

Т.Р. Идрисов, А.Н. Зайцев, Н.А. Амирханова

## РАЗВИТИЕ АНОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ НАЛОЖЕНИИ ИМПУЛЬСА ТОКА МАЛОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

*Уфимский государственный авиационный технический университет,  
ул. К. Маркса, 12, г. Уфа, 450000, Башкортостан, Россия*

Одним из перспективных направлений повышения точности и качества обработанной поверхности при электрохимической размерной обработке является использование импульсов микросекундной (10–100 мкс) длительности [1, 2]. При таких длительностях время установления потенциала соизмеримо с длительностью импульса, то есть процесс формообразования протекает в нестационарных условиях, а обрабатываемая поверхность становится неэквипотенциальной [3]. Очевидно, что для корректной оценки выходных технологических показателей процесса ЭХО в данных условиях и проведения проектных расчетов рабочего профиля электрода-инструмента необходимо знание зависимости электродных (катодного  $\varphi_k$  и анодного  $\varphi_a$ ) потенциалов не только от плотности тока  $j$ , но и от времени  $\varphi_{a,k} = \varphi(j, t)$ . Настоящая работа является первым этапом в этом направлении и посвящена исследованию анодных потенциалов.

Экспериментальные исследования зависимостей  $\varphi_a = \varphi(j, t)$  были проведены по методике быстрого ( $t_s \sim 2 \cdot 10^{-8}$  с) разрыва цепи, описанной нами в [4].

Качественный характер кривых спада потенциала после разрыва цепи тока для таких материалов, как армко-железо, никель, 40X13, 12X18Н10Т зависит от плотности тока  $j$  и длительности  $t_i$  импульса. Например, для армко-железа: при плотности тока  $j=10$  А/см<sup>2</sup> и длительности  $t_i=10$  мкс кривая спада потенциала носит экспоненциальный характер, а при  $j=100$  А/см<sup>2</sup> – на ней появляются два экстремума: минимум и максимум (рис. 1, кривая 2): после отключения тока потенциал в течение 1 мкс уменьшается, далее в течение 10 мкс растет, после чего спадает до своего равновесного значения. У таких материалов как титан, вольфрам спад потенциала остается монотонным (без явно выраженных экстремумов) во всей рассматриваемой области плотностей тока (рис. 2).

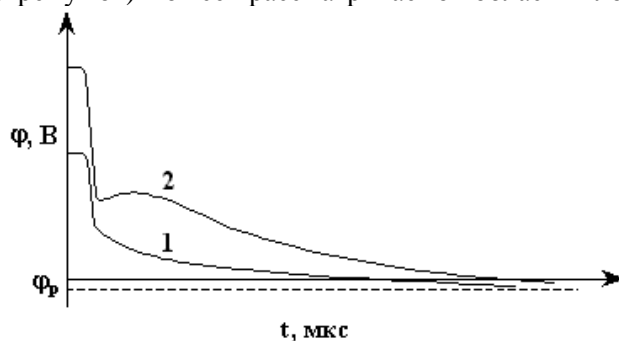


Рис. 1. Спад потенциала после отключения тока: 1 – при плотности тока 7,5 А/см<sup>2</sup>; 2 – при плотности тока 80 А/см<sup>2</sup>; материал анода – армко-железо, электролит – 8% NaCl (вес).

При объяснении описанного явления мы учитывали следующие исходные предпосылки связанные с характером изменения емкости двойного электрического слоя (ДЭС): во-первых, величина емкости двойного слоя увеличивается при смещении потенциала в область положительных

значений за счет электростатического притяжения и деформации анионов в двойном слое в соответствии с [5]; во-вторых, при высоких плотностях тока зарядание двойного слоя протекает быстрее, чем изменение емкости [6]. На характер изменения емкости ДЭС при использовании импульсов микросекундной длительности может оказывать влияние выделяющийся кислород, как окислитель, который в течение рассматриваемого отрезка времени находится в активном атомарном состоянии и способствует созданию пассивной пленки, блокирующей активные центры растворения металла.

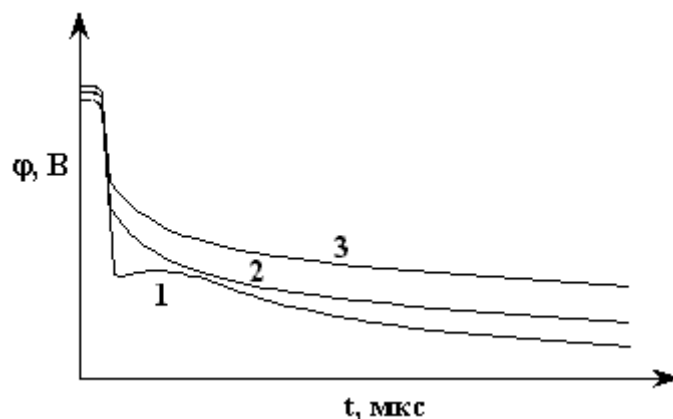


Рис. 2. Кривые спадов потенциала после отключения тока (8% NaCl (вес.), плотность тока  $80 \text{ A/cm}^2$ ): 1 – армко-железо; 2 – вольфрам; 3 – титан.

Можно предположить, что после быстрого ( $\sim 2 \cdot 10^{-8}$  с) разрыва цепи одновременно протекают два процесса: разряд и уменьшение емкости ДЭС. Если после отключения тока процесс уменьшения емкости будет протекать быстрее, чем процесс ее разряда, то напряжение на конденсаторе ДЭС увеличится, что и проявляется на кривой спада в виде двух экстремумов потенциала (см. рис. 1, кривая 2). Отсутствие экстремумов в аналогичных условиях для титана и вольфрама может быть объяснено тем, что у этих материалов, вследствие плотных оксидных пленок, последовательно с емкостью  $C_a$  ДЭС включается емкость пленки  $C_n$  (рис. 3). При этом величина суммарной емкости будет в основном определяться емкостью  $C_n$  пленки (как наименьшей). Поскольку емкость пленки  $C_n$  изменяется незначительно на этапах заряда и разряда, то и изменение емкости ДЭС также будет незначительно.

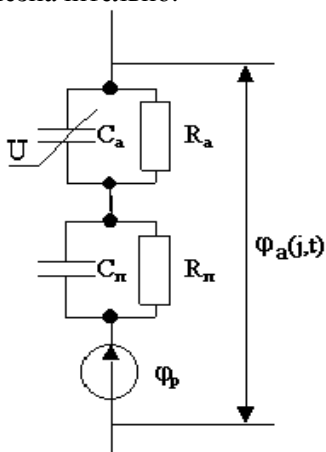


Рис. 3. Эквивалентная схема системы анод-электролит:  $\phi_p$  – равновесный потенциал электрода в растворе;  $C_a$ ,  $C_n$  – емкости прианодного двойного слоя и анодной пленки;  $R_a$  – фарадеевское сопротивление анодной реакции;  $R_n$  – сопротивление анодной пленки.

На основании вышеизложенного ДЭС и оксидную поверхностную пленку с точки зрения электротехники можно представить упрощенной эквивалентной схемой [7] (см. рис. 3). В соответствии с данной схемой разработана формальная математическая модель, описывающая характер изменения анодного потенциала во времени при прохождении прямоугольного импульса тока заданной длительности.

Результаты модельных расчетов показывают (см. рис. 4), что установление потенциала можно представить суммой двух кривых: кривой заряда конденсатора постоянной емкости и кривой приращения напряжения вследствие изменения емкости. Так как процесс изменения емкости ДЭС запаздывает относительно изменения потенциала [6], то есть имеет большую постоянную времени, то можно рассмотреть процесс изменения емкости протекающим как бы при скачкообразном увеличении потенциала. В итоге оба описываемых процесса могут быть представлены экспонентами с разными постоянными времени и разными асимптотами. Результирующая кривая (кривая 3 рис. 4) подобна кривым установления потенциалов электродов из армко-железа (рис. 5), сплава 40X13 (рис. 6) и никеля (рис. 7).

При изменении химического состава электролита активирующего хлоридного NaCl на пассивирующий кислородсодержащий  $\text{NaNO}_3$  при равных температурах и электропроводностях (рис. 6–8)

характер установления анодного потенциала заметно не меняется. Данное явление, вероятно, связано с тем, что при наложении импульса тока с крутым передним фронтом активные центры растворения металла блокируются пассивной пленкой, через которую протекает процесс дальнейшего растворения, и потенциал анода превышает потенциал выделения кислорода. В то же время, активирующее действие хлорид-ионов сказывается на расположении кривой  $\varphi(t)$  в NaCl ниже, чем в NaNO<sub>3</sub> (рис. 8).

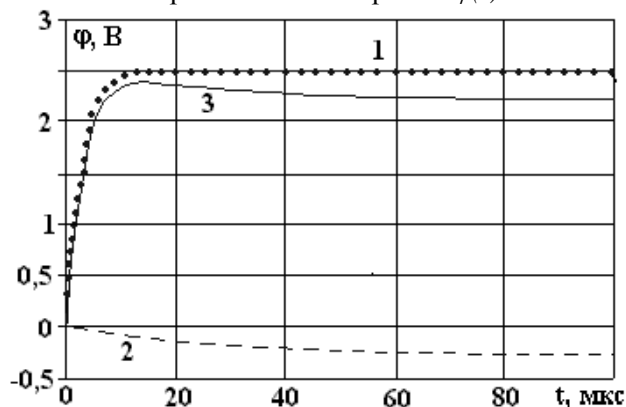


Рис. 4. Расчетные кривые для процесса установления потенциала: 1 – заряд емкости конденсатора двойного слоя (емкость считается постоянной); 2 – приращение напряжения на обкладках конденсатора при увеличении емкости; 3 – результирующая кривая.

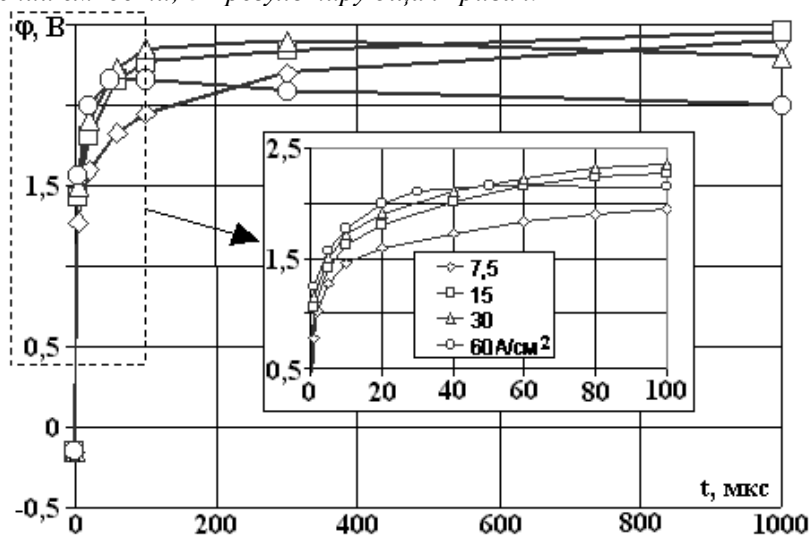


Рис. 5. Зависимости анодных потенциалов армко-железа от длительности поляризации в 8% (вес.) растворе NaCl при различных плотностях тока.

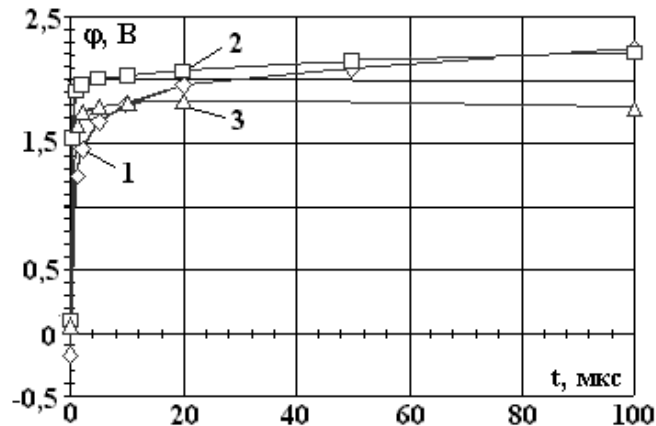


Рис. 6. Зависимости анодных потенциалов армко-железа (1), сталей 12X18H10Т (2), 40X13 (3) от длительности поляризации в 8% (вес.) растворе NaCl при плотности тока 25 А/см<sup>2</sup>.

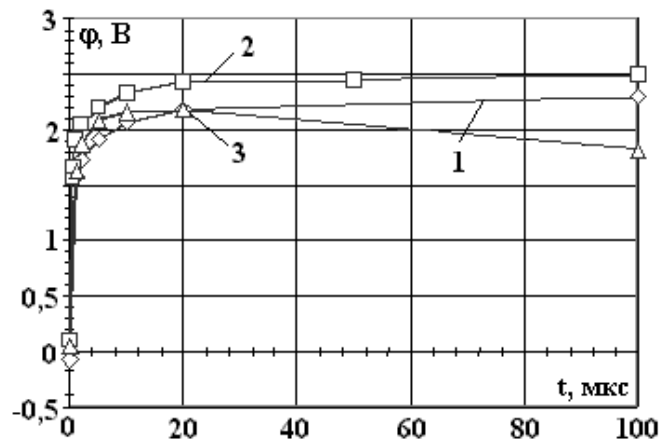


Рис. 7. Зависимости анодных потенциалов армко-железа (1), сталей 12Х18Н10Т (2), Ni (3) от длительности поляризации в 15% (вес.) растворе  $\text{NaNO}_3$  при плотности тока  $25 \text{ A/cm}^2$ .

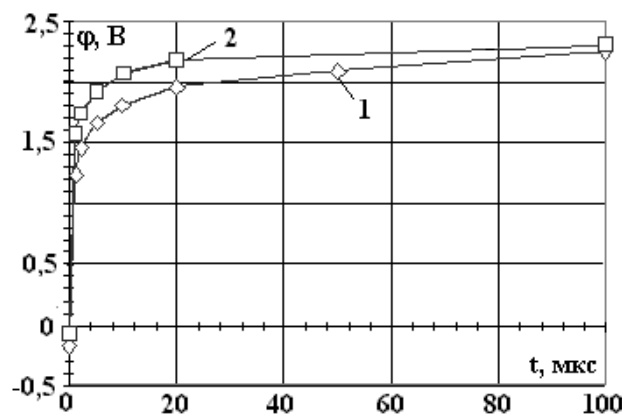


Рис. 8. Зависимости анодных потенциалов армко-железа от длительности поляризации в 8% растворе  $\text{NaCl}$  (1) и 15% (вес.) растворе  $\text{NaNO}_3$  (2).

В последние годы увеличился интерес к схемам импульсной электрохимической обработки, при которых в паузе между рабочими импульсами прикладывается напряжение определенной формы и полярности. За счет этого осуществляется специальная физико-химическая подготовка обрабатываемой поверхности, обеспечивающая усиление технологического эффекта, создаваемого рабочими импульсами, либо создающая новые свойства поверхности путем эффективного использования последствия от рабочего импульса. Например, может быть усилен эффект неэквипотенциальности поверхности [8], могут быть растворены катодные отложения [9], могут измениться фазовый и химический состав поверхностного слоя и др.

В связи с этим важно знать зависимости электродных потенциалов  $\varphi_{a,k} = \varphi(j,t)$  при изменении знака, величины и формы поляризующего тока в паузе между рабочими импульсами. В [4] нами рассмотрена схема подачи тока в паузе: отрицательный импульс тока перед основным импульсом. Дополнительный импульс обратной полярности вызывает перезарядку емкости двойного слоя, в результате чего время установления анодного потенциала увеличивается.

В работе [10] нами предложено описание зависимости  $\varphi_a(j,t)$  следующей аппроксимационной формулой:

$$\varphi(t, j) = \varphi_0(j) + A(j)e^{-k(j)t}, \quad (1)$$

где  $\varphi_0(j)$  – установившийся анодный потенциал обрабатываемой поверхности при заданной плотности тока  $j$ ;  $A(j)e^{-k(j)t}$  – слагаемое, определяющее нестационарный характер процесса.

Для учета особенностей поведения кривых  $\varphi_{a,k} = \varphi(j,t)$  при использовании в паузе между рабочими импульсами тока специальных поляризующих импульсов удобно использовать следующую аппроксимационную структуру:

$$\varphi(t, j) = \varphi_0(j) + A(j)e^{-k(j)t + \Delta t}, \quad (2)$$

где  $\Delta t$  – время, характеризующее величину параллельного смещения кривых  $\varphi_{a,k} = \varphi(j,t)$  при изменении параметров дополнительных импульсов.

Проведенные исследования показали, что формула (1) с достаточной для практики точностью может быть применима для описания  $\varphi_{a,k} = \varphi(j,t)$  при плотностях тока до 30 А/см<sup>2</sup>.

### Выводы

Установлено, что при наложении импульса тока с крутым передним фронтом величина анодного потенциала для железа, никеля, сталей 40X13, 12X18H10T превышает потенциал выделения кислорода, как в пассивирующем нитратном электролите, так и в активирующем хлоридном. Данное явление может быть объяснено блокированием активных центров растворения металла пассивной пленкой и протеканием процесса растворения через нее.

Установлено, что при увеличении плотности тока для таких материалов, как железо, никель, 40X13 на кривой изменения анодного потенциала во времени проявляются два экстремума: максимум и минимум. В аналогичных условиях для легко пассивируемых материалов, таких как титан, вольфрам экстремумы отсутствуют.

Предложена гипотеза, объясняющая характер изменения  $\varphi_a(j,t)$  на основе конкурирующих во времени процессов заряда и изменения емкости двойного электрического слоя.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Рыбалко А.В., Галанин С.И., Дикусар А.И. Локализация анодного растворения в условиях электрохимической обработки импульсами микросекундного диапазона длительностей // Электронная обработка материалов. 1991. № 2. С. 4–9.
2. Филимоненко В.Н., Капустин А.И. Точность электрохимического формообразования при ЭХРО короткими импульсами тока. Электродные процессы и технологии ЭХРО. Кишинев, 1980. С. 89–100.
3. Давыдов А.Д. Механизм импульсной электрохимической размерной обработки // Электрохимия. 1978. С. 266–269.
4. Идрисов Т.Р., Зайцев А.Н., Амирханова Н.А. Исследование приэлектродных потенциалов в нестационарных условиях при биполярной электрохимической обработке // Электронная обработка материалов. 2001. № 1. С. 4–8.
5. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л., 1974.
6. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. Избранные труды / Под ред. Б.П. Никольского М., 1987.
7. Мороз И.И. и др. Электрохимическая обработка металлов. М., 1969.
8. Рыбалко А.В., Галанин С.И., Атанасянц А.Г. Импульсная электрохимическая обработка биполярным током // Электронная обработка материалов. 1993. № 3. С. 3–6.
9. Зайцев А.Н., Гимаев Н.З., Амирханова Н.А., Куценко В.Н., Маркелова Н.И. Исследование катодных отложений при импульсной ЭХО сталей вибрирующим электродом-инструментом // Электронная обработка материалов. 2001. № 2. С. 4–12.
10. Идрисов Т.Р. Методика измерения приэлектродных потенциалов при нестационарном электролизе // Технология и оборудование в современном машиностроении. Тез. Докл. Уфа, 2000. С. 40.

Поступила 19.04.2001

### Summary

The results of anode potentials research under conditions of unipolar ECM by microsecond duration pulses was presented for iron, nickel, 40X13, 12X18H10T alloys in 8% NaCl and 15% NaNO<sub>3</sub> aqueous solutions. Under applying of current pulse with short rise time, the anode potential was founded to be higher than potential of oxygen generation both in passivating NaNO<sub>3</sub> and nonpassivating NaCl solutions. Increasing of current density results in appearing of two extremums (local maximum and minimum) on the “time-potential” curve. There are not such extremums in the same conditions for highpassivating metals, such as titanium and tungsten. The hypothesis was offered to explain the character of  $\varphi_a(j,t)$  dependencies on the base of two concurring processes: double layer charge and changing of its capacitance.

Д.А. Игнатков

## К ОБРАЗОВАНИЮ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ

*Институт прикладной физики АН РМ,  
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова  
Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
ул. Бровки, 6, г. Минск, 220027, Республика Беларусь*

Образование остаточных напряжений (ОН) при электроискровом легировании (ЭИЛ) обусловлено протеканием процессов упругопластического деформирования и фазовых переходов в локальных объемах материала катода-детали, которые порождаются действием на поверхность концентрированных потоков ионов при прохождении электрических импульсных разрядов тока и одновременно с этим высокоскоростных ударов выброшенного вещества с поверхности анода. Импульсные электрические разряды милли- и микросекундной длительности с плотностью мощности  $10^5$ – $10^{12}$  Вт/см<sup>2</sup> приводят к сверхвысоким скоростям разогрева с градиентами температуры в пространстве  $\sim 10^6$  К/см и во времени  $\sim 10^7$  –  $10^{11}$  К/с, а последующее быстрое охлаждение локальных объемов расплавленного материала происходит со скоростями, близкими к критическим. Следствием такого внешнего воздействия является возбуждение в материале катода мощных тепловых и термомеханических полей. Поэтому при рассмотрении механизма образования ОН при ЭИЛ необходим учет связи между внешними и внутренними воздействиями, изменением исходного состояния материала и возникающим вследствие этого остаточным напряженным состоянием. Однако на ряд эффектов при электроискровой обработке металлов, связанных с температурными и механическими возбуждениями, существуют различные точки зрения [1–3]. Так, в работах [1, 2] предложена модель выброса частиц металла при ЭИЛ, основанная на чисто тепловом действии импульсных разрядов. Такой подход получил возражение в [3], где Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко выдвинули иную концепцию, согласно которой выброс металла не является следствием только тепловых процессов, а обусловлен ударным воздействием потока заряженных частиц на поверхность электродов, которое приводит к созданию громадных давлений. Поэтому остановимся на этом подробнее.

Поскольку время тепловой релаксации существенно меньше длительности импульсного электрического разряда, то практически мгновенный нагрев материала катода вызывает в приповерхностной области образование импульса сжатия и генерирование напряжений (термический удар), а затем плавление, испарение и выброс материала. В начальные моменты расширения нагреваемого материала под действием высокого градиента температуры приводит к возникновению давления на его соседние холодные слои. Оценим приближенно величину развиваемого давления в импульсе сжатия при действии на поверхность катода-детали, например из железа, импульсного теплового потока с невысокой плотностью мощности  $10^5$  Вт/см<sup>2</sup> и длительностью нагрева  $10^{-3}$  с по известной формуле

$$p = \frac{\beta E G_T \tau}{1 - 2\nu},$$

в которой  $\beta = 3\alpha$  и  $\alpha$  – соответственно коэффициенты объемного и линейного температурного расширения;  $E$  – модуль Юнга;  $\nu$  – коэффициент Пуассона;  $G_T = I a / k t$  – градиент температуры;  $I$  – плотность мощности теплового потока;  $k$  – коэффициент теплопроводности;  $a$  – коэффициент температу-

ропроводности;  $t$  – толщина слоя;  $\tau = Tkt/La$  и  $T$  соответственно время и температура нагрева. Для Fe упругие и теплофизические характеристики имеют следующие значения [4]:  $E=223$  ГПа;  $\nu=0,26$ ;  $\alpha=16,7 \cdot 10^{-6}$  К $^{-1}$ ;  $k=0,74$  Вт/см $^0$ С;  $a=0,228$  см $^2$ /с. Вычисления показывают, что нагрев слоя толщиной 10 мкм до температуры 750 К происходит за время  $1,6 \cdot 10^{-5}$  с, которое почти на полтора порядка меньше, чем длительность всего периода нагрева. При этом скорость изменения температуры составляет  $3,1 \cdot 10^7$  К/с, а величина развиваемого давления в импульсе сжатия достигает 11,1 ГПа. При нагреве до температуры 1023 К в течении  $2,4 \cdot 10^{-5}$  с давление возрастает до 17,4 ГПа. Хотя такая оценка является приближенной, однако она все же дает представление о том, что при ЭИЛ в моменты прохождения электрического импульса локальный объем материала катода подвергается в короткие промежутки времени действию высокого давления, достаточного для образования в диапазоне температур от 296 до 750 К и изменении давления от  $\sim 13,8$  (296 К) до  $\sim 9,8$  (750 К) гексогональной  $\epsilon$  – модификации (ГПУ) Fe [5–7]. Отметим, что возникновение другой  $\beta$ -Fe модификации и целой гаммы ее превращений происходит в интервале температур 1200–2500 К при давлениях 38 и более ГПа [6, 7]. В системе Fe – С при высоком давлении также образуется  $\epsilon$  – модификация твердого раствора [8].

