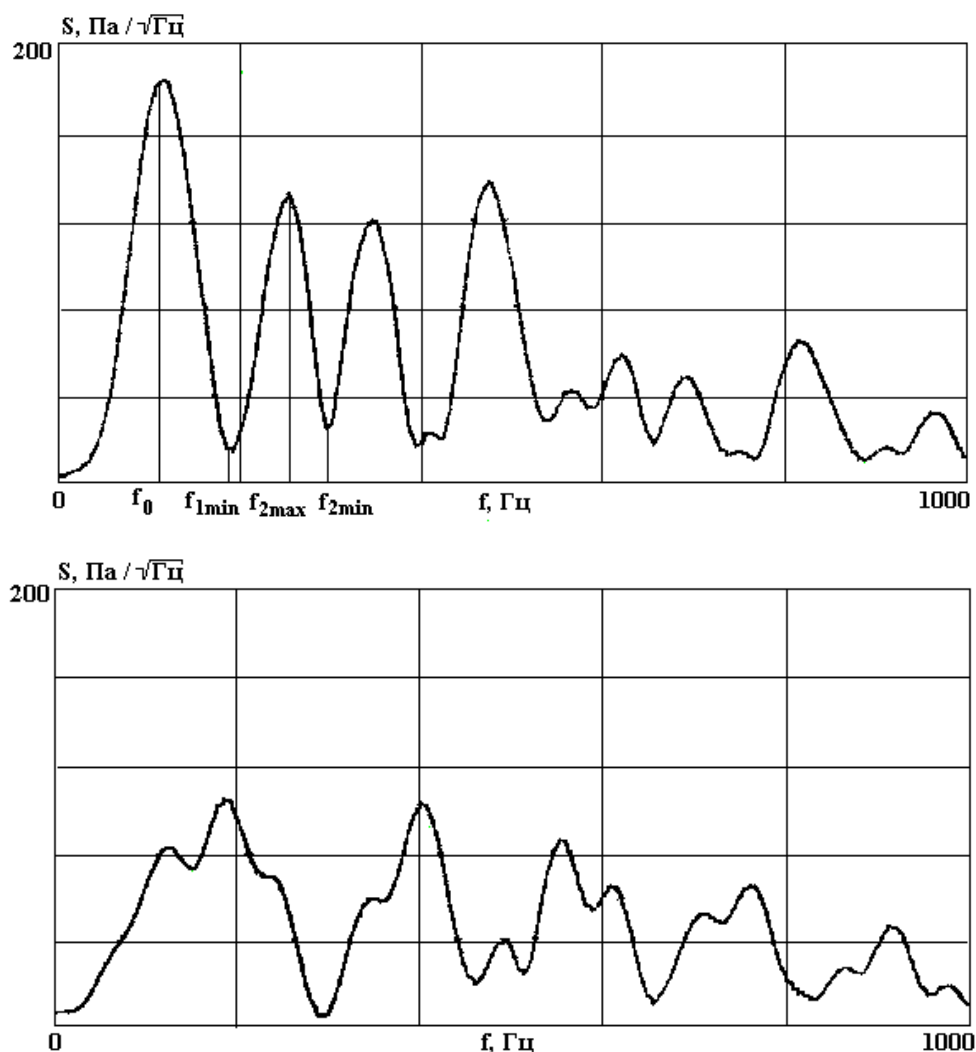


Рис. 7. Спектральная плотность амплитуды импульсов на глубинах 4,5 и 15 м (рис. 6).

Наиболее просто связанной со спектром характеристикой импульса давления является период пульсации ПП. Проведенный по всей совокупности импульсов давления анализ показал, что частота, на которой достигается первый абсолютный максимум в спектре, определяется соотношением (2). Для частот последующих максимумов получены зависимости

$$f_{2max} = 2,15/T_0; f_{3max} = 3,0/T_0, \quad (4)$$

где f измеряется в Гц, а T_0 – в с.

Частоты, на которых достигаются минимумы в спектрах, удовлетворяют следующим соотношениям:

$$f_{1\text{мин}} = 1,6/T_0; f_{2\text{мин}} = 2,6/T_0; f_{k\text{мин}} = (0,6 + k)/T_0; k \geq 3. \quad (5)$$

Погрешности приведенных формул не превышают 10% для всех глубин погружения для значений напряжений $15 \leq U \leq 23$ кВ и составов ЭЖо, использовавшихся при проведении исследований. Изрезанность спектра, изображенного на рис. 7 (нижний), объясняется тем, что разрядный узел исследовательского стенда находился на самом дне и гидрофон регистрировал суперпозицию прямого и отраженного от дна сигнала.

Погрешность определения основных гидроакустических параметров ЭРХВ

Волна давления, генерируемая в воде ЭРХВ, регистрировалась с помощью измерительных гидрофонов типа 8100 фирмы «Брюль & Кьер», а также датчиками типа 2П50, разработанными и изготовленными в ИИПТ АН Украины. Перед проведением экспедиционных работ гидрофоны прошли тарировку в институте на аттестованных ВНИИФТРИ установках ПГУ и УГГ в диапазоне частот до 10 кГц. Паспортная погрешность градуировки датчиков давления составляет 2 дБ.

Электрический сигнал с гидрофона поступал на прецизионный усилитель-формирователь типа 2650 фирмы «Брюль & Кьер», работающий в режиме измерений по заряду, погрешность которого составляет на частотах до 1 кГц $\pm 0,5\%$ и, несколько больше – 1% на частоте 10 кГц. Искажение сигнала при его записи с усилителя на магнитофон типа 7005 той же фирмы составляло меньше 1%.

Регистрация генерируемых ЭРХВ импульсов давления проводилась в полосе частот от 0 до 12,5 кГц. Статистическая и спектральная обработка сигналов проводилась на ЭВМ IN-110 французской фирмы «Intertechnic».

Точность измерения расстояния “гидрофон-источник” зависела от погрешности определения максимумов электрической наводки (I на рис. 3) и фронта ударной волны (2 на рис. 3) во времени. Как показали результаты обработки, при преобразовании аналогового сигнала с помощью аналого-цифрового преобразователя ЭВМ IN-110 в массив дискретных значений, эта ошибка может составлять 4 отсчета, что при снятии цифровых отсчетов аналогового сигнала через 10 мкс на максимальной частоте АЦП составляла $t = 40$ мкс и при скорости звука в воде $c = 1500$ м/с ошибка измерения расстояния составила $r_0 = ct_0 = 0,06$ м. Расстояние “гидрофон-источник” в процессе проведения экспериментов изменялось от 7,64 м до 8,48 м. Таким образом, относительная погрешность измерения расстояния не превышала 0,8%.

При расчете расстояния между гидрофоном и источником упругих колебаний по формуле $r = ct_3$ (здесь t_3 – задержка прихода волны на датчик давления) скорость звука в воде рассчитывалась по формуле Вуда [7]

$$c = 1450 + 4,206t - 0,0366t^2 + 1,137(S - 35) + 0,0175h, \quad (6)$$

где t – температура, °С; S – соленость, ‰; h – глубина источника, м.

Работы по исследованию параметров упругих волн, генерируемых ЭРХВ, проводились в различных районах Тихого и Индийского океанов. Известно, что соленость воды в Тихом океане составляет 36,9‰, а в Индийском – 36,4‰.

Анализ формулы (6) показывает, что соленость воды оказывает незначительное влияние на скорость звука. Действительно, расчет скорости звука на глубине 2 м при температуре воды 30°С для соленостей 36,4 и 36,9‰, дает значения 1544,9 и 1545,4 м/с соответственно. Заметно большее влияние на значение скорости звука оказывает температура: для солености моря 36,4‰ на глубине 2 м расчет скорости звука по формуле Вуда для температуры окружающей среды 26°С и 30°С дает следующие величины – 1536,2 и 1544,8 м/с. Тем не менее, такое различие в скоростях распространения упругой волны при среднестатистической задержке ее прихода t_3 на гидрофон равной в экспериментах 5 мс может вызвать ошибку при измерении расстояния “источник-датчик” всего 0,043 м.

Приведенные оценки показывают, что погрешностью измерений, вызванную ошибкой измерения расстояний, записи на магнитофон и предварительного усиления, можно пренебречь по сравнению с погрешностью градуировки датчика давления.

Одним из важных звеньев измерительной системы, при прохождении которой в исследуемый сигнал могут быть внесены существенные искажения, является усилитель-формирователь, который производит необходимое усиление исследуемого импульса, поступающего с гидрофона, его фильтрацию в требуемом диапазоне частот. Проведенные экспериментальные исследования показали, что

время нарастания фронта ударной волны $t_m \approx 15$ мкс, при этом достигались максимальные давления волны сжатия, равные $1,2 \cdot 10^6$ Па. Взяв эти величины в качестве амплитудно-временных параметров сигнала на входе фильтра, оценим их на выходе фильтра при различных значениях частоты среза фильтра нижних частот.

На рис. 8 приведены значения амплитуды импульса на выходе фильтра в зависимости от полосы пропускания. Анализ этих зависимостей показывает, что при регистрации максимальных амплитуд давлений, генерируемых ЭРХВ, в частотной полосе используемой аппаратуры фирмы «Брюль & Кьер», равной 12,5 кГц, возможно внесение погрешности до 40%.

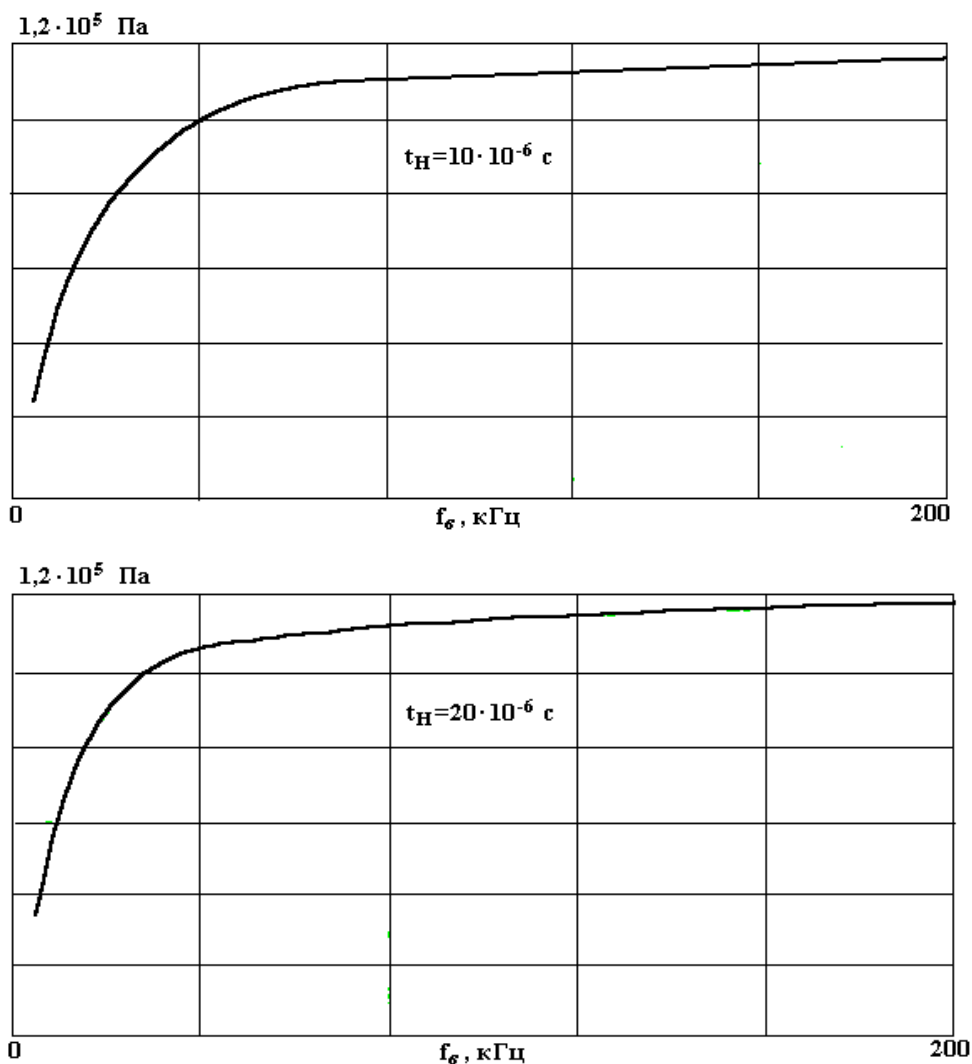


Рис. 8. Амплитуды импульса на выходе фильтра в полосе пропускания.

Влияние ЭРХВ на морскую фауну

Появление в жидкости областей высокого давления и зон разрежения, генерируемых ЭРХВ, может нарушить условия жизнедеятельности живых организмов, растений и даже привести к их гибели. При воздействии волны давления происходит последовательно (по ходу движения волны) всестороннее обжатие тела рыбы или любого биообъекта, если их размеры больше ширины фронта волны. В случае меньших размеров происходит прямое всестороннее обжатие. При этом больше всего сжимаются части, имеющие плотность, отличающуюся от плотности окружающей среды или неравномерную плотность. Если же в теле биообъекта имеются органы, содержащие газ (плавательный пузырь, кишечник, костные пазухи и др.), то на их границе происходит отражение волны давления в противофазе, то есть в виде волны разрежения – возникают растягивающие усилия и напряжения. Ориентировочно считается, что давления в $(4-5) \cdot 10^6$ Па в ударной волне уже являются опасными для жизни рыб [3].

Подводные организмы, лишённые воздушных включений, оказываются более стойкими к воздействию упругих колебаний. Медузы, например, выдерживают значительно бóльшие давления,

чем рыбы, что объясняется и отсутствием в их организме газовых пузырей, и однородной плотностью их тела, очень мало отличающейся от плотности окружающей среды. У растений подводного мира также наблюдается бóльшая стойкость к изменению давления. Некоторые виды водорослей, плавающих за счет воздушных пузырьков, после воздействия на них ударных волн опускаются на дно, однако с течением времени восстанавливают положительную плавучесть и всплывают снова. Водоросли, грибки и бактерии, как правило, погибают только в непосредственной близости от центра возбуждения взрывообразного импульса давления [3].

Наши экспедиционные исследования гидроакустических параметров ЭРХВ на НИС «Гипанис» показали, что максимальные уровни давлений в диапазоне использованных энергий в импульсе (с учетом погрешности измерений) достигают $2,4 \cdot 10^5$ Па на расстоянии 0,1 м от центра канала разряда. Это давление уже меньше опасного для жизни рыб. Однако давление очень резко увеличивается при уменьшении данного расстояния, поэтому для описанного диапазона изменения давления ЭРХВ следует считать, что $k \leq 0,1$ м является границей опасной зоны для биообъектов. Прямые наблюдения рыб, попадающих в зону ЭРХВ на расстояние большее указанного, подтверждают это – на расстояниях больших 0,2 м от центра ЭРХВ рыбы вообще не реагируют на произведенный импульс упругих колебаний: не изменяют траектории движения, не ускоряются, но остаются неподвижными, если момент производства импульса застал их неподвижными.

В работе [9] для оценки степени воздействия мощных источников звука на ихтиофауну приняты следующие критерии: летальный R_l и безопасный R_b радиусы действия. Летальный радиус соответствует границе, в пределах которой наблюдается гибель живых организмов, а безопасный – за пределами которой не наблюдается никаких поражений. Известно [8], что для взрыва взрывчатых веществ (ВВ) летальный и безопасный радиусы связаны с их весом соотношениями

$$R_l = k_l(G)^{0,5}; \quad R_b = k_b(G)^{0,5}; \quad (7)$$

где G – масса ВВ, в кг; R_l и R_b , в м; $k_l = 27$, $k_b = 45$.

Произведем оценку R_l и R_b для электрического разряда в жидкости при различных запасаемых энергиях. При этом будем помнить, что амплитудное значение импульса давления ЭРХВ практически остается таким же, как и при электровзрыве (ЭВ) – изменяется (увеличивается) длительность. Кроме того, согласно [4] тротильный эквивалент ЭВ с запасаемой энергией 4 кДж – взрыв 1 г тротила.

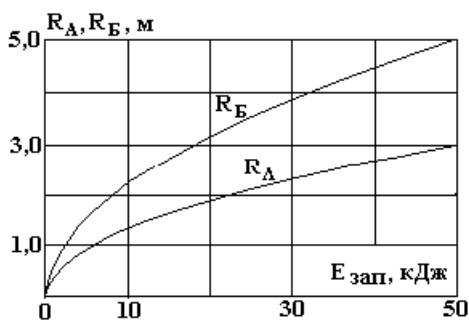


Рис. 9. Зависимость летального и безопасного радиусов нахождения биообъектов.

На рис. 9 приведены зависимости летального и безопасного радиусов в зависимости от запасаемой накопителем энергии. При генерировании в жидкости импульсов давления эквивалентных по энергии ЭВ с запасаемой энергией 50 кДж значения R_l и R_b могут достигать 3 и 5 м соответственно. В проведенных на НИС «Гипанис» исследованиях максимальная эквивалентная энергия ЭРХВ достигала величины 700 Дж, для которой расчет летального и безопасного радиусов составляет 0,36 и 0,6 м соответственно.

Анализ экологического влияния химических продуктов подводных ЭРХВ

Как показано выше, после каждого подводного ЭРХВ под воду ныряли аквалангисты и через примерно 30 с отбирали пробы воды из ближней окрестности разрядного промежутка. Отобранные пробы хранились на борту судна и по возвращению из экспедиционного рейса исследовался их химический состав с помощью рентгеновского микроанализатора, а также производилась оценка токсичности продуктов реакций.

Усредненные данные по составу веществ ЭЖо (в весовых %): аммиачная селитра (25,8), азотнокислый натрий (12,5), полиакриламид (1,0), алюминий-пудра ПАП-2 (7,1), алюминий-порошок ПА-4 (32,7), калий фосфорнокислый однозамещенный (0,05), тиосульфат натрия (0,2), бихромат калия (1,0), вода дистиллированная (20,7). В качестве горючего в данном составе использовались алюминиевые пудра и порошок. Окислителями являлись аммиачная и натриевая селитры. Полиакриламид и вода использовались для приготовления желатинизированного раствора окислителей. Калий фосфорнокислый однозамещенный вносился как флегматизатор. Тиосульфат натрия и бихромат калия выполняли функцию структурирующих компонентов.

В результате окисления горючего, инициируемого электрическим разрядом, при условии полного использования окислителей, данные ЭЖо обеспечивали следующие реакции:



При температуре ЭРХВ происходит также сгорание органического вещества с образованием углекислого газа CO_2 , воды H_2O , азота N_2 . Можно полагать, что KH_2PO_4 и $K_2Cr_2O_7$ не претерпевают существенных изменений в ходе реакций, тогда как тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$ может окисляться с образованием сульфата натрия Na_2SO_4 .

Таким образом, при подводном ЭРХВ данного химического состава образуются следующие продукты: оксид алюминия (Al_2O_3), гидроксид натрия ($NaOH$), газообразные азот и водород (N_2 ; H_2), углекислый газ (CO_2), сульфат натрия (Na_2SO_4), бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$), однозамещенный фосфат калия ($KHPO_4$). Их безвредность очевидна, особенно на фоне бурного химического загрязнения мест формирования ГСР глубинными термальными водами. Однако, все же рассмотрим их подробнее.

Al_2O_3 – основной компонент природных глин, поэтому не загрязняет окружающую среду. Вследствие малой растворимости в воде газов N_2 и H_2 , а также слабой химической активности CO_2 их выделение не представляет экологической угрозы. Ионы солей Na_2SO_4 , $KHPO_4$ входят в состав морской воды аналогами солей $NaCl$, $CaSO_4$, KCl , поэтому эти вещества также не загрязняют морскую воду.

Спокойное поведение рыб в ближней зоне электроразрядного промежутка однозначно подтверждает это.

Наиболее опасным с экологической точки зрения является бихромат калия $K_2Cr_2O_7$, так как все соли хромовых кислот ядовиты [10]. Однако, учитывая его невысокую концентрацию в составе ЭЖо, можно считать, что загрязнения морской воды от использования таких составов ЭЖо не будут превышать загрязнений от судовых лакокрасочных покрытий, коррозии судов и морских береговых установок.

Выводы

Экспедиционные наблюдения электроразрядно-химических взрывов на шельфах южных морей показали, что в рекогносцировочном плане их акусто-биологическое и химико-биологическое воздействия в океане являются экологически безопасными.

Разработка разрядно-импульсной технологии добычи сульфидных руд на дне океана может продолжаться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Римский-Корсаков А.В., Ямщиков В.С., Жулин В.И. Акустические подводные низкочастотные излучатели. Л., 1984.
2. Балашканд М.И., Ловля С.А. Источники возбуждения упругих волн при сейсморазведке на акваториях. М., 1977.
3. Лаврентьев Э.В., Кузьян О.И. Взрывы в море. Л., 1977.
4. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М., 1971.
5. Weston D.E. Low-frequency scaling laws and source levels for underground explosions and other disturbances – "Geophysist". 1960. № 3. P. 191–196.
6. Вовченко А.И., Посохов А.А. Управляемые электровзрывные процессы преобразования энергии в конденсированных средах. Киев, 1992.
7. Сташкевич А.П. Акустика моря. Л., 1966.
8. Балашканд М.И., Веклюв Э.Х., Ловля С.А. и др. Новые источники сейсморазведки, безопасные для ихтиофауны. М., 1980.

9. Протасов В.О., Богатырев П.Б., Векилов Э.Х. Способы сохранения ихтиофауны при различных видах подводных работ. М., 1982.
10. Глинка Н.Л. Общая химия. Л., 1988.

Поступила 11.04.01

Summary

In this technology we present experimental researches of influences of powerful acoustic pulses and throwing out of chemical substances, which accompanies the electro-chemical explosions to the fauna of sea. The researches were carried out in South Seas from the board of science-researching vessel "Gipanis". The ecological danger from such explosions is very small in the zone of extraction of sulfa-ore on the bottom of Ocean.

Ф.П. Гросу, М.К. Болога, И.А. Кожухарь

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОСТЫХ ДИСПЕРСНЫХ СРЕД

*Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

1. Общие теоретические соображения

Под простой дисперсной средой будем подразумевать жидкость или газ (дисперсионная фаза), содержащие мелкие чужеродные нерастворяющиеся и некоагулирующие частицы (дисперсная фаза). Обе фазы считаются однородными по составу, а дисперсные частицы имеют шарообразную форму, что продиктовано не только простотой, но и типичностью структуры дисперсных систем. Под такое определение попадают эмульсии, различные суспензии, некоторые коллоиды, газозвеси, туманы, облака и т.п.

Одной из основных механических параметров дисперсной среды является степень ее дисперсности, характеризующая средний размер частицы. Другая характеристика – это массовая или объемная концентрация. Будем пользоваться понятием объемной концентрации, представляющей собой долю объема дисперсной фазы ΔV_1 , в рассматриваемом объеме среды ΔV , то есть $C \equiv \Delta V_1 / \Delta V$. Достаточно мелкодисперсную среду (радиус частиц $r \leq$ мкм) при не слишком малых концентрациях ($C \geq 10^{-3} = 0,1\%$) можно рассматривать как сплошную локально однородную среду, что и принято в дальнейшем. При этом физические параметры приобретают смысл непрерывно распределенных по объему величин и допустимо понятие их значения в "точке". Например, для концентрации таковым является предел

$$C = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} (\Delta V_1 / \Delta V).$$

Теперь переходим к обсуждению электрофизических параметров смеси: абсолютной диэлектрической проницаемости ϵ , удельной электропроводности σ , и времени электрической релаксации $\tau = \epsilon / \sigma$.

Согласно [1], если вещество представляет собой мелкодисперсную смесь, то и электрическое поле можно рассматривать как непрерывное, усредненное по физически малым объемам. По отношению к такому полю смесь можно рассматривать как однородную (локально) и изотропную среду с некоторыми усредненными определенным образом параметрами:

$$\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}, \quad (1)$$

где \vec{D} и \vec{E} – индукция и напряженность электрического поля.

Аналогично удельную электропроводность σ можно интерпретировать как коэффициент пропорциональности между средней плотностью тока и напряженностью поля:

$$\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}. \quad (2)$$

Таким образом, суть нахождения ε и σ смеси состоит в установлении связей (1) и (2) путем процедуры усреднения поля. При этом, ввиду предполагаемой малости концентрации дисперсий, усреднение сведется к усреднению замкнутой фазы.

Итак, усреднять будем уравнения

$$\vec{D} - \varepsilon_2 \vec{E} = 0; \quad \vec{j} - \sigma_2 \vec{E} = 0,$$

где индекс 2 будет относиться к замкнутой фазе ("1" – к дисперсной).

Введя обозначения средних I_ε и I_σ будем иметь

$$I_\varepsilon \equiv \frac{1}{V} \int_{(V)} (\vec{D} - \varepsilon_2 \vec{E}) dV = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{V} \cdot \sum_{i=1}^N \int_{V_i} \vec{E}^{(i)} dV_i, \quad (3)$$

$$I_\sigma \equiv \frac{1}{V} \int_{(V)} (\vec{j} - \sigma_2 \vec{E}) dV = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{V} \cdot \sum_{i=1}^N \int_{V_i} \vec{E}^{(i)} dV_i, \quad (4)$$

где суммирование ведется по числу частиц N в объеме V , а интегрирование по объему V_i , i -ой частицы, $\vec{E}^{(i)}$ – распределение напряженности внутри нее. Следовательно, задача сводится к нахождению $\vec{E}^{(i)}$ и вычислению соответствующих интегралов.

Расчет $\vec{E}^{(i)}$ с учетом соударения частиц представляет, очевидно, весьма сложную задачу, поэтому ограничимся случаем

$$l/d \gg 1. \quad (5)$$

где l – средняя длина свободного пробега частиц, d – их размер.

Полагая $l = (n\pi d^2)^{-1}$, $C = (4/3)\pi r^3 n$, из (5) находим $C \ll \frac{1}{6} \approx 0,2 = 20\%$. Таким образом,

предельные концентрации, для которых приближение (5) допустимо, составляют не более десяти процентов, что в общем типично для рассматриваемых на практике систем.

Поскольку стационарные электродинамические процессы возможны лишь в двух несводимых друг к другу случаях – идеальных ($\sigma = 0$) и неидеальных ($\sigma \neq 0$) диэлектриков [2], то оба случая рассмотрим по порядку. Внешнее поле считаем стационарным и, в силу малости частиц, однородным.

2. Идеальные диэлектрики

При сделанных выше предположениях относительно структуры дисперсных систем диэлектрическая проницаемость смеси дается известной формулой [1]

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + C \cdot \frac{3(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}. \quad (6)$$

При выводе этой формулы [1] частицы предполагались электронейтральными. Однако со многих точек зрения представляет интерес вопрос о том, как бы повлиял заряд частиц на диэлектрическую проницаемость смеси, если бы они были заряженными. Ведь наличие у диэлектрических частиц в дисперсных высокоомных средах электрического заряда, по крайней мере в коллоидных системах [3], общеизвестный факт.

Попытаемся ответить на этот вопрос, для чего рассмотрим равномерно заряженный диэлектрический шар радиусом R , находящийся во внешнем электрическом поле напряженностью \vec{G} . Согласно изложенной выше общей идее, в первую очередь надлежит найти напряженность поля $\vec{E}^{(i)}$ внутри шара. Для этого заметим, что вне шара электрический потенциал $\varphi^{(e)}$ удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \cdot \frac{1}{\sin \theta} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \cdot \frac{\partial \varphi^{(e)}}{\partial \theta} \right) = 0, \quad (7)$$

а внутри шара – уравнению Пуассона, то есть этому же уравнению, но с правой частью равной ρ/ε_1 . Следуя [1], решение уравнения (7) ищем в виде суперпозиции:

$$\varphi^{(e)} = -\vec{G} \cdot \vec{r} + \frac{A}{r^3} \vec{G} \cdot \vec{r} + \frac{C_1}{r}, \quad (8)$$

где A , C_1 – неизвестные константы, \vec{r} – радиус–вектор сферической системы координат с началом в центре шара и осью OZ , параллельной вектору \vec{G} , θ – угол между осью OZ и вектором \vec{r} . Легко заметить, что первое, второе и третье слагаемые (8) – это потенциалы внешнего поля, поляризованного шара и шара, равномерно заряженного.

Аналогично представляем решение внутри шара:

$$\varphi^{(i)} = -B\vec{G}\vec{r} + C_2 r^n, \quad (9)$$

где B , C_2 – константы.

Все слагаемые в (8) автоматически удовлетворяют уравнению (7) при произвольных A и C_1 , поэтому последние следует находить из других соображений. Постоянную C_1 можно найти по теореме Остроградского–Гаусса, проинтегрировав (8) (вернее $\vec{E}^{(e)}$, найденные из (8)) по сфере $r > R$. Найдем

$$C_1 = q/4\pi\epsilon_2,$$

то есть, как и следовало ожидать, последнее слагаемое (8) в точности совпадает с классическим выражением для потенциала равномерно заряженного шара.

Поскольку первое слагаемое (9) автоматически удовлетворяет уравнению Лапласа, то C_2 и n в (9) можно определить из уравнения Пуассона, так как оно неоднородно. Вычисления дают

$$n = 2; C_2 = -\rho/6\epsilon_1.$$

С учетом найденных постоянных из (8) и (9) получим:

$$\vec{E}^{(e)} = \vec{G} - \frac{A}{r^3} \vec{G} + \frac{3A}{r^5} (\vec{G}\vec{r}) \vec{r} + \frac{q}{4\pi\epsilon_2} \cdot \frac{\vec{r}}{r^3}, \quad (10)$$

$$\vec{E}^{(i)} = B\vec{G} + \frac{\rho}{3\epsilon_1} \vec{r}. \quad (11)$$

Выражения для $\vec{D}^{(e)}$ и $\vec{D}^{(i)}$ получаются умножением (10) и (11) на ϵ_2 и ϵ_1 , соответственно.

Заметим, что на границе раздела фаз ($r = R$) электрический потенциал, в отличие от случая незаряженного шара, испытывает скачок (двойной электрический слой)

$$\Delta\varphi|_{r=R} = \varphi^{(e)}|_{r=R} - \varphi^{(i)}|_{r=R} = \frac{\epsilon_2 + 2\epsilon_1}{6 \cdot \epsilon_1 \epsilon_2} R^2 \rho. \quad (12)$$

Таким образом, в качестве граничных условий для нахождения постоянных A и B следует принять непрерывность нормальной составляющей индукции электрического поля D_n и равенство (12). Это приводит к системе

$$\begin{cases} -\vec{G}\vec{R} + \frac{A}{R^3} \vec{G}\vec{R} + B\vec{G} \cdot \vec{R} = 0 \\ \epsilon_2 \left(\vec{G} - \frac{A\vec{G}}{R^3} + \frac{3A(\vec{G}\vec{R})\vec{R}}{R^5} \right)_r = \epsilon_1 B \cdot G_r. \end{cases} \quad (13)$$

Отсюда находим

$$A = \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} R^3; \quad B = \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}.$$

Следовательно, напряженность поля внутри частицы равна

$$\vec{E}^{(i)} = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \vec{G} + \frac{\rho_i}{3\varepsilon} \vec{r}, \quad (14)$$

где ρ_i – плотность заряда i -ой частицы (в формулах (9), (11) и (12) индекс i имеет смысл “внутри частицы”).

С помощью (13) вычислим интеграл

$$\int_{V_i} \vec{E}^{(i)} dV_i = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \int_{V_i} \vec{G} dV_i + \frac{\rho_i}{3\varepsilon_1} \int_{V_i} \vec{r} dV_i.$$

Второй интеграл равен нулю. В итоге

$$I_\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{V} \cdot \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \cdot \vec{G} \cdot \sum_{i=1}^N V_i = C \frac{3\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \cdot \vec{G}, \quad (15)$$

где $C = (\sum V_i)/V$ – объемная концентрация частиц.

Подставив (15) в (3), получим

$$C \cdot \frac{3\varepsilon_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \cdot \vec{G} = (\varepsilon - \varepsilon_2) \vec{E}, \quad (16)$$

где учтено $\vec{D} - \varepsilon_2 \vec{E} = I_\varepsilon$, $\vec{D} = \varepsilon \vec{E}$.

Так как $\vec{E} = \vec{G}$, то из (16) следует формула (6).

Вывод: заряд частиц не влияет на диэлектрическую проницаемость дисперсной диэлектрической среды.

3. Неидеальные диэлектрики ($\sigma \neq 0$)

Распределение электрического поля соответствует закону постоянного тока

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}; \quad \nabla \vec{j} = 0, \quad (17)$$

вместо идеального случая

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}; \quad \nabla \vec{D} = 0. \quad (18)$$

Электрический потенциал удовлетворяет уравнению Лапласа. Поэтому они имеют такой же вид, что и в предыдущей задаче только в (13) следует заменить ε на σ . Тогда

$$\vec{E}^{(i)} = \frac{3\sigma_2}{\sigma_1 + 2\sigma_2} \vec{G}.$$

Окончательно получим

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + C \frac{3(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\sigma_2}{\sigma_1 + 2\sigma_2}, \quad (19)$$

$$\sigma = \sigma_2 + C \frac{3(\sigma_1 - \sigma_2)\sigma_2}{\sigma_1 + 2\sigma_2}. \quad (20)$$

Как видно из (19), электропроводимость среды существенно сказывается на диэлектрической проницаемости, в частности, рост электропроводности дисперсий снижает общую диэлектрическую проницаемость. С ростом σ_2 от 0 до $\sigma_2 \gg \sigma_1$ диэлектрическая проницаемость возрастает от ε_2 до $\varepsilon_2 + \frac{3}{2}C(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ при $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$ и наоборот убывает от ε_2 до $\varepsilon_2 - \frac{3}{2}C(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)$, если $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$. Аналогичные закономерности имеют место и для проводимости смеси (формула (20)).

Отношение (19) к (20) дает формулу для времени электрической релаксации смеси

$$\tau = \tau_2 \cdot \frac{1 + \alpha_\varepsilon \cdot C}{1 + \alpha_\sigma \cdot C}, \quad (21)$$

где обозначено

$$\begin{cases} \alpha_\varepsilon = \frac{3(K_\varepsilon - 1)}{K_\sigma + 2}; \alpha_\sigma = \frac{3(K_\sigma - 1)}{K_\sigma + 2} \\ K_\varepsilon = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}; K_\sigma = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}. \end{cases} \quad (22)$$

Поведение функции τ (с) (21) может быть выявлено по ее производной

$$\frac{d\tau}{dC} = \tau_2 \frac{\alpha_\varepsilon - \alpha_\sigma}{(1 + \alpha_\sigma C)^2}, \quad (23)$$

причем

$$\alpha_\varepsilon - \alpha_\sigma = 3K_\sigma \cdot \frac{\tau_1 - \tau_2}{K_\sigma + 2}. \quad (24)$$

Из (23) и (24) видно, что при $\tau_1 > \tau_2$, $\frac{d\tau}{dC} > 0$ и, следовательно, с ростом концентрации дисперсий растет время релаксации и наоборот, что вполне естественно, причем, при малых C время релаксации смеси приближается к таковому для замкнутой фазы.

Следует заметить, что весьма своеобразно ведет себя функция τ (C) при $\alpha_\varepsilon < 0$, $\alpha_\sigma < 0$. Именно, если $\alpha_\varepsilon/\alpha_\sigma > 1$, то с ростом C от 0 до $|\alpha_\varepsilon|^{-1}$ время релаксации падает от τ_2 до 0. Дальнейшее увеличение C в пределах $|\alpha_\varepsilon|^{-1} \div |\alpha_\sigma|^{-1}$ приводит к отрицательным значениям τ , не имеющим физического смысла. Наблюдаются и другие аномалии в поведении τ (C), которые, однако, оказались связанными с большими значениями C , намного превышающие границы применимости теории (см. выше $C \ll 1/6$).

В заключение отметим, что найденные выше формулы для ε , σ , τ , помимо описания свойств среды применительно к различным электрофизическим процессам, могут быть рекомендованы и в качестве своего рода рецепта для изготовления дисперсных сред с требуемыми параметрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М., 1957.
2. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
3. Липатников В.Е., Казаков К.М. Физическая и коллоидная химия. М., 1975.

Поступила 22.08.2001

Summary

The results of theoretical calculations of mean values of dielectric permeability ε , specific conductivity σ and the time of electric relaxation $\tau = \varepsilon/\sigma$ of disperse media like emulsions, suspensions, etc. are reported. The interdependence between these parameters as a function of concentration is found.

О ПОВЫШЕНИИ ИНТЕНСИВНОСТИ СУШКИ ПРИ ВНУТРЕННИХ ИСТОЧНИКАХ ТЕПЛА

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(Технический университет)
Московский пр., 26, г. Санкт-Петербург, 198013, Россия*

Интенсивность процессов сушки при внутренних источниках тепла (ВЧ- и СВЧ-нагрев) значительно (иногда в десятки и сотни раз) превышает интенсивность сушки традиционными методами [1–3]. Основным фактором, который обеспечивает столь существенное ускорение массопереноса, является возможность выделения во влажном материале значительной мощности тепловой энергии, вызывающей значительную скорость фазового превращения [3–5]. Однако скорость сушки ограничена электрической прочностью обрабатываемого материала. Сказывается также влияние сопровождающего сушку при внутренних источниках тепла градиента избыточного давления пара. Так, в легко фильтруемых материалах (материалах, характеризующихся большим коэффициентом паропроницаемости K_p) даже при очень высокой скорости испарения градиент давления незначительный. При обработке трудно фильтруемых материалов (коэффициент K_p мал) скорость сушки может быть повышена (также только за счет мощности q_v) лишь до того критического значения, при котором развившееся внутри материала избыточное давление не приведет к нарушению его механической прочности. Для таких материалов градиент давления является фактором, тормозящим электрофизические возможности метода ВЧ- и СВЧ-нагрева. Уместно подчеркнуть, что вопреки распространенным представлениям [6–8], ни собственно градиент избыточного давления пара как физическое явление, ни его величина ни при каких условиях (коэффициент K_p мал, или коэффициент K_p велик) не могут служить причиной, вызывающей увеличение скорости ВЧ- или СВЧ-сушки.