Поскольку при тепловом ударе нагреваемый локальный объем материала быстро расширяется и оказывает давление на соседние холодные слои, то появляется ударная волна сжатия, которая распространяется в материале. Формирование ударной волны происходит при выполнении условия [9]

$$\frac{IS}{\tau} > C_e^4 \rho R,$$

где  $I$  и  $\tau$  – соответственно плотность мощности и длительность действия потока ионов;  $S$  – площадь облучения;  $C_e$  – скорость звука в облучаемом материале;  $\rho$  – плотность материала;  $R$  – длина пробега ионов в материале. Согласно расчетам [9], в случае облучения Fe потоков ионов при значениях  $IS/\tau \approx 10^{15}$  и  $C_e^4 \rho R \approx 10^{12}$  ( $I=10^8$  Вт/см $^2$ ;  $\tau=10^{-7}$  с;  $C_e=5 \cdot 10^5$  см/с;  $\rho=7,9$  г/см $^3$ ;  $R=10^{-4}$  см) начальное давление во фронте ударной волны составляет от 2 до 10 ГПа. Возникающие импульсы отдачи вследствие испарения и выброса материала из зоны прохождения импульсного электрического разряда создают дополнительное сжатие материала в твердой фазе. Расчеты авторов работы [10] свидетельствуют о том, что при импульсном облучении поверхности электронными и ионными пучками нано- и микросекундной длительности с плотностями мощности  $10^7$ – $10^{12}$  Вт/см $^2$  происходит разогрев приповерхностной области с градиентом температуры  $10^{10}$ – $10^{12}$  К/с, влекущий за собой возникновение высоких давлений и мощных волн термомеханических напряжений, переходящих в ударные волны мега- и гигабарного диапазона давлений. После прекращения ионного облучения скорости охлаждения составляют  $10^9$ – $10^{10}$  К/с.

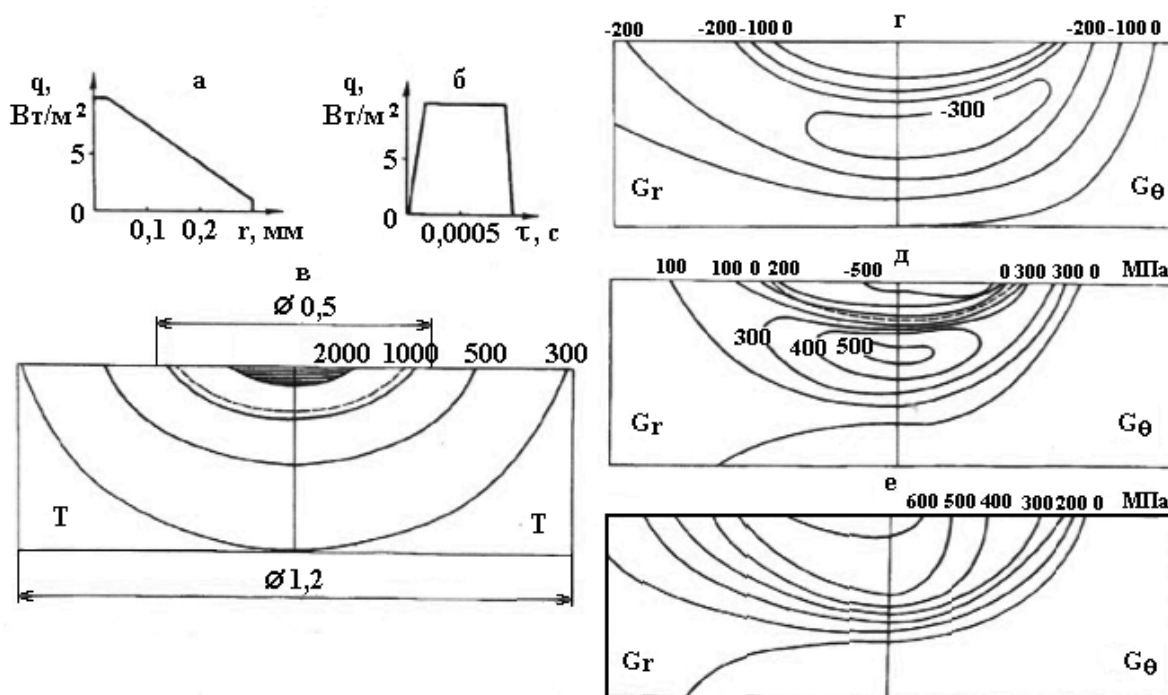
При ЭИЛ следствием воздействия на поверхность анода концентрированного импульсного потока электронов с большой плотностью мощности является тепловой взрыв, сопровождающийся выбросом в межэлектродное пространство струи ионизированного вещества, пара и мелкодисперсных капель материала анода. Образование анодной струи связано с развитием высокого давления в зоне микровзрыва, достигающего 1–10 ГПа [11]. Согласно данным в [12], последующий удар одной струи о поверхность катода происходит со скоростями не ниже  $\sim 1$ – $10$  км/с. Известно, что величина давления, возникающего при ударе кумулятивной струи в преграду со скоростью 5 км/с, составляет  $\sim 100$  ГПа [13]. Итак, изложенные данные подтверждают точку зрения Б.Р. Лазаренко и Н.И. Лазаренко и позволяют сделать вывод, что в процессе ЭИЛ при прохождении электрического разряда тока интенсивный тепловой нагрев локальной зоны катода с высоким градиентом температуры и одновременное ее импульсное нагружение высоким давлением при высокоскоростном ударе анодной струи приводят к образованию в локальном объеме материала катода неравновесного температурного поля, а также возбуждению волнового поля механических напряжений с высокими значениями амплитуд в ударной волне сжатия и создающихся волнах разгрузки и отражения. Поскольку закономерности протекания тепловых и термомеханических процессов при импульсных воздействиях потоков ионов и электронов на поверхность определяются плотностью мощности, длительностью импульса и пространственно-временной формой функции энерговыделения [10], то в зависимости от условий и технологических режимов ЭИЛ в материале возбуждаются термомеханические возмущения, которым соответствуют волны напряжений различной степени интенсивности, включая ударные волны, приводящие к появлению пластических течений и деформаций, фазово-структурных переходов и возникновению ударно-волновых явлений.

Примечательно, то что ряд явлений при ЭИЛ [1, 3, 12, 14–17] имеет сходство с ударно-волновыми эффектами, которые наблюдаются в экспериментах по ударному нагружению материалов [18] и происходят при воздействиях на поверхность концентрированных потоков энергии, например, лазерного излучения [19–21], облучения электронным [22] и ионным [9] пучками. Об этом свидетельствует характер разрушения материала поверхностного слоя при ЭИЛ в виде отрыва частиц от поверхности и расслоения с продольным расположением трещин к границе поверхности, выброс частиц в окружающую среду не во время действия электрического импульса тока, а после его завершения, формирование ультрадисперсной и мелкокристаллической структуры с большой степенью деформированности кристаллитов и высокой плотностью дислокаций, появление максимума микротвердости в глубине легированного поверхностного слоя и др. Так, откольное разрушение при ударно-волновом нагружении определяется как плоское отделение материала параллельно волновому фронту вследствие разрушения от действия растягивающих напряжений в направлении, перпендикулярном этому фронту [18]. При взаимодействии ультракоротких мощных лазерных импульсов с твердой поверхностью формирование ударной волны в гигабарном диапазоне давлений происходит, как правило, после окончания действия импульса сжатия [19]. Очевидно, что при ЭИЛ выброс расплавленного материала из зоны нагрева связан с прохождением волн разгрузки после окончания импульсного электрического разряда. Резонансное взаимодействие волн сжатия, первичных и вторичных волн разрежения около свободной поверхности или в толще формируемого белого слоя во время действия электрического разряда и его окончания может приводить как к откольному разрушению, так и к множественному отколу частиц с выбросом их из очага разрушения. Установлено [23], что при наличии фазового перехода  $\alpha - \text{Fe} \rightarrow \epsilon - \text{Fe}$  гладкий откол наблюдается при взаимодействии двух встречных ударных волн разрежения, а явление множественного откола связано с многоволновой структурой волн разгрузки. Поскольку при ударном воздействии на кристаллическую среду в ней наряду с известными типами волн (упругий предвестник, волна объемного упругого сжатия и др.) и вязким течением возникает сильнодиссипативная волна пластических поворотов, то это вызывает образование вблизи поверхности удара слоя с сильными кристаллографическими разориентировками и высокой плотностью дислокаций [24]. Формирование сильно фрагментированной структуры и появление в глубине поверхностного слоя закаленных сталей со структурой мартенсита двух максимумов микротвердости при облучении электронными пучками с умеренной плотностью мощности ( $10^7 - 10^9 \text{ Вт/см}^2$ ) связывают [22] с осуществлением деформационного упрочнения биполярными волнами напряжений, возбуждаемых вследствие проявления эффекта термоупругости. При этом наибольшая степень упрочнения достигается при воздействии на мартенсит волны, у которой амплитуды импульсов сжатия и разрежения близки по величине и незначительно превышают динамический предел текучести облучаемого материала. Показано [9], что на образование максимумов плотности дислокаций и микротвердости при облучении  $\alpha\text{-Fe}$  ионным пучком сказывается влияние градиента давления ударной волны и месторасположение формирования фронта ударной волны.

Анализ совокупности приведенных данных свидетельствует, что возникновение ОН при ЭИЛ обусловлено протеканием в моменты действия импульсных электрических разрядов взаимосвязанных процессов генерации и эволюции тепловых и термомеханических полей, которые порождают в локальных объемах материала катода-детали упругопластическое и неравновесное фазово-структурное состояния, переход из которых после прекращения импульсного разряда в стабильное состояние в условиях сверхбыстрого охлаждения приводит к появлению при разгрузке остаточных упругих деформаций и соответственно ОН. Механизм образования ОН при однократном воздействии на поверхность тела из стали 45 однократного электроискрового разряда иллюстрирует картина (см. рисунок) изменения теплового и напряженного состояния, полученная в работе [25] при решении несвязанной квазистатической задачи термоупругопластичности. Как видно, в центре нагреваемой зоны температура достигает 3000 К, а на глубине 0,5 мм она составляет всего 293 К. Поэтому мгновенный импульсный нагрев локального объема материала с высоким градиентом температуры вызывает его резкое расширение. Увеличению объема препятствуют холодные слои, окружающие локальную область нагрева, что приводит к большим временным сжимающим напряжениям и соответствующему градиенту пластических деформаций сжатия, зависящего от разности температур, коэффициента расширения материала и условий нагружения. Максимум величины напряжений находится в глубине приповерхностной области  $\sim 0,15$  мм, а по мере приближения к поверхности они уменьшаются из-за высокотемпературного пластического течения материала, и в зоне расплава, естественно, отсутствуют (рисунок, з). По окончании импульсного нагрева происходит мгновенное



охлаждение локального объема материала, сопровождающееся его сжатием. Этому препятствуют нижележащие холодные слои материала, результатом чего является развитие временных напряжений растяжения. Возникшая при нагреве пластическая деформация сжатия после установления нормальной температуры вызывает появление растягивающих ОН, максимальная величина которых порядка 600 МПа (рисунок, *е*) и не происходит предельного значения  $1,15 \sigma_T$  [26] ( $\sigma_T$  – предел текучести). В случае если при охлаждении в материале происходит фазовый переход с увеличением объема кристаллической фазы, то он приводит к появлению сжимающих ОН. Так, когда при температуре ниже 610 К протекает превращение аустенита в мартенсит, то это ведет к резкому увеличению удельного объема, результатом чего является образование сжимающих ОН порядка  $-500$  МПа (рисунок, *д*). Наоборот, если происходит формирование структур, сопровождающееся уменьшением удельного объема, то это приводит к повышению уровня ОН растяжения. Таким образом, итоговый знак и величина ОН зависят от того, какой вид напряжений, термомеханических и от фазовых превращений, играет преимущественную роль при формировании остаточного напряженного состояния после прекращения действия импульсного электрического разряда. Поскольку после ЭИЛ практически всегда наблюдается высокий уровень растягивающих ОН в наружном слое белой зоны, нередко превосходящий предел текучести материала до обработки, то очевидно, что доминирующим фактором в их образовании является термомеханический фактор, а превращения при формировании белого слоя с высокими механическими свойствами с твердостью до  $\sim 10$  и более ГПа [15, 27–29], по-видимому, происходят с уменьшением удельного объема фазовых структур.



Зависимость интенсивности теплового потока от радиуса (*а*) и времени (*б*); температурное поле в момент окончания нагрева (*в*). Поля радиальных  $\sigma_r$  и окружных  $\sigma_\theta$  напряжений: (*з*) – в момент окончания нагрева; (*д*) – с учетом мартенситного превращения в стали; (*е*) – без учета фазовых превращений.

Из фазовой диаграммы Т – Р для Fe [5–7] следует, что в области тройной точки (750 К,  $\sim 9,8$  ГПа) существуют переходы  $\alpha - \text{Fe}$  (ОЦК)  $\rightleftharpoons \varepsilon - \text{Fe}$  (ГПУ),  $\varepsilon - \text{Fe}$  (ГПУ)  $\rightleftharpoons \gamma - \text{Fe}$  (ГЦК) и  $\alpha - \text{Fe}$  (ОЦК)  $\rightleftharpoons \gamma - \text{Fe}$  (ГЦК). Согласно данным в [30], изменение удельного объема кристаллических решеток при этих фазовых превращениях составляет:

$$\begin{aligned} \Delta V (\text{ОЦК} \rightarrow \text{ГПУ}) &= \mp 0,34 \text{ см}^3/\text{моль}; \\ \Delta V (\text{ГПУ} \rightarrow \text{ГЦК}) &= \mp 0,13 \text{ см}^3/\text{моль}; \\ \Delta V (\text{ГЦК} \rightarrow \text{ОЦК}) &= \mp 0,21 \text{ см}^3/\text{моль}. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что повышению уровня ОН растяжения может способствовать превращение  $\alpha\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe}$  в случае отсутствия или незавершенности обратного перехода, которое сопровождается уменьшением удельного объема на величину  $-0,21 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Подтверждением тому служат наши данные [31], свидетельствующие о присутствии на дифрактограммах слабых линий  $\gamma\text{-Fe}$  после ЭИЛ стальной поверхности электродом из Fe. Поскольку переходы  $\varepsilon\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  и  $\varepsilon\text{-Fe} \rightarrow \gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$  после снятия давления сопровождаются увеличением удельного объема, то в случае их протекания по таким схемам при ЭИЛ должен был бы наблюдаться или низкий уровень ОН растяжения, либо появление даже сжимающих ОН. Однако экспериментальные данные говорят об обратном. Вполне очевидно, что трансформация  $\varepsilon$ -фазы высокого давления и, не исключено,  $\beta$ -фазы при формировании белой зоны происходит в условиях ударно-волнового нагружения при ЭИЛ по более сложному механизму, обусловленному многоволновой структурой волн нагрузки и разгрузки. Об этом свидетельствуют упомянутые выше результаты исследований [9, 22, 23], а также физическая модель [32] образования вторичных структур типа белой зоны. Согласно мнению Л.С. Палатника [32], в результате импульсных механических и баротермических воздействий в эвтектоидных и доэвтектоидных углеродистых и легированных сталях в ничтожные доли секунды возникает восемь каскадов мгновенных ступенчатых фазовых и структурных превращений, приводящих к образованию белой зоны со структурой, названной, эксмартенситом. Принимая к сведению, что при определенных условиях прохождения биполярной волны напряжений в локальных областях мартенсита возникает сильное поле временных растягивающих напряжений [22], то можно предположить о существовании на каких-то стадиях многоступенчатых фазово-структурных переходов при образовании белой зоны объемных изменений, приводящих к созданию при ЭИЛ значительных по величине растягивающих ОН. Поскольку развитие объемных изменений промежуточных кристаллических структур в течение столь короткого времени возникновения белого слоя весьма затруднительно исследовать имеющимися экспериментальными средствами, то численное моделирование может дать более полную картину механизма образования ОН с учетом ударно-волновых явлений при электроискровой обработке материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Золотых Б.Н.* Основные вопросы качественной теории электроискровой обработки в жидкой диэлектрической среде // Проблемы электрической обработки материалов. М., 1962. С. 5–43.
2. *DiBitonto D.D., Eubank P.T., Patel M.R., Barrufet M.A.* Theoretical models of the electrical discharge machining process. I. A simple cathode erosion model // J. Appl. Phys. 1989. V. 66. N 9. P. 4095–4103.
3. *Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И.* Электродинамическая теория искровой электрической эрозии металлов // Проблемы электрической обработки материалов. М., 1962. С. 44–51.
4. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. М., 1976.
5. *Тонков Е.Ю.* Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М., 1979.
6. *Saxena S.K., Dubrovinsky L.S., Haggkvist P., Cerenius Y., Shen G., Mao H.K.* Synchrotron X-ray Study of Iron at High Pressure and Temperature // Science. 1995. V. 269. P. 1703–1704.
7. *Yoo C.S., Akella J., Campbell A.J., Mao H.K., Hemley R.J.* Phase Diagram of Iron by in Situ X-ray Diffraction: Implications for Earth's Core // Science. 1995. V. 270. P. 1473–1474.
8. *Григорович В.К.* Периодический закон Менделеева и электронное строение атомов. М., 1966.
9. *Валяев А.Н., Погребняк А.Д., Лаврентьев В.И. и др.* Влияние градиента давления ударной волны в  $\alpha\text{-Fe}$ , облученном мощным ионным пучком, на появление максимума микротвердости на больших глубинах // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 3. С. 47–53.
10. *Блейхер Г.А., Кривобоков В.П., Пащенко О.В.* Диссипация энергии мощных импульсных пучков заряженных в твердом теле. Тепловые процессы // Изв. вузов. Физика. 1997. № 2. С. 67–89.
11. *Месяц Г.А.* Эктоны в вакуумной дуге // Письма в ЖЭТФ. Т.60. В.7. С. 514–517.
12. *Намитоков К.К.* Электроэрозионные явления. М., 1978.
13. *Кожушко А.А., Изотов А.Л., Лазарев В.Б., Баланкин А.С.* Гидродинамические модельные представления о проблеме динамической прочности материалов различной физико-химической природы // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. В. 9. С. 1171–1209.
14. *Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И.* Современный уровень развития электроискровой обработки металлов и некоторые научные проблемы этой области // Электроискровая обработка металлов. 1957. В. 1. С. 9–37.

15. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я. и др. Электроискровое легирование металлических поверхностей. Кишинев, 1985.
16. Палатник Л.С. Фазовые превращения при электроискровой обработке металлов и опыт установления критерия наблюдаемых взаимодействий // Докл. АН СССР. 1953. Т. 89. № 3. С. 455–457.
17. Палатник Л.С. Рентгенографические исследования превращений в поверхностном слое металлов, подвергшихся действию электрических разрядов // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1951. Т. 15. № 1. С. 80–86.
18. Канель Г.И., Фортвов В.Е. Механические свойства конденсированных средств при интенсивных импульсных воздействиях // Успехи механики (Adv.mech.). 1987. Т. 10. № 3. С. 3–82.
19. Костин В.В., Красюк И.К. Разрушение металлических мишеней лазерным импульсом // Изв. АН. Сер. физическая. 1997. Т. 61. № 7. С. 1359–1366.
20. Андреев Н.Е., Вейсман М.Е., Костин В.В., Фортвов В.Е. Влияние различных механизмов перераспределения энергии при действии лазерных импульсов на формирование ударных волн // Изв. АН. Сер. физическая. 1997. Т. 61. № 8. С. 1486–1490.
21. Бугров Н.В., Захаров Н.С. Ударные волны, генерируемые в твердых телах короткоимпульсным лазерным излучением // Изв. АН Сер. физическая. 1997. Т. 61. № 8. С. 1519–1525.
22. Иванов Ю.Ф., Итин В.И., Лыков С.В., Месяц Г.А. и др. Диссипация энергии волны напряжений и структурные изменения в сталях, облученных импульсным электронным пучком // Докл. АН СССР. 1991. Т. 321. № 6. С. 1192–1196.
23. Ноткина Е.А., Чижов А.В., Шмидт А.А. Моделирование разрушения упруго-пластических материалов, допускающих фазовый переход // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. № 18. С. 91–95.
24. Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов: В 2 т. / В.Е. Панин, В.Е. Егорушкин, П.В. Макаров и др. Новосибирск, 1995. Т. 1, Т. 2.
25. Морганюк В.С., Кобаско Н.И., Алексанян В.Д. Расчет теплового и напряженно-деформированного состояния стальных изделий при поверхностной обработке сосредоточенным источником энергии // Международный симпозиум по электрическим методам обработки. М., 1986. С. 149–152.
26. Биргер И.А. Остаточные напряжения. М., 1963.
27. Коваленко В.С., Верхотуров А.Д., Головкин Л.Ф. и др. Лазерное и электроэрозионное упрочнение материалов. М., 1986.
28. Научно-технический прогресс в машиностроении. Современные методы упрочнения поверхностей деталей машин. В. 9. / Под ред. К.В. Фролова. М., 1989. С. 103–204.
29. Технологические основы обеспечения качества машин / Под общ. ред. К.С. Колесникова. М., 1990.
30. Mao H.K., Bassett W.A., Takahashi T. Effect of Pressure on Crystal Structure and Lattice Parameters of Iron up to 300 kbar // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. N 1. P. 272–276.
31. Михайлов В.В., Игнатков Д.А., Пасинковский Е.А. и др. Структурно-фазовые превращения и остаточные напряжения после комбинированного упрочнения стальных деталей электроискровым легированием и электролитной химико-термической обработкой // Электронная обработка материалов. 1999. № 3. С. 4–9.
32. Палатник Л.С. “Эксмартенсит” в эвтектоидных сталях // Докл. АН СССР. 1987. Т. 297. № 2. С. 358–360.

Поступила 16.10.2000

### Summary

A mechanism of residual stresses formation at the surface electrosparking alloying is discussed.

---

А.Н. Жаров, А.И. Григорьев

## **КАПИЛЛЯРНЫЕ КОЛЕБАНИЯ ЗАРЯЖЕННОГО ПУЗЫРЬКА В ЖИДКОСТИ**

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия*

Во многих технических и технологических приложениях приходится сталкиваться с анализом устойчивости заряженных пузырьков в жидкости [1]. В частности, с заряженными пузырьками приходится сталкиваться при исследованиях: акустической и гидродинамической кавитаций; флотации и электрофлотации [2]; электроразряда в жидкости [3, 4]; фильтрации [5]; барботажа [6] и теплообмена [7], а также при обсуждении возможности выделения солей тяжелых металлов из водных растворов с помощью электроразряда [8] и использования кавитации для поддержания реакций синтеза легких ядер [9,10].

Если микропузырек образуется в такого рода процессах, то он может иметь избыточный электрический заряд. Его появление может быть связано в основном с двумя механизмами: оседанием ионов на стенках из внутренней области, и поступлением на стенки пузырька ионов окружающей жидкости или ионов примеси. Первый механизм имеет место при электроразряде, поскольку в этом случае образуется полость, заполненная плазмой. И если характерное время диффузии носителей зарядов разных знаков в плазме различно и меньше характерного времени рекомбинации, то часть заряда осядет на стенках полости, что и приведет к ее зарядению. Второй механизм характерен для пузырька, образовавшегося в рабочей камере электрогидродинамического насоса, где преобразование электрической энергии в механическую происходит за счет движения электроотрицательных молекул примеси. Оседание этих молекул на стенках пузырька и приводит к его зарядению.

Если имеет место первый механизм появления избыточного заряда, то его величина в основном определяется соотношением времен рекомбинации и диффузии носителей заряда в плазме. В случае же второго механизма величина заряда на стенке пузырька зависит от свойств поверхности раздела сред. В обоих случаях величина заряда на пузырьке может составить значительную величину и существенно повлиять на устойчивость пузырька.

1. Рассмотрим виртуально образовавшийся пузырек радиуса  $R_0$ , несущий заряд  $Q$ , находящийся в жидкости плотности  $\rho$ , кинематической вязкости  $\nu$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Будем считать, что в пузырьке находится совершенный газ давления  $P_{go}$ , подчиняющийся политропическому закону с показателем политропы  $\gamma$  и насыщенный пар давления  $P_V$ . Давление жидкости в окрестности неподвижного пузырька обозначим  $P_\infty$ , а коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость – газ –  $\sigma$ .

На границу пузырька будет действовать результирующее давление [11]:

$$P(R) = P_V + P_{go} \left( \frac{R_0}{R} \right)^{3\gamma} + \frac{Q^2}{8\pi\epsilon R^4} - \frac{2\sigma}{R} - P_\infty, \quad (1)$$

где  $R$  – текущий радиус пузырька. Если  $P(R) = 0$ , то пузырек находится в равновесном состоянии, если же  $P(R) > 0$ , – расширяется, если  $P(R) < 0$ , – сжимается.

Решая краевую задачу о произвольных движениях границы заряженного пузырька в жидкости, учтем реальные величины плотностей жидкости и газа в пузырьке, что позволит в первом

порядке малости по величине скорости среды пренебречь движением газа в пузырьке. Это возможно, поскольку из интеграла Коши-Лагранжа следует, что движение среды приводит к изменению давления на величину  $\delta P \sim \rho \partial \varphi / \partial t$ , пропорциональную плотности. Плотность же большинства жидкостей на три порядка больше плотности газа, поэтому в уравнении баланса давлений на границе раздела сред вкладом от изменения давления в газе можно пренебречь по сравнению с изменением давления в жидкости, что дает нам право считать газ неподвижным.

Математическая формулировка обсуждаемой линейризованной задачи представлена уравнением неразрывности жидкости [12]:

$$\operatorname{div} \vec{u} = 0; \quad (2)$$

и уравнением Навье-Стокса:

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \Delta \vec{u}. \quad (3)$$

На границе раздела сред, описываемой уравнением

$$F(\vec{r}, t) = r - R(t) - \xi(\vartheta, \varphi, t), \quad (4)$$

должны выполняться граничные условия:

кинематическое

$$r = R(t): \quad \frac{dR}{dt} + \frac{\partial \xi}{\partial t} = u_r; \quad (5)$$

динамические

$$r = R(t): \quad \frac{\partial u_\vartheta}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \vartheta} - \frac{u_\vartheta}{r} = 0; \quad (6)$$

$$r = R(t): \quad \frac{\partial u_\varphi}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \vartheta} \frac{\partial u_r}{\partial \varphi} - \frac{u_\varphi}{r} = 0; \quad (7)$$

$$r = R(t) + \xi: \quad P + P_\sigma - 2\rho\nu \frac{\partial u_r}{\partial r} - P_V - P_g - P_q = 0. \quad (8)$$

К системе уравнений (2)–(8) необходимо добавить уравнение состояния парогазовой смеси в пузырьке:

$$P(V) = P_V + P_g; \quad (9)$$

условие постоянства объема пузырька при колебаниях его формы, не сопровождающихся изменением объема:

$$\int_V dV = \frac{4\pi}{3} R^3(t); \quad (10)$$

и условие неподвижности центра масс

$$\int_V \vec{r} dV = 0, \quad (11)$$

где интегрирование ведется по всему объему пузырька.

**2.** Для скаляризации векторной краевой задачи (2)–(11), представим векторное поле скоростей в виде трех ортогональных составляющих [13]:

$$\vec{u} = \hat{N}_1 \cdot \psi_1(\vec{r}, t) + \hat{N}_2 \cdot \psi_2(\vec{r}, t) + \hat{N}_3 \cdot \psi_3(\vec{r}, t). \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{N}_1 &= \nabla; & \hat{N}_2 &= \nabla \times \vec{r}; & \hat{N}_3 &= \nabla \times (\nabla \times \vec{r}); \\ \hat{N}_1^+ &= -\nabla; & \hat{N}_2^+ &= \vec{r} \times \nabla; & \hat{N}_3^+ &= (\vec{r} \times \nabla) \times \nabla; \end{aligned} \quad (13)$$

а + означает эрмитовое сопряжение,  $\hat{N}_j$  – векторные дифференциальные операторы.

Подставляя (12) в (2) и используя (13), получаем

$$\Delta \psi_1 = 0. \quad (14)$$

Решение уравнения (14) в жидкости (при  $r > R$ ) легко выписывается в виде ряда по сферическим функциям:

$$\psi_1(\vec{r}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} \frac{C_{nm}^1(t)}{r^{n+1}} Y_{nm}(\mathcal{G}, \varphi). \quad (15)$$

В (15) слагаемые, соответствующие нулевой моде  $n = 0$ , отвечающие радиальным осцилляциям стенки пузырька и колебаниям его формы в окрестности сферы, происходящие без изменения объема, отделяются:

$$\psi_1(\vec{r}, t) = \frac{C_{00}^1(t)}{r} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} \frac{C_{nm}^1(t)}{r^{n+1}} Y_{nm}(\mathcal{G}, \varphi) = \psi_1^{(r)} + \psi_1^{(s)}, \quad (16)$$

где  $\psi_1^{(s)}$  описывает капиллярные колебания формы при постоянном объеме, а  $\psi_1^{(r)}$  – радиальные движения.

Учитывая (16), разложение поля скоростей (12) запишем в виде

$$\vec{u} = \hat{N}_1 \cdot \psi_1^{(r)}(\vec{r}, t) + \hat{N}_1 \cdot \psi_1^{(s)}(\vec{r}, t) + \hat{N}_2 \cdot \psi_2(\vec{r}, t) + \hat{N}_3 \cdot \psi_3(\vec{r}, t). \quad (17)$$

По аналогии с потенциальной составляющей скорости возмущение поверхности пузырька разложим в ряд по сферическим функциям

$$\xi = \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} Z_{nm}(t) Y_{nm}, \quad (18)$$

где учтено условие постоянства объема (10) при капиллярных колебаниях пузырька, которое дает  $Z_{00}(t) = 0$  и условие неподвижности центра масс пузырька (11) –  $Z_{1m}(t) = 0$ .

Давление в жидкости, лапласовское и электрическое давления представим так же в виде двух слагаемых, отвечающих за радиальные колебания (с индексом  $(r)$ ) и за колебания формы (с индексом  $(s)$ ) [14]

$$P = P^{(r)} + P^{(s)}; \quad (19)$$

$$P_{\sigma} = \frac{2\sigma}{R(t)} + \frac{\sigma}{R^2(t)} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} (n-1)(n+2) Z_{nm}(t) Y_{nm} \equiv P_{\sigma}^{(r)} + P_{\sigma}^{(s)}; \quad (20)$$

$$P_q = \frac{Q^2}{8\pi\epsilon R^4(t)} + \frac{Q^2}{4\pi\epsilon R^5(t)} \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} (n-1) Z_{nm}(t) Y_{nm} \equiv P_q^{(r)} + P_q^{(s)}. \quad (21)$$

Подставив разложение (17) в уравнение Навье–Стокса (3) и используя (19), получаем четыре уравнения на скалярные функции

$$P^{(r)} = P_{\infty} - \rho \frac{\partial \psi_1^{(r)}}{\partial t}; \quad (22)$$

$$P^{(s)} = -\rho \frac{\partial \psi_1^{(s)}}{\partial t}; \quad (23)$$

$$\frac{\partial \psi_j}{\partial t} = \nu \Delta \psi_j; \quad j = 2, 3. \quad (24)$$

С учетом того, что  $n \geq 2$ , решение уравнения (24), ограниченное при  $r \rightarrow \infty$ , запишем в виде [15]:

$$\psi_j = \sum_{n=2}^{\infty} \sum_{m=-n}^{m=n} C_{nm}^j k_n \left( \sqrt{\frac{S}{\nu}} r \right) Y_{nm} e^{St}, \quad j = 2, 3. \quad (25)$$

где  $k_n(z)$  – модифицированная сферическая функция Бесселя третьего рода,  $S$  – собственное число, имеющее размерность частоты.

Подставляя (17) в граничные условия (5)–(8), используя (18)–(24) получаем

$$r = R(t): \quad \frac{dR}{dt} = \frac{\partial \psi_1^{(r)}}{\partial r}; \quad (26)$$

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\partial \psi_1^{(s)}}{\partial r} - \frac{1}{r} \Delta_\Omega \psi_3; \quad (27)$$

$$2 \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\psi_1^{(s)}}{r} \right) + \frac{\partial^2 \psi_3}{\partial r^2} - \frac{1}{r^2} (2 + \Delta_\Omega) \psi_3 = 0; \quad (28)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\psi_2}{r} \right) = 0; \quad (29)$$

$$P^{(r)} + P_\sigma^{(r)} - 2 \rho \nu \frac{\partial^2 \psi_1^{(r)}}{\partial r^2} - P_V - P_g - P_q^{(r)} = 0; \quad (30)$$

$$P^{(s)} + P_\sigma^{(s)} - 2 \rho \nu \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial \psi_1^{(s)}}{\partial r} - \frac{1}{r} \Delta_\Omega \psi_3 \right) - P_q^{(s)} = 0. \quad (31)$$

Из (26)–(31) видно, что задача разбивается на две: задачу определения центрально симметричных радиальных осцилляций пузырька и задачу определения спектра капиллярных волн на поверхности пузырька постоянного объема.

3. Рассмотрим первую из них. Подставим выражение для  $\psi_1^{(r)} = C_{00}^1(t)/r$  в кинематическое граничное условие (26), определим константу  $C_{00}^1(t)$ , и получим выражение

$$\psi_1^{(r)} = -\frac{R^2(t)}{r} \frac{dR(t)}{dt}. \quad (32)$$

Подставляя (32) в динамическое граничное условие (30) и учитывая (1), (20), (21), получим уравнение, описывающее радиальные движения пузырька

$$R(t) \frac{d^2 R(t)}{dt^2} + 2 \left( \frac{dR(t)}{dt} \right)^2 + \frac{4 \nu}{R(t)} \frac{dR(t)}{dt} - \frac{1}{\rho} P(R(t)) = 0. \quad (33)$$

Данное уравнение является обыкновенным однородным нелинейным дифференциальным уравнением второго порядка. Оно отличается от хорошо известного уравнения Рэлея (выведенного из нелинеаризованного уравнения Навье–Стокса) только коэффициентом при квадрате первой производной, поскольку получено из уравнений линейной гидродинамики. Однако на линейный анализ устойчивости этот факт не оказывает влияния, поэтому исследование радиальных движений пузырька в жидкости можно провести путем линеаризации уравнения (33) в окрестности равновесного состояния (точки покоя), характеризующегося условием  $P(R) = 0$  (см. например [11]).

В частности, представляя радиус пузырька в виде  $R(t) = R + \delta R(t)$ , где  $\delta R(t)$  – величина первого порядка малости, и подставляя его в (33), получим линейное однородное дифференциальное уравнение с постоянными коэффициентами

$$R \frac{d^2 \delta R(t)}{dt^2} + \frac{4 \nu}{R} \frac{d \delta R(t)}{dt} - \frac{1}{\rho} \frac{dP(R)}{dR} \delta R(t) = 0, \quad (34)$$

для которого характеристическое уравнение имеет вид:

$$R \lambda^2 + \frac{4 \nu}{R} \lambda - \frac{1}{\rho} \frac{dP(R)}{dR} = 0. \quad (35)$$

Откуда

$$\lambda = -\frac{2 \nu}{R^2} \pm \sqrt{\frac{4 \nu^2}{R^4} + \frac{1}{\rho R} \frac{dP(R)}{dR}}. \quad (36)$$

Из (36) видно, что радиальные движения пузырька  $\sim e^{\lambda t}$  могут быть как устойчивы, так и неустойчивы в зависимости от величины и знака производной  $dP(R)/dR$ , которая для различных

равновесных состояний пузырька может иметь разные знаки. Подробный анализ устойчивости радиальных осцилляций пузырька дан в [11] и поэтому на нем останавливаться более детально.

4. Для исследования устойчивости капиллярных колебаний формы пузырька при постоянном объеме примем, что возмущение поверхности  $\xi$  и потенциальная функция  $\psi_1^{(s)}$  зависят от времени экспоненциально  $e^{St}$ , то есть положим  $Z_{nm}(t) = Z_{nm} e^{St}$  и  $C_{nm}^1(t) = C_{nm}^1 e^{St}$ .

Поскольку в выражении  $R(t) = R + \delta R(t)$ , зависящая от времени компонента  $\delta R(t)$  – величина первого порядка малости, граничные условия (27) – (29), (31) будем относить к равновесному состоянию  $r = R$ . С учетом вышесказанного подстановка (16), (18), (20), (21), (23), (25) в (27)–(29), (31) с учетом рекуррентных соотношений для модифицированных сферических функций Бесселя третьего рода [15]

$$\frac{d k_n(z)}{d z} = -\frac{n+1}{z} k_n(z) - k_{n-1}(z);$$

$$\frac{d^2 k_n(z)}{d z^2} = \left(1 + \frac{(n+1)(n+2)}{z^2}\right) k_n(z) + \frac{2}{z} k_{n-1}(z); \quad (37)$$

приводит к дисперсионному уравнению вида

$$S^2 + \frac{2\nu S(n+2)}{R^2} \left(2n+1 - \frac{2(n^2-1)}{R} \frac{\sqrt{\nu} k_{n-1}(\sqrt{S\nu^{-1}R})}{k_n(\sqrt{S\nu^{-1}R})}\right) \left(1 + \frac{2}{R} \frac{\sqrt{\nu} k_{n-1}(\sqrt{S\nu^{-1}R})}{k_n(\sqrt{S\nu^{-1}R})}\right)^{-1} + \frac{(n+1)(n-1)(n+2)}{\rho R^3} \left(\sigma - \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon(n+2)R^3}\right) = 0. \quad (38)$$

Анализ уравнения (38), определяющего спектр капиллярных движений поверхности пузырька, реализующихся при постоянном объеме, можно провести численно, но в асимптотических ситуациях мало- и сильновязкой жидкости нетрудно получить аналитические зависимости.

5. Рассмотрим случай маловязкой жидкости. При этом будем считать, что вязкость жидкости настолько мала, что  $\nu \ll R^2 S$ . В этом случае аргумент сферической цилиндрической функции  $\sqrt{S\nu^{-1}R} \gg 1$ , а отношение функций

$$\frac{k_{n-1}(\sqrt{S\nu^{-1}R})}{k_n(\sqrt{S\nu^{-1}R})} = 1 + O(\sqrt{\nu}). \quad (39)$$

Подставляя (39) в дисперсионное уравнение (38), получаем

$$S^2 + \frac{2\nu S(n+2)(2n+1)}{R^2} + \frac{(n+1)(n-1)(n+2)}{\rho R^3} \left(\sigma - \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon(n+2)R^3}\right) = 0. \quad (40)$$

Откуда комплексная частота определяется выражением

$$S = -\frac{\nu(n+2)(2n+1)}{R^2} \pm i\sqrt{\omega_0^2 - \frac{\nu^2(n+2)^2(2n+1)^2}{R^4}}, \quad (41)$$

где  $\omega_0^2$  обозначен квадрат частоты капиллярных колебаний пузырька в идеальной жидкости

$$\omega_0^2 = \frac{(n+1)(n-1)(n+2)}{\rho R^3} \left(\sigma - \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon(n+2)R^3}\right). \quad (42)$$

Из (41) видно, что неустойчивость пузырька по отношению к деформации при постоянном объеме, характеризующаяся условием  $S \geq 0$ , наступает, если



$$\begin{cases} \sigma - \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon(n+2)R^3} \leq 0; \\ P(R) = P_V + P_{g0} \left(\frac{R_0}{R}\right)^{3\gamma} + \frac{Q^2}{8\pi\varepsilon R^4} - \frac{2}{R} \sigma - P_\infty = 0, \end{cases} \quad (43)$$

где второе уравнение учитывает тот факт, что задача решается линеаризацией в окрестности равновесного состояния.

Из (43) видно, что пузырек становится неустойчивым, когда электрическое давление равно лапласовскому, а давление парогазовой смеси равно давлению в жидкости. Данный вывод физически ясен, поскольку если давление смеси в пузырьке больше давления в жидкости, то любое тепловое искажение формы поверхности сглаживается разностью между высоким внутренним давлением смеси и небольшим давлением в жидкости. Если же давление парогазовой смеси меньше давления в жидкости, то тепловое искажение поверхности будет увеличиваться под действием перепада давлений: высокого давления в жидкости и низкого парогазовой смеси в пузырьке.

Учитывая, что неустойчивой становится прежде всего вторая мода, из (43) легко определить условие неустойчивости по отношению к изменению формы пузырька

$$\frac{Q^2}{16\pi\varepsilon\sigma R_0^3} \geq \sqrt{\frac{P_{g0}}{P_\infty - P_V}}. \quad (44)$$

Кроме того, из выражения (41) для комплексной частоты видно, что декремент затухания поверхностных колебаний пузырька в слабовязкой жидкости пропорционален вязкости и определяется выражением

$$\operatorname{Re} S = -\frac{\nu(n+2)(2n+1)}{R^2}, \quad (45)$$

известным еще Лэмбу [16].

**6.** Для случая сильновязкой жидкости, когда  $\nu \gg R^2 S$ , аргумент сферической функции стремится к нулю, а отношение функций

$$\frac{k_{n-1}(\sqrt{S\nu^{-1}}R)}{k_n(\sqrt{S\nu^{-1}}R)} = \frac{R}{2n-1} \sqrt{\frac{S}{\nu}} + O\left(\frac{1}{\nu}\right), \quad (44)$$

дисперсионное уравнение (38) принимает вид

$$S^2 + \frac{2\nu S}{R^2} \frac{(n+2)(2n^2+1)}{(2n+1)} + \frac{(n+1)(n-1)(n+2)}{\rho R^3} \left( \sigma - \frac{Q^2}{4\pi\varepsilon(n+2)R^3} \right) = 0. \quad (45)$$

Из которого находим

$$S_1 = -\frac{\omega_0^2 R^2}{2\nu} \frac{2n+1}{(n+2)(2n^2+1)} + O\left(\frac{1}{\nu^3}\right); \quad S_2 = -\frac{2\nu(n+2)(2n^2+1)}{R^2} \frac{1}{2n+1} + O\left(\frac{1}{\nu}\right). \quad (46)$$

Из (46) видно, что неустойчивость пузырька для сильновязкой жидкости, как и для мало-вязкой, наступает при  $\omega_0^2 \leq 0$ , но величина инкремента неустойчивости будет весьма малой, так как  $\omega_0 \ll \nu R^{-2}$ . Интересно отметить, что величина инкремента неустойчивости заряженного пузырька, как и для заряженной вязкой капли [17] оказывается обратно пропорциональной вязкости.

При  $\omega_0^2 > 0$  оба корня (46) отрицательны и определяют декременты затухания капиллярных движений поверхности пузырька. Причем первый из корней много меньше второго и поэтому, как и для случая волн на плоской поверхности вязкой жидкости [18], он и представляет наибольший инте-

рес с физической точки зрения, поскольку движения, соответствующие второму корню, быстро затухают.

**7. Заключение.** Неустойчивость пузырька по отношению к изменению формы имеет место только в случае, когда давление в жидкости больше давления насыщенных паров газа в пузырьке. Неустойчивость же пузырька по отношению к изменению объема, напротив, наблюдается только в том случае, если давление жидкости меньше давления насыщенного пара в пузырьке. При этом наличие заряда на пузырьке приводит к существенному снижению критического давления в жидкости, при котором наступает неустойчивость формы. Увеличение вязкости жидкости приводит к уменьшению инкремента неустойчивости. Влияние вязкости на декремент затухания является различным для случаев мало- и сильновязкой жидкости. Так, в маловязкой жидкости декременты затухания поверхностной и радиальной составляющих увеличиваются линейно с увеличением вязкости. А при большой вязкости декремент поверхностной составляющей уменьшается, в то время как радиальной продолжает увеличиваться.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Жаров А.Н., Ширяева С.О.* Заряженные пузырьки в жидкости (обзор) // Электронная обработка материалов. 1999. № 6. С. 9–22.
2. *Дрояронов А.Л.* Теоретические основы флотационного комплекса // Там же. 1993. № 4. С. 39–49.
3. *Скорых В.В.* Влияние пузырьков газа на зажигание разряда в воде // ЖТФ.1986. Т. 56. Вып. 8. С. 1569–1572.
4. *Климкин В.Ф.* Механизмы электрического пробоя воды с острейного анода в наносекундном диапазоне // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 4. С. 54–58.
5. *Хасанов М.М.* Исследование устойчивости фильтрации жидкостей с зародышами газа // Изв. АН СССР. МЖГ. 1994. № 2. С. 66–73.
6. *Зеленко В.Л., Мясников В.П.* Стационарные режимы при барботаже газа в колонне с вертикальными вставками // Изв. АН. СССР. МЖГ. 1992. № 3. С.59–68.
7. *Болога М.К., Климов С.М., Чучкалов С.И.* Теплообмен и гидродинамика двухфазных потоков при электрическом воздействии // Электронная обработка материалов. 1992. № 2. С. 52–57.
8. *Малинин А.Н., Сабинин В.Е., Сидоров А.Н.* Эффекты взаимодействия электрического тока на водные растворы электролитов // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 1. С. 57–61.
9. *Липсон А.Г., Клюев В.А., Дерягин Б.В. и др.* Наблюдение нейтронов при кавитационном воздействии на дейтерийсодержащие среды. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 19. С. 89–93.
10. *Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Дерягин Б.В. и др.* Воспроизводимая эмиссия нейтронов при комбинационном воздействии кавитации и электролиза на поверхность титанового катода в электролитах на основе тяжелой воды // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 21. С. 33–37.
11. *Григорьев А.И., Жаров А.Н.* Устойчивость равновесных состояний заряженных пузырей в диэлектрической жидкости // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 4. С. 8–13.
12. *Жакин А.И.* // Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. № 2. С. 14–20.
13. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М., 1986.
14. *Ширяева С.О., Лазарянц А.Э., Григорьев А.И. и др.* Метод скаляризации векторных краевых задач // Препринт ИМРАН №27. Ярославль. 1994.
15. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М., 1982.
16. Справочник по специальным функциям. М., 1979.
17. *Ламб Г.* Гидродинамика. М., 1947.
18. *Ширяева С.О.* О влиянии вязкости на характерное время развития неустойчивости заряженной капли // ЖТФ. 2000. Т.70. Вып. 9. С. 30–36.
19. *Левич В.Г.* Физико-химическая гидродинамика. М., 1952.