Наряду со сказанным, все же нельзя не отметить, что существующие представления о влиянии различных факторов на массоперенос в процессах сушки при внутренних источниках тепла в целом еще недостаточны для эффективного использования на практике всех преимуществ метода. Так, например, если воспользоваться экспериментальными или рассчитанными через коэффициент K_p значениями максимально допустимого значения избыточного давления [6, 9, 10], то оказывается, что они значительно занижены. Другими словами, скорость сушки могла бы быть существенно увеличена без опасности растрескивания материала.

В настоящей работе вопросы исследования механизма процессов нагрева и испарения рассматриваются в контексте анализа возможности разработки высокоинтенсивных режимов сушки материалов при внутренних источниках тепла.

Экспериментальная установка представляла собой сушильную камеру в виде плоскопараллельного рабочего конденсатора с перфорацией, подключенного к ВЧ-генератору типа ВЧГ2 – 4/27 (частота ЭМ-колебаний 27,12 МГц). Конструкция камеры позволяла при необходимости размещать между электродами и широкими сторонами образца диэлектрические прокладки толщиной 6 мм. Тем самым создавались различные в теплоизоляционном отношении условия для обработки образцов. В качестве последних использовали бруски древесины (ель, сосна) размером 200×115×12 мм различной влажности – материал, отличающийся низким коэффициентом K_p . Температуру на поверхности и в толще измеряли тонкими термодарами в моменты отключения анодного напряжения генератора. Дополнительно температура в некоторых точках по толщине образца контролировалась непрерывно керосиновыми термометрами. Результаты экспериментов представлены на рис. 1–4.

Наибольший температурный градиент наблюдается в наиболее сухом материале – рис. 1, что

можно объяснить концентрацией остаточной влаги в центральных слоях исходного образца, в то время как на поверхности образец более подсушен. В результате и высокочастотный нагрев периферийных слоев отстает от нагрева центральных. У более влажных образцов неравномерность распределения влагосодержания по толщине выражена менее резко.

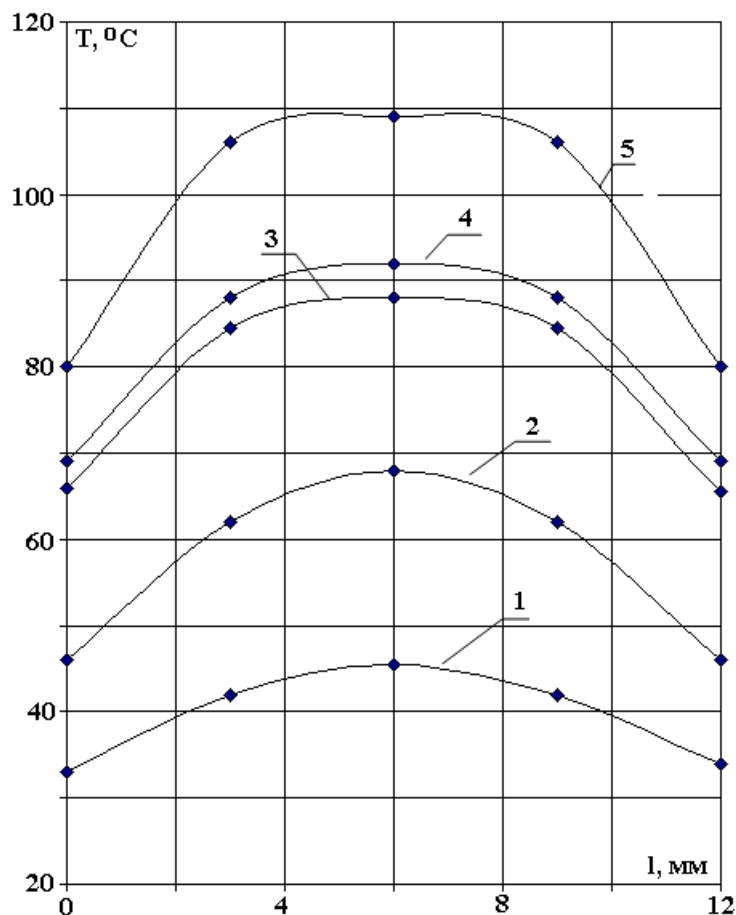


Рис. 1. Кривые распределения температур в образце ($u_n = 0,1$, $u_k = 0,07$; без диэлектрических прокладок) при τ , с: 1 – 15; 2 – 30; 3 – 60; 4 – 75; 5 – 90.

При приближении конструкции рабочей камеры к теплоизолированной температуры различных слоев материала закономерно выравниваются (рис. 2 – рис. 4). Существование небольшого температурного градиента в этом случае мы также склонны объяснять неравномерностью распределения влагосодержания в исходном образце.

Убыль влаги по достижении температуры фазового превращения незначительна (рис. 4), что согласуется с результатами других исследователей [2 – 5, 9]. Увеличение темпа нагревания (мощности внутренних источников тепла) мало сказывается на картине распределения температурного поля внутри материала (рис. 3 и 4). Можно лишь заметить (рис. 4, кривая 2), что при приближении к температуре фазового превращения температурное поле влажного материала выравнивается. В целом полученные экспериментальные данные указывают на высокую интенсивность сушки дерева при использовании внутренних источников тепла и возможность создания условий для его равномерного нагрева, однако не позволяют однозначно определить верхнюю границу скорости сушки. Обратимся для этого к теоретическому анализу механизма массопереноса.

Ограничимся случаем, когда после короткого периода прогрева высушиваемый материал можно считать тепло- и влагоизолированным со всех сторон. Влагоизоляция на поверхности не препятствует, однако, переносу влаги в виде пара. Стадия испарения начинается при достижении температуры фазового превращения. Поскольку далее температура тела практически не меняется

$\left(\frac{\partial t}{\partial \tau} = 0\right)$, перенос влаги при наличии внутренних источников тепла происходит только в виде пара:

$$\varepsilon_\phi = 1 [2, 11].$$

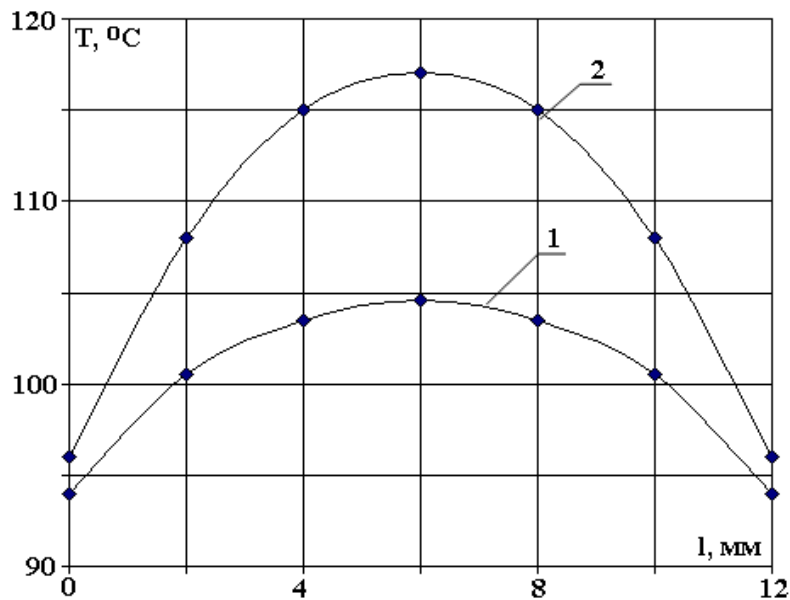


Рис. 2. Кривые распределения температур в образце с диэлектрическими прокладками ($u_n = 0,1, u_k = 0,07$) при τ, c : 1 – 90; 2 – 75.

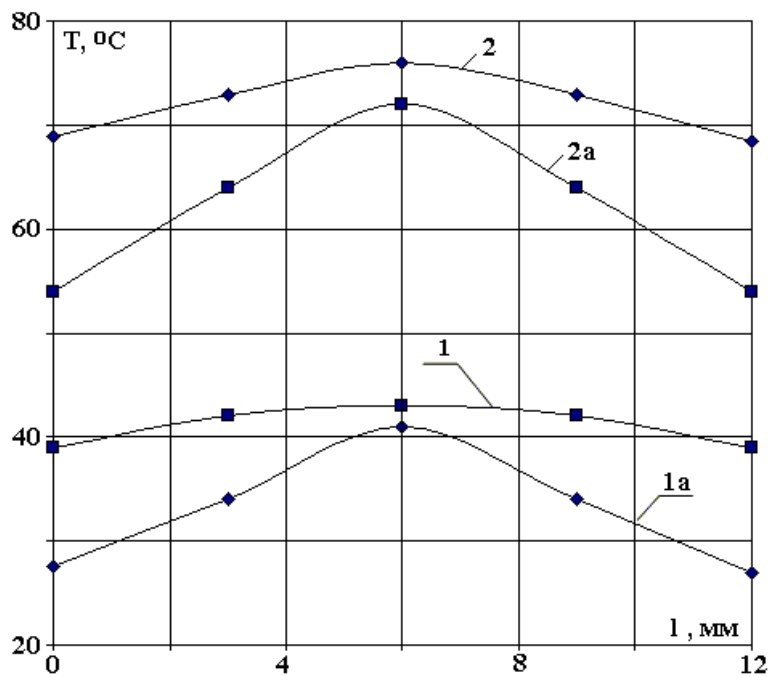


Рис. 3. Кривые распределения температур в образце ($u_n = 0,65$; 1,2 – с диэлектрическими прокладками; 1а, 2а – без прокладок) при τ, c : 1,1а – 15; 2, 2а – 30.

Пренебрегая ввиду незначительности [2, 9] градиентом влажности, запишем уравнение для распределения давления водяного пара в пластине толщиной $2l$:

$$\frac{\partial P}{\partial \tau} = a_p \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + q_p \quad (1)$$

с начальным условием

$$P = P_0 \text{ при } \tau = 0 \quad (2)$$

и граничным условием

$$P = P_0 \text{ при } x = \pm l. \quad (3)$$

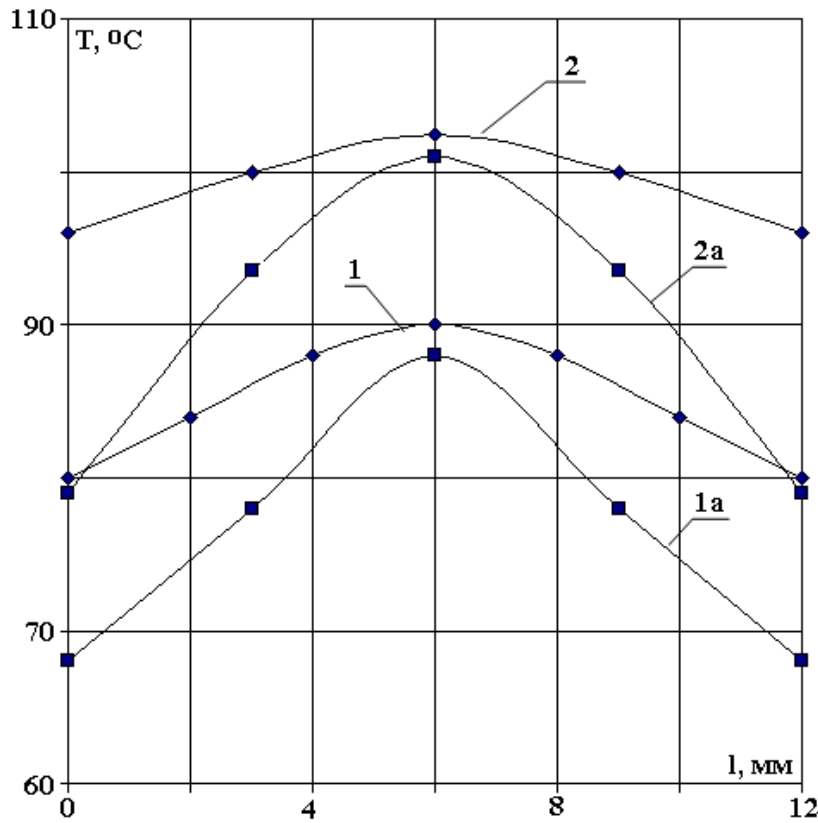


Рис. 4. Кривые распределения температур в образце ($u_n = 0,4$; 1,2 – с диэлектрическими прокладками; 1a, 2a – без прокладок) при τ , с: 1, 1a – 32; 2 – 40; ($u_k = 0,39$); 2a – 40 ($u_k = 0,37$).

Источник пара q_p , связанный с фазовыми превращениями, равен

$$q_p = -\varepsilon_\phi \frac{1}{c_s} \cdot \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon_\phi}{c_s} \cdot \frac{q_v}{r\rho_0}. \quad (4)$$

Из (4) непосредственно следует, что величина q_p (скорость испарения влаги внутри материала) полностью определяется мощностью внутренних источников тепла q_v :

$$q_v = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon \operatorname{tg} \delta E^2. \quad (5)$$

Решение уравнения (1) с условиями (2) и (3) имеет вид [12]

$$P = P_0 + \frac{q_p l^2}{a_p} \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{x^2}{l^2} - \frac{32}{\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+3)^3} \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \cdot \exp \left[-\frac{a_p (2n+1)^2 \pi^2}{4l^2} \tau \right] \right\}. \quad (6)$$

Максимальное давление достигается в центре тела ($x = 0$) при $\tau \rightarrow \infty$:

$$P_{\max} = P_0 + q_p \frac{l^2}{2a_p}. \quad (7)$$

Подставим в (7) правую часть равенства (4). Получим (при $\varepsilon_\phi = 1$)

$$P_{\max} = P_0 - \frac{l^2}{2a_p} \frac{1}{c_s} \frac{\partial u}{\partial \tau}. \quad (8)$$

Для того чтобы воспользоваться приведенными решениями, необходимо знать коэффициент конвективной диффузии a_p или коэффициент паропроницаемости K_p , которые связаны между собой через удельную пароемкость материала c_s :

$$K_p = a_p c_s \rho_0, \quad (9)$$

где $c_s = \frac{bm}{\rho_0}$, $b = \frac{d\rho_n}{dP}$.

Учитывая (9), перепишем выражение (8) в виде

$$P_{\text{макс}} = P_0 + \frac{l^2 \rho_0}{2K_p} \left(-\frac{\partial u}{\partial \tau} \right). \quad (10)$$

Из уравнения (10) находится выражение для расчета наибольшей (максимально возможной) скорости сушки для достижения максимально допустимого избыточного давления:

$$\left(-\frac{\partial u}{\partial \tau} \right)_{\text{макс}} = \frac{P_{\text{изб макс}} 2K_p}{l^2 \rho_0}. \quad (11)$$

Прежде чем воспользоваться формулой (11), остановимся более подробно на физическом смысле параметров, входящих в уравнение (1) и его решения (6–8).

Из анализа уравнения (1) следует как общая закономерность, что перенос массы в процессах интенсивной сушки при внутренних источниках тепла носит характер фильтрационного движения пара. Величина избыточного давления пара, развиваемого в теле заданной толщины, определяется соотношением между скоростью внутреннего парообразования $\frac{\partial u}{\partial \tau}$ и коэффициентом конвективной

диффузии a_p . Чем больше гидродинамическое сопротивление тела для релаксации нарастающего давления, тем больше градиент давления. Однако если движущей силой процесса переноса пара является градиент давления, то движущей силой процесса внутреннего парообразования является градиент электрического напряжения (вызывающий мощность q_v).

Рост давления происходит потому, что пар не может мгновенно выйти за пределы материала – часть испарившейся жидкости накапливается в порах, и давление в материале возрастает.

В уравнении (1) член q_p характеризует накопление давления, а член $a_p \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}$ – его рассасывание.

В переходной области (когда давление нарастает) скорость удаления пара или, иначе, среднеинтегральная скорость сушки $\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}$, меньше скорости фазового превращения $\frac{\partial u}{\partial \tau}$. С ростом давления поток

пара увеличивается до тех пор, пока скорость переноса пара не сравняется с количеством испарившейся в единицу времени жидкости. Очевидно, что в этот момент времени скорость фазового превращения $\frac{\partial u}{\partial \tau}$ равна $\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}$. Таким образом, подставлять в (11) среднеинтегральную скорость сушки

$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}$ можно только в случае малости параметра τ_y – времени установления давления.

Для оценки величины τ_y перепишем (6) в виде (при $x = 0$)

$$P_{\text{изб}}(\tau) = \frac{q_p l^2}{a_p} \left\{ 1 - \frac{32}{\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+3)^3} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{4} Fo' \right] \right\}, \quad (12)$$

где $Fo' = \frac{a_p \tau}{l^2}$.

В знакпеременном ряде (12) члены монотонно убывают по абсолютной величине и стремятся к нулю. Кроме того сумма ряда меньше первого слагаемого. Рассмотрим отношение первого слагаемого ряда ($n = 0$) к первому слагаемому в фигурных скобках и потребуем, чтобы оно не превышало $\sigma\%$:

$$\frac{32}{\pi^3} \exp \left(-\frac{\pi^2}{4} Fo' \right) \leq \frac{\sigma}{100}, \quad (13)$$

или $Fo' \geq \frac{4}{\pi^2} \ln \frac{\sigma \pi^3}{3200} = Fo'_{\text{мин}}$, $\tau_y = \frac{l^2}{a_p} Fo'_{\text{мин}}$.

В табл. 1 приведены результаты расчета $P_{изб\ макс}$ и $\left(-\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}\right)_{расч\ макс}$, а также τ_y (при $\sigma = 1\%$, $Fo'_{мин} = 1,88$) для случаев ВЧ- и СВЧ-сушки древесины (ель). Значения $\left(-\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}\right)_{эксп}$ соответствуют максимальным, при которых еще не наблюдалось растрескивание материала.