Поступила 24.01.2001

## Summary

The stability and capillary fluctuations of charged bubble in incompressible viscous liquid relate to virtual deformation of form and volume are researched. The zones of physical parameters under which exists instability of axial symmetric surface and central symmetric radial moving of the bubble wall are defined. The analytical asymptotic expressions for rate of damping are received for axial symmetric capillary fluctuations of bubble when viscosity is small or heavy.

## ОБ ЭФФЕКТЕ БЫСТРОГО РАССЕИВАНИЯ ОПТИЧЕСКИ ПЛОТНЫХ ДЫМОВЫХ И ПЫЛЕВЫХ АЭРОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

*Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,  
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия*

1. При очистке газовых потоков от твердых частиц наибольшую трудность представляет улавливание высокодисперсных фракций с характерным линейным размером  $l < 1$  мкм. Эффективным способом очистки таких потоков является электризация твердых частиц с последующим осаждением в сильных электрических полях – то есть широко известная идея электрофильтра. В нижеследующем сообщении показано, что существует еще один эффективный механизм подавления оптически плотных пыли или дыма путем диспергирования в них высокодисперсного сильно заряженного жидко-капельного аэрозоля.

Эффект рассеяния оптически плотного аэрозоля (пыли, дыма или тумана) за характерное время  $\sim 100$  с при введении в него униполярно заряженного жидко-капельного аэрозоля известен уже более полувека [1]. Но отсутствие адекватного теоретического истолкования явления препятствует его эффективному практическому использованию, хотя накопление экспериментальных данных идет непрерывно [2–5]. На первой стадии теоретического осмысливания феномена [1] определяющая роль в истолковании обсуждаемого явления отводилась (без проведения каких-либо оценок) электрической коагуляции аэрозоля. Однако такое объяснение не согласуется с реально регистрируемыми малыми характерными временами рассеяния аэрозоля. Электростатическая коагуляция пыли, дыма или капель тумана на крупных ( $\sim 30$  мкм) заряженных каплях воды, происходящая за счет быстро убывающих с расстоянием электрических индукционных сил, может привести к заметному уменьшению счетной концентрации аэрозоля на временных интервалах, на два-три порядка больших, чем реально наблюдаемые [2–5]. В [6–7] были развиты теоретические представления о физических закономерностях подавления оптически плотного аэрозоля, основанные на представлениях о распаде сильно заряженных капель, вводимых в оптически плотный аэрозоль, сопровождающимся эмиссией такими каплями сотен высокодисперсных сильно заряженных капелек [8], обладающих высокой подвижностью и скоростью коагуляции с частицами дыма или пыли, с последующим электростатическим отталкиванием образующихся агломератов. Идея, предложенная в [6–7], дает хорошее согласие с экспериментальными данными при расчетах на модельном идеализированном оптически плотном аэрозоле. Однако остается не ясным за счет какого физического механизма происходит улучшение оптических характеристик аэрозоля. Теоретически возможны четыре варианта: 1) коагуляция сильно заряженных капелек воды с несколькими частицами исходного аэрозоля, сопровождающаяся электростатическим расталкиванием частиц с увеличением расстояния между ними; 2) коагуляция капелек воды с частицами аэрозоля в крупные агломераты, оседающие под действием силы тяжести; 3) коагуляция капелек воды с частицами аэрозоля в крупные агломераты с последующим электростатическим расталкиванием частиц с увеличением расстояния между ними; 4) комбинация второго и третьего механизмов – решающее слово остается за экспериментом.

2. Эксперименты проводились в аэрозольной камере (см. рис. 1) объемом  $24 \text{ м}^3$ . Задымление осуществлялось в беспламенном режиме с помощью дымогенератора, работавшего при температуре  $\approx 500$  К. О степени задымленности судили по оптической прозрачности среды по показателем трансмиссометра. В качестве источника света использовался лазер ЛГН-105, ориентированный вдоль одной из диагоналей камеры. Фотоприемником служил фотодиод типа ФД-27К. Величина фототока  $I(t)$  регистрировалась самописцем типа ПДП 4-002, в относительных единицах. Параллельно измерялась счетная концентрация дымовых частиц с помощью ультрамикроскопа ВДК-4. Определялась массовая концентрация дымовых частиц путем улавливания их на абсолютный фильтр АФА-ДП-3. С помощью электрометра ВК-2-16 измерялся объемный заряд дисперсной фазы.

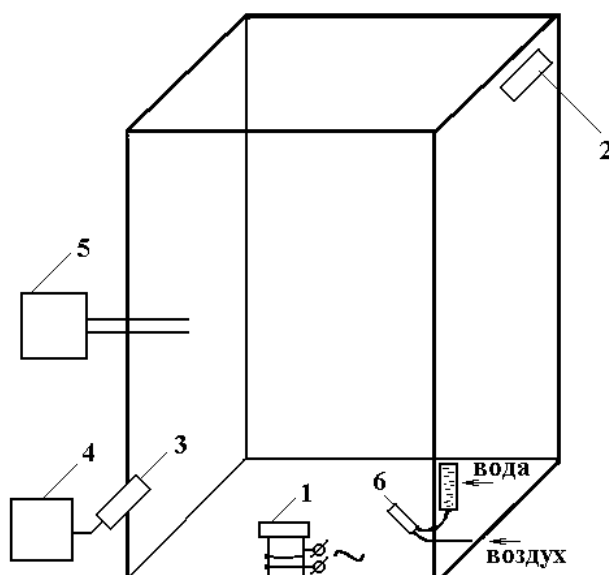


Рис. 1. Экспериментальный стенд: 1 – дымогенератор; 2 – лазер ЛГН-105; 3 – фотодиод ФД-27К; 4 – самописец ПДП 4-002; 5 – ультрамикроскоп ВДК-4; 6 – генератор заряженного водного аэрозоля.

Задымление прекращалось по достижении заранее установленной величины фототока. Задымленная среда выдерживалась в течение 10 минут для достижения однородности. Начальные параметры задымленной среды были следующими:  $T=298$  К, относительная влажность  $E=70\%$ , счетная концентрация частиц дыма  $n=7 \cdot 10^6$  см<sup>-3</sup>, при среднем диаметре  $d \approx 0,3$  мкм, объемная концентрация  $C=0,3$  г/м<sup>3</sup>, расстояние визуальной видимости белого объекта размером  $100 \times 100$  см<sup>2</sup> равно  $L=0,3$  м. Самопроизвольный без внешнего воздействия распад дыма с указанными характеристиками происходил за  $\approx 100$  мин.

Затем в камеру подавался заряженный водный аэрозоль, получившийся путем пневматического распыливания воды с одновременной индукционной зарядкой капель [9]. В качестве диспергирующего газа использовался сжатый воздух с давлением  $3 \cdot 10^6$  Па, факел распыла организовался по большой диагонали камеры. Распределение капель по размерам в факеле распыливания имело вид

$$dN \sim r^p \exp(-\beta r^q) dr,$$

$p \approx 2$ ,  $q \approx 0,75$ , с максимумом при  $r \approx 2$  мкм.

В ходе эксперимента выяснилось, что наиболее быстрое снижение счетной концентрации аэрозольных частиц происходило при воздействии на задымленную среду каплями воды со средним размером  $d_{cp} = 5$  мкм, несущими заряд, соответствующий значению параметра Рэля  $W = q^2/16\pi\sigma r^3 \approx 0,2$  от предельного. В камеру при этом распылялось  $m = 40$  г воды за 90 с. После прекращения распыливания результирующая аэрозольная система быстро в течение 40–50 с распадалась. Счетная концентрация дымовых частиц при этом уменьшалась на 93%, визуальная видимость увеличивалась с 0,3 м до 4,5 м, а изменение их весовой объемной концентрации  $C$  в результате воздействия водного аэрозоля не отличалось от соответствующего изменения при самопроизвольном распаде дыма. Это указывает на то, что действие заряженных капелек воды на задымленную среду носит объемный характер, то есть физическая причина наблюдаемого эффекта состоит в быстрой коагуляции дымовых частиц и капель воды.

О кинетике распада аэродисперсной системы судили по изменению во времени величины фототока трансмиссометра (рис. 2), величина которого растет с уменьшением концентрации частиц  $n$ . На рис. 2–4 точками с индексом  $H$  и  $K$  обозначены начало и конец распыливания воды. Кривая  $I$  соответствует оптимальному режиму воздействия ( $d = 5$  мкм;  $m = 40$  г). По мере увеличения  $m$  монотонный характер изменения  $I(t)$  нарушается. Уже при распылении примерно 65 г воды в системе образуется неустойчивый туман. Величина  $I(t)$  резко падает еще до точки окончания распыливания, что соответствует ухудшению условий прохождения излучения сквозь аэрозоль. После распада тумана  $I(t)$  снова начинает расти до полного распада результирующего аэрозоля. Сказанное иллюстрируется

рис.2а, где участок немонотонного хода зависимости  $I(t)$ , связанный с образованием тумана, приведен в более крупном масштабе. Кривая 2 на рис. 2 соответствует распылению в системе 90 г воды, а кривая 3 – распылению 130 г воды. Погрешность измерений величины тока  $I(t)$  указана на рис. 2 вертикальными черточками на всех трех кривых.

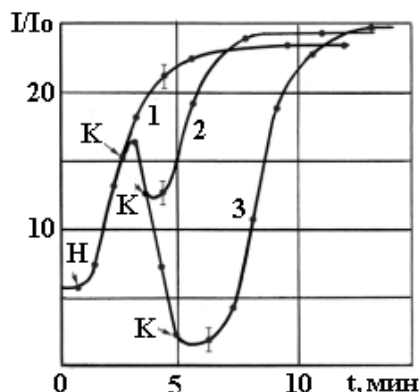


Рис. 2. Зависимость прозрачности (в относительных единицах) аэрозольной системы от времени наблюдения при распыливании в ней заряженного водного аэрозоля: 1)  $m = 40$  г; 2)  $m = 90$  г; 3)  $m = 130$  г.

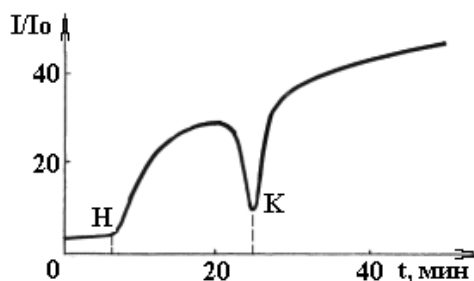


Рис. 2,а. Немонотонная зависимость прозрачности (в относительных единицах) аэрозольной системы от времени наблюдения при существенно более длительном (чем оптимальное) введении заряженного водного аэрозоля при  $E = 5$  кВ/см.

На рис. 3 приведены зависимости  $I(t)$  в относительных единицах в зависимости от времени, снятые при различных величинах напряженности поля  $E$  на электродах форсунки, через которую шло распыление (при различных условиях для индукционной зарядки капель). Несложно видеть, что оптическая плотность аэрозольной системы увеличивается тем быстрее, чем больше напряженность поля  $E$ , подаваемого на электроды (то есть чем больше заряды отдельных капель).

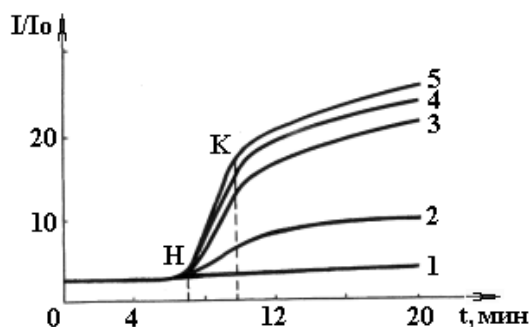


Рис. 3. Зависимость прозрачности (в относительных единицах) аэрозольной системы от времени наблюдения при различных напряженностях электростатического поля, подаваемого на электроды форсунки. 1 –  $E = 0$ ; 2 –  $E = 1$  кВ/см; 3 –  $E = 2$  кВ/см; 4 –  $E = 3$  кВ/см; 5 –  $E = 4$  кВ/см.

На рис. 4 приведена зависимость массовой концентрации дымовых частиц  $C$  от времени при введении в дымный аэрозоль сильно (при  $E = 5$  кВ/см) заряженного водного аэрозоля. Очевидно, быстрое снижение массовой концентрации дымовых частиц в течение времени воздействия заряженным водным аэрозолем.

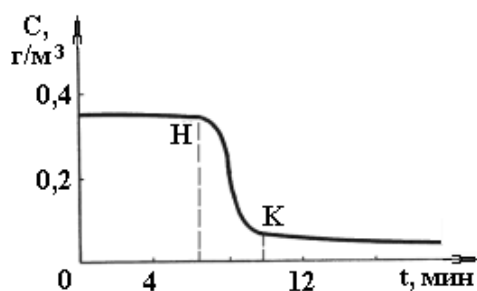


Рис. 4. Зависимость массовой концентрации дымовых частиц  $C$  от времени  $t$  при введении в дымный аэрозоль сильно заряженного водного аэрозоля.

В экспериментах было обнаружено, что эффект дымоподавления сильно зависит от положения максимума в спектре распределения водного аэрозоля по размерам и снижается при его смещении как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения среднего диаметра капель по сравнению с  $d_{cp} = 5$  мкм. Распыление в объеме тех же массовых количеств незаряженного водного аэрозоля не приводило к сколь-нибудь заметному ускорению процесса рассеяния дыма. Униполярная и биполярная зарядка дыма без введения в объем водного аэрозоля также не давала заметного эффекта. Это указывает на определяющую роль в дымоподавлении именно заряженного водного аэрозоля.

3. Результаты экспериментов показали, что при естественном развитии дыма с концентрацией  $\sim 10^6$  см<sup>-3</sup> в замкнутом объеме броуновская коагуляция не приводит к существенному увеличению радиуса агломератов частиц дыма, достаточных для включения гравитационных эффектов (для выпадения крупных частиц на дно) даже за несколько часов. Об этом свидетельствует снятая экспериментально зависимость величины фототока от концентрации частиц дыма  $I=I(C)$  при естественном распаде аэрозоля без всяких внешних воздействий, обозначенная на рис.5 кружочками: первый кружочек соответствует 5 мин от начала процесса, второй – 20 мин., третий и все последующие экспериментальные точки – снимались через 40 мин друг после друга (последний седьмой кружочек соответствует 200 мин). Соответствующая теоретическая кривая для закона Бугера обозначена цифрой 1. Сам закон Бугера

$$F/F_0 = \exp(-\gamma \cdot l) \quad (1)$$

показывает во сколько раз ослабляется световой поток, проходя в среде с коэффициентом экстинкции  $\gamma$  расстояние  $l$ . Для нижеследующих рассуждений важно, что коэффициент экстинкции  $\gamma$  пропорционален квадрату линейного размера (площади поперечного сечения) рассеивающей свет частицы [11]. Кроме того из (1) следует аналогичное соотношение для интенсивности фототока в аэрозольной камере:

$$I/I_0 = \exp(-\gamma \cdot l). \quad (2)$$

Кривые на рис. 5 как раз и рассчитаны по соотношению (2).

При введении (в течение  $\approx 180$  с) в аэрозоль заряженного водного аэрозоля, из расчета  $4 \text{ г}$  на  $1 \text{ м}^3$ , экспериментальные точки, обозначенные крестиками, укладываются на теоретическую кривую 2, которой соответствует в четыре раза большее значение показателя степени в законе Бугера, то есть в четыре раза большее значение коэффициента экстинкции  $\gamma$ . Это свидетельствует об укрупнении вдвое характерного линейного размера частиц дыма на стадии его зарядки при введении заряженного водного аэрозоля (обозначено на рис.5 пунктиром). По окончании введения заряженного водного аэрозоля укрупнения частиц дыма и изменения  $\gamma$  не происходило, на что указывает отличное согласие экспериментальных точек с монотонной кривой 2, соответствующей закону Бугера с большим значением коэффициента экстинкции. Отметим, что в этой серии опытов первая экспериментальная точка снималась через 15 минут после введения заряженного водного аэрозоля, а все последующие – через 25 минут друг после друга.

4. Заряженный водный аэрозоль, распыливаемый в задымленной среде при вышеуказанных условиях будет интенсивно испаряться. И когда размер капель уменьшится до предельных в смысле устойчивости по Рэлею (при имеющихся на них зарядах) капли претерпят неустойчивость и распадутся, сбросив часть заряда и массы. Термодинамический расчет параметров рэлеевского распада на основе принципа наименьшего рассеяния энергии в открытых системах по схеме [8], показал, что

капля заряженная до рэлеевского предела выбрасывает при неустойчивости  $\approx 200$  маленьких капелек. Для проведенного рассмотрения существенно, что эмиттируемые (дочерние) капельки имеют диаметр, на два порядка меньший диаметра исходной капли, и заряд чуть больший предельного для их размера в смысле устойчивости по Рэлею.

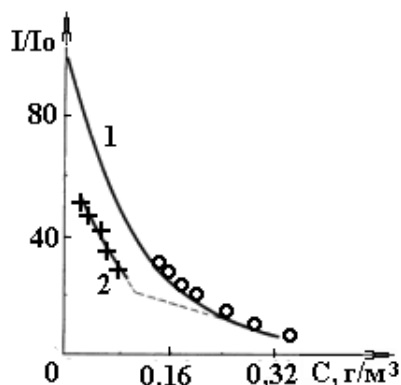


Рис. 5. Зависимость прозрачности (в относительных единицах) аэрозольной системы от массовой концентрации аэрозоля.

Кружочками отмечены экспериментальные данные, относящиеся к дыму, не подверженному действию заряженного водного аэрозоля (цифрой 1 — обозначена соответствующая закону Бугера теоретическая зависимость); крестиками — к дыму, в который вводился заряженный водный аэрозоль (цифрой 2 — обозначена соответствующая закону Бугера для данной ситуации теоретическая зависимость).

Примем, что каждая исходная капля водного аэрозоля, вводимого в камеру, несет заряд, характеризуемый значением параметра Рэлея  $W \approx 0,2$  от предельного. Испаряясь до критического диаметра (при котором капля станет неустойчивой), она потеряет существенную часть своей массы. Это будет сопровождаться понижением температуры и увеличением влажности среды. Учтем также, что адиабатическое расширение сжатого воздуха, используемого для распыливания воды, также будет приводить к снижению температуры в камере. Несложно видеть, что этот сток тепла будет наиболее существенным: при расширении  $0,5 \text{ м}^3$  воздуха от  $3 \cdot 10^6 \text{ Па}$  до  $10^5 \text{ Па}$  приведет к падению температуры в камере на  $\approx 5 \text{ К}$  и к достижению в ней стопроцентной влажности только за счет водяного пара, имевшегося в среде в начальный момент. В итоге естественно принять, что дальнейшая эволюция результирующего аэрозоля будет происходить (по крайней мере до окончания распыливания воды) при постоянной температуре ( $\approx 292,5 \text{ К}$ ) и парциальном давлении водяного пара, находящегося в стадии насыщения (или при небольшом пересыщении за счет динамичности процесса адиабатического охлаждения и конечности скорости конденсации пара). Дальнейшему снижению температуры по сравнению с  $\approx 292,5 \text{ К}$  будет препятствовать конденсация пара, сопровождающаяся выделением тепла, на имеющихся в значительном количестве центрах конденсации. Предположим также, что наличие на капельках большого электрического заряда в условиях небольшого пересыщения пара воспрепятствует их испарению, и тогда установившееся после распада исходного водного аэрозоля распределение вторичных капель по размерам не будет существенно изменяться с течением времени.

Расчет вида функции распределения вторичных капель по размерам  $f(d)$ , с учетом влияния эффекта релаксации вязкости [12] дает, приблизительно нормально-логарифмическую зависимость с максимумом в области в  $d \approx 0,1 \text{ мкм}$ . В итоге функция распределения по размерам результирующего аэрозоля будет согласно сказанному иметь два высоких и острых максимума: при:  $d_1 \approx 0,1 \text{ мкм}$  для капель воды и при  $d_2 \approx 0,3 \text{ мкм}$  для дымовых частиц. Поэтому для качественной оценки скорости коагуляции в такой системе примем в нулевом приближении, что наш аэрозоль состоит из двух монодисперсных фракций вышеуказанных размеров с одинаковыми концентрациями. Выражение для константы скорости коагуляции такого аэрозоля имеет вид [11]:

$$K = 2\pi(d_1 + d_2) \cdot (D_1 + D_2). \quad (3)$$

В этих выражениях  $D_1$  и  $D_2$  — коэффициенты диффузии капелек воды и частиц дыма соответственно.

Оценим величину скорости коагуляции исходного дымового аэрозоля с образовавшимся аэродисперсным сильно заряженным жидкокапельным аэрозолем. Для качественной оценки примем, что в системе присутствуют частицы лишь двух видов: дымового аэрозоля с  $d_2 = 0,3$  мкм и концентрацией  $n_2 = 7 \cdot 10^6$  см<sup>-3</sup> и заряженного капельного – с  $d_1 = 0,1$  мкм и для упрощения с такой же концентрацией, что и у дыма,  $n_1 = 7 \cdot 10^6$  см<sup>-3</sup>. При принятых значениях  $d_1$  и  $d_2$  величины коэффициентов диффузии будут  $D_1 \approx 7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с,  $D_2 \approx 3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, что для константы скорости коагуляции соотношение (3) дает  $K \approx 2,5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/с.

Скорость уменьшения концентрации частиц суммарного аэрозоля за счет коагуляции определяется дифференциальным уравнением [11]:

$$\frac{dn}{dt} = -0,5K \cdot n^2;$$

решение которого имеет простой вид:

$$n^{-1} - n_0^{-1} = 0,5K \cdot t; \quad (4)$$

где  $n_0$  – начальная концентрация аэрозоля.

При найденной величине константы скорости коагуляции  $K$  время уменьшения суммарной концентрации аэрозоля вдвое будет 50 с. Это означает, что каждая частица исходного пылевого или дымового аэрозоля за время порядка минуты коагулирует как минимум с одной из заряженных капелек и приобретет заряд примерно  $2,5 \cdot 10^{-7}$  СГСЕ ( $\approx 500$  элементарных электрических зарядов). Ясно, что время полного испарения капелек с  $d \approx 0,1$  мкм много меньше 50 с, но убыль таких капелек будет компенсироваться продолжающимися рэлеевскими распадами испаряющихся и выходящих за предел устойчивости остатков первичных капелек.

Отметим, что коагуляция двух одноименно заряженных капелек маловероятна из-за кулоновского отталкивания, и определяющая роль в коагуляции будет принадлежать актам слияния мелких заряженных капелек и более крупных частиц исходного дымового аэрозоля.

Согласно вышесказанному, после введения в облако пылевого аэрозоля заряженных капелек воды за характерное время одной минуты изначально нейтральный твердый аэрозоль превратится в сильно заряженный, и под влиянием сил кулоновского взаимодействия станет рассеиваться. Временная эволюция счетной концентрации аэрозольной системы из монодисперсных униполярно заряженных частиц описывается уравнением Таунсенда [11]:

$$\frac{dn}{dt} = 4\pi \cdot D \cdot d \cdot n^2 \cdot \lambda; \quad \lambda = \frac{q^2}{d \cdot k \cdot T}, \quad (5)$$

где  $d$  и  $q$  – диаметр и заряд одной частицы,  $D$  – коэффициент диффузии,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Несложно увидеть, что скорость уменьшения концентрации аэрозоля в рассматриваемой ситуации будет примерно в  $\lambda$  раз превышать скорость ее уменьшения при действии одной лишь броуновской коагуляции. При нормальных условиях, при  $d = 0,3$  мкм,  $q \approx 500$  элементарных зарядов  $\lambda \approx 4 \cdot 10^4$ .

Решение уравнения (5) имеет простой вид

$$n = \frac{n_+}{1 + 4\pi \cdot D \cdot n_+ \cdot \lambda \cdot t}, \quad (6)$$

где  $n_+$  – счетная концентрация аэрозоля в момент "включения" механизма кулоновского расталкивания (электростатического рассеяния). Несложно видеть из (6), что при  $D = 3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с,  $n_+ = 7 \cdot 10^6$  см<sup>-3</sup>,  $\lambda = 4 \cdot 10^4$  уже через  $\approx 4$  с концентрация аэрозоля упадет примерно на три порядка (а с ней и коэффициент экстинкции), что и объясняет результаты вышеописанных экспериментов.

Учет полидисперсности реального аэрозоля приведет лишь к увеличению константы скорости коагуляции [11].



Таким образом, можно предположить, что эффект пыле-, дымо- и туманоподавления путем разбрызгивания в нем заряженного водного аэрозоля основан на коагуляции мелких заряженных капелек с исходным аэрозолем с последующим электростатическим расталкиванием и основан на феномене каскадных рэлеевских распадов сильно заряженных капелек.

Отметим также, что те же эффекты каскадных рэлеевских распадов и электростатического расталкивания, образующихся мелких сильно заряженных дочерних капелек обеспечивают появление "веерного" свечения при разряде с поверхности воды или другой проводящей жидкости [13], лежащие в основе явления, известного под названием "огни св. Эльма" [14].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Левин Л.М. Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей. М., 1961.
2. Макальский Л.М. Генерация и использование заряженных аэрозолей // Применение электронно-ионной технологии в народном хозяйстве. М., 1991. С. 202–215.
3. Салов В.А. К вопросу о быстрой ликвидации задымленности закрытых помещений // 16-я конференция стран СНГ по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Тезисы докладов. 21–24 сентября 1993 г. Одесса, 1993. С. 42.
4. Копыт Н.Х., Салов В.А., Есипович С.И. Моделирование процессов дымоподавления Дисперсные системы // Тезисы докладов – 18-ой конференции стран СНГ 23–27 сентября 1996. Одесса, 1996. С. 90–91.
5. Салов В.А., Салов В.В. Ослабление светового потока в дыме при униполярной зарядке дымовых частиц // Дисперсные системы. Тезисы докладов 19 конференции стран СНГ 25-29 сентября 2000. Одесса, 2000. С. 165.
6. Григорьев А.И., Салов В.А., Сыщиков Ю.В., Ширяева С.О. Об электризации тонких пылевых и дымовых фракций высокодисперсным сильно заряженным водным аэрозолем // ЖПХ. 1990. № 7. С. 1524–1529.
7. Ширяева С.О., Григорьева И.Д., Салов В.А. Об электростатическом рассеивании униполярно заряженных аэродисперсных систем // Письма в ЖТФ. 1994. Т.20. Вып. 5. С. 76–80.
8. Григорьев А.И., Ширяева С.О. Закономерности рэлеевского распада заряженной капли // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 3. С. 19–28.
9. Таммет Х.Ф. Индукционная электризация при распылении жидкости // В кн.: Труды по электроионизации и электроаэрозолям. Вып. 140. Рига, 1963. С. 28–25.
10. Пажи Д.Г., Галустов В.С. Распылители жидкостей. М., 1979.
11. Райст П. Аэрозоли. М., 1987.
12. Ширяева С.О., Григорьев О.А., Муничев М.И., Григорьев А.И. Волновое движение в заряженной вязкоупругой жидкости // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 10. С. 47–62.
13. Zeleny J. The electrical discharge from liquid points, and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surface // Phys. Rev. 1914. V.3. № 2. P. 69–91.
14. Grigor'ev A.I., Grigor'eva I.D., Shiryayeva S.O. Ball lightning and St. Elmo's fire as forms of thunderstorm activity // J. Sci. Exploration. 1991. V.5. № 2. P. 163–190.

Поступила 10.01.2001

## Summary

The experimental observations and theoretical explanation phenomenon of suppression of optical dense aerosol (dust, smoke or mist) owing to spray heavily charged drop of water are presented. The whole effect is founded on phenomenon of cascade Rayleigh breakdowns of heavily charged drop injected in dense aerosol.

---

## ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ВОДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ К РЕШЕНИЮ ЗАДАЧ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭКОЛОГИИ

*Агрофизический научно-исследовательский институт РАСХН,  
Гражданский пр.14, г. Санкт-Петербург, 195220, Россия*

### 1. Введение

Проблемы электромагнитной экологии затрагивают два взаимосвязанных аспекта. Первый – как влияют естественные электромагнитные поля на развитие различных природных явлений, в том числе, и на живые системы. Для этой области знаний особый интерес представляет изучение электромагнитных эффектов, возникающих в живых системах при их функционировании [1–2]. С другой стороны, развитие электромагнитного загрязнения планеты [3–4] обуславливает необходимость изучения механизмов влияния на живые системы таких полей, разработки методов прогноза их воздействий. С этой точки зрения, экспериментальное изучение роли электрогидродинамических (ЭГД) явлений в водных средах представляет особый интерес.

Электрогидродинамические эффекты различной природы в жидких диэлектриках неоднократно рассматривались [5–7]. Что же касается водных электролитов, то подобные исследования обычно относят к области физической химии (электрокинетические и другие явления) [6]. Однако выполненные ранее исследования [8–10] показывают, что эти эффекты не ограничиваются процессами электроосмоса, спектр явлений значительно шире, а в ряде случаев принципиально отличен от ЭГД-эффектов в жидких диэлектриках. ЭГД-эффекты в водных электролитах могут возникать при значительно меньших напряженностях постоянных и низкочастотных электрических полей. Вместе с тем наличие атмосферных электрических полей различной природы обуславливает интерес к проведению лабораторных исследований. Характер процессов, происходящих в водных системах в области межфазных границ существенно различен в зависимости от электропроводности жидкости, что относится как к процессам движения, ее диспергации, так и к характеру возникающих электрических разрядов в газах. Так, наличие водной среды существенно изменяет процесс разряда, в частности коронного разряда [11–13]. Будут рассмотрены особенности протекания процессов диспергирования и коалесценции в струях воды и растворов и их каплях в электрических полях. Уделено внимание и перспективам применения полученных результатов к решению некоторых вопросов электромагнитной экологии.

### 2. Методика

На рис.1 представлена установка, которая позволила одновременно изучать кинетику роста капель, их диспергирование, коалесценцию и возникающее при разрядах свечение. При этом варьировалась величина подаваемого напряжения на электроды, его полярность. Вместе с тем подачу жидкости можно было осуществлять в верхний или нижний электрод-сопло. Опыты проводились по системе игла-игла, что позволило создавать большие значения неоднородных электрических полей в рабочем объеме при относительно невысоких значениях подаваемого на один из электродов потенциала  $U$ , при заземлении второго. Высоковольтное напряжение подавалось от стабилизированного источника в пределах 0–30 кВ. Капля воды являлась, по существу, жидким электродом, что позволило при ее деформации существенно увеличивать напряженность поля  $E$  вблизи капли. Потенциал измерялся киловольтметром С-96. Регистрация формы и структуры капли осуществлялась на свету с помощью горизонтального микроскопа МГ с использованием осветителя ОИ-19. Для регистрации применен фотоаппарат “Зенит В” с объективом “Индустар-250-2” с переходными кольцами. Фотопленка, “Фото-250”. Расстояние от объектива до электродов 20 см. При фотографировании установка помещалась в светонепроницаемый экран. Опыты проводились на дистиллированной и

водопроводной воде, значительно различающихся по электропроводности. Так, электропроводность дистиллята  $\sigma_{\text{д}}=5,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ , а водопроводной  $\sigma_{\text{в}}=1,02 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ .

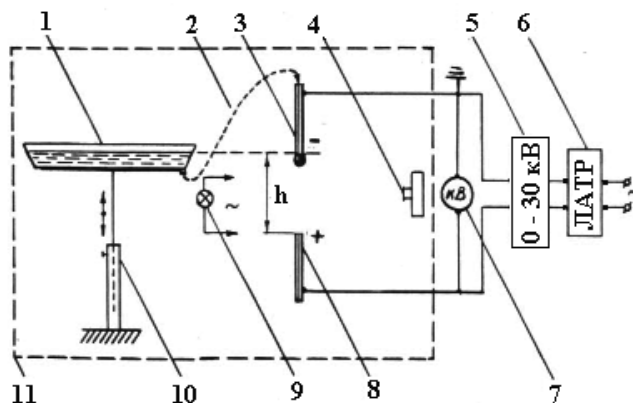


Рис.1. Схема к установке для изучения воздействия высоковольтного электрического поля на капли и струи воды и водных растворов.

1 – сосуд с жидкостью; 2 – соединительный шланг с зажимом для подачи воды в электрод; 3 – заземленный цилиндрический электрод; 4 – фотоаппарат “Зенит” с переходными кольцами; 5 – источник высокого напряжения; 6 – автотрансформатор; 7 – киловольтметр С-96; 8 – цилиндрический электрод, на который подан высокий положительный потенциал; 9 – осветитель ОИ-19; 10 – устройство регулирования напора жидкости; 11 – светонепроницаемый экран,  $h=17 \text{ мм}$ . Внутренний диаметр цилиндрических электродов 0,84 мм, наружный 1,44 мм.

При увеличении потенциала  $U$  фиксировался момент начала истечения капли, до этого неподвижной. Перед началом эксперимента подбиралась величина напора так, что в отсутствие электрического поля поток из капли отсутствовал. Определялся и объем жидкости после начала потока. Эксперименты неоднократно повторялись на свету и в темноте для определения пространственного расположения свечения. В качестве электродов использованы две полых медицинских иглы, сточенные по поверхности, расположенные одна под другой (рис. 1). Расстояние между электродами  $h=17 \text{ мм}$ . Их внутренний диаметр 0,84 мм, внешний 1,44 мм. На этой же установке изучался и характер поведения тонких струй воды в электрических полях. В качестве электродов использовались диэлектрические диски, покрытые тонким слоем медной фольги с отверстиями по центру, диаметром 135 мм. К верхнему электроду подводился потенциал  $U$ , нижний заземлялся. Расстояние между электродами  $h=25 \text{ см}$ . Диаметр стеклянного сопла 0,6 мм. Для изучения поведения струй при малых межэлектродных расстояниях и малом напоре применены электроды-диски меньшего диаметра (9,4 см), посеребренные, без отверстий. Межэлектродное расстояние  $h=2,4 \text{ см}$ , диаметр сопла 0,26 мм (рис. 2). Отметим, что общим элементом методики служит использование капилляров стеклянных или металлических определяющих размеры капель и струй (диаметры капилляров менее 1 мм). Кроме дистиллированной и водопроводной воды использовались водные растворы NaCl концентрацией от 1 до 5%. Более подробно методика описана в [10].

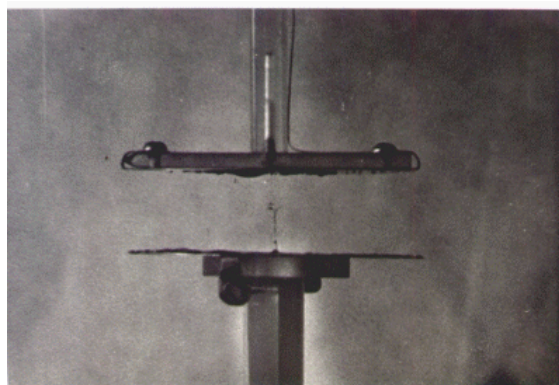


Рис. 2. Фотография установки для изучения воздействия на струю воды при малом напоре и межэлектродном расстоянии  $h=2,4 \text{ см}$ . Диаметр электродов-дисков (без отверстий) 9,4 см. Диаметр стеклянного сопла 0,26 мм.

### 3. Результаты

*Капли.* При увеличении потенциала  $U$  на верхнем электроде в случае дистиллята капля, несмотря на деформацию, оставалась неподвижной до  $U=7$  кВ. При  $U \geq 7$  кВ начиналось истечение жидкости из капли, причем объем ее  $W$  с ростом  $U$  увеличивался (рис. 3). В этом случае сил поверхностного натяжения становилось недостаточно для удержания капли. В случае же отсутствия жидкости в электроде при  $U=14-15$  кВ начинался коронный разряд вблизи электрода, причем площадь засветки очень мала. До значения  $U=30$  кВ искрового разряда не наблюдалось. В случае же заполнения электродов водой возникал интенсивный коронный разряд при значительно меньших значениях потенциала  $U$ . Цвет свечения варьировал от белоголубого до фиолетового. Свечение было аналогично огням Святого Эльма [11–12]. Значительный вклад в засветку фотопленки, по-видимому, вносит ультрафиолетовая часть свечения. Отмечался интенсивный запах озона. В случае дистиллята свечение вблизи электродов начиналось при  $U=6$  кВ, а при водопроводной воде при  $U=10$  кВ. В обоих случаях с ростом потенциала наблюдался искровой пробой межэлектродного промежутка (рис. 4, а, б). Структура свечения при пробое различна: в случае водопроводной воды (рис. 4, а) она носит стримерный характер, напоминая характерный разряд молнии, а в случае дистиллята – имеет равномерный пространственно-локализованный характер (рис. 4, б). Длительность съемки в темноте подбирали опытным путем (60 с).

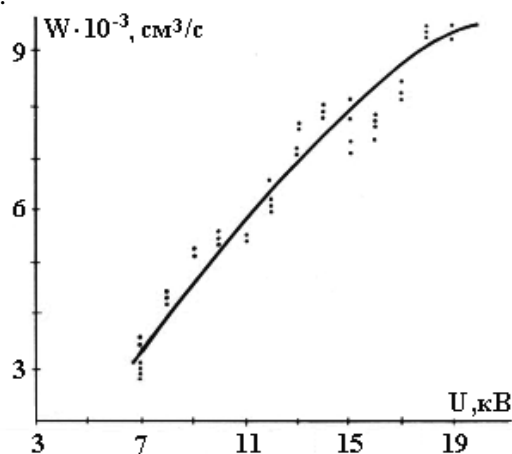


Рис. 3. Зависимость количества жидкости, вытекающей из капилляра  $W$  от потенциала  $U$  (дистиллят).  $W = f(U)$ .

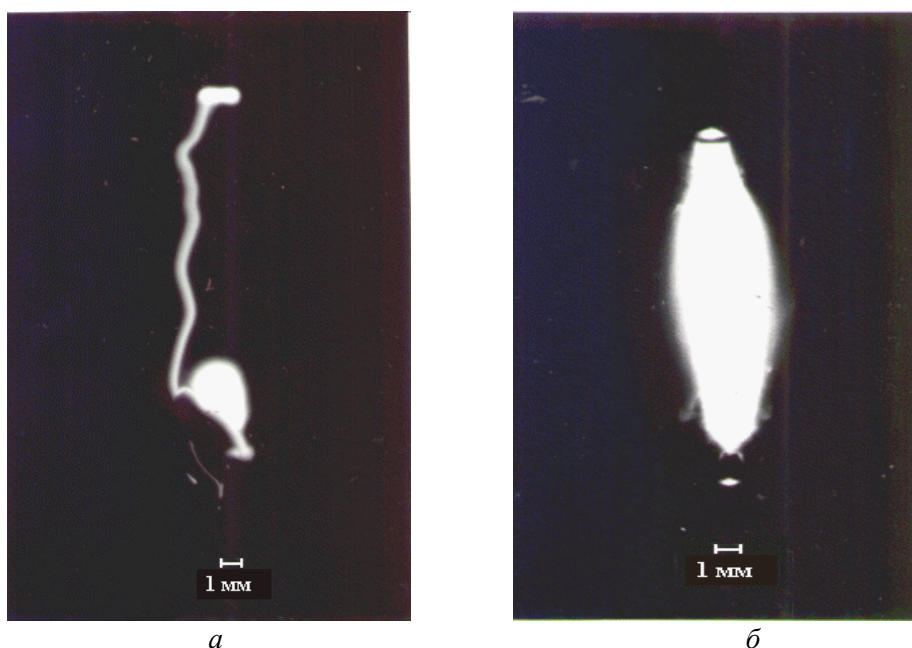
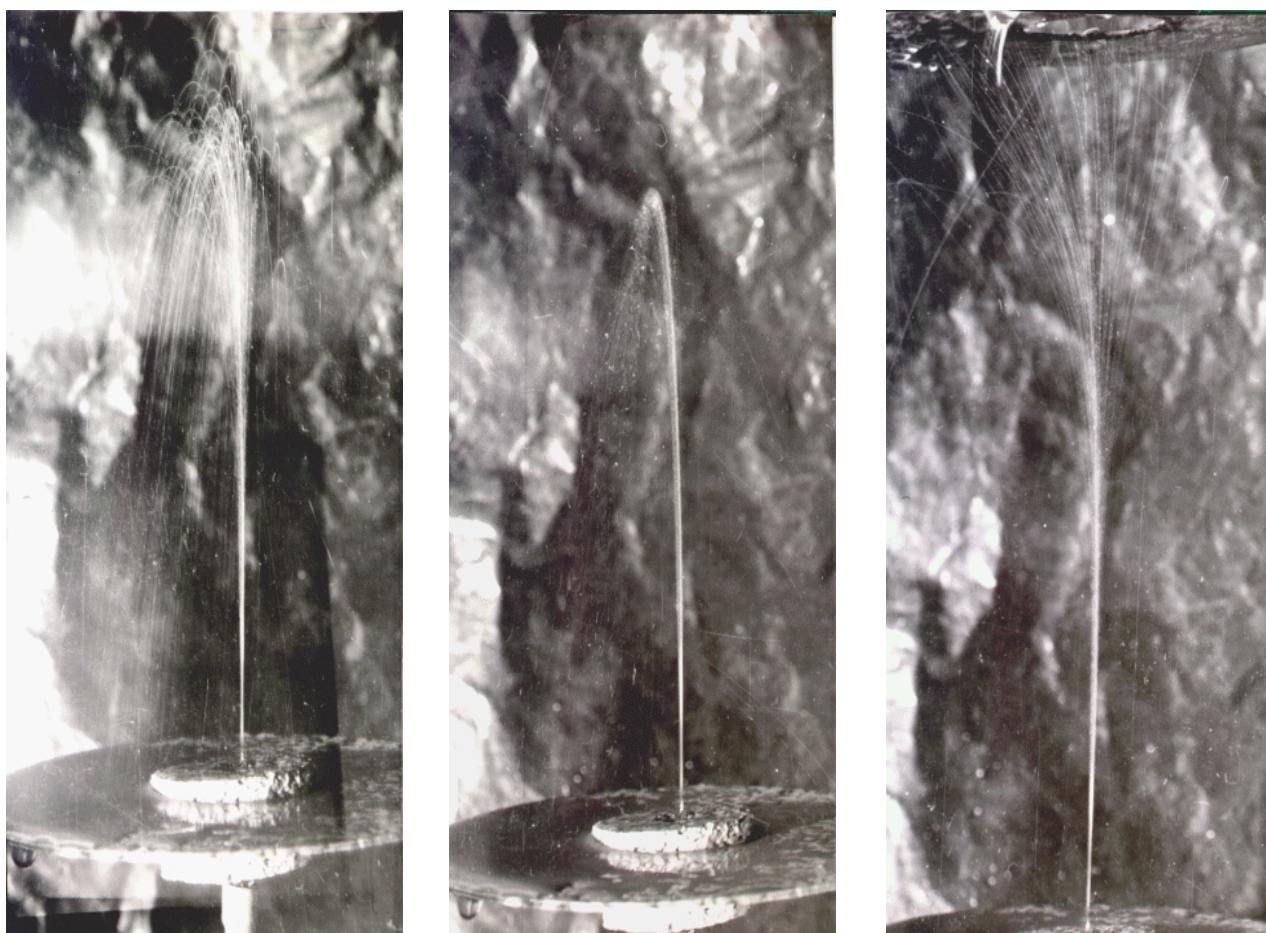


Рис. 4. Фотография межэлектродного промежутка в условиях пробоя.  $U=4$  кВ. Заполнен водой нижний электрод, на него подан высокий потенциал. Выдержка 60 с. Съемка в темноте (Схема по рис. 1): а – водопроводная вода; б – дистиллят.

Таким образом, как отмечается и в [11–13] наличие капель и паров снижает порог разряда и изменяет структуру свечения, по-видимому, из-за снижения пробивного промежутка.

*Струи.* При разбрызгивании тонких струй воды при возрастании потенциала на верхнем электроде наблюдался малоизученный, но неоднократно наблюдаемый ранее эффект укрупнения капель, стабилизация струи до полного прекращения ее разбрызгивания [8–10]. Так, в наших экспериментах на вершине струи формируется макрокапля, диаметр которой превышает диаметр исходной струи. На рис. 5, а-в представлены структуры струй воды при последовательном увеличении потенциала  $U$ . На рис. 6 приведен пример образования подобной макрокапли по схеме рис. 2. В этом случае при  $U=4$  кВ диаметр капли составлял 1,8 мм, то есть почти в 6 раз превышал диаметр сопла (0,26 мм). В природных условиях хорошо известен эффект укрупнения капель дождя при грозах [14]. Отметим еще один интересный эффект, наблюдаемый только для воды и ее растворов. При потенциале  $U$  (в нашем случае при  $U \leq 1$  кВ), рис. 5, б наблюдались автоколебания струи, то есть вариация во времени высоты струи  $h_c$ ,  $h_c > h$ , где  $h$  – расстояние между электродами. Одновременно с ростом диаметра капли растет ее масса (вес), струя “проседает”, капля стекает и струя поднимается вновь. На рис. 7 приведены зависимости частот автоколебаний  $f_0$ , рассчитанные по экспериментальным данным для периодов  $T$  при различных значениях потенциала и концентраций. Можно видеть общий характер зависимости  $f_0 = F(U, c)$  для различных концентраций  $c$ , то есть четко выраженный максимум, затем резкий спад. Формирование струи с каплей на вершине начинается уже при  $U=0,5$  кВ, что соответствует  $E \approx 20$  В/см.

После периода роста частоты колебаний начинается хаотическое движение с переходом при больших значениях  $U$  в характерное и для жидких диэлектриков явление дробления капель. При наших условиях периоды автоколебаний составляли  $T=(0,6-2)$  с. Диапазон частот  $f_0$  виден из рис. 7.