Таблица 1. Расчет τ_y , $P_{изб\ макс}$ и $\left(-\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}\right)_{расч}$ для достижения $P_{пред}$

Номер опыта	$a_p \cdot 10^{-3}$, м ² /с	$2l$, мм	$\left(-\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}\right)_{эксп}$, 10^{-3} 1/с	τ_c , с	τ_y , с	$P_{изб\ макс}$, Па	$\left(-\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}\right)_{расч}$, 10^{-3} 1/с
1	0,145 [13]	75	0,877 [10]	840	18,2	$5,38 \cdot 10^5$	2,3
2	0,145 [13]	12	5,5 [14]	80	0,46	$0,864 \cdot 10^5$	93,6
3	0,145 [13]	62	1,63 [14]	240	12,5	$6,83 \cdot 10^5$	3,52

Можно видеть, что даже в теле значительной толщины время установления давления τ_y не превышает 5% от времени сушки τ_c (п.3 табл. 1). Значит, спустя короткий промежуток времени от начала процесса давление пара устанавливается, и $\frac{\partial u}{\partial \tau}$ становится равной $\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}$. Из данных табл. 1 также следует, что величина избыточного давления пара никак не связана с развиваемой скоростью сушки, величина которой определяется лишь мощностью q_v внутренних источников тепла.

Результаты расчета по формуле (11) максимально возможной среднеинтегральной скорости сушки $\left(-\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}\right)_{расч}$ для достижения предела прочности влажной древесины ($P_{пред} = 1,47$ МПа [15])

приведены в последней колонке табл. 1. Эти данные показывают, что скорость сушки действительно могла бы быть существенно увеличена без опасности растрескивания материала. Причем наибольшей оказалась разница для самого тонкого образца (п.2 табл. 1) – расчетная и экспериментально достигнутая скорости сушки отличаются в 17 раз. Естественно предположить, что причиной обнаруженного несоответствия является приблизительность приводимых в литературе данных о коэффициенте пароили, иначе, воздухопроницаемости K_p , либо неучет зависимости этого коэффициента от каких-то факторов, в частности, для дерева [13, 16]. Более существенным, однако, является вопрос, могут ли физически быть созданы условия для увеличения скорости сушки.

Для ответа на этот вопрос образцы влажной древесины (ель) размером 200×115×12 мм нагревали под действием электрического поля высокой частоты в различных в теплоизоляционном отношении условиях. По достижении температуры ~100°С и непродолжительной (в случае экспериментов с теплоизолированными образцами) выдержки (1–2 мин) проводили сушку в форсированном режиме, для чего резко увеличивали мощность q_v внутренних источников тепла в стадии испарения. Образцы № 2 и 3 (табл. 2) проходили стадию нагрева в стесненных по сравнению с образцом № 1 условиях, так как были теплоизолированы от окружающей среды диэлектрическими прокладками, соответственно частично и полностью. Перед началом стадии испарения изоляционные прокладки из рабочего конденсатора извлекались.

В соответствии с полученными результатами (табл. 2) образцы, прошедшие стадию термообработки при повышенной температуре, допускают затем многократно более высокую скорость сушки, чем нетермообработанный образец № 1. Интересно отметить, что достигнутая скорость сушки для образца № 3 близка к расчетной максимально возможной – п.2 табл. 1. Обнаруженный эффект возможного существенного увеличения скорости сушки без опасности разрушения материала, основанный на использовании стадии его термообработки в теплоизолированных условиях, можно объяснить следующим образом.

Таблица 2. Экспериментальное определение максимальной скорости ВЧ-сушки образцов ($f=27,12$ МГц, $E = 0,5-0,7$ кВ/см)

Номер образца	Условие размещения в рабочем конденсаторе в стадии нагрева	u_n , кг/кг	u_k , кг/кг	$\left(-\frac{\partial \bar{u}}{\partial \tau}\right)_{\text{эксп}}$, 10^{-3} 1/с	Оценка качества
1	открыт	0,35	0,016	6,5	образование трещин вдоль волокон
2	теплоизолирован с двух широких сторон	0,345	0,015	37,2	без дефектов
3	теплоизолирован со всех сторон	0,35	0,015	78,0	без дефектов

При равномерном нагреве материала во всем объеме плавятся смолистые вещества и поры освобождаются. В результате коэффициент паропроницаемости K_p увеличивается. Поэтому максимальное достигнутое давление пара в таком теле меньше, чем в теле, не прошедшем стадию термообработки, при одной и той же скорости сушки. Или, иначе: одно и то же избыточное давление пара у термообработанного тела достигается при более высокой скорости сушки. Действительно, согласно [16] коэффициент K_p с температурой растет. Это позволяет после равномерной (рис. 2–4) выдержки всех слоев дерева при повышенной температуре увеличить интенсивность сушки, что и подтверждено экспериментально. Пористая структура у термообработанных образцов древесины и образцов, не прошедших термообработку, практически не меняется, о чем свидетельствуют проведенные нами контрольные эксперименты по сорбции влаги.

Что же касается упомянутого выше (табл. 1) несоответствия между реально достигаемой в «обычных» условиях ВЧ- и СВЧ-нагрева скоростью сушки и скоростью сушки, рассчитанной, исходя из предела прочности древесины (формула (11)), то, вероятно, определенную роль здесь играет толщина образцов. Более тонкие образцы, естественно, выдерживают меньшее давление. Поэтому расчет скорости сушки исходя из величины $P_{пред}$, определенной для образцов стандартной толщины [15], в данном случае приводит к завышенному результату, который в действительности не наблюдается (табл. 1). В «толстых» образцах значения расчетной и экспериментальной скоростей сушки коррелируют.

Полученные результаты расширяют представления о механизме сушки при внутренних источниках тепла. Обнаруженный эффект влияния теплоизоляционных условий термообработки влажного материала на возможность увеличения его скорости сушки может быть с успехом использован как технологический прием интенсификации процессов ВЧ- и СВЧ-сушки трудно фильтруемых материалов.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

a_p – коэффициент конвективной диффузии, m^2/c ; b – кинетический коэффициент, c^2/m^2 ; c_g – удельная пароемкость, 1/Па; E – напряженность электрического поля, В/м; f – частота ЭМ-поля, Гц; K_p – коэффициент паропроницаемости, с; l – толщина образца, м; m – пористость; P , P_0 , $P_{изб}$ – локальное, атмосферное и избыточное давление пара, Па; q_v – удельная мощность внутренних источников тепла, Вт/м³; r – удельная теплота фазового превращения, Дж/кг; u , \bar{u} – локальное и среднее влагосодержание материала; x – координата, м; δ – угол диэлектрических потерь, рад; ε , ε_0 – относительная и абсолютная диэлектрическая проницаемость, и электрическая постоянная, Ф/м; ε_ϕ – критерий фазового превращения; ρ_0 – плотность сухого материала, кг/м³; τ – время, с.

ИНДЕКСЫ

к – конечное значение; макс – максимальное значение; мин – минимальное значение; н – начальное значение; п – пар; пред – предельное значение; расч – расчетное значение; с – сушка; у – установление; эксп – экспериментальное значение.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Нетушил А.В., Жуховицкий Б.Я., Кудин В.Н., Парини В.П.* Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников / М.–Л., 1959.
2. *Долгополов Н.Н.* Электрофизические методы в технологии строительных материалов. М., 1971.
3. *Фельдман Н.Я.* Некоторые вопросы сушки древесины в микроволновом поле // *Деревообрабатывающая промышленность.* 1996. № 6. С. 4–7.
4. *Лебедев П.Д.* Теплообменные, сушильные и холодильные установки. М., 1972. С. 189–193.
5. *Юленец Ю.П., Марков А.В., Фролов Д.В.* Синтез активного оксида алюминия в высокочастотном электрическом поле повышенной напряженности // *Электронная обработка материалов.* 1994. № 1. С. 50–55.
6. *Лыков А.В.* Тепло- и массообмен в процессах сушки. М.–Л., 1956.
7. *Лыков А.В.* Теория сушки. М., 1968.
8. *Романков П.Г., Рашковская Н.Б., Фролов В.Ф.* Массообменные процессы химической технологии. Л., 1975.
9. *Lyons P.W., Hatcher J.D., Sunderland J.E.* Drying of porous medium with internal heat generation // *Int. J. Heat and Mass Transfer.* 1972. V. 15. № 5. P. 897–905.
10. *Долгополов Н.Н., Симонян С.Г.* Сушка в поле сверхвысокой частоты. // *Электрофизические методы в технологии строительных материалов.* Сб. трудов ВНИИСМ, 1965. Вып. 2 (10). С. 30–33.
11. *Лыков Г.В., Максимов Г.А.* Исследование процесса сушки в поле высокой частоты // *Тепло- и массообмен в капиллярно-пористых телах.* М.–Л., 1957. С. 133–142.
12. *Карслоу Г., Егер Д.* Теплопроводность твердых тел. М., 1964.
13. *Лыков А.В.* Теоретические основы строительной теплофизики. Минск, 1961.
14. *Марков А.В., Юленец Л.Ю.* Конвейерная сушка древесных заготовок в высокочастотном электрическом поле // *СПб-госуд. технол. ин-т.* СПб, 2001. 11с. Деп. в ВИНТИ 24.04.2001. №1073 – В2001.
15. *Боровиков А.М., Уголев Б.Н.* Справочник по древесине. М., Лесная промышленность. 1989.
16. *Харук Е.В.* Проницаемость древесины газами и жидкостями. Новосибирск, 1976.

Поступила 12.12.2001

Summary

It is shown that, in HF and microwave power spectrum there's a vague gap between theoretical, i.e. calculated with the help of convectional diffusion coefficient, and experimental rate of drying process, the latter being significantly lowed. The origin of the problem is due to vapour pressure gradient, its role, in mechanism of drying process up today investigated with white spaces and mistakes. Main characteristics of intensive drying process: the excessive vapour pressure, the vapour pressure time constant, the greatest possible value of evaporation rate are calculated. It is shown that the rate of drying process in wood under the internal heat generation may be significantly increased if its evaporation stage is preceded by the stage of heating in heat-insulating conditions.

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

С.А. Бурцева, С.Н. Гараева, И.О. Растимешина, Н.В. Апостолюк, С.Д. Тофилат,
Г.В. Редкозубова, Г.В. Постолатий

АМИНОКИСЛОТНЫЙ СКРИНИНГ АЗОТИСТОГО ОБМЕНА У *STREPTOMYCES CANOSUS 71* И ЕГО ВАРИАНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ γ - И КОМБИНИРОВАННОГО (γ - И УФ) ОБЛУЧЕНИЯ

*Институт микробиологии АН Молдовы,
ул. Академией 1, Кишинев, МД – 2028, Республика Молдова*

В последнее время различные аминокислоты (АК) находят широкое применение в медицине и народном хозяйстве для сбалансирования белкового питания, так как некоторые пищевые и кормовые продукты не содержат в своем составе необходимое количество незаменимых АК. Для ликвидации возможного дисбаланса АК их используют в чистом виде или вводят в состав комбинированных кормов, выпускаемых промышленностью. Поэтому основной сферой применения АК следует считать создание рационов, позволяющих понизить содержание растительных белков в кормах. На практике доказано, что искусственные смеси АК позволяют сэкономить расход естественных кормов [1].

С целью повышения белковой ценности кормовых продуктов, состоящих в основном из злаков, последнее время специалисты используют биомассу микроорганизмов, содержащую много белка. Из 20 АК, составляющих белок, незаменимыми для человека являются 8 – изолейцин, метионин, лизин, валин, триптофан, треонин, лейцин, фенил-аланин, для сельскохозяйственных животных дополнительно – гистидин и аргинин, а для молодняка птиц – пролин [2]. В настоящее время выделяют такие полунезаменимые АК, как глицин, цистеин, тирозин [3].

Весьма перспективным и экономически выгодным способом получения многих АК является микробиологический синтез. В процессе культивирования продуцентов АК непосредственно синтезируются L-АК. Одной из важных задач микробиологического синтеза АК является получение высокоактивных штаммов-продуцентов, в частности, с использованием методов генной инженерии. Именно таким способом в России был получен высокоактивный штамм продуцент треонина [1].

Микроорганизмы как источники кормового и пищевого белка в последнее время приобретают особое значение, так как по биологической ценности белки микроорганизмов приравниваются к белкам животного происхождения. Благодаря прямым и настойчивым запросам производства по поводу создания новых более производительных штаммов микроорганизмов широко разворачивается работа по созданию новых штаммов. Соответственно этому встал вопрос об искусственном повышении наследственной изменчивости, для чего успешно используются различные химические и физические мутагены. Успехи в селекции продуцентов антибиотиков явились сильным стимулом для проведения работы с продуцентами других биологически активных веществ. В этом отношении значительный интерес представляют актиномицеты, известные как продуценты не только антибиотиков, витаминов, ферментов, но и аминокислот [1, 4, 5].

Целью исследований является изучение АК состава биомассы музейного штамма стрептомицетов *Streptomyces canosus 71* и вариантов, полученных после воздействия γ - и комбинированного (γ + УФ) облучения, представляющих интерес в качестве возможных продуцентов полезных для человека биологически активных веществ различной химической природы, в том числе и белковой.

Методика эксперимента

Объектами исследований являлись музейный штамм *Streptomyces canosus 71* и 9 вариантов, полученных после воздействия на исходный штамм γ -излучения и комбинированного (γ и УФ) облучения.

Облучение проводили в Институте генетики АН РМ на радиационно-химической установке РХМ- γ -20 с активностью 12750 Ки и мощностью 0,67 Гр/с. Источником γ -лучей являлся радиоактивный Co^{60} . Были использованы дозы 2000 и 3000 Гр.

Для изучения влияния комбинированного облучения на рост, накопление биомассы и ее аминокислотный состав, сначала проводили облучение водной суспензии спор на радиационно-химической γ -установке, используя дозы 800 и 1000 Гр, а затем эту же суспензию спор облучали источником УФ-лучей в лаборатории оптоэлектроники факультета физики Молдавского Госуниверситета – лампой БУВ-15, которая давала 80% лучей с длиной волны 2537 Å. Использовали дозы $1,8 \cdot 10^{-4}$ и $5,4 \cdot 10^{-4}$ Дж/мм². Комбинированному облучению подвергали музейную культуру *Streptomyces canosus* 71 и два его варианта – б и 11, полученные после γ -облучения.

Культивирование стрептомицетов осуществляли на комплексной среде (основной источник углерода – кукурузная мука – 20 г/л) в колбах Эрленмейера на вибростоле в течение 5 суток при 27°C.

Для определения связанных АК подготовку образцов биомассы проводили с помощью метода кислотного гидролиза, а свободных – экстракцией спиртом [6]. Свободные, связанные АК, суммарный азот определяли на АК-анализаторе ААА-339 «Микротехна» (Чехия). Обработку данных проводили на ЭВМ, по результатам анализов составляли таблицы.

Результаты и их обсуждение

Для изучения влияния γ - и комбинированного облучения на рост, накопление биомассы и изменение ее аминокислотного состава исследовали пул свободных АК, а также аминокислотный состав белка биомассы стрептомицетов.

В табл. 1 представлены данные определения способности исходной музейной культуры *S. canosus* 71 и ее 9 вариантов накапливать биомассу при росте на жидкой комплексной среде.

Таблица 1. Биопродуктивность новых вариантов *S. canosus* 71, полученных после γ - и комбинированного (γ - и УФ) облучения

Варианты стрептомицетов	Доза облучения, Гр, 10^{-7} Дж/мм ²	Сухая биомасса		
		г/л	% к контролю	% к исходной культуре
<i>S. canosus</i> 71	Исходная культура	5,4	–	–
1-III-131	1000+1800	8,72	–	161,5
Вариант б	2000 Гр	13,36	–	247,4
2-I-13	800+1800	20,6	154,8	381,4
2-IV-12	1000+5400	16,6	124,3	307,4
2-IV-17	1000+5400	28,7	215,7	531,4
Вариант 11	3000 Гр	9,85	–	182,4
3-I-9	800+1800	3,40	34,4	62,7
3-III-6	1000+1800	5,50	55,5	101,3
3-IV-13	1000+5400	6,65	67,5	123,1

Из табл. 1 следует, что варианты стрептомицетов, полученные при различных условиях облучения в большинстве своем превосходили *S. canosus* 71 по биомассе на 23,1–431,4% и только у варианта 3-III-9 количество биомассы было меньше, чем у *S. canosus* 71.

У исходной культуры и ее вариантов, полученных в результате облучения, был исследован внутриклеточный фонд АК. В табл. 2 приведены данные по процентному содержанию основных, в том числе и незаменимых АК в биомассе изучаемых стрептомицетов. Как видно из таблицы, по содержанию таких незаменимых АК, как валин – 5 вариантов, изолейцин – 3 варианта, лейцин – 8, фенилаланин, метионин и триптофан – 2 варианта, гистидин – 4 варианта из 9 изучаемых превосходили исходную культуру.

Так, например, после комбинированного облучения *S. canosus* 71 ($1000 \text{ Гр} + 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ Дж/мм}^2$) был отселекционирован штамм, вариант 1-III-131, в биомассе которого количество валина увеличилось в 2,5 раза, тогда как у других вариантов это увеличение составляло 11,0–4%. Незначительно увеличилось количество фенилаланина и изолейцина – на 5–3%, лейцина – в среднем на 19–92%, а у такого варианта, как I-III-131 – в 2,5 раза, а триптофана на 38–49%.

При сравнении биосинтетической активности двух вариантов – 6 и 11, полученных после γ -облучения, замечено, что они отличались от исходной культуры не только количеством образуемой ими биомассы, но и содержанием в ней отдельных АК, в том числе и незаменимых. Так, в биомассе варианта 6 таких АК, как глутаминовая кислота, изолейцин, лейцин было больше у исходного штамма на 5,3; 23,5; 33,2% соответственно, тогда как биомасса варианта 11 отличалась от инициальной культуры по содержанию следующих АК: глутаминовой, пролина, глицина, аланина, валина, лейцина и тирозина на 30,1; 12,1; 17,6; 5,3; 17,1; 63,8 и 8,3% соответственно.

Комбинированное облучение *S. canosus* 71, на примере выбранных вариантов следующим образом повлияло на биосинтез АК: у варианта 1-III-131 АК состав отличался от такового у исходного по 3 АК, в том числе две незаменимые, вариант 2-I-13 по 5 и 3, 2-II-11 – по 4 и 2, 2-IV-17 – по 6 и 3, 3-I-9 – по 9 и 5, 3-III-6 – по 9 и 4, а вариант 3-III-13 – по 7 и из них 3 незаменимые АК.

Сопоставление количества особенно важных для высших организмов АК, содержащихся в биомассе новых вариантов стрептомицетов, с нормами, которые установлены ФАО (Продовольственный и сельскохозяйственный орган ООН) для так называемого «идеального белка» [7], выявило, что по процентному содержанию треонина отдельные штаммы превышали «идеальный белок» на 21,8 – 60,4%, валина на 11,2 – 152,4%, метионина на 15,0% (вариант 2-I-13) и на 352,7% (вариант 3-I-9), лейцина на 21,1% – 213,9%, тирозина на 8,2% (вариант 2-I-13) и 215,7% (вариант 3-I-9), триптофана – на (8,6 – 62,1%) (табл. 3).