а

б

в

Рис. 5. Фотографии структуры струи при увеличении потенциала  $U$  на верхнем электроде. Дистиллят. Межелектродное расстояние  $h=250$  мм. Диаметр дисков-электродов 135 мм  $U$ , кВ: а–0; б–0,5; в–9.

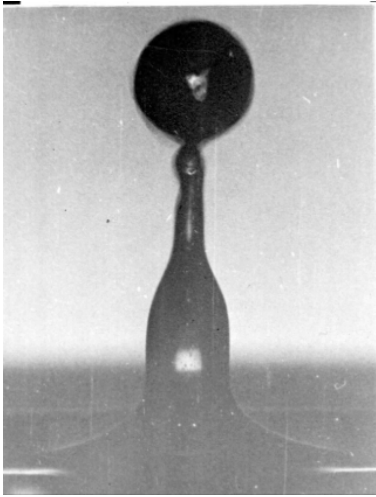


Рис. 6. Фотография струи воды (дистиллята) при малом напоре (по схеме рис. 2). На верхнем электроде 4 кВ. Диаметр капли 1,78 мм, сопла – 0,26 мм. Выдержка 1/250 с.

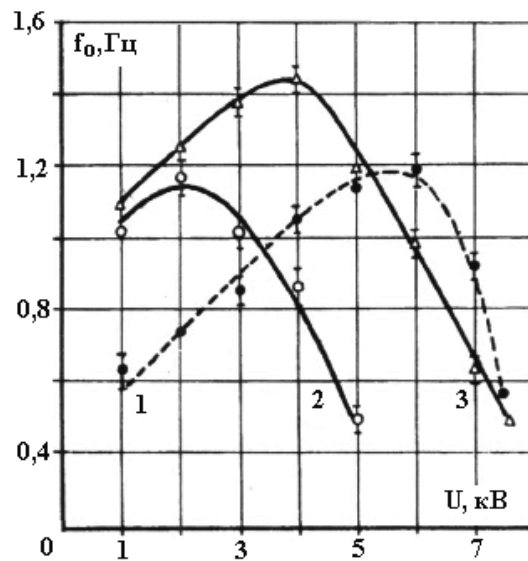


Рис. 7. Зависимость частоты автоколебаний  $f_0$  от высоты струй  $h_c$  воды и растворов от величины высоковольтного потенциала на верхнем электроде.  
1 – дистиллят, 2 – водопроводная вода, 3 – 5% раствор NaCl.

#### 4. Обсуждение

В общем случае на единицу объема жидкости в постоянном электрическом поле напряженностью  $\vec{E}$  действует пондеромоторная электрогидродинамическая сила  $\vec{f}_{\text{эгд}}$ , плотность которой без учета “стрикционной” составляющей равна

$$\vec{f}_{\text{эгд}} = \rho_{\text{оз}} \vec{E} - \left( \frac{E^2}{8\pi} \right) \text{grad} \varepsilon, \quad (1)$$

$\rho_{\text{оз}}$  – плотность свободных зарядов,  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная. Рассмотрим особенности проявления (1) в случае водных электролитов. В отличие от жидких диэлектриков в них может иметь место увеличение плотности  $\rho_{\text{оз}}$  и напряженности  $E$  по сравнению с величиной  $E_0 = U/h$ . Высокая концентрация низкомолекулярных ионов даже в дистилляте и водопроводной воде на порядки превышает концентрации ионов в жидких диэлектриках и обуславливает увеличение плотности объемных зарядов  $\rho_{\text{оз}}$  – возникающих в электролитах как в области межфазных границ (объемный заряд двойного электрического слоя), так и вследствие электростатической индукции (струи, капли, пленки). В этом случае возможно пространственное разделение ионов, ведущее к образованию отрицательных и положительных зарядов, разделенных в пространстве диаметром капли, струи, толщиной пленки. Возникающие заряды, по-существу, представляют собой дипольные структуры, с плотностью зарядов  $+\rho_{\text{оз}}$  и  $-\rho_{\text{оз}}$ , вследствие сил Кулона притягивающиеся друг к другу концами диполей, то есть с силой

$$\vec{F}_{K=} = -\rho_{os}^2/r^2. \quad (2)$$

Эти силы обуславливают стабилизацию струи, коалесценцию капель. На этом этапе происходит превышение сил притяжения над силами отталкивания, когда капля приобретает лишь заряды одного знака при более высоких полях [8–14]. В данном случае кулоновские силы растут с ростом концентрации электролита, и начало формирования капли происходит при меньших  $U$ . В этом случае падает и время релаксации, что видно из характера зависимостей, например, для дистиллята и 5% раствора NaCl. При  $U=1$  кВ частота колебаний струи раствора достигает 1,1 Гц, а дистиллята при тех же условиях 0,6 Гц. Следует отметить, что с ростом концентрации ЭГД-эффекты растут, а не падают, как это принято считать в случае обычных представлений о характере электрокинетических эффектов.

Другой особенностью служит тот факт, что реальное значение напряженности электрического поля вблизи струи, поверхности капель, как отмечал уже Я.И. Френкель [8], значительно выше, чем определяется обычной оценкой для  $E_0=U/h$ , где  $E_0$  – среднее значение однородного электрического поля. Это явление обусловлено тем, что введение проводящего элемента (водной струи), соединенного с одним из электродов, приводит к увеличению напряженности  $E$ , возникновению значительных величин  $\text{grad}E$ . Особенностью водных струй и капель, соединенных с основной массой жидкости или с заземленным электродом, служит факт увеличения поля пропорционально величине  $h_c/d_0$ , где  $h_c$  – высота струи,  $d_0$  – ее диаметр. Подобное увеличение может быть очень значительным и позволяет ожидать пробоя воздуха. По оценкам [15]

$$E_{\text{max}} / E_0 = (h_c / h_0)^2 [\ln(h_c / d_0) - 1]^{-1}. \quad (3)$$

Однако имеются и аналогичные свойства ЭГД-эффектов. В водных электролитах также могут возникать макроскопические объемные заряды (МОЗ), обусловленные наличием диффузионных слоев ( $\delta_{\text{диф}}$ ), термоконвекционных, гравитационных и гидродинамических явлений. Протяженность таких зарядов  $\delta_{\text{МОЗ}}$  значительно превышает толщину двойного слоя, а плотность значительно меньше  $\rho_{\text{дв}}$ , то есть  $\delta_{\text{диф}} \leq \delta_{\text{МОЗ}} \gg \delta_{\text{дв}}$ , а  $\rho_{\text{МОЗ}} \ll \rho_{\text{дв}}$  [10, 16–18]. Наложение постоянного или переменного низкочастотного электрического поля на область существования МОЗ в электролитах приводит к рассасыванию его и к увеличению предельных токов в электрохимических системах [18]. Наличие подобных зарядов в электролитах существенно расширяет пространство проявления ЭГД-эффектов в водных средах. Они могут быть особенно существенны и в водных средах при наличии заряженных частиц различной природы.

Вместе с тем, эти явления играют значительную роль в функционировании живых систем, о чем уже отмечал Г.А. Остроумов [6], а также в механизмах действия на них электромагнитных полей [19–21].

## 5. Заключение

К сожалению, в наших экспериментах не проводилось детального исследования состава воды и растворов после электроразрядов. Однако следует ожидать значительного изменения свойств жидкости вследствие обогащения окислами азота, озоном, абсорбции различных продуктов разряда. Подобные представления позволяют считать необходимым учет в реальном балансе питания растений и других объектов живой природы прямого влияния электрических разрядов в атмосфере при грозах на состав природных вод (дождя, тумана, росы, морской и речной воды) за счет ее обогащения окислами азота и другими веществами. Подобные представления подтверждаются многочисленными аналитическими и опытными данными, где показан существенный вклад азотных соединений в баланс почвы [22].

Также следует отметить ведущую роль электрических полей атмосферы в их влиянии на процессы, происходящие в живых системах, и на роль электрических явлений в их функционировании. Так, электрические поля на мембранах интактных клеток составляют величины 10–100 кВ/см, а в примембранных слоях порядка 0,1–1 кВ/см [19–20]. Как известно, живые системы функционируют и в невесомости (микрогравитация) [23], так как процессы основного транспорта и обмена веществ реализуются в кровеносных капиллярах, диаметр которых порядка 10 мкм, где силы гравитации не оказывают существенного влияния и эффективны лишь силы электрогидродинамической природы.

С нашей точки зрения, целый ряд положений и понятий электрогидродинамики может быть полезен и перспективен для понимания явлений, происходящих в живой природе, где проблема процессов переноса в области межфазных границ особенно актуальна. В частности, особый интерес

представляет развитие представлений электромагнитной микрогидродинамики [10, 24–26], то есть движения жидкости в микрообъемах, влияние на это движение локальных электрических и магнитных полей, когда они особенно велики из-за малых расстояний. О необходимости учета влияния электрических зарядов межфазных границ на прилегающие слои жидкости при их движении отмечалось одним из ведущих гидродинамиков Дж. Бэтчелором [27, с. 142]: “Неоспоримо, однако, что электрические эффекты могут оказывать сильное влияние на мелкомасштабные движения, и мы должны принимать их во внимание”.

В свете вышесказанного, проблема электромагнитного загрязнения [3–4] представляется нам особенно важной не только из-за нарушения информационных электромагнитных связей живых систем, но и вследствие того, что подобные поля непосредственно влияют на процессы электрообмена, массо- и электропереноса в живых системах, в системе почва–растение–атмосфера, что может привести к непредсказуемым последствиям.

В заключение, автор выражает благодарность Ю.Н. Сапрыкину за помощь в экспериментальных исследованиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Протасов В.Р., Бондарчук А.И., Ольшанский В.М. Введение в электроэкологию. М., 1982.
2. Александров В.В. Электрофизика пресных вод. Л.,
3. Эйди У.Р., Дельгадо Х., Холодов Ю.А. Электромагнитное загрязнение планеты и здоровье // Наука и человечество. М., 1989. С. 10–18.
4. Кузьмичев В.Е., Чернова Г.В., Эндебера О.П. Природный электромагнитный фон и электромагнитное загрязнение биосферы // Тез. II междунар. конгр. “Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине.” Санкт-Петербург, 3-7.07.2000 г. С. 229–230.
5. Болога М.К., Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев, 1977.
6. Остроумов Г.А. Взаимодействие электрических и гидродинамических полей. М., 1979.
7. Стишков Ю.К., Остапенко А.А. Электрогидродинамические течения в жидких диэлектриках. Л., 1989.
8. Френкель Я.И., Вагер Г.П. Действие электрического поля на струю жидкости // Изв. АН СССР. Сер. географ. и геофиз. 1948. Т.12. № 3. С. 3–7.
9. Гегузин Я.Е. Капля. М., 1977.
10. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З. Электромагнитная гидрофизика и природные явления. Т. 1–2. 1995. Санкт-Петербургский Гос. Аграрн. Университет.
11. Войцеховский Б.Б. Огни святого Эльма и свечение на предметах в облаке электрически заряженных капель воды // ДАН СССР, 1982. Т. 262. № 1. С. 84–87.
12. Григорьев А.И., Сенкевич А.О. О возможном механизме возникновения огней Святого Эльма // ЖТФ. 1984. Т. 54. № 7. С. 1276–1283.
13. Коекин В.К. Воздействие паров воды на электрический разряд // Электронная обработка материалов. 1991. № 6. С. 38–41.
14. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэнде М. Электричество и магнетизм // Фейнмановские лекции по физике. Т.5. Пер. с англ. М., 1977. С. 190–191.
15. Коекин В.К. Электрическое поле системы электродов острие–плоскость // Электронная обработка материалов. 1993. № 11. С. 43–45.
16. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. 2-е изд. М., 1959.
17. Гак Е.З., Сапрыкин Ю.Н. Методика исследования свойств макроскопических объемных зарядов в водных средах // Электронная обработка материалов. 1983. № 2. С. 47–51.
18. Гак Е.З., Рохинсон Э.Е., Бондаренко Н.Ф. О роли объемных зарядов в кинетике электродных процессов // Электронная обработка материалов. 1973. № 6. С. 23–28.
19. Гак Е.З., Комаров Г.П., Гак М.З. Магнитогидродинамические и электрогидродинамические эффекты в механизмах действия магнитных полей на биологические объекты // Реакции биологических систем на магнитные поля. М., 1978. С. 26–38.
20. Гак Е.З. Пространственно-временное нарушение электронейтральности и симметрии как свойство живой материи // Эрвин Бауэр и теоретическая биология. Пушино, РАН, 1993. С. 163–169.
21. Гак Е.З., Красногорская Н.В. О роли электродинамических явлений в живых системах при действии на них ЭМП // Электромагнитные поля в биосфере. Т. 2. М., 1984. С. 179–185.
22. Бгатов В.И. История кислорода земной атмосферы. М., 1985.



23. *Пестов И.Д.* Биологические эффекты гравитации // “Человек в космическом полете.” Кн.1. Т. 3. М., 1997.
24. *Гак Е.З.* Электромагнитная микрогидродинамика // Электронная обработка материалов. 1987. № 3. С.87. (Деп.ВИНИТИ 06.11.1986. №7585 В 86.14с.).
25. *Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З.* Электромагнитная микрогидродинамика в живых системах и модельных структурах // Тез. II Междунар. конгр. “Слабые и сверхслаб. поля и излучен. в биол. и медиц.” Санкт-Петербург, 3–7.07.2000 г. С. 23–24.
26. *Гак Е.З.* О роли физических полей низкой интенсивности в функционирования живых систем // Труды II Междунар. конгр. по [25] С. 29–32.
27. *Бэтчелор Дж.К.* Успехи микрогидродинамики // Теоретическая и прикладная механика / Пер. с англ. М., 1979. С. 136–187.

*Поступила 07.11.2000*

### **Summary**

Experimental results of dispersion and coalescence water electrolytes drops and jets in electrical fields are given. Besides the peculiarities generation of some EHD-effects with the increase concentration electrolyte is examined. The role EHD-effects in living systems by influence nature and antropogenic electromagnetic fields is discussed.

---

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

## **СОРБЦИОННЫЕ И ВЛАГОПЕРЕНОСНЫЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ**

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

Процессы сорбции и переноса влаги в полимерах широко используются в технологических процессах. Количество и интенсивность переноса поглощенного вещества определяют скорость протекания этих процессов и непрерывность работы технологических линий, производительность труда и качество конечной продукции.

С целью интенсификации и регулирования многих теплофизических процессов в последнее время используются высокоэнергетические физические воздействия (высокие температуры нагрева материала, инфракрасное и высокочастотное облучение и пр.). Но при этом во влажных телах происходят нежелательные процессы необратимых структурных и химических преобразований, в особенности в полимерах. Как показано в работах [1, 2], внутренний массоперенос можно существенно интенсифицировать, используя электрические поля (ЭП). Разработка методов управления процессами влагопереноса в полимерных материалах с помощью ЭП возможна только при понимании механизма протекания этих процессов в условиях воздействия наложенных полей.

Большинство тел, которые используются в производстве, а также природных, представляют собой органические и неорганические влажные полимерные системы. Они обладают разветвленной сетью микро- и макропустот. Такие сетчатые структуры принято считать своеобразной разновидностью коллоидных капиллярно-пористых тел (ККПТ) со своими особенностями. Эти тела обладают большой внутренней поверхностью, которая взаимодействует с молекулами, атомами и ионами окружающей паровоздушной или жидкой среды. Поэтому, а также благодаря высокой диссоциирующей способности влаги, в порах и капиллярах в ККПТ всегда имеется раствор различных ионов той или иной концентрации [3]. Таким образом, влажные полимерные тела представляют собой многофазные и многокомпонентные гетерогенные системы.

---

© Панченко И.М., Панченко М.С., Мосиевич А.С., Панасюк А.Л., Полищук Н.В., Электронная обработка материалов, 2001, № 4, С. 36–43.

Современные представления о механизме образования поверхностного межфазного слоя базируются на наличии электрического заряда на поверхности твердого скелета влажного тела. Как правило, это слой адсорбированных анионов. В результате действия электростатических сил притяжения возникает двойной электрический слой, внешняя (диффузная) часть которого состоит из гидратированных противоионов (катионов), плотность которых убывает с удалением от твердой поверхности. Они находятся в пленке адсорбционно связанной влаги или в объеме капиллярно-удерживаемой воды [3, 4].

Кроме неоднородности адсорбционных слоев и состава порового раствора, существуют и геометрические неоднородности структуры твердого скелета (поры различных форм и размеров), что вместе с неоднородным химическим составом поверхности пористых тел определяет физические, в том числе электрические свойства влажных полимерных тел. Разнообразие состава и пористой структуры создает сложную пространственную картину ЭП в объеме полимера. Поэтому даже в случае наложения внешних однородных полей во влажном полимере они трансформируются в неоднородные поля, но с невысокими значениями градиентов напряженности  $E$  (имеется в виду ее числовое значение). При этом электрические свойства гетерогенной многокомпонентной полимерной системы зависят от количества и характера распределения влаги в ней.

Явление переноса влаги в таких системах определяется пористой структурой, энергией и формами связи влаги, физико-химической природой поверхности, видом переноса влаги (жидкость или пар) и условиями взаимодействия тела с окружающей средой. Во влажном полимерном теле наличие градиентов влагосодержания, давления и температуры вызывает поток сорбированной влаги. Если наложить внешнее неоднородное поле с целью создания дополнительных областей интенсивных градиентных полей, то напряженности полей и параметры системы устанавливаются не мгновенно; в разных фазах системы они устанавливаются с разной скоростью и отличаются по величине. Вследствие этого во влажном теле даже при отсутствии в нем градиентов влагосодержания, давления и температуры появляются дополнительные силы массопереноса, которые вызывают миграцию влаги. Возникновение дополнительных движущих сил в ЭП обусловлено термодинамической неравновесностью системы, связанной с неравномерной поляризацией отдельных ее частей и присутствием значительного количества ионов [1, 4]. Подобные влажные системы являются релаксационно-поляризованными системами. Их поведение описывается термодинамикой необратимых процессов [5].

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

$$\nabla\mu_k = -S_k \nabla T + V_k \nabla p - p_3 \nabla E + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\partial \mu_k}{\partial \rho_{i0}} \nabla \rho_{i0}, \quad (1)$$

где  $S_k$  – удельная энтропия  $k$ -го компонента,  $V_k$  – его удельный объем;  $p_3$  – удельная электрическая поляризация  $k$ -го компонента;  $\rho_{i0}$  – относительная концентрация  $k$ -го компонента, равная отношению концентрации этого компонента к плотности смеси, состоящей из  $n$  компонентов;  $T$ ,  $p$  – температура и давление смеси, соответственно,  $E$  – напряженность электрического поля.

Согласно выражению (1) градиент химического потенциала (движущая сила диффузии) зависит от градиента напряженности ЭП.

Если во влажном теле градиент давления  $p$  отсутствует, но существуют градиенты влагосодержания  $W$ , температуры  $T$  и напряженности  $E$ , то согласно уравнению Онсагера [5] общий поток влаги в них

$$j_m = -a_m \rho_0 \nabla W - a_m^T \rho_0 \delta \nabla T + a_m^E \rho_0 P_3 \nabla E, \quad (2)$$

где  $j_m$  – плотность потока влаги;  $a_m$  – коэффициент диффузии влаги;  $\rho_0$  – плотность вещества сухого скелета пористого тела;  $W$  – влагосодержание;  $P_3$  – вектор поляризации вещества;  $a_m^T$ ,  $a_m^E$  – коэффициенты термодиффузии и электродиффузии влаги;  $\delta$  – термоградиентный коэффициент влаги [6, 7].

Механизм переноса влаги, поглощенной полимерным телом в условиях влияния внешних ЭП, наиболее наглядно отображается на кривых статистики и кинетики процесса сорбции, которые можно получить с помощью электровакуумных сорбционных весов [8].

Адсорбционную способность поверхности полимера по отношению к молекулам влаги определяет физико-химическая природа адсорбента и присутствие обменных ионов, способных к гидратации. При этом в мощных неоднородных полях ионов изменяются межмолекулярные взаимодействия, а вследствие этого и структура близлежащих слоев воды. Поэтому существует зависи-

мость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  от структурных и влажностных характеристик полимера, связанная с характером взаимодействия между фазами и компонентами, которые составляют данную систему. Следовательно, изучение изменения электрических свойств влажных полимеров и регулирования на этой основе сорбционных и массопереносных свойств составляет значительный интерес для современной теплофизики полимерных систем.

Из общих положений статистической физики и термодинамики следует, что изменение свойств термодинамически равновесных систем с малыми значениями  $\varepsilon$  в постоянных однородных полях незначительно. Элементарные оценки показывают, что для очень малых изменений термодинамических параметров воды, максимально лишенной ионов, коллоидных и иных размеров частичек, необходимо однородное ЭП с  $E$  порядка  $10^7$  В/м и больше. Решение уравнения Шредингера относительно систем с водородным типом связи показал, что только ЭП с напряженностью  $10^8$  В/м могут изменить их сорбционную способность. Отсюда видна перспектива использования неоднородных полей, которые даже при достаточно малых напряженностях способны существенно влиять на свойства и кинетические параметры сорбционных систем.

Используя формулу для классической неравновесной функции распределения в диффузионном приближении

$$f = f_0 - \frac{\tau f_0}{nm_0} p \text{grad} n + \frac{\tau p F_{\text{вн}}}{m_0 kT} f_0, \quad (3)$$

где  $f_0$  – локальная функция распределения Максвелла;  $n$  – концентрация ионов;  $m_0$  – масса иона;  $\tau$  – среднее время свободного пробега ионов или время релаксации системы при столкновении ионов;  $p$  – импульс иона;  $F_{\text{вн}}$  – внешняя движущая сила, можно получить

$$i = -D \text{grad} n + \eta F_{\text{вн}} n, \quad (4)$$

где  $i$  – поток ионов;  $\eta$  – их подвижность.

Из (4) видно, что поток частиц определяется двумя кинетическими явлениями (температура постоянна): диффузией, которой соответствует первый член и дрейфом частиц под действием внешней силы. Если внешняя сила обусловлена действием неоднородного ЭП на гидратированные ионы и дипольные молекулы воды, то плотность потока указанных частиц

$$j = -eD \text{grad} n + en\eta E + \frac{p_e n_e m_e}{kT} D \text{grad} E, \quad (5)$$

где  $e$ ,  $p_e$ ,  $m_e$  – соответственно заряд иона, дипольный момент молекулы воды, масса молекулы воды;  $n_e$  – концентрация молекул воды;  $\eta$  – подвижность иона в ЭП. Следует, однако, иметь в виду важную особенность этого уравнения: в него входит напряженность результирующего электрического поля  $E$ . Электрическое поле определяется, с одной стороны, внешними источниками, но с другой – зависит от распределения заряженных частиц, дающих свой вклад в это поле. Для определения  $E$  в этом случае нужно использовать метод самосогласованного поля.

Если в первые два члена в уравнении (5) ввести гидратационное число  $n'$ , то получим поток влаги в виде

$$j_s = -eD \text{grad} n n' + en n' \eta E + \frac{p_e n_e m_e}{kT} D \text{grad} E, \quad (6)$$

в котором подвижность и коэффициент диффузии частиц связаны уравнением Эйнштейна

$$\eta = \frac{e}{kT} D. \quad (7)$$

Поскольку в сильных ЭП  $\eta$  зависит от  $E$ , то и коэффициент диффузии гидратированных ионов также должен изменяться в таких полях.