Особо следует отметить, что после облучения *Streptomyces canosus* 71 удалось отселеccionировать варианты, которые характеризовались достаточно высокой разницей содержания отдельных незаменимых АК по сравнению с «идеальным белком»: у варианта 1-III-131 в биомассе количество валина составляло 252,4% и лейцина 313,9%; у варианта 2-I-13 метионина содержалось 115,0% , а лейцина – 170,4%; у варианта 3-I-9 количество метионина – 452,7 и тирозина – 315,7%, тогда как у варианта 3-IV-13 – треонина 132,8%, валина 147,1 % и лейцина 233,3% от количества соответствующей АК в «идеальном белке».

Для оценки качества белка биомассы стрептомицетов были определены показатели питательной ценности белка с использованием следующих коэффициентов; E/N – отношение суммы незаменимых АК к сумме заменимых; E/T – отношение суммы незаменимых АК к суммарному азоту; S/T – отношение суммы серосодержащих АК к суммарному азоту; Ar/T – отношение суммы ароматических АК к суммарному азоту.

Полученные данные сравнивали со стандартами, установленными ФАО и ВОЗ (Всемирная Организация Здравоохранения) – белком куриного яйца и казеином. Анализируя результаты, представленные в табл. 3, можно отметить, что значения индекса S/T выше, чем у казеина и яичного белка у всех изучаемых штаммов. Самые высокие показатели были у вариантов, полученных после γ -облучения: вариант 6 – 629,2% и 321,3% и вариант 11– 395,8 и 202,1% соответственно при сравнении с казеином и яичным белком. Из новых вариантов, отселеccionированных после комбинированного облучения, наибольшими значениями индекса S/T отличались следующие варианты: 1-III-131 – 1033,3 и 527,6%, вариант 2-I-13 – 537,3 и 274,7%, вариант 2-IV-11 – 475,0 и 242,5%, вариант 2-IV-17 – 362,5 и 185,1%, и вариант 3-I-9 – 383,3 и 195,7% соответственно.

Что же касается индекса Ar/T, то он незначительно превышал уровень стандартов у вариантов 6, 11, 3-IV-13, 2-I-13, и 3-III-6 (на 9 – 33%), а у варианта 2-IV-17 полученного после комбинированного облучения (в дозах 1000 Гр + $5,4 \cdot 10^{-4}$ Дж/мм²), на 72,5%.

Известно, что большинство исследуемых штаммов микроорганизмов преимущественно накапливают аланин и глутаминовую кислоту, значительно меньше штаммов и в меньшем количестве образуют аспарагиновую кислоту, лейцин, изолейцин, валин [1]. Результаты проведенных нами исследований согласуются с широко распространенным мнением биотехнологов о том, что микробиологический синтез – перспективный и экономически выгодный способ получения многих АК с помощью новых штаммов или полученных в результате направленного мутагенеза, в частности, облучения, так как в наших опытах при культивировании на комплексной среде новые варианты стрептомицетов накапливают биомассу, в которой незаменимые АК составляют 31,6–42,9%, тогда как у музейных актиномицетов – 20–30% [8].

Сравнивая полученные результаты для изучаемых стрептомицетов с данными литературы о дрожжах [3, 9], следует отметить, что, например, содержание АК в биомассе пигментных дрожжей составляет 29–30%, уступая кормовым дрожжам (39%), в том числе и по содержанию незаменимых. Кроме того, пигментные и кормовые дрожжи дефицитны по метионину, тогда как в результате комбинированного облучения нам удалось повысить содержание этой АК в биомассе стрептомицетов, по сравнению с «идеальным белком» на 15,0 и 352,7% у вариантов 2-I-13 и 3-I-9 соответственно.

Таблица 2. Содержание основных незаменимых аминокислот в белке *Streptomyces canosus* 71 и его вариантов

Аминокислота	<i>lys</i> лизин	<i>tre</i> треонин	<i>val</i> валин	<i>met</i> метионин	<i>ile</i> изолейцин	<i>leu</i> лейцин	<i>fen</i> Фени- ланин	<i>tir</i> тирозин	<i>trp</i> триптофан
«Идеальный белок»	4,20	2,80	4,20	2,20	4,20	4,80	2,80	2,80	1,40
<i>S. canosus</i> 71	3,52	4,44	3,99	2,12	3,06	5,81	2,27	2,28	1,52
1-III-131	3,17	2,35	10,60	0,72	2,80	15,07	0,40	0,65	1,02
Вариант 6	2,72	3,41	3,79	0,82	3,78	7,73	2,23	2,04	1,18
2-I-13	1,65	3,90	3,69	2,53	2,13	8,18	1,80	1,96	1,45
2-IV-11	2,23	3,50	3,88	1,15	2,56	8,76	2,78	1,92	0,65
2-IV-17	3,00	2,99	2,36	0,94	3,24	6,92	1,97	2,09	2,27
Вариант 11	2,85	4,01	4,67	0,91	2,88	9,52	2,19	2,47	0,52
3-I-9	1,94	4,49	4,51	0,96	1,35	4,11	1,39	8,84	0,82
3-III-6	1,84	3,75	4,43	1,11	4,09	9,62	1,34	2,62	2,10
3-IV-13	1,59	3,72	6,18	0,92	2,63	11,20	2,30	3,03	0,33

Таблица 3. Характеристика питательной ценности белка биомассы стрептомицетов, выращенных на комплексной среде

Коэффициент	Казеин	Яичный белок	<i>S. canosus</i> 71	Варианты <i>S. canosus</i> 71								
				1-III-131	Вариант 6	2-I-13	2-IV-11	2-IV-17	Вариант 11	3-I-9	3-III-6	3-IV-13
E/N	0,75	1,00	0,78	0,75	0,47	0,45	0,48	0,46	0,74	0,55	0,55	0,60
E/T	2,90	3,70	2,79	3,16	2,38	2,35	2,44	2,27	2,53	2,62	2,61	2,58
S/T	0,24	0,47	0,52	2,48	1,51	1,29	1,14	0,87	0,95	0,92	0,78	0,56
Ar/T	0,80	0,80	0,81	0,57	0,89	1,00	0,86	1,38	0,94	0,87	1,08	0,89

Особое внимание привлекает тот факт, что у всех отселекционированных вариантов отмечалось увеличение количества такой аминокислоты, как цистеин. Так, у вариантов 6 и 11, полученных после γ -облучения *Streptomyces canosus 71* в дозах 2000 и 3000 Гр, количество этой АК составило 325,8 и 195,7 % к исходной культуре, а при комбинированном облучении *Streptomyces canosus 71* (1000 Гр + $1,8 \cdot 10^{-4}$ Дж/мм²) в биомассе отселекционированного варианта 1-III-131, эта аминокислота составляла 325,8 % к исходному штамму.

После комбинированного облучения вариантов 6 и 11 сравнивали содержание цистеина у 6 новых вариантов, отличающихся между собой и от исходной культуры по количеству образуемой биомассы. Оказалось, что хотя количество этой АК уменьшилось по сравнению с вариантами 6 и 11, однако осталось у этих вариантов более высоким, чем у исходного штамма. Три новых варианта из них, полученные после комбинированного облучения (1000 Гр + $5,4 \cdot 10^{-4}$ Дж/мм²), отличались по количеству биомассы – 307,4; 531,4 и 123,1% к инициальной культуре, а по содержанию в них цистеина – 235,4; 185,1 и 108,7% к исходному штамму *Streptomyces canosus 71* до облучения.

Таким образом, изучение особенностей аминокислотного состава биомассы новых вариантов стрептомицетов, полученных в результате γ - и комбинированного (γ - и УФ) облучения, показало, что, варьируя дозы облучения, можно отселекционировать варианты, отличающиеся не только повышенным выходом биомассы (на 23,1 – 431,4% в сравнении с исходным штаммом), но и содержанием в ней таких незаменимых аминокислот, как валин, метионин, лейцин, тирозин и триптофан. Кроме того, по содержанию дополнительно незаменимых аминокислот для сельскохозяйственных животных и птицы – цистеину, глицину, тирозину и пролину отдельные варианты существенным образом превышают исходную культуру. Полученные данные являются весьма важным показателем для сравнительной оценки качества биомассы актиномицетов, предлагаемых в виде биопрепаратов для добавки к рациону молодняка сельскохозяйственных животных и особенно птицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Безбородов А.М. Аминокислоты // Промышленная микробиология. М., 1989. С. 338–353.
2. Воробьева Л.И. Техническая микробиология. М., 1987. С. 168.
3. Залашко М.В. Физиологическая регуляция метаболизма дрожжей. Минск, 1991. С. 332.
4. Петров Д.Ф. Ауксотрофные мутанты бактерий, как продуценты аминокислот // Селекция и генетика микробов. Новосибирск, 1971. С. 3–21.
5. Алиханян С.И., Анифьев А.П. Общая генетика. М., 1985. С. 41–48.
6. Sympton R.F., Reyberger M.R., Lin T.Y. Complete amino acid analysis of protein from single hydrolysis // J. Biol. Chem. 1986. V. 251. № 7. P. 1936.
7. Полупанов В.С. Внеклеточные белки микроорганизмов. Минск, 1986. С. 97.
8. Ковальчук Л.П., Ракова Т.Н., Качалов В.А., Бурцева С.А. Аминокислотный состав мицелия различных актиномицетов // Микробиология. 1977. № 4. С. 672–675.
9. Филиппова Т.В., Тюрина Ж.П. Питательная ценность биомассы дрожжей и их белка по химическим показателям // Известия АН МССР. Серия биол. и хим. науки. 1982. № 2. С. 38–39.

Поступила 05.09.2001

Summary

The biomass amino acids composition of initial museum strain *Streptomyces canosus 71* and its 9 variants, obtained as a result of γ - and combined (γ - and UV) irradiation was studied. It was showed, that, having varied the dozes of irradiation, it could be possible to select variants, distinguished not only by biomass synthesis to 23,1–431,1%, in compare with initial strain, but also by contents in it such irreplaceable amino acids as valine (47,1–152,4%), methionine (15,0–352,7%), tyrosine (215,7%), tryptophane (50,1–62,1%). The quantity of additional essential amino acids for agricultural animals and poultry such as cystine, glycine and proline in the biomass of some variants also exceeded the same in the initial strain.

А.Н. Ющишина, П.П. Малюшевский, А.А. Смалько, Л.А. Петриченко, С.М. Тихоненко

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
А/я 255, г. Николаев, 54018, Украина,*

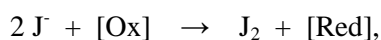
Высоковольтный электрический разряд в жидкости сопровождается рядом физико-химических явлений, одним из которых является послеразрядная объемная кавитация. До недавнего времени этот фактор был скорее нежелательным, поскольку создавал существенные трудности при изучении особенностей электрического разряда в жидкости методом скоростной кинофотосъемки.

Однако в последних наших работах по технологическому применению электрического разряда [1, 2] была высказана гипотеза об определяющем влиянии послеразрядной объемной кавитации на протекание окислительно-восстановительных реакций. Эти химические процессы лежат в основе таких технологий, как обеззараживание воды, отбеливание льняных волокон, очистка алмазных спеков.

В этой связи возникает необходимость разработки методов создания объемной кавитации и способов управления ее технологическими характеристиками. При решении этой задачи особым затруднением является разработка метода количественного определения интенсивности кавитации, поскольку, как известно, электрический разряд сопровождается образованием парогазовой полости, которая может оказывать такое же последствие, как и сама кавитация.

Данная работа посвящена изучению возможности использования йодометрического анализа для определения интенсивности электроразрядной объемной кавитации.

Этот метод хорошо изучен в работах Маргулиса для определения кавитации, вызываемой ультразвуком [3, 4]. Применение этого метода базируется на том предположении, что при схлопывании кавитационных пузырьков создаются условия (световое излучение, высокое давление и температура), вызывающие гомолитический разрыв ковалентных связей в молекуле воды и образование радикалов OH^\cdot , O^\cdot , обладающих повышенной окислительной способностью. Эти частицы при взаимодействии с растворенным в воде KJ окисляют йодид-ион до свободного йода, количество которого пропорционально концентрации образовавшихся окислителей:



где $[\text{Ox}]$ – частица-окислитель; $[\text{Red}]$ – восстановленная форма частицы окислителя.

Таким образом, поскольку количество окислителей прямо пропорционально числу схлопнувшихся пузырьков, то йодометрическое определение может служить косвенным опосредованным методом оценки интенсивности кавитации.

Методика эксперимента

Электроразрядную объемную кавитацию генерировали в разрядной камере, выполненной из алюминиевого сплава и оргстекла, с объемом рабочей жидкости до 20 л. Боковые панели камеры содержали отверстия для пяти электродов типа острие–острие, обеспечивающие возможность варьирования уровня жидкости над электроразрядным каналом. Панели из оргстекла позволяли выполнять визуальные наблюдения за процессом разряда и кавитацией. Энергию в импульсе варьировали от 5 до 250 Дж при следующих параметрах разрядного контура $U = 10\text{--}50$ кВ, $C = 0,1\text{--}4,0$ мкФ. Концентрация KJ в исходном рабочем растворе составляла 1 г/л. Пробы для измерения выделившегося J_2 отбирали через 500–1000 импульсов. Количество выделившегося J_2 определяли объемным титрова-

нием тиосульфатом натрия, используя в качестве индикатора крахмал по методике, описанной в [5]. В некоторых опытах для ускорения процесса образования J_2 в исходный раствор вводили небольшое количество CCl_4 , являющегося интермедиатором электронов в данной окислительно-восстановительной реакции.

Для сравнения были выполнены измерения количества выделившегося йода, а следовательно, и интенсивность ультразвуковой кавитации при акустическом облучении растворов КJ на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А.

Результаты и обсуждение

Как было упомянуто выше, электрический разряд в жидкости сопровождается рядом физико-химических факторов, способных воздействовать на растворенные в воде химические реагенты. Это и высокое давление, и температура, световая и ультразвуковая компоненты разряда, каталитическое и химическое действие ионов материала электрода, воздействие парогазовой полости, импульсный электролиз. Поэтому для решения задачи данной работы необходимо было экспериментально проверить и доказать, что окисление йодид-ионов обусловлено действием только окислителей, образующихся в результате объемной кавитации.

На первом этапе работы следовало определиться с материалом электрода, который был бы инертен в изучаемой реакции, так как хорошо известно, что ионы металлов с переменной валентностью могут выполнять роль переносчиков электронов, а следовательно, влиять на окислительно-восстановительный процесс, лежащий в основе йодометрического метода. В качестве материалов электродов использовали титан, нержавеющую сталь, алюминий и медь. На рис.1 представлен график зависимости концентрации выделившегося йода от удельной энергии при использовании электродов из титана и нержавеющей стали. Видно, что определение интенсивности кавитации йодометрическим методом с использованием электродов из нержавеющей стали может быть достоверным до значений удельной энергии ~ 90 кДж/л, тогда как для титановых электродов это значение не превышает ~ 50 кДж/л. Наблюдаемое понижение концентрации J_2 обусловлено, по-видимому, его адсорбцией на поверхности мелкодисперсных частиц эродированного металла, количество которых увеличивается с ростом числа импульсов. Более низкое содержание J_2 при использовании титановых электродов по сравнению с электродами из нержавеющей стали вызвано, на наш взгляд, хорошо известной реакцией взаимодействия титана с паробразным J_2 и образованием TiJ_4 , используемой для рафинирования этого металла [6]. Поэтому применение титана для изучения электроразрядной кавитации йодометрическим методом неприемлемо. Характер зависимости концентрации выделившегося J_2 при использовании электродов из меди и алюминия близок к наблюдаемому для электродов из нержавеющей стали. Учитывая более высокую стоимость этих металлов, опыты по йодометрическому определению электроразрядной кавитации были выполнены с применением электродов из нержавеющей стали.

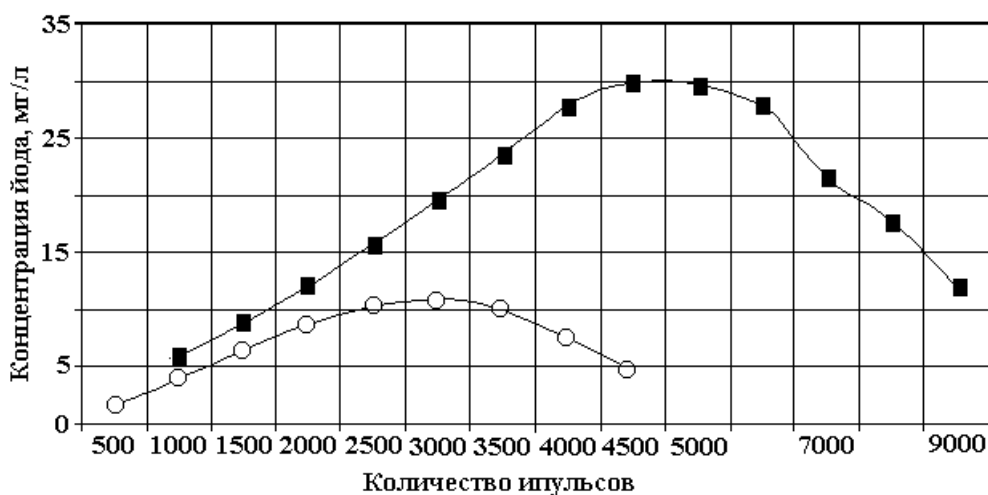


Рис. 1. Зависимость концентрации выделившегося J_2 от удельной энергии; электрод из нержавеющей стали (1) и титана (2).

Важным фактором в процессах генерирования электроразрядной кавитации является наличие свободной поверхности в разрядном реакторе. Волны сжатия–разрежения, возникающие при расширении и схлопывании парогазовых полостей электрических разрядов, взаимодействуют со свободной

поверхностью жидкости, отражаются в противофазе, возбуждая собственно послеразрядную кавитацию. Для уточнения роли этого фактора разряд осуществляли в условиях практически полного отсутствия кавитации. Это достигалось заполнением разрядной камеры безвоздушного зазора. В предварительных экспериментах с применением скоростной кинофотосъемки было показано отсутствие в этом случае кавитационных пузырьков (рис. 2, а,б). Концентрация выделившегося J_2 при обработке раствора КJ в отсутствие кавитации при одном и том же значении удельной энергии в 10 раз меньше, чем в условиях кавитации. Из этого можно заключить, что влияние свободной поверхности в реакторе на окислительно-восстановительные реакции чрезвычайно велико.

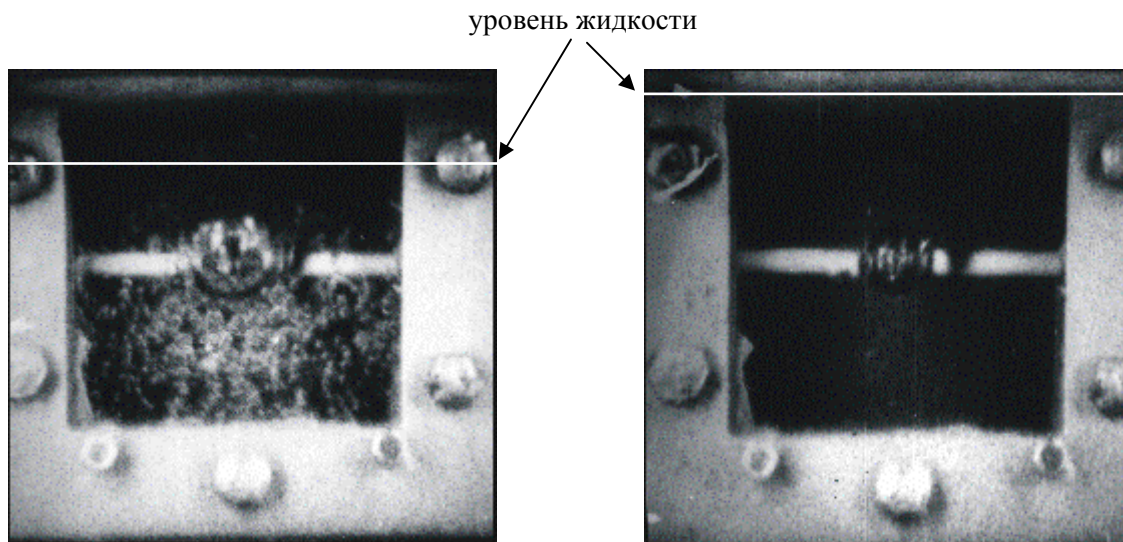


Рис. 2. Кадры скоростной кинофотосъемки подводного электрического разряда при наличии (а) и отсутствии (б) воздушного зазора. Время после завершения активной стадии электровзрыва одинаково и равно 400 мкс.

Следующий фактор электрического разряда, действие которого необходимо было проверить – влияние *акустической (ультразвуковой) компоненты*. Для этого были проведены сравнительные исследования процесса выделения молекулярного йода в условиях ультразвуковой (УЗО) и электроразрядной обработки (ЭРО) растворов йодида калия. Обнаружено, что при УЗО в течение 30 мин на частоте 22 кГц J_2 не образуется. Небольшие добавки CCl_4 приводят к образованию J_2 . В условиях же ЭРО молекулярный йод образуется как в присутствии CCl_4 , так и без этого вещества. Энергозатраты при УЗО и ЭРО составляют соответственно $3 \cdot 10^{-8}$ и $3,2 \cdot 10^{-10}$ моль/л·Дж. Эти данные позволили сделать вывод о том, что вкладом акустической (ультразвуковой) компоненты в процесс выделения J_2 при ЭРО можно практически пренебречь.

Следующим этапом в данном исследовании было изучение возможности протекания фотолитического окисления йодида. С этой целью была разработана установка, позволяющая осуществить обработку раствора КJ газовым электрическим разрядом. В раствор, содержащий КJ, помещали кварцевую трубку с электродами, между которыми осуществляли газовый разряд. При этом энергетические характеристики газового разряда сохранялись такими же, как и в случае подводного разряда ($U = 22,5$ кВ; $C = 0,1$ мкФ; $f = 6$ имп/с). В результате обработки даже при удельной энергии превышающей в три раза таковую при подводном электрическом разряде, образование J_2 не происходит. Это свидетельствует о том, что *световая компонента электрического разряда не влияет на образование молекулярного йода*.

При обработке водного раствора КJ электрическими импульсами наблюдается повышение температуры раствора, обусловленное диссипацией электрической энергии. Для проверки влияния температурного фактора раствор КJ нагревали в течение двух часов при температуре 90–95°C. Установлено, что такая обработка не приводит к выделению J_2 , то есть *йодид калия является термически устойчивым соединением* и не окисляется кислородом воздуха при повышенной температуре.

Комплекс факторов электрического разряда может влиять не только на окисления йодид-иона до свободного йода, но и на химическое равновесие этой окислительно-восстановительной реакции. То есть часть образующегося J_2 может снова восстанавливаться до \bar{J} , занижая результаты йодометрического определения электроразрядной кавитации. Чтобы выяснить, имеет ли место обратная

реакция, растворы йода (I_2) с концентрацией 35 мг/л подвергали электроразрядной обработке в тех же условиях, что и растворы КJ ($U = 22$ кВ; $C = 0,5$ мкФ; $l_{р.п} = 15$ мм; $t = 26^\circ\text{C}$; $f = 2$ имп/с). Максимальная удельная энергия такой обработки составляла 40 кДж/л. Обнаружено, что в этих условиях не происходит заметного изменения концентрации йода по сравнению с первоначальным раствором. Это позволяет сделать вывод о том, что *протекает только прямая реакция окисления*.

Еще одним фактором электрического разряда, способным вызвать выделение свободного йода из раствора йодида, является процесс импульсного электролиза. Хорошо известно, что при электроимпульсной обработке растворов различных веществ могут протекать процессы импульсного электролиза [7]. Ранее нами было показано, что обработка раствора поваренной соли NaCl высоковольтными импульсными разрядами не приводит к образованию молекулярного хлора по реакции импульсного электролиза: $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$. Выполнить проверку осуществления такой реакции для растворов йодида калия непосредственно при воздействии высоковольтного импульсного тока по понятным причинам нельзя. Тем не менее, на невозможность протекания подобной реакции указывает тот факт, что в некоторых условиях (при низкой кавитации или ее отсутствии) молекулярный йод не выделяется, хотя через раствор проходит такое же количество электричества, как и при наличии кавитационного процесса.

При частоте посылок электроразрядных импульсов 6 имп/с и выше, в процессе количественного измерения интенсивности объемной кавитации йодометрическим методом обнаружено резкое увеличение выхода окислителей. Это обусловлено ростом уровня объемной кавитации за счет остаточных явлений, – увеличения концентрации микропузырьков (зародышей кавитации), время жизни которых больше 0,1 с, то есть близко времени между смежными импульсами.

Для использования йодометрического метода определения электроразрядной объемной кавитации следует учитывать следующие условия:

1. камера и электроды должны быть инертны к окислителю, к посторонним физико-химическим факторам (выполнены из нержавеющей стали);
2. удельная энергия не должна превышать 80 кДж/л при объеме камеры до 20 л;
3. рекомендуемая частота посылок электроразрядных импульсов до 10 имп/с;
4. рекомендуемая концентрация раствора КJ – 1,0 г/л.

Таким образом, можно сделать вывод, что метод йодометрического титрования применим для косвенного количественного определения интенсивности электроразрядной объемной кавитации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ющишина А.Н., Малюшевский П.П. Интенсификация процессов окисления в технологиях водочистки // Химия и технология воды. 1998. Т.20. № 3. С. 306–310.
2. Малюшевский П.П., Ющишина А.Н., Малюшевская А.П., Смалько А.А., Сокирко Е.В. Движение жидкости в водно-капиллярной системе при электроразрядной делигнификации льноволокна в воде с использованием химвеществ // Электронная обработка материалов. 1998. № 4. С.10–19.
3. Маргулис М.А. Основы звукохимии (химические реакции в акустических полях). М., 1984.
4. Эльпинер И.Е. Биофизика ультразвука. М., 1973.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. докт. хим. наук Ю.Ю. Лурье М., 1973.
6. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М., 1981.
7. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский А.В. Импульсный электролиз. Киев, 1989.

Поступила 03.09.2001

Summary

It is shown principle possibility of iodine method of quantitative determination an discharge three-dimensional cavitation. It is proved that when processing the water solutions KJ oxidation of iodine runs in consequence of cavitations processes only. The Installed borders of applicability of given method. Recommendations is Given on: the material of electrodes; the specific energy; the repetition rate an impulse; concentrations of solution KJ.

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ПРОЦЕССЕ ВОЛОЧЕНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

*Ясский Технический университет *,
Бул. Димитрие Манжерон, 59, г. Яссы, 6600, Румыния
Институт прикладной физики,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Молдова*

Введение

Процесс волочения проволоки с помощью ультразвуковой вибрации "ultrasonic vibration drawing – U.D.V." состоит в преобразовании электрических колебаний высокой частоты в механические с помощью магнитострикционных или пьезоэлектрических преобразователей и их передачи посредством инструмента в зону пластической деформации [1].

Таким образом можно изменить схему состояния напряжения и кинетики процесса пластической деформации в зависимости от типа использованных ультразвуковых колебаний и места нахождения инструмента в максимуме колебания волн или перемещения волн.

Волочение проволоки в ультразвуковом поле или в системе U.D.V., может привести к некоторым преимуществам, таких как уменьшение сил протягивания, увеличение степени пластической деформации, прочности инструмента и безопасности протягивания и в результате – получение качественного продукта по сравнению с классическим волочением.

В работе предлагается изучение изменения механических характеристик подшипниковой проволоки с высокой механической прочностью, волоченной в системе U.D.V. с волокой, находящейся в максимуме продольных колебаний волн. Ультразвуковые колебания подводились к протягиваемой проволоке в направлении волочения от цилиндрического ступенчатого концентратора. Волока запрессовывалась в верхний торец концентратора. Протягиваемая проволока через отверстие поступала в волоку, на выходе из которой закреплялась в захвате волочильной машины. Такая схема позволила проводить сравнительные испытания волоченной проволоки в классических условиях и в ультразвуковом поле.

Исследования проведены в лабораториях Ясского технического университета Румынии и Института прикладной физики Академии наук Молдовы. Были использованы ультразвуковой генератор УЗГ – 2-4 М мощностью 4 кВт, магнитострикционный преобразователь типа ПМС 15 – А18, снабженный ступенчатым полуволновым титановым концентратором, и системой для протягивания проволоки с вибрационными элементами размерами $n \cdot \lambda / 2$, где n – число полуволн (рис. 1).

Роль отражателей ультразвуковых колебаний состоит в том, чтобы дать возможность образованию, на хорошо обоснованных расстояниях стабильной системы стационарных волн в проволоке [2]. Эксперименты выполнялись в одноразовом протягивании, используя волоки из карбидов вольфрама и хрома с углом конуса протягивания $\alpha = 9^{\circ}$, используя для смазки мыльный порошок. Уменьшение силы протягивания в случае ультразвукового волочения, пропорционально амплитуде колебаний инструмента [2–4]. Установлено, что при ультразвуковом волочении усилия протягивания проволоки $F_{\text{мюз}}$ меньше, чем в случае классического волочения, осуществленного в тех же условиях, и описываются уравнением: $C = R_m \cdot S_l / F_{\text{мюз}}$, где C – коэффициент безопасности протягивания; R_m – среднее сопротивление разрыва с добытой нагортовкой в процессе волочения; S_l – площадь сечения проволоки при выходе из волоки; $F_{\text{мюз}}$ – усилия протягивания при ультразвуковом волочении.

Уменьшение усилия протягивания в случае ультразвукового волочения происходит в основном из-за поверхностного эффекта ультразвука и объясняется "реверсией вектора силы трения"

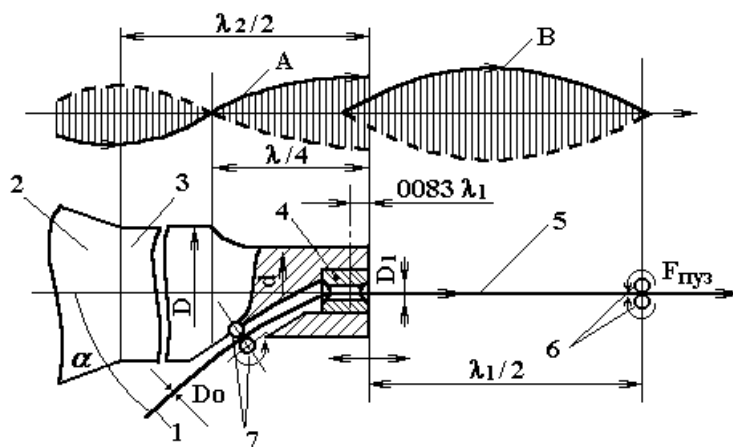


Рис. 1. Схема колебательной системы, использованной для волочения подшипниковой проволоки в ультразвуковом поле:

1 – проволока полуфабрикат; 2 – преобразователь магнитострикционный ПМС 15 А–18; 3 – ступенчатый цилиндрический концентратор; 4 – волюка; 5 – волоченная проволока; 6, 7 – отражатели ультразвуковых колебаний; λ_1 и λ – длины волн в стальной подшипниковой проволоке и титановом сплаве ВТ–3; А – амплитуда колебаний ступенчатого цилиндрического концентратора; В – амплитуда колебаний в проволоке.

тогда, когда

$$V_{np}/V_v < 1, [2-4],$$

где V_{np} – скорость протягивания, м/с; V_v – скорость колебания инструмента, м/с.

Метод исследования. Экспериментальные результаты.

Для определения механических характеристик сопротивления осуществлялись испытания на растяжение длинных проб, взятых по три образца для каждой волоченой проволоки, с воздействием ультразвука и без ультразвука (см. таблицу). Значения механических характеристик: прочность на разрыв при растяжении (R_m), предел текучести ($R_{p0,2}$) и удлинение (A_{100}), полученные при регистрации кривых напряжение – деформация и использование экстензометра (для более точного определения последних двух характеристик), составляют среднее значение трех испытаний, представленных также в таблице.

На основе данных таблицы построены зависимости, представленные на рис. 2, которые показывают изменение механических характеристик R_m , $R_{p0,2}$ и A_{100} в функции от величины степени пластической деформации классического и ультразвукового волочения для проволоки из RULIV.

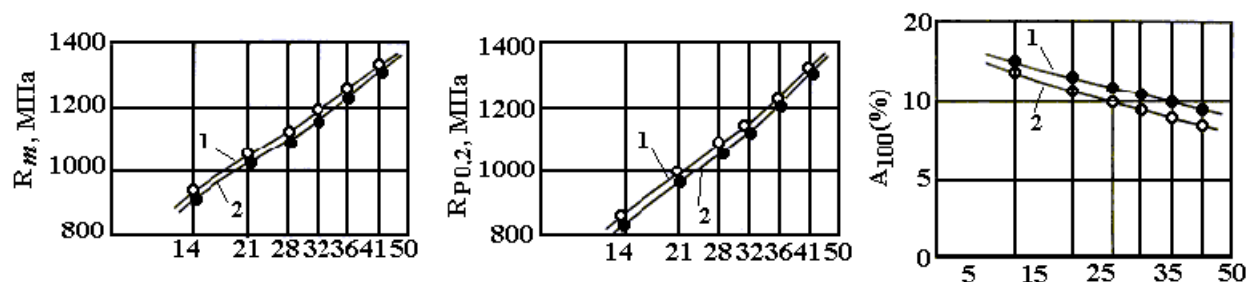


Рис. 2. Вариация механических характеристик сопротивления и пластичности от степени пластической деформации при волочении подшипниковых проволок с ультразвуком (1) и без ультразвука (2).

В таблице и на рис. 3 показана вариация средних значений (результат трех измерений) для микротвердости $H_{V0,1}$, определенной экспериментально с помощью твердомера ПМТ–3.

Линейная зависимость наблюдается с возрастанием степени пластической деформации для среднего сопротивления на разрыв – R_m и для предела текучести – $R_{p0,2}$ (рис. 2), что характерно для металлических материалов.

Технологические и ультразвуковые параметры; механические характеристики волоочной проволоки

Серия воло- очения	Интервал волоочения $D_0 \rightarrow D_1$, мм	Технологические и ультразвуковые параметры						Механические характеристики							
		f_x , Гц	δ_i , %	δ_{tot} , %	α , °	V_{np} , м/с	$\frac{V_{np}}{V_V}$	классическое волочение				волочение с ультразвуком			
		A , мкм V_V мкм/с						R_m МПа	$R_{p0,2}$ МПа	A_{100} , %	$H_{V0,1}$	R_m МПа	$R_{p0,2}$ МПа	A_{100} , %	$H_{V0,1}$
0	3,80	$f=17500$	10	–	9	0,33	0,15	630	475	18,0	179	630	475	18,0	179
1/1	3,80→3,63	$A=10$ $V_V=2,20$	–	10	–	–	–	935	855	14,2	230	905	811	15,0	215
1/2	3,63→3,46		–	18	–	–	–	1025	998	12,2	250	1003	939	13,0	234
1/3	3,46→3,31		10	25	–	–	–	1110	1080	10,4	275	1090	1045	11,8	249
1/4	3,31→3,16		–	32	–	–	–	1170	1145	9,5	288	1152	1117	11,0	268
1/5	3,16→3,10		–	35	–	–	–	1245	1225	9,0	298	1230	1201	10,0	284
1/6	3,10→3,00		–	40	–	–	–	1335	1319	8,5	304	1323	1302	9,0	292

Примечание: D_0 – начальный диаметр; D_1 – конечный диаметр для волоочной проволоки; A – амплитуда колебаний ультразвукового инструмента; V_V – максимальная амплитуда скорости колебания (вибрации) инструмента ($V_V = 2\pi fA$); δ_i , δ_{tot} – частичное и тотальное снижение сечения (δ_i , $\delta_{\text{tot}} = [1 - (D_{i-1}/D_i)^2] \cdot 100\%$); α – угол конуса волоочения; $R_{p0,2}$ и R_m – пределы текучести и разрыва; A_{100} – удлинение; $H_{V0,1}$ – твердость по Викерсу.

Характеристика пластичности и удлинение (A_{100}) уменьшаются одновременно с возрастанием степени уменьшения сечения проволоки. Твердость, выраженная в единицах $H_{V0,1}$ имеет меньшие значения в случае волочения проволоки в ультразвуковом поле, с более равномерным распределением ее по сечению волоченого продукта по сравнению с классическим волочением, а эффективность ультразвуковой технологии составляет около 8%.

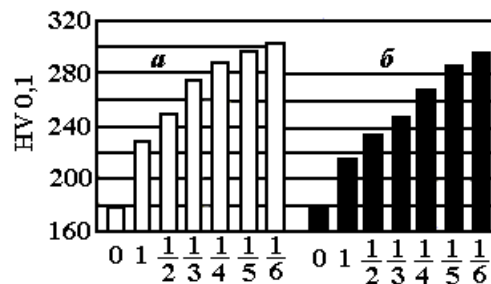


Рис. 3. Вариация микротвердости $H_{V0,1}$ во время волочения проволоки с ультразвуком (а) и без ультразвука (б).

Механические характеристики сопротивления на разрыв пластичности во время волочения проволоки из RULIV под воздействием ультразвукового поля отличаются от полученных по классической технологии благодаря влиянию "поверхностного эффекта ультразвука", вызванного "риверсией вектора силы трения" [3].