Как сорбент был выбран ионит – сильнокислотный катионит КУ-2 с 8% содержанием дивинилбензола в таких ионных формах:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ . Такой выбор обусловлен тем, что иониты (органические и неорганические полимерные высокомолекулярные электролиты) – вещества, чрезвычайно распространенные в природе (например, грунты, глины и пр.) и синтезируются в большом количестве для использования в науке, технике, сельском хозяйстве и наиболее широко для водочистки. Катионит КУ-2 является типичным ионитом полимеризационного типа. Его получают на основе сополимеризации стирола и дивинилбензола с последующим сульфированием сополимера. Катионит КУ-2 имеет только катионообменные свойства.

По физической структуре синтетические ионообменные высокомолекулярные соединения можно отнести к термодинамически устойчивым эластичным гидрофильным студням, обладающим

значительной обратимой набухаемостью. Последнее обусловлено наличием в катионите полярных функциональных групп (особенно после их диссоциации), способных к гидратации и удержанию в ионите противоионов. Смешиваясь с сорбированной влагой, противоионы гидратируются и образуют двойной электрический слой, а за его пределами свободный поровый раствор, содержащий ионы обоих знаков определенной концентрации. Постоянное существование встречных, нормальных к поверхности раздела двойного электрического слоя и порового раствора электромиграционных и диффузионных микропотоков противоионов обеспечивает быстрое протекание ионного обмена как между ними, так и с паровоздушной средой или с водными электролитами. Сухие катиониты слабо проницаемы для инертных и неполярных газов. Коэффициенты проницаемости и диффузии этих газов в сухих катионитах близки к их значениям в обычных полимерах, поскольку гелевая фаза (твердый скелет таких смол) значительно уплотнена. В состоянии набухания размеры ячеек гелевой фазы достаточно значительны, то есть она поглощает сравнительно большое количество воды. В таких смолах имеются явные поры с диаметром от 20 до 2000 Å, тем не менее, размер большей части пор составляет 150–250 Å. Такие катиониты даже в сухом состоянии обладают значительной удельной поверхностью (до 400 м<sup>2</sup>/г). При сорбции же паров полярных веществ (воды) они на первых порах поглощаются гелевым скелетом и только после его “насыщения” происходит их капиллярная конденсация в порах катионита с дальнейшим набуханием его зерен. В таких набухших зернах достаточно свободно передвигаются не очень крупные ионы и молекулы. Из термодинамики растворов следует, что при контакте с внешним раствором катионит с однозарядными ионами поглощает значительно больше воды, чем ионит с двухзарядными ионами.

Очистку выбранного катионита от растворимых фракций и примесей проводили по методике [9]. Очищенный катионит переводили в Н<sup>+</sup>-форму, обрабатывая его 1-н раствором HCl. Затем полученный препарат отмывали от ионов хлора (проба с AgNO<sub>3</sub>) и использовали для получения других ионных форм согласно методике [10]. Все ионные формы после замещения тщательно отмывали от реагентов, высушивали при комнатной температуре, а потом в вакуумном термостате при температуре 353 К. Дальнейшее досушивание проводили при повышении температуры до 383 К. Для опытов использовали фракцию  $0,25 \leq f \leq 0,5$  мм. Статистическим методом и методом потенциометрического титрования определялась полная обменная емкость. Для Н<sup>+</sup>-формы катионита она составляла 5,02 мг-экв/г. Полученные на дифрактометре УРС ИМ дифрактограммы ионных форм катионита КУ-2 выявили существенные изменения его физико-химической природы с введением того или иного противоиона.

С точки зрения физики диэлектриков выбранные образцы относятся к неоднородным многокомпонентным и многофазным диэлектрикам [10]. Тела, которые имеют полярные молекулы или полярные радикалы (диполи), а также слабозакрепленные ионы или электроны, обладают релаксационной поляризацией. Ионно-релаксационная поляризация обусловлена передвижением отдельных слабозакрепленных ионов на макроскопические расстояния. Ослабление связи иона и переход его в новое положение происходит под действием приложенного ЭП. В результате действия поля некоторые ионы приобретают электрические моменты, то есть поляризуются. В исследуемых объектах проявляются все возможные виды поляризации, которые определяют общую их поляризацию.

На рис. 1 приведены изотермы сорбции молекул воды ионными формами катионита как без поля, так и в условиях действия неоднородных ЭП при температуре 298 К. Они свидетельствуют, что сорбционная способность ионных форм КУ-2 зависит не только от индивидуальных характеристик обменных ионов (размеров, заряда, строения внешних электронных оболочек), но и от влияния внешних ЭП. Таким образом, равновесие системы ионная форма катионита – поглощенная влага заметно изменяется под действием полей, а именно: введение ионов увеличивает количество связанной жидкости. Последнее больше относится к образцам с двухвалентными противоионами.

Влажный катионит в любой ионной форме можно уподобить раствору электролита [11]. При воздействии ЭП на систему ионная форма катионита – поглощенная жидкость, обменные ионы мигрируют в область большей неоднородности полей или к электроду с противоположным зарядом. В результате происходит перераспределение противоионов и концентрация их по образцу будет различной.

В границах сорбционных измерений явление повышения сорбционной способности ионных форм КУ-2 в неоднородном ЭП можно объяснить увеличением плотности упаковки адсорбированных молекул воды [10] как за счет внешнего, так и под влиянием внутренних полей. Согласно экспериментальным данным, влияние ЭП на сорбционную способность ионных форм КУ-2 с двухвалент-

ными противоионами более сильное, чем с одновалентными. Очевидно, это обусловлено значительным возрастанием координационных чисел двухвалентных противоионов вследствие их большей поляризации в ЭП по сравнению с одновалентными. При возрастании влагосодержания ионных форм катионита влияние ЭП возрастает. С увеличением  $\nabla E$ , а также  $E$  (как показано на примере  $\text{Ca}^{2+}$  формы, рис. 1) сорбционная способность всех ионных форм катионита увеличивается, что обусловлено увеличением степени поляризации системы и вероятностью перераспределения противоионов.

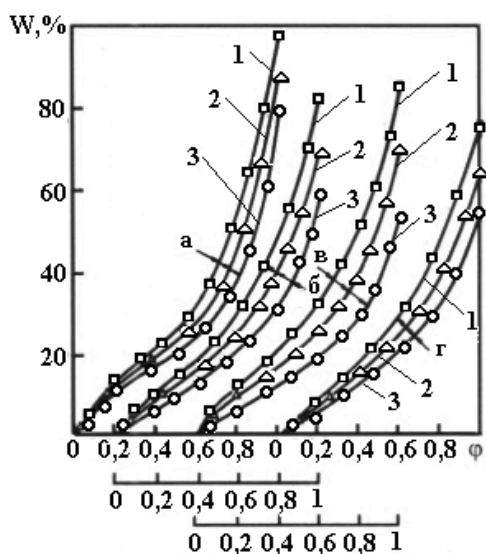


Рис. 1. Изотермы сорбции паров воды  $\text{Na}^+$  (а),  $\text{Cu}^{2+}$  (б),  $\text{Ca}^{2+}$  (в) и  $\text{Co}^{2+}$  (г) формами катионита КУ-2 при 298 К без поля – 1 и различных  $\nabla E \cdot 10^8 \text{ В/м}^2$ : 2 – 0,5; 3 – 1,0.

Процесс сорбции влаги зернистыми сорбентами состоит из следующих этапов: приближения молекул пара к внешней поверхности зерен (внешний массообмен), перемещение влаги по системе взаимосвязанных микрокапилляров (внутренний массоперенос) и, собственно, акта адсорбции на адсорбционных центрах внутренней поверхности.

Для данных образцов лимитирующей стадией процесса сорбции есть внутренний массоперенос [1, 8], поэтому изменение кинетики сорбции при действии полей могут быть связаны с их влиянием на перенос пара и жидкости внутри пористого тела, ибо появляются пондеромоторные силы, которые влияют на дипольную молекулу водяного пара в процессе кнудсеновской диффузии в объеме и по поверхности поры, а также на жидкость и гидратированные ионы, которые находятся в порах. С другой стороны, неоднородное ЭП действует и на твердый скелет образца, деформируя его. Следовательно, в эластичных образцах, к которым относятся ионные формы КУ-2, может изменяться плотность сорбционных центров, что приводит к изменению внутреннего ЭП. А это в свою очередь изменяет кинетику внутреннего массопереноса.

Нами были получены экспериментальные результаты исследования кинетики сорбции молекул воды ионными формами катионита КУ-2 как без поля, так и в условиях влияния внешних ЭП. Начальная влажность образцов равнялась нулю. В окружающей среде поддерживалось относительное давление водяного пара, близкое к единице ( $\phi \cong 1$ ). Опыты проводились при различных значениях  $E$ ,  $\nabla E$  и температуре 298 К.

Действие неоднородных ЭП заметно изменяло кинетику процесса сорбции. В однородном ЭП для всех ионных форм катионита также наблюдается ускорение сорбции молекул воды. Такие поля несколько увеличивают и максимальное гигроскопическое влагосодержание. Это обусловлено поляризацией скелета образца, а также перераспределением гидратированных ионов, которые становятся дополнительным транспортным средством перенесения влаги под действием полей. Перераспределение противоионов вызывает возрастание неоднородности внутреннего поля, что также интенсифицирует перенос. Анализ кинетических кривых сорбции показал, что для ионных форм катионита КУ-2 влагосодержание при фиксированном времени сорбции увеличивается с увеличением как  $E$ , так и  $\nabla E$ .

Установлено также, что в случае влияния постоянных однородных ЭП эффект влияния противоионов на изотермы сорбции меньше, чем в случае неоднородных полей. То, что причинами наблюдаемых эффектов изменения сорбционных свойств исследуемых образцов являются поляризация и перераспределение ионов в однородных или неоднородных постоянных ЭП подтверждается изменением равновесных влагосодержаний не только в ходе сорбции в присутствии полей, но и после внесения равновесного образца (выдержанного в отсутствие поля) в соответствующее поле. При внесении образца в поле влагосодержание при том же значении давления паров начинает изменяться. После снятия внешнего ЭП влагосодержание образцов релаксирует к исходному состоянию, полученному в отсутствие поля.

Полученные результаты показывают, что использование постоянных неоднородных ЭП (в меньшей мере – однородных) позволяет управлять сорбционными свойствами ионообменных систем. Действие неоднородного ЭП приводит к изменению сорбционной емкости образцов на 10 – 30%. Такие существенные изменения сорбционных свойств могут найти различные практические применения.

Следовательно, влияние ЭП на жидкостную и паровую фазы ускоряет диффузию пара и перемещение жидкости в ККПТ. При этом в процессе сорбции направление перемещения не играет существенной роли; важно, что влага быстрее передвигается в объеме образца.

Согласно методикам [12–14] из кривых кинетики сорбции проводили расчет эффективных коэффициентов диффузии влаги  $a_m$  в исследуемых объектах. Если адсорбция молекул паровой фазы поверхностью ККПТ происходит со значительно большей скоростью, чем диффузия внутри его, то скорость процесса сорбционного насыщения образца лимитируется лишь величиной  $a_m$ . Последний может быть определен из кривой изменения массы образца в зависимости от времени (кривая кинетики сорбции). При этом полагается, что в изотермических условиях изменение влагосодержания в образце в процессе сорбции подчиняется уравнению диффузии

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = a_m \frac{\partial^2 W}{\partial x^2}. \quad (8)$$

Процесс поглощения влаги рассматривается при таких краевых условиях: на первых порах образец не содержит влаги; на поверхности исследуемого образца влагосодержание отвечает равновесному сразу же после контакта с паровой фазой; распределение влагосодержания на расстоянии  $x$  от середины образца симметрично в любой момент времени. Полагается также, что в узком интервале изменения влагосодержания коэффициент диффузии не зависит от влагосодержания образца.

Последнее имеет место для линейной изотермы сорбции. Но изотермы сорбции редко подчиняются уравнению Генри; как правило, они криволинейны. Поэтому полученную изотерму сорбции разбивают на ряд небольших линейных участков и заменяют ломаной линией. Для линейного участка изотермы коэффициент сорбции ( $\frac{\partial a}{\partial c} = \Gamma_c$ , где  $a$ ,  $c$  – концентрация адсорбированного

вещества в адсорбенте и растворе), в уравнении Генри величина постоянная. Тогда для небольшого интервала влагосодержания каждого участка определялся свой коэффициент диффузии  $a_m$ .

Диффузия влаги в ионных формах катионита КУ-2 исследовалась для порошкообразного образца, который рассыпался в один слой по площади чашечки. Диффузионное сопротивление между частичками было незначительным и концентрация пара возле поверхности всех частичек была одинаковая. Относительная величина сорбции, полученная решением дифференциального уравнения (3), дается выражением [12]:

$$\gamma = \frac{6}{R_s} \sqrt{\frac{a_m \cdot \tau}{\pi}}, \quad (9)$$

где  $R_s$  – средний эквивалентный радиус частичек, а величина  $\gamma = W_p/W_{me}$ , где  $\gamma$  – относительный коэффициент сорбции,  $W_p$  – равновесное влагосодержание образца при относительной влажности воздуха  $\varphi < 1$ ,  $W_{me}$  – максимальное гигроскопическое влагосодержание образца при  $\varphi = 1$ .

Для вычисления коэффициента диффузии из уравнения (9) из кривых кинетики сорбции находили зависимость  $\gamma(\sqrt{\tau})$  и графическим путем определяли угловой коэффициент прямой

$\frac{6}{R_s} \sqrt{\frac{a_m}{\pi}}$ . Размеры частичек ионита определяли с помощью оптического микроскопа МИН-8.

Результаты определения коэффициентов  $a_m$  и  $a_m^E$  объектов исследования в зависимости от влагосодержания как без поля, так и в условиях влияния неоднородных ЭП при 298 К приведены на рис. 2. При этом коэффициент  $a_m^E$  определялся как разность коэффициентов  $a_m$  в поле и без поля.

Воспроизводимость результатов определения коэффициента диффузии влаги при различных фиксированных влагосодержаниях материала оценивалась путем многократного (4–6 раз) повторяемых опытов и составляла 1–2%.

Как видно из рис. 2, на коэффициент  $a_m$  влияет и величина заряда противоиона. Ионные формы с одновалентными ионами имеют при фиксированных влагосодержаниях большие значения  $a_m$  по сравнению с двухвалентными. Это обусловлено тем, что с повышением заряда противоиона возрастает степень сшивания катионита [11, 13].

Влияние неоднородного ЭП на величину коэффициента  $a_m$  для фиксированного влагосодержания всех исследуемых образцов четко проявляется во всей области влагосодержаний. Для исследуемых образцов неоднородное ЭП влияет в направлении увеличения  $a_m$  с увеличением  $VE$ . Наиболее заметно увеличение коэффициента диффузии в сопоставлении с его значениями без поля наблюдается для начальных и конечных влагосодержаний образцов, которые отвечают емкости монослоя,

когда внутренний массоперенос осуществляется в виде пара и влагосодержаниях, близким к максимальному гигроскопическому, когда влага находится в состоянии жидкости капиллярной конденсации. При сорбции первых порций влаги самый большой вклад в интенсификацию влагопереноса дает процесс ориентации дипольных молекул паровой фазы вдоль силовых линий ЭП с последующим втягиванием их в область большей неоднородности поля [6, 7]. Вследствие поляризации образцов внешним неоднородным ЭП на его внутренней поверхности индуцируется электрический заряд разной плотности. Наличие такого поверхностного неоднородного по плотности заряда вызывает дополнительный массоперенос вдоль внутренней поверхности, который возрастает с увеличением градиента напряженности ЭП. При увеличении влагосодержания, когда влагоперенос в виде пара уменьшается, а в виде жидкости (пленочный перенос в полимолекулярном слое) увеличивается, относительное влияние неоднородного ЭП на коэффициент диффузии несколько возрастает, поскольку пондеромоторная сила, которая действует на единицу объема жидкого диэлектрика, уже пропорциональна  $\nabla E^2$  [7, 8].

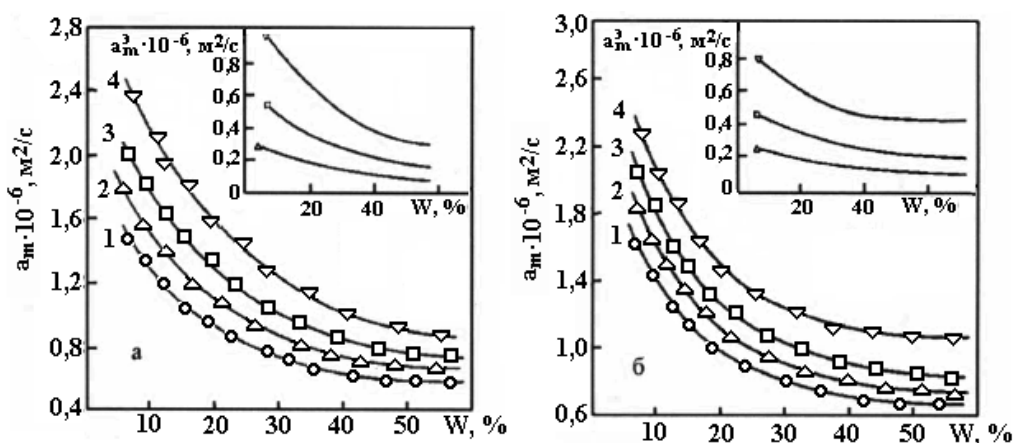


Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии  $a_m$  и электродиффузии  $a_m^E$  молекул воды от влагосодержания катионита КУ-2 при 298 К. для ионов  $\text{Na}^+$  (а), ионов  $\text{Ca}^+$  (б): 1 – без поля и различных  $\nabla E \cdot 10^8 \text{ В/м}^2$ : 2 – 2,5; 3 – 5,0; 4 – 10.

В области влагосодержаний, близких к максимальному гигроскопическому, когда перенос влаги осуществляется только жидким электролитом (в виде пленок, столбиков влаги капиллярной конденсации и осмотической влаги), влияние влагосодержания уменьшается, но возрастает влияние ЭП. На величину коэффициента  $a_m$  в сильных неоднородных полях оказывает также влияние изменение структуры образца. Более интенсивному перемещению поглощенной влаги в сильных полях препятствует деформация пористого скелета адсорбента [7].

Значительно большее влияние ЭП осуществляет на процесс диффузии молекул воды в ионных формах катионита КУ-2, причем процесс диффузии определяется размером и зарядом гидратированных противоионов (рис. 2). Процесс диффузии влаги определяется также подвижностью противоионов, а также сильно зависит от их поляризующей силы, которая определяется отношением заряда к их радиусу. С возрастанием заряда противоионов снижается его подвижность [14] и соответственно тормозится процесс их диффузии, а следовательно, и перенос молекул воды, образующих гидратную оболочку вокруг них. Для равновзарядных противоионов подвижность обусловлена их размерами, и соответственно и величиной поляризующей силы. С возрастанием радиуса подвижность противоионов возрастает за счет уменьшения силы притяжения к фиксированным ионам. По величине коэффициента  $a_m$  ионных форм катионита КУ-2 для равновзарядных противоионов имеем такой ряд:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ , который противоположен ряду величины поляризующей силы.

При влиянии внешнего ЭП на систему ионная форма катионита – поглощенная влага происходит поляризация, а также направленная миграция гидратированных противоионов. Все это приводит к более интенсивному внутреннему переносу влаги. Поляризация будет более значительной для системы, которая имеет противоион с большей поляризующей силой. Для такой системы будет более значительной и электромиграция, в результате которой создается свое внутреннее поле, которое также приводит к увеличению коэффициента диффузии. Более наглядно влияние ЭП на процесс диффузии молекул воды представлено зависимостями коэффициента электродиффузии  $a_m^E$  от



влажносодержания  $W$  ионными формами КУ–2 (рис. 2). Из кривых видно, что большее воздействие ЭП оказывает на процесс диффузии влаги в  $\text{Ca}^{2+}$  – форме катионита КУ–2.

Повышение температуры вызывает снижение влияния ЭП на диффузию воды в объектах исследования. Это обусловлено уменьшением величины поляризации системы образец – поглощенная влага.

Следовательно, внешние ЭП, в особенности неоднородные, существенным образом влияют на количество сорбированной влаги и на ее перемещение в ионообменных материалах. Изменение сорбционно-диффузионных свойств ионитов во всей области гигроскопических влажностей тем более глубокие, чем большая степень неоднородности полей и чем более низкая температура установления сорбционного равновесия. При этом наблюдаемые изменения дифференцируются в зависимости от вида обменного иона. Из полученных результатов, следует, что однородные и неоднородные электрические поля могут быть использованы для управления внутренним массопереносом в процессах сорбции влаги иононасыщенными полимерными системами и их можно использовать при создании технологий и установок в адсорбционной и сушильной технике.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Лыков А.В.* Теория сушки. М., 1968.
2. *Кафаров В.В., Меньшутина Н.В., Дорохов И.Н.* Новое в технологии сушки // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И.Менделеева. Новейшие достижения химии и химической технологии. 1990. Т. 35. № 6. С. 724–732.
3. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии (Поверхностные явления и дисперсные системы). М., 1982.
4. *Духин С.С., Шилов В.Н.* Диэлектрические явления и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектrolитах. Киев, 1972.
5. *Хаазе Р.* Термодинамика необратимых процессов. М., 1967.
6. *Мосиевич А.С.* О влиянии электрического поля на внутренний массоперенос при сорбции влаги природными полимерами в различных температурных условиях // Теплопроводность и конвективный теплообмен. Киев, 1977. С. 90–94.
7. *Дущенко В.П., Мосиевич А.С., Панченко М.С., Панасюк А.Л.* Влияние электрического поля на внутренний массоперенос в дисперсных системах различной физико-химической природы // Журнал физической химии. 1978. Т. 52. № 5. С. 1278–1279.
8. *Мосиевич А.С.* Исследования влияния электрических и магнитных полей на внутренний массоперенос в твердых дисперсных системах различной физико-химической природы: Дис.... канд. физ.-мат. наук. Киев, 1982.
9. *Паиков А.Б., Смирнов А.С., Перемыслова Е.С., Талалаева А.В., Мухреева Н.А.* Усовершенствованные методы получения чистых ионитов // Химически активные полимеры и их применение. Л., 1969. С. 72–81.
10. *Панченко М.С., Мосиевич А.С., Дущенко В.П., Плотницкий Б.Ф.* Особенности гидратации катионита КУ–2 в различных ионных формах при воздействии неоднородного электрического поля // Журнал физической химии. 1978. Т. 52. № 4. С. 1008–1011.
11. *Кокотов Ю.А.* Иониты и ионный обмен. Л., 1980.
12. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М., 1962.
13. *Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л.* Методы исследования ионитов. М., 1986.
14. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах. М., 1987.

*Поступила 27.02.2001*

## Summary

Is established that the external electrical fields considerably change the amount of an adsorbed moisture and velocity it transitions in ionexchanging materials. Magnitude and character of these modifications are determined by gradients of fields, kind of exchange ions and of temperature.

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВОЗДЕЙСТВИЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

*Институт физики Академии наук Азербайджана,  
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, 370143, Азербайджан*

В настоящее время объем вырабатываемых нефтепродуктов и требования к их качеству неуклонно возрастают. В связи с этим большое значение приобретает очистка нефтепродуктов от нежелательных компонентов (непредельные углеводороды, смолистые, азотистые, сернистые, кислородосодержащие соединения, вода, сероводород, меркаптан и др.). Примеси удаляют различными путями: при помощи селективных растворителей, гидроочисткой, серной кислотой, различными щелочами, водной промывкой и т.д.