Практически пластическая деформация осуществляется в импульсах (разрыв и восстановление контакта металл–инструмент составляет 17500 раз/секунду), под формой "ультраульковых ударов". Это имеет положительные эффекты в процессе пластической деформации, которые помимо уменьшения контактного трения металл–инструмент из-за "реверсии вектора силы трения", когда $V_{np}/V_v < 1$ [2–4], способствует уменьшению нагорания металла и равномерного распределения пластической деформации по сечению волоченого продукта с уменьшением и униформизацией микротвердости [4].

Выводы

Улучшение механических характеристик сопротивления на разрыв и пластичности во время волочения подшипниковой проволоки под ультразвуковым воздействием в сравнении с полученными в случае классического волочения, осуществленная в тех же условиях и происходит в основном из-за уменьшения контактного трения металл–инструмент, что объясняется "реверсией вектора силы трения", когда $V_{np}/V_v < 1$ [4].

Пластическая деформация в случае ультразвукового волочения осуществляется в импульсах, с положительными эффектами по уменьшению холодного нагортания, что предполагает более равномерное распределение деформации по сечению волоченого продукта, с последствиями улучшения механических характеристик сопротивления на разрыв и пластичности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lianshi L., Xiaoping L. Wire drawing with ultrasonic vibration. Wire Industry. 1994. № 1. P. 31–33, 39.
2. Северденко В.П., Клубович В.В., Степаненко А.В. Прокатка и волочение ультразвуком // Наука и техника. Минск, 1970.
3. Северденко В.П., Клубович В.В., Степаненко А.В. Ультразвук и пластичность // Наука и техника. Минск, 1976.
4. Susan M. Researches Concerning Ball-Bearing Steels Wires Drawing in Ultrasonic Field. Ph. D. Thesis "Gh. Asachi", Technical University Iasi, 1996.

Поступила 12.03.2002

Summary

The paper presents the changes of some characteristics of the ball-bearing steel wires RULIV/STAS 1250(SH 15/GOST 801) cool drawing in ultrasonic field. The drawing die is placed on the maximum of the oscillation and is worked parallel to the drawing direction.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ

В.В. Паршутин*, Н.С. Шолтоян*, С.П. Сидельникова*, Г.Ф. Володина*,
В.И. Лозан**, О.А. Болога**, Н.В. Гэрбэлэу**

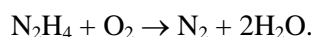
ГИДРАЗИН – 1,1 – ДИУКСУСНАЯ КИСЛОТА КАК ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ СТ. 3 В ВОДНЫХ СРЕДАХ

**Институт прикладной физики АН РМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

***Институт химии АН РМ,
ул. Академией, 3, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

Применение ингибитора часто является единственно возможным методом защиты от коррозии крупных и вследствие этого весьма металлоемких гидравлических металлоконструкций, в которых вода и водные растворы используются в качестве технологических жидкостей. Эффективность использования последних зависит от солевого состава воды, (который на практике меняется в зависимости от местности и во времени). Применение комбинаций ингибиторов для повышения эффективности осуществляется пока только как экспериментальный метод, а также при целевой разработке новых препаратов.

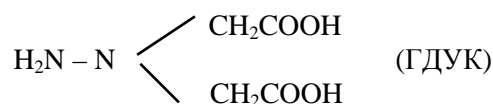
Некоторые соединения гидразина давно используются для удаления растворенного или химически несвязанного кислорода из газов и жидкостей для уменьшения коррозии металлов [1–5]. В промышленности гидразин и его соединения применяются для обработки воды в котлах и системах отопления. Это объясняется тем, что молекула гидразина взаимодействует с находящимся в растворенном состоянии кислородом в соответствии с уравнением



Скорость реакции гидразина с кислородом при обычной температуре, например ниже 60⁰С, невелика. Поэтому гидразин используют с добавками (например, ариламинами, металлоорганическими комплексами и др.), ускоряющими его реакцию с кислородом при более низких температурах.

Преимущество гидразина перед другими восстановителями, в частности сульфитом состоит в том, что побочным продуктом его окисления является азот, который легко удаляется из воды и не является коррозионноактивным агентом. При окислении сульфита образуются сульфаты, которые являются агрессивными агентами, и накопление их в воде нежелательно [6, 7]. Кроме того, добавление в воду гидразина в большей степени уменьшает содержание кислорода, чем введение сульфита [4].

Целесообразно изучение влияния других соединений гидразина на коррозионный процесс в воде и водных средах, с целью поиска возможностей снижения коррозионных потерь металла и при низких температурах без добавления других реагентов. В качестве одного из таких соединений взята гидразин–1,1–диуксусная кислота



Коррозия стали в воде проходит с кислородной деполяризацией и последующей адсорбцией

© Паршутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф., Лозан В.И., Болога О.А., Гэрбэлэу Н.В., Электронная обработка материалов, 2002, № 2, С. 84–92.

выделяющегося кислорода на поверхности [6]. Количество адсорбирующегося кислорода во многом определяет прочность и толщину образующегося защитного слоя, состоящего из оксидов и гидроксидов железа, а также нерастворимых солей. Находящиеся в воде анионы Cl^- и SO_4^{2-} , вытесняя кислород с поверхности, способствуют увеличению скорости коррозии [6, 7]. Следует ожидать, что ГДУК, содержащая несколько активных функциональных групп, может препятствовать негативному воздействию активирующих ионов как за счет конкурирующей адсорбции, так и за счет образования комплексов с ионами железа и внедрения их в образующуюся защитную пленку.

Методика

Исследования проводили по методике, подробно изложенной в [8, 9].

Коррозионные испытания проводили в водопроводной воде, химический состав которой с учетом сезонных отклонений соответствовал (мг/л): CO_3^{2-} – 6; HCO_3^- – 98,0; SO_4^{2-} – 204,0; Cl^- – 57,0; Ca^{2+} – 72,5; Mg^{2+} – 19,5. При этом pH изменялось в пределах 7,2 – 7,6, а общая жесткость равнялась 5,22 ммоль/л при общем содесодержании 457,0 мг/л. Данную воду можно отнести к воде средней жесткости или умеренно жесткой [10, 11]. По значению индекса Ланжелье (– 0,08) вода характеризуется состоянием, близким к равновесному. По суммарному содержанию хлорид- и сульфат-ионов (выше 150 мг/л) вода по классификации И.Л. Розенфельда [5] относится к сильно агрессивным средам.

Использовались образцы из стали Ст.3 с химическим составом (%): С – 0,2; Mn – 0,45; Si – 0,25; Cr – 0,25; остальное железо.

При коррозионных испытаниях образцы размером 50x25x3 мм при полном погружении полностью погружали в раствор на одинаковую глубину при свободном доступе воздуха. Исходная шероховатость образцов соответствовала обработке шлифованием. Потери от коррозии регистрировали гравиметрически. Эффект действия ингибитора количественно оценивался по критерию степени защиты, определяемому по формуле $Z = \frac{k-k_1}{k}$, где k_1 и k – скорости коррозии металла с применением ингибитора и без него. Степень защиты характеризует полноту подавления коррозии. Для оценки эффективности ингибиторов использовали также коэффициент торможения $\gamma = \frac{k}{k_1}$, показывающий,

во сколько раз снижается скорость коррозии в результате действия ингибитора.

Перед опытом образцы тщательно обезжиривали венской известью, промывали дистиллированной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После испытаний образцы вынимали, высушивали вначале на воздухе, а затем в эксикаторе над слоем прокаленного CaCl_2 . Боковую поверхность образца изолировали лаком. Удаление продуктов коррозии осуществляли в 0,5 М растворе HCl с добавлением 0,5% уротропина.

Фазовый состав продуктов коррозии изучали методом рентгенофазового анализа на универсальных дифрактометрах HZG-4 В и ДРОН-3М при кобальтовом излучении. Использовали обычную рентгеновскую дифракцию по схеме $\theta - 2\theta$, а также методику со скользящей геометрией падения рентгеновского луча. УФ-спектры поглощения растворов 10^{-3} моль/л ГДУК (1), 10^{-3} моль/л $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 10^{-3}$ моль/л ГДУК (2) и 10^{-2} моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 10^{-3}$ моль/л ГДУК (3) в дистиллированной воде снимали на спектрофотометре Specord-40.

Воздействие ингибитора на электрохимическое поведение стали оценивали по величине стационарного потенциала и по потенциостатическим поляризационным кривым, снятым по точкам после 3 мин выдержки. Использовали потенциостат П-5827 М и стандартную электрохимическую ячейку с плоским электродом (рабочая площадь 1 см^2) с изолированными боковыми и задней поверхностями. Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода, а затем их значения пересчитывали относительно нормального водородного электрода.

Результаты экспериментов и их обсуждение.

Опытным путем установлено, что при коррозии стали в воде без ингибитора можно выделить два периода (рис. 1, кривая 1).

Вначале (до 120 часов) наблюдается монотонно убывающая зависимость, по параболическому закону. Благодаря постепенному формированию на поверхности (образцов) нерастворимых продуктов окисления ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-FeOOH}$), а также солей (кальцита CaCO_3 и сульфатов железа) и уменьшению скорости диффузии компонентов раствора через эти отложения скорость коррозии замедляется. Наконец, после 120 часов выдержки устанавливается динамическое равновесие количество осадков и их проницаемость стабилизируются, скорость коррозии стали становится практически постоянной (второй период, линейный участок на кривой 1). При этом с увеличением продолжительности

экспонирования pH раствора растет, что свидетельствует о коррозии по механизму кислородной деполяризации (рис. 2, кривая 1).

Данных по влиянию гидразина на процесс коррозии стали в воде при концентрациях ГДУК, использованных нами, в литературе нет. Однако приводятся сведения по влиянию его более высоких концентраций. Так, согласно [5], добавление 1 г/л гидразина в Стокгольмскую коммунальную воду (величина pH воды с гидразином и без него равна 9,5 и 8,5 соответственно) снижает скорость общей коррозии малоуглеродистой стали в 9,5 раз при $Z = 89\%$ и почти не защищает медь ($\gamma = 1,05$ при $Z = 5\%$). Значительно большее количество гидразина (10 г/л) практически полностью защищает сталь Ст.20 в обессоленной воде при 80°C . Но такой эффект достигается только при полном погружении металла в раствор. Если же образец частично погружен в воду, то скорость коррозии в 35 раз выше ($0,07 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут.}$ против $0,002 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут.}$), а при расположении образца над водой положительное действие даже такой высокой концентрации ингибитора невысоко [5].

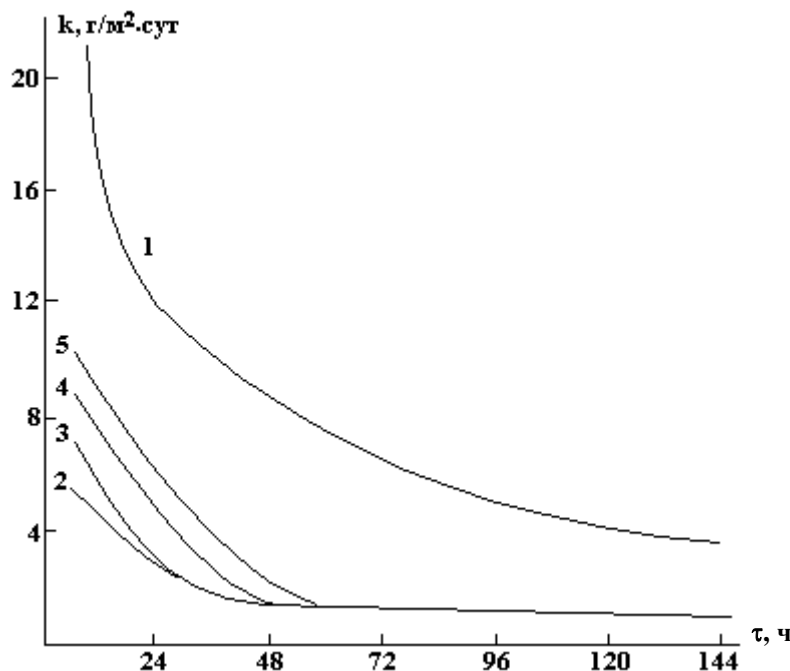


Рис. 1. Влияние продолжительности испытаний на скорость коррозии при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0, 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,4; 5 – 0,5.

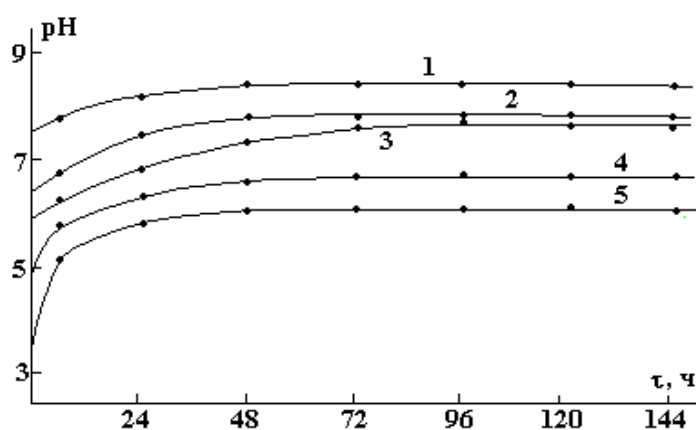


Рис. 2. Влияние продолжительности испытаний на pH среды при концентрации ингибитора, г/л: 1 – 0, 2 – 0,1; 3 – 0,25; 4 – 0,4; 5 – 0,5.

Авторы [12] считают, что суммарный ингибирующий эффект гидразина заключается в прямом ингибирующем действии, вытекающем из его восстановительных свойств. Дополнительное действие гидразина обеспечивается подщелачиванием среды, деоксигенацией раствора, активирова-

нием поверхности стали и др. Высказано предположение о том, что ингибитор включается непосредственно в состав продуктов коррозии, формирующихся на корродирующей поверхности [5].

Введение в воду ГДУК, не меняя характера зависимости скорости коррозии от времени экспонирования, приводит к значительному снижению скорости коррозии, например, с $21 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки}$ при 8 часах испытаний в воде без ингибитора до $3,56 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки}$ при его концентрации $0,1 \text{ г/л}$ (рис. 1, кривые 2–5). Скорость коррозии в воде с ГДУК в основном снижается в первые 48 часов экспонирования, а не в 120 часов, как в чистой воде. Затем, благодаря фазовым изменениям на корродирующей поверхности, формированию на ней защитной пленки, устанавливается динамическое равновесие, после чего скорость коррозии остается практически неизменной. При этом наибольшее влияние концентрации ингибитора на скорость коррозии стали отмечается при 8 часах выдержки (рис. 1 и рис. 3, кривая 1), но с увеличением времени испытаний до 48 часов оно становится значительно меньше, а уже при 144 часах наблюдается даже некоторое уменьшение коррозионных потерь с увеличением концентрации ингибитора (рис. 3, кривые 2, 3).

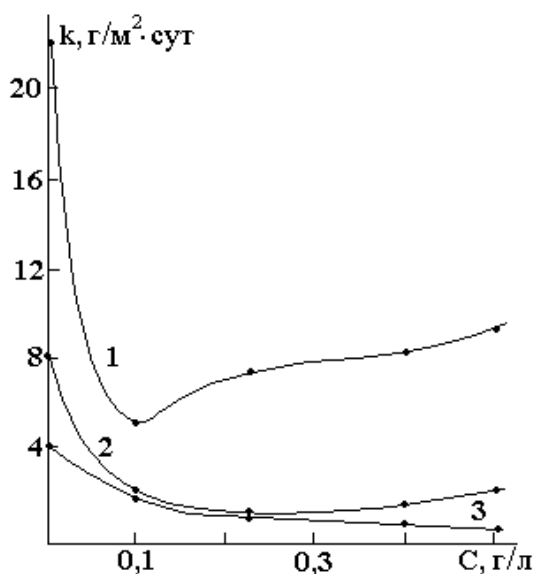


Рис. 3. Влияние концентрации ингибитора на скорость коррозии при длительности испытаний, ч: 1 – 8, 2 – 48, 3 – 144.

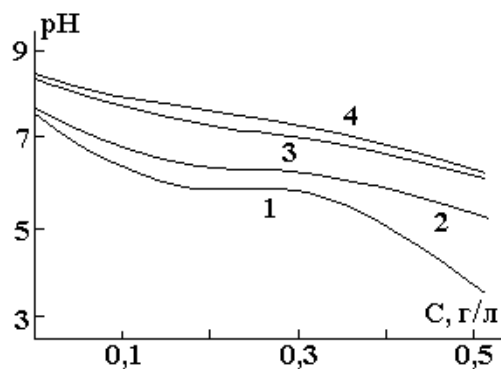


Рис. 4. Влияние концентрации ингибитора на pH среды при длительности испытаний, ч: 1 – 0; 2 – 8; 3 – 48; 4 – 144.

Введение ингибитора подкисляет воду, причем тем больше, чем выше его концентрация, например от pH, равного 7,5 у чистой воды, до pH-3,6 при концентрации ГДУК 0,5 г/л. Это вполне объяснимо диссоциацией ГДУК в воде. В процессе испытаний в первые 48 часов происходит значительное увеличение значений pH (рис. 2), что коррелирует с изменением скорости коррозии (рис. 1). Максимальное увеличение значений pH раствора наблюдается при концентрации ингибитора 0,5 г/л (от $3,6 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$ – в момент погружения образца до 6,2 – при 48 часах выдержки). В случае меньших концентраций рост не столь значительный: при $0,1 \text{ г/л}$ от 6,41 до 7,85, при $0,25 \text{ г/л}$ от 5,86 до 7,7, при $0,4 \text{ г/л}$ от 4,99 до 6,7 (то есть увеличение всего на 1,34–1,71 вместо 2,6 при концентрации ингибитора $0,5 \text{ г/л}$). При этом видно, что несмотря на подщелачивание раствора в процессе коррозии, величина его pH ниже, чем при коррозии в воде без ингибитора.

Рассматривая изменения значений pH раствора от концентрации ГДУК в зависимости от длительности испытаний, видим, что они наиболее значительны при малых временах выдержки (рис. 4). Чем больше время экспонирования образца, тем больше величина pH среды и тем меньше влияние на нее содержания ингибитора.