Анализ результатов работ, полученных с применением вышеперечисленных способов, свидетельствует о том, что эти способы характеризуются следующими недостатками:

- наблюдаются большие потери нефтепродуктов и реагентов, а также нечеткое разделение фаз;
- неудовлетворительная длительность процесса разделения нефтепродуктов;
- вредность для здоровья обслуживающего персонала процессов периодической очистки с естественными отстоями в негерметических условиях;
- неудовлетворительная эффективность процессов очистки и разделения продуктов.

Как известно, во многих технологических процессах с целью извлечения примесей из нефтепродуктов используются методы, основывающиеся на сорбционных процессах [1, 2]. Высокие требования, предъявляемые к адсорбционным процессам, обуславливают исследования дальнейшей их интенсификации, создание средств управления ими в ходе технологических операций. К таковым относятся воздействие  $\gamma$  и рентгеновских излучений, ультрафиолетового света,  $\alpha$  и  $\beta$  излучений, воздействие электрическими полями на процессы адсорбции силикагелями и цеолитами различных нефтепродуктов [3–5].

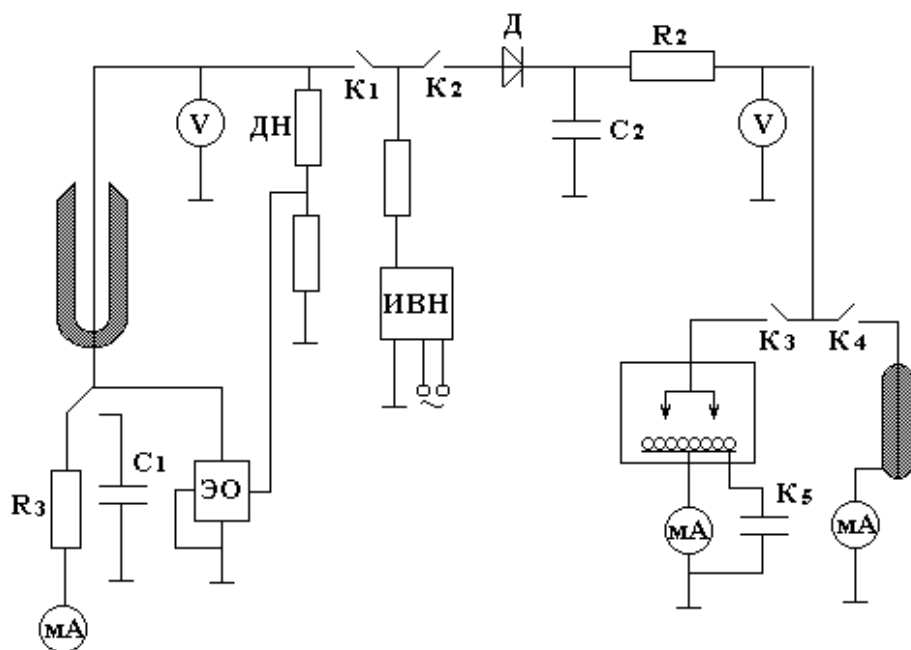
В настоящей работе приводятся результаты исследований очистки нефтепродуктов (бензин, керосин) от сернистых соединений в условиях воздействия электрических разрядов. Нами изучено воздействие барьерного и коронного электрического разряда на процесс очистки искусственно составленной смеси нефтяных фракций (бензиновая фракция  $60^0 - 125^0$  С и керосиновая  $125^0 - 250^0$  С) с меркаптаном. Исходное количество примеси составляло 64 мг/л.

В качестве адсорбента использовался силикагель марки КСК (крупный силикагель, крупнопористый). Силикагель марки КСК предварительно подвергался термообработке с вакууммированием при температуре  $T=200^0$ С в течение 5 часов.

Основным узлом установки является реактор (адсорбер) с адсорбентом, через который пропускается очищаемая фракция нефтепродукта. Исходная фракция подается в реактор через его нижнюю часть, очищенный продукт выводится через верхнюю часть. В адсорбер загружался адсорбент в количестве 50 г. Принципиальная электрическая схема обработки материалов электрическим разрядом коронного или барьерного типа представлена на рисунке. Предварительная электрообработка адсорбентов проводилась в следующих режимах. Электрический разряд в резконеоднородном поле: величина приложенного напряжения  $U_{(P.H.II)} = 7$  кВ,  $U_{(H.P.H.II)} = 6$  кВ, ток  $I = 30$  мкА. Электрический разряд в слабонеоднородном поле: величина приложенного напряжения  $U_{(C.H.II)} = 8$  кВ,  $U_{(H.C.H.II)} = 6$  кВ, средний ток  $I = 60$  мкА.

Для определения содержания сернистых соединений до и после очистки использовалось потенциометрическое титрование.

Результаты очистки сернистых соединений силикагелем после предварительной обработки силикагеля электрическим разрядом в резко- и слабонеоднородном полях приведены в табл. 1. В обоих случаях варьировалась скорость прохождения фракции через адсорбер. Данные по остаточному содержанию примесей округлены до целых чисел.



Принципиальная электрическая схема установки.

Таблица 1. Результаты очистки бензина от сернистых соединений силикагелем после предварительной обработки силикагеля электрическим разрядом в резко- и слабонеоднородном полях. Исходное содержание примеси 64 мг/л

Остаточное количество примесей, мг/л \ Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	10	5	2,5	1,5	1	0,8	0,6
Без электрического разряда	40	28	20	14	10	6	6
Предварительная обработка разрядом в резко неоднородном поле	20	12	5	3	1	0	0
Предварительная обработка разрядом в слабо неоднородном поле	16	8	3	0	0	0	0

Аналогичные эксперименты проводились при очистке нефтепродуктов (бензины, керосины) от сернистых соединений с помощью цеолитов марки NaMтд. При этом цеолит марки NaMтд. предварительно подвергался термообработке с вакууммированием при температуре  $T=700^{\circ}\text{C}$  в течение 5 часов.

Исходное количество серосодержащих примесей в фракции составляло 64мг/л. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Анализ полученных результатов показывает, что эффективность воздействия барьерного вида разряда несколько выше по сравнению с воздействием коронного разряда.

Следует заметить, что разряд в резконеоднородном поле и в присутствии адсорбента сохраняет основные черты коронного разряда, то есть зона ионизации и возбуждения молекул сосредоточена вблизи электрода. А в остальном пространстве (внешняя зона короны) имеет место только дрейф ионов.

Разряд в слабонеоднородном поле в адсорбере физически представляет собой барьерный разряд, при этом ионизация и возбуждение молекул имеют место во всех зазорах между зернами силикагеля (цеолита). Тем самым активная зона при барьерном разряде сосредоточена непосредственно у поверхности адсорбента с воздействием на его поверхность носителей заряда обоих знаков и возбужденных молекул. На наш взгляд, именно эти физические особенности в распределении активных зон разряда и определяют более высокую эффективность барьерного разряда.

Таблица 2. Остаточное количество примесей серосодержащих соединений при различных скоростях прохождения жидкости через цеолит. Исходное содержание примеси 64 мг/л

Остаточное количество примесей, мг/л \ Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	10	5	2,5	1,5	1	0,8	0,6
Без электрического разряда	42	26	20	16	14	14	14
Предварительная обработка разрядом в резко неоднородном поле	22	16	10	8	6	6	6
Предварительная обработка разрядом в слабонеоднородном поле	16	10	6	4	3	3	3

Таким образом, результаты проведенных исследований свидетельствуют, что при определенных режимах электрообработки адсорбентов представляется возможность методами адсорбции снизить количество серосодержащих примесей в нефтепродуктах до минимума.

Результаты работы представляют интерес для химической и нефтехимической промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Митрофанов М.Г., Мирский Я.В. Синтетические цеолиты. М., 1962. С. 236–238.
2. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Применение природных сорбентов для очистки нефтепродуктов и воды. Адсорбенты, их получение, свойства и применение / Под.ред. М.М.Дубинина.1976. С. 848.
3. Ерматов С.Е. Радиационно-стимулированная адсорбция. Алма-Ата, 1973. С. 224.
4. Мартыненко А.Г., Коноплев В.Г., Ширяева Г.П. Очистка нефтепродуктов в электрическом поле постоянного тока. М., Химия.1974.
5. Джуварлы Ч.М., Дмитриев Е.В., Курбанов К.Б., Мехтизаде Р.Н., Гасанов М.А. Образование заряженного состояния в силикагелях под воздействием электрических полей и разрядов // Электронная обработка материалов. 1991. № 4. С. 46–47.

Поступила 18.05.2001

#### Summary

In the paper the results of researches the clearing of petroleum products from sulfur compounds at electrical discharges effect are presented. Is shown that clearing effectiveness significantly higher at effect of a barrier kind of discharge than at effect of a corona kind of discharge. The work results are of interest for chemical and petrochemical industries.

## A STUDY ON THE ELECTRICAL DOUBLE LAYER THICKNESS IN MICRO CAPILLARIES

*School of Mechanical & Production Engineering,  
Nanyang Technological University, Nanyang Ave, Singapore 639798*

*Key words:* Debye-Huckel length, zeta potential, electrical double layer.

### **1. Introduction**

Micro channel technology has important applications in Bio-MEMS. An understanding of the microscopic transport phenomena in micro capillaries is vital to the design and process control of various fluidic devices. A survey of literature on micro channel research indicates that progress has been made steadily towards the understanding and the of micro channels behavior. These include, for examples, micro channels in a form of an infinite parallel plate [3] and rectangular micro channels [4, 5, 6]. The effects of the electrical potential on the liquid transport in a tiny cylindrical capillary have also been studied by Rice and Whitehead [7]. Their work is extended by Levine for developing micro transport models suitable for higher zeta potential [8]. Recently, Mala has indicated that, in micro scale flow, the interfacial electrokinetic effects associated with the electrical double layer (EDL) must be considered when the hydraulic radius of the flow channel is of comparable to the thickness of the EDL [3, 4].

Traditionally, the Debye-Huckel length has been used as a measure of the EDL thickness [1, 5]. There is however, reservation about this interpretation in micro capillaries. This is because Debye-Huckel length is originally derived to represent the effective size of ionic atmosphere for an ion, which gives an indication of the distance between the central ion and its surrounding charges in the ionic atmosphere. The EDL originating from the zeta potential at the solid-liquid interface in a micro capillary might have a different thickness. Hunter has suggested the EDL thickness at the solid-liquid interface is in the order of 3 to 4 times that of the traditional definition but no evidence was given. It is the objective of the present study to introduce a coefficient, which can be conveniently selected to define the region of EDL quantitatively. The study could be used to support Hunter's suggestion with theoretical ground.

### **2. The electrical double layer model**

It is known that most of solid surfaces carry electrostatic charges, which give rise to an electrical surface potential. Electrical charges are also inevitably present in the liquid solution, for instance due to impurities or intentionally applied. The electrical charges on the solid surface will attract the counter-ions in the liquid. The arrangement of the charges on the solid surface and the balancing charges in the liquid is called the electrical double layer [1, 2]. Fig. 1 shows the structure of an EDL in accordance with the Gouy-Chapman theory with an excess of ions of opposite sign established on the wall. There are two layers in an EDL, a compact layer and a diffuse layer [1]. The separation boundary between these two layers is called the outer Helmholtz plane (OHP) where the diffusive layer begins and extends into the solution phase. The OHP is the plane of closest approach of ions in the solution and thus represents the effective location of the solid/liquid interface. The electrical potential at this plane is called the zeta potential, which characterizes the diffusive part of EDL. Comparing to the compact layer, the diffuse layer covers most of the EDL region and has a detrimental effect on micro capillary performance as well as on the behavior of solution. The compact layer is normally in the order of 0.5 nm thick [1, 2]. It is assumed to be a charge-free region where ions are strongly oriented and are confined to the wall surface. As a result, ions are immobile in the compact layer and are not able to react to an applied electric field.

In the diffuse layer, ions are affected by the local equilibrium of electrostatic potential and are mobile. The thickness of EDL mainly depends on the electrical potential of the solid surface, the bulk ionic concentration and the properties of the liquid. It ranges typically from tens of nanometers to several hundreds of nanometers [1, 2].

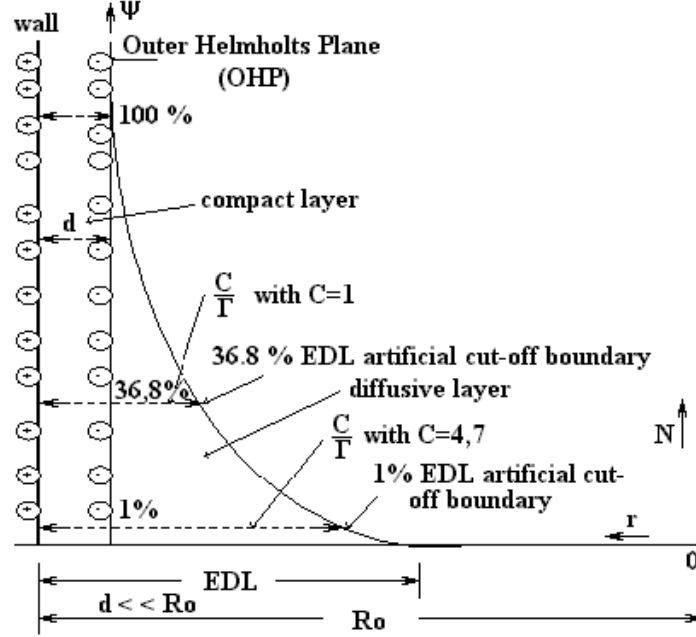


Fig. 1. The structure of an electrical double layer.

Zeta potential and EDL have close relation with respect to the distribution of net charge density in the solution. Consider a micro capillary of radius  $R_0$  in cylindrical coordinate. Due to axis-symmetry of the circular geometry, the electrical potential can be assumed to vary in the radial  $r$ -direction and is uniform in the  $z$ -direction. The relationship between the electrical potential,  $\zeta$  and the net charge density per unit volume,  $\rho_e$  at any point in the solution can be described by the Poisson equation as follows [1]:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right) = - \frac{\rho_e}{\varepsilon_r \varepsilon_0}, \quad (1)$$

where  $\varepsilon_r$  and  $\varepsilon_0$  are the dielectric constant of the fluid and permittivity of vacuum. The number of ions per unit volume,  $n$  is assumed to be given by the Boltzmann distribution as follows [1]:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{Z_e e}{k_b T} \zeta\right), \quad (2)$$

where  $e$  and  $k_b$  are the electron charge and Boltzmann constant respectively.  $n_0$  is the bulk concentration of ions per unit volume.  $T$  is the solution absolute temperature and  $Z_e$  is the valency of ion. The Boltzmann distribution is generally valid if the fluid flow in the micro capillaries has a very small Peclet number or in a fully developed hydrodynamic state [3]. The net charge density per unit volume is then given by the difference between symmetric cations and anions.

$$\rho_e = Z_e (n_+ - n_-) = -2Z_e n_0 \sinh\left(\frac{Z_e e \zeta}{k_b T}\right). \quad (3)$$

Substituting Eq. (3) into Eq. (1), the well-known Poisson-Boltzmann equation is obtained:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \zeta}{\partial r} \right) = \frac{2Z_e n_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \sinh\left(\frac{Z_e e \zeta}{k_b T}\right). \quad (4)$$

By introducing the following non-dimensional groups together with the Debye-Huckel length,

$$R = \frac{r}{D_0}, \Psi = \frac{Z_e e \zeta}{k_b T}, \Gamma = D_0 K,$$

where  $K = \sqrt{\frac{2Z_e^2 e^2 n_0}{\epsilon_r \epsilon_0 k_b T}}$  and  $\Gamma$  are the Debye-Huckel length and the non-dimensional Debye-Huckel length respectively.  $D_0$  is the capillary diameter.

Eq. (4) can be written in non-dimensional form as:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right) = \Gamma^2 \sinh \Psi. \quad (5)$$

The reciprocal of Debye-Huckel length ( $1/K$ ) is normally referred to as the thickness of the electrical double layer. It describes the effect due to spatial variation of charge distribution originated from the zeta potential. It is assumed that the zeta potential is small as compared to the thermal energy of the ions in the solution, i.e.,

$$|Z_e e \zeta| < k_b T, \text{ and thus } \zeta < 0.01V, \text{ with } Z_e = 2.$$

This is generally valid for low concentration solutions in which diffusion transport is of secondary important. This approach is known as the Debye-Huckel approximation with which the electrical potential governing equation can be simplified as:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right) = \Gamma^2 \Psi \approx \Gamma^2 \sinh \Psi. \quad (6)$$

Consider axis-symmetry and that the compact layer is much thinner than the effective EDL thickness, i.e.  $d \ll \text{Effective EDL thickness} < R_0$ . The following boundary conditions are specified:

$$\text{At the center, } R = 0, \frac{\partial \Psi}{\partial R} = 0.$$

$$\text{At the outer Helmholtz plane, } R = \frac{R_0 - d}{D_0} \approx \frac{1}{2}, \Psi = \zeta_0^0.$$

where  $d$  and  $R_0$  are the compact layer thickness and capillary radius respectively. The non-dimensional zeta potential is defined as:  $\zeta_0^0 = \frac{Z_e e \zeta_0}{k_b T}$ , where  $\zeta_0$  is the zeta potential at the OHP boundary.

The electrical potential distribution along the capillary radius can be obtained by solving the above governing equation using the power series method. Assuming the solution can be represented by a power series of the following form:

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n R^n,$$

the following solution is obtained:

$$\Psi = \frac{\zeta_0^0 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma^{2n}}{2^{2n} (n!)^2} R^{2n}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma^{2n}}{2^{4n} (n!)^2}}. \quad (7)$$

The above can be written in terms of the relative electrical potential,  $\psi$  defined as:

$$\psi = \frac{\Psi}{\zeta_0^0} = \frac{F(IR)}{F\left(\frac{\Gamma}{2}\right)}, \quad (8)$$

where

$$F( IR ) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma^{2n}}{2^{2n} (n!)^2} R^{2n} .$$

### 3. Results and analyses

#### 3.1. The effects of non-dimensional Debye-Huckel length

It can be seen from the EDL model that the non-dimensional Debye-Huckel length,  $\Gamma$  is an important parameter controlling the electrical potential distribution in the solution and is of influential to the performance of the micro capillaries. Based on Eq. (8), the relationship between the relative electrical potential and the non-dimensional radius for various values of  $\Gamma$  is shown in Fig. 2. It can be found that the electrical potential decreases rapidly in the region close to the capillary wall. As  $\Gamma$  increases, the spatial rate of change of electrical potential also increases and the EDL boundary is getting closer and closer to the wall. The charge density per unit area at the interface will also increase since it is proportional to the electrical potential gradient. As the EDL region is reduced, the effects of EDL are expected to diminish. Such a process is generally referred to as compression of EDL. Thus, from the capillary operation and performance point of view, a large  $\Gamma$  is desirable to suppress the electro-kinetic effects.

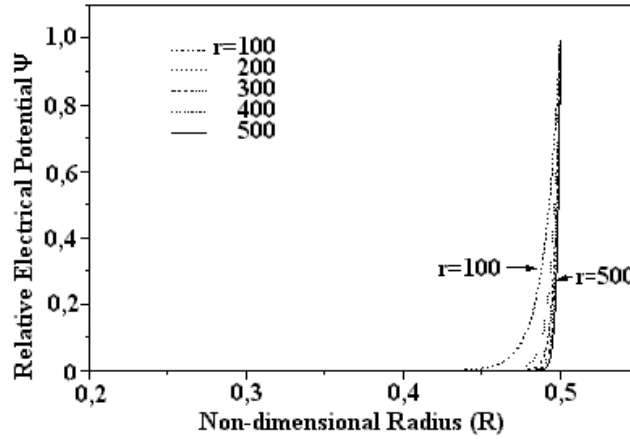


Fig. 2. The distribution of relative electrical potential along radial direction for various non-dimensional D-H length.

The non-dimensional Debye-Huckel length also describes the relation between the solution concentration and capillary size as depicted by the following expression:

$$\Gamma = D_0 \sqrt{\frac{2Z_e^2 e^2 \eta N_a}{k_b T}} , \quad (9)$$

where  $N_a$  is the Avogadro number.

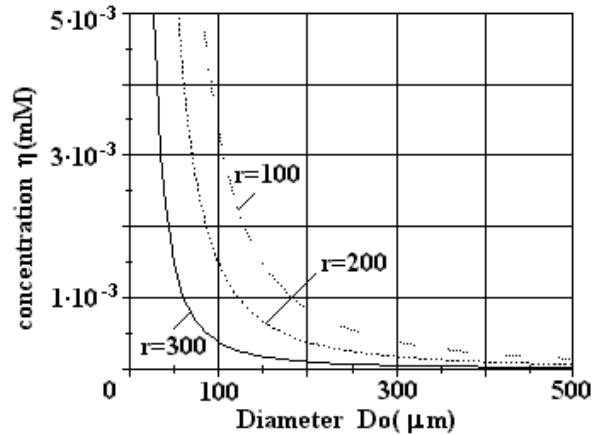


Fig. 3. Relation between tube diameter and solution concentration for various non-dimensional D-H length.



This relationship is illustrated in Fig. 3. This figure provides useful information in the design/selection of capillary size and solution concentration to meet with the requirements set by the non-dimensional Debye-Huckel length. This will help to warrant the capillary performance as the electro-kinetic effects are suppressed when a large  $\Gamma$  can be implemented.

### 3.2. The effects of capillary diameter

Assuming low concentration, e.g.  $\eta=1.0e-3$  (mM), Fig. 4 shows the relative electrical potential distribution along the capillary radius as the diameter changes from 10  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ .

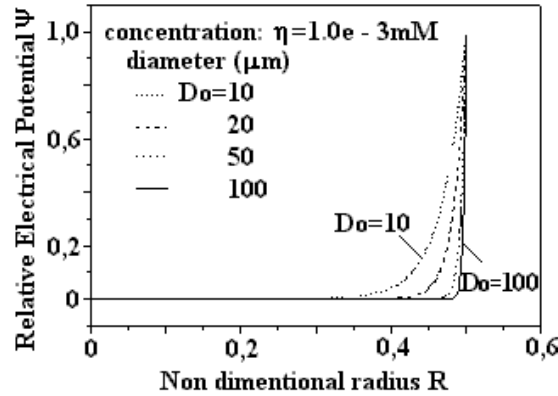


Fig. 4. Relative electrical potential distribution along tube radius as a function of diameter.

Similar to Fig. 2, Fig. 4 also shows a rapid variation of relative electrical potential near the capillary wall. For a given solution concentration, the electrical potential changes rapidly as the diameter increases and is confined within a very thin layer. It also can be observed from the same figure that the electrical potential is influential to the micro capillary performance when the capillary diameter is getting smaller ( $<20 \mu\text{m}$ ). For example, the EDL region covers about 30% of the capillary radius when  $D_0 = 10 \mu\text{m}$  and  $\eta=1.0e-3$  (mM). This observation agrees with the Mala's finding that electrokinetic effects must be considered when the tube sizes reduce to this order of magnitude [3, 4].

### 3.3. The effects of solution concentration

Assuming a fixed capillary diameter, e.g.  $D_0 = 50 \mu\text{m}$ , the relative electrical potential distribution along the radius is shown in Fig