Величина коэффициента торможения γ при концентрации ингибитора $0,1 \text{ г/л}$ линейно падает от значения 5,9 при 8 часах выдержки до 2,55 при 144 часах (см. таблицу). При содержании ГДУК, равном $0,25 \text{ г/л}$, только при 8 часах испытаний величина γ меньше (5,14), чем при концентрации $0,1 \text{ г/л}$. Однако с увеличением времени экспонирования его значения практически равны тем, что наблюдаются при концентрации $0,1 \text{ г/л}$. При концентрации $0,4 \text{ г/л}$ на кривой $\gamma - \tau$ при 48 часах испытаний проявляется пик. Следует отметить, что при 48 часах экспонирования значения γ для концентраций $0,1-0,4 \text{ г/л}$ ингибитора близки. В случае концентрации $0,5 \text{ г/л}$ минимальная величина γ , равная 2,09, соответствует 8 часам испытаний, затем она увеличивается до 3,9 при 48 часах выдержки

и остается постоянной в остальном временном интервале испытаний и при 120–144 часах экспонирования равняется значениям γ , наблюдаемым при концентрации ГДУК, равной 0,4 г/л. Отметим, что максимальная разница в величинах γ наблюдается при 8 часах экспонирования. Из таблицы видно, что при 8 часах испытаний с увеличением содержания ГДУК от 0,1 до 0,5 г/л значения γ падают с 5,9 до 2,09. При 48 часах выдержки в пределах концентраций 0,1–0,4 г/л величина его несколько возрастает – от 4,71 до 5,24, а затем падает до 3,89 при концентрации 0,5 г/л. В случае 144 часов выдержки характер зависимости другой: γ не меняется и примерно равно 2,4 при концентрации 0,1–0,25 г/л, и увеличивается до величины 3,93 – при концентрации 0,5 г/л.

Если сравнивать данные по изменению величины рН раствора и значений γ от времени экспонирования, то обнаруживается определенная их корреляция, свидетельствующая о влиянии значений рН в указанных пределах на коррозионное поведение стали (рис. 2 и 4, см. таблицу).

Влияние концентрации ингибитора на параметры коррозионного процесса стали Ст.3

Концентрация ингибитора, г/л	Время испытаний, час	Коэффициент торможения γ	Степень защиты, Z, %
0,1	8	5,9	83,05
	48	4,71	78,75
	96	3,85	71,05
	144	2,55	60,77
0,25	8	5,14	80,55
	48	4,92	79,66
	96	3,7	72,00
	144	2,34	57,38
0,4	8	2,49	59,81
	48	5,24	80,91
	96	4,35	76,5
	144	3,62	72,38
0,5	8	2,09	52,14
	48	2,89	74,32
	96	3,9	74,5
	144	3,93	74,52

Подобные зависимости от времени испытаний и концентрации ингибитора наблюдаются и для степени защиты Z (см. таблицу). При этом ее минимальное значение составляет 52,14%, а максимальное – 83,05, что позволяет по классификации Д.С.Робинсона [4] отнести ингибитор к “хорошим”.

Рентгенофазовый анализ показывает, что к 48 часам, а не к 120 часам как в воде без ингибитора, на корродирующей поверхности формируется пленка, состоящая из кубического оксида γ -Fe₂O₃ и небольшого количества оксида α – Fe₂O₃ и лепидокрита γ – FeOОН. Кроме того, фиксируется аморфная фаза, а также несколько рефлексов, которые не удалось идентифицировать. Вероятнее всего, именно наличие γ -Fe₂O₃ приводит к снижению скорости коррозии в среде с ингибитором. Возможно, этому способствует также и появление аморфной фазы, которая согласно [12] более коррозионно-устойчива, чем кристаллическая.

Изучение анодного поведения стали в водной среде в присутствии ГДУК и без него показало, что стационарный потенциал стали в водопроводной воде в момент погружения образца в среду равен –240 мВ (рис. 5, кривая 1). За первые 10 минут он сдвигается в отрицательную сторону до значения –275 мВ, за 20 минут – до (–290 мВ), а за 60 минут – до (–305 мВ). В последующие два часа он разблагораживается до значения –315 мВ, а при дальнейшем увеличении времени экспонирования до 72 часов он медленно увеличивается до –320 мВ. Таким образом, основное разблагораживание происходит очень быстро, когда фазовые превращения на корродирующей поверхности еще не успевают произойти. Формирование защитной пленки продуктов коррозии, замедляющей процесс ионизации металла и состоящей прежде всего из маггемита γ -Fe₂O₃, как указано выше, завершается только после 120 часов экспонирования (рис. 1, кривая 1).

С добавлением в воду ГДУК стационарный потенциал стали сдвигается в положительную сторону тем больше, чем выше концентрация ингибитора (рис. 5 и 6). Но с ростом времени экспонирования его значения разблагораживаются. И если при концентрации ГДУК, равной 0,1 г/л, разблагора-

раживание в основном заканчивается примерно за то же время, что и в воде (2 часа), то при большем содержании ингибитора оно идет значительно быстрее. Наиболее существенное разблагораживание потенциала наблюдается при концентрации ГДУК, равной 0,5 г/л: с -110 мВ в момент погружения образца в воду, до -220 мВ за 120 минут выдержки.

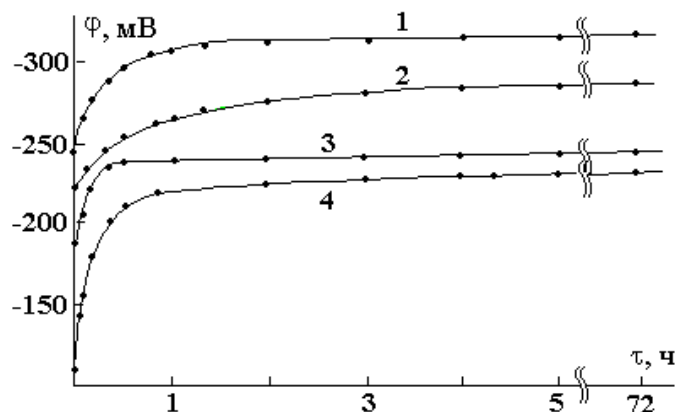


Рис. 5. Влияние времени испытаний на значения стационарного потенциала стали Ст.3 в водопроводной воде при концентрации ГДУК, г/л: 1 – 0; 2 – 0,125; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

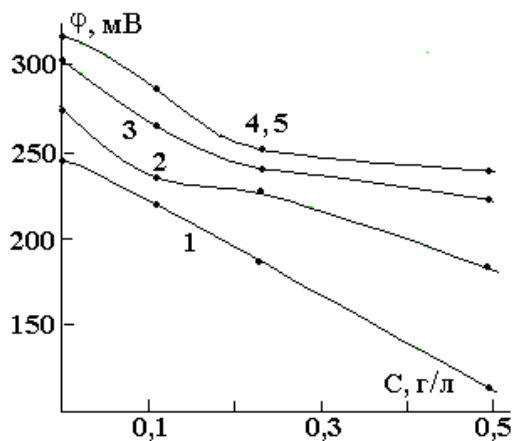


Рис. 6. Влияние концентрации ГДУК на значения стационарного потенциала стали Ст.3 в водопроводной воде при выдержке, мин: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 60; 4 – 300; 5 – 4320.

Данные, приведенные на рис. 6, характеризуют влияние концентрации ингибитора на значение $\Phi_{ст}$ при различных временах экспонирования. Видно, что с увеличением содержания ГДУК в растворе $\Phi_{ст}$ сдвигается в положительную сторону. С увеличением времени выдержки образца в исследуемом растворе от 10 мин до 72 часов величина потенциала сдвигается в отрицательную сторону в растворе 2 – на 50 мВ, 3 – на 25 мВ и 4 – на 55 мВ, а при этом значения потенциалов Ст.3 в этих растворах близки по величине в отличие от начала экспонирования и составляют -290 , -250 и -235 мВ, соответственно.

Потенциостатические анодные поляризационные кривые $\phi - i$ (рис. 7) показали, что увеличение концентрации ГДУК приводит к уменьшению величины анодного тока растворения при постоянной величине потенциала. В присутствии ГДУК активное растворение идет при более положительных значениях потенциала.

Аналогичные зависимости были получены и при использовании добавок ингибиторов анодного действия – глюконата и бороглюконата кальция [8, 14], что позволяет сделать вывод о том, что ГДУК является ингибитором анодного действия.

Исследование спектров поглощения растворов ГДУК (1), ГДУК + Fe^{2+} (2) и ГДУК + Fe^{3+} (3) в ультрафиолетовой области, снятых сразу после приготовления растворов, показало наличие полосы поглощения в ультрафиолетовой области (рис. 8), что свидетельствует об образовании комплексов с переносом заряда [15].

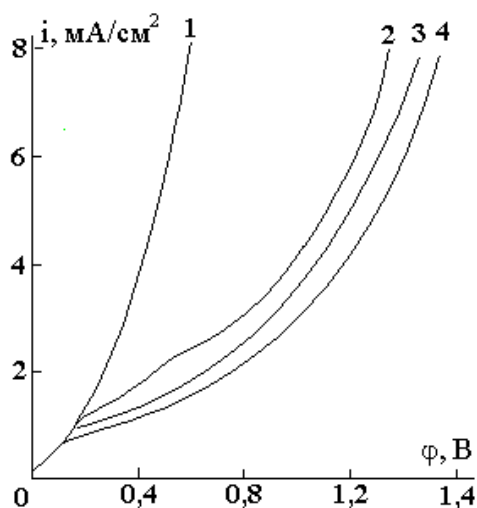


Рис. 7. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст.3 в водопроводной воде в зависимости от концентрации ГДУК, г/л: 1 – 0; 2 – 0,125; 3 – 0,25; 4 – 0,5.

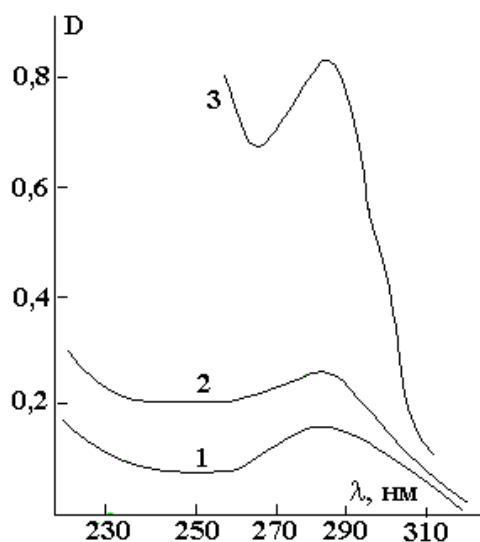


Рис. 8. Спектры поглощения ГДУК (1) и ГДУК в присутствии солей трех- (3) и двухвалентного (2) железа в момент приготовления растворов.

Полоса поглощения раствором ГДУК в дистиллированной воде может быть обусловлена образованием комплексного соединения с примесью, находящейся в воде даже после дистилляции. Спектры отличаются только интенсивностью полос поглощения, что связано с количеством поглощающего свет соединения. Известно, что ион трехвалентного железа обладает большой реакционной способностью, что и объясняет сильное поглощение УФ раствором ГДУК, содержащим Fe^{3+} [15].

После четырех суток выдержки интенсивность поглощения растворами (1) и (2) возросла более чем в 4 раза, тогда как у раствора (3) увеличилась всего лишь на 30% , но в отличие от первых двух сместилась в коротковолновую область (рис. 9). Указанное смещение можно объяснить изменением состава комплексов или их строения [15].

Разбавление растворов ГДУК с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} приводит к уменьшению интенсивности полос поглощения, а затем к полному их исчезновению (рис. 10), что свидетельствует об увеличении диссоциации комплексов до полного их распада [15, 16]. Таким образом, устойчивость комплексных соединений ГДУК с Fe^{3+} связана с концентрацией ингибитора в растворе.

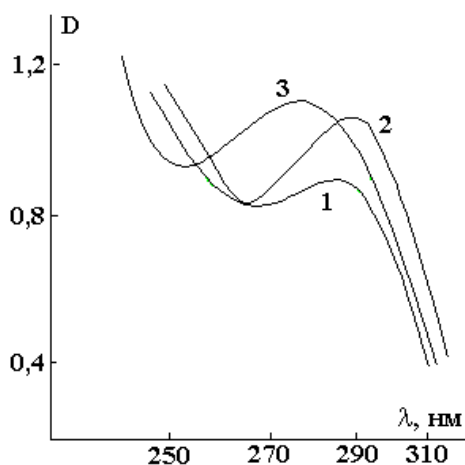


Рис. 9. Спектры поглощения ГДУК (1) и ГДУК в присутствии солей двухвалентного (2) и трех- (3) железа после четырехсуточной выдержки.

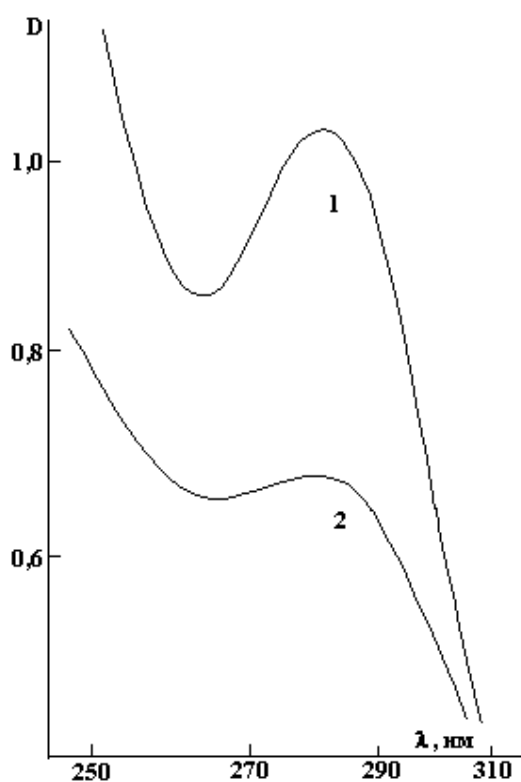


Рис. 10. Влияние разбавления на интенсивность поглощения ГДУК в присутствии солей трехвалентного железа. 1 – ГДУК 10^{-3} м + 10^{-3} $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (1); 2 – исходный раствор, разбавленный в 10 раз ($\gamma = 0,25$).

При коррозии стали в воде без ингибитора увеличения оптической плотности раствора в зависимости от продолжительности испытаний не наблюдается, поскольку ион железа включается вначале в состав образующего $Fe(OH)_2$, окисляющегося со временем до $Fe(OH)_3$ и выделяющегося в осадок.

Исследуемые концентрации добавок ГДУК (от 0,1 до 0,5 г/л) в водопроводной воде приводят к изменению кислотности раствора (рис. 2, 4), что сказывается на реакционной способности комплексообразующих ионов, особенно железа двухвалентного [15, 16]. Поэтому можно предположить, что в реальном коррозионном процессе в воде с ингибитором, по мере подщелачивания раствора, с увеличением времени экспонирования в приповерхностном слое и в объеме раствора возможно образование нерастворимых комплексных соединений железа с ГДУК и включение их в образующуюся оксидно-гидроксидную покровную пленку продуктов коррозии.

Анализируя литературные данные [5, 12, 13] и результаты исследований, можно сделать некоторые предположения о возможном механизме воздействия ГДУК на процесс коррозии стали в воде.

Скорее всего этот процесс многостадийный и различные его стадии могут проходить во времени, а также идти параллельно.

Вероятно, первоначально происходит хемосорбция кислорода и адсорбция ингибитора на корродирующей поверхности стали. Процесс этот довольно быстрый, приводящий к уменьшению активной поверхности и снижению скорости коррозии уже в первые часы экспонирования. В дальнейшем идет процесс ионизации железа. На начальном этапе коррозии в присутствии ГДУК величина рН увеличивается за счет выделения водорода, затем при достижении нейтрального значения рН механизм растворения стали определяет кислородная деполяризация, также приводящая к накоплению гидроксил-ионов. В результате ионизации железа происходит взаимодействие Fe^{2+} с растворенным в воде кислородом и OH^- -ионами, окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} и начало формирования пленки продуктов коррозии в виде оксидов и гидроксидов железа. Образование защитной пленки осуществляется в воде с ингибитором значительно быстрее, чем без него.

На корродирующей поверхности и в объеме раствора идет комплексообразование с участием двух- и трехвалентных ионов железа и ингибитора. Поскольку у ингибитора имеются различные активные функциональные группы, а ионы железа обладают переменной валентностью, возможно образование различных комплексов, отличающихся составом, строением, растворимостью и характером влияния на процесс перехода ионов металла в раствор. Формируемая с их участием покровная пленка более эффективно предохраняет металл от коррозии и стабилизирует процесс ионизации железа с более низкой скоростью. Вероятно, фиксируемая на рентгенограммах аморфная фаза лучше экранирует поверхность, чем кристаллическая, и неидентифицированные рефлексы относятся к этим новым образованиям, включенным в пленку и как бы “уплотняющим” ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Улиг Г.Г., Ревви Р.У. Коррозия и борьба с ней: Введение в коррозионную науку и технику. Л., 1989.
2. Путилова И.Н. и др. Ингибиторы коррозии металлов. М., 1968.
3. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л., 1968.
4. Робинсон Д.С. Ингибиторы коррозии. М., 1983.
5. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., Химия, 1977.
6. Герасимов В.В. Коррозия сталей в нейтральных водных средах. М., 1981.
7. Паришутин В.В., Шолтоян Н.С. Коррозия стали в модельных средах, природных и технологических водах // Электронная обработка материалов. 1999. № 6. С. 32–52.
8. Паришутин В.В., Шолтоян Н.С., Андреева Л.Н. и др. Ингибирование глюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде // Электронная обработка материалов. 1999. № 1–2. С. 43–55.
9. Паришутин В.В., Шолтоян Н.С. Ингибирование коррозии стали в растворах для электрохимической размерной обработки металлов. I. Простые и низколегированные стали. Выбор промысловых растворов // Там же. 2000. № 1. С. 40–54.
10. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. Л., 1988.
11. Аلكин О.А. Основы гидрохимии. М., 1970.
12. Балабан Ю.Ф., Байкенова Т.Т. Исследование комплексного защитного действия гидразина в водных растворах // Прогрессивные методы и средства защиты металлов и изделий от коррозии. Тез. докл. Всесоюз.науч.-техн.конф. Ч. I. М., 1988. С. 109–111.
13. Кадек В.М., Краст Х.Б., Лепинь Л.К. Исследование ингибиторов коррозии металлов в нейтральных средах. УШ. Влияние продуктов окисления железа на эффективность ингибиторов в водных средах // Известия АН ЛатвССР. сер.хим. 1989. № 4. С. 413–419.
14. Паришутин В.В., Шолтоян Н.С., Сидельникова С.П., Володина Г.Ф. Ингибирование бороглюконатом кальция коррозии углеродистой стали Ст.3 в воде. П. Динамика изменения состава коррозионной среды, анодное поведение стали // Электронная обработка материалов. 1999. № 6. С. 40–47.
15. Желиховская Н.Н., Черняев И.И. Химия комплексных соединений. М., 1966.
16. Гликина Ф.Б., Ключников Н.Г. Химия комплексных соединений. М., 1972.

Поступила 09.11.2001

Summary

The investigation results of different inhibitor concentration and experimental conditions influence on corrosion process in steel in water are set out. It was shown that hydrazine–1,1–diacetic acid is inhibitor of anodic action. The possible mechanism of steel corrosion inhibiting is under discussion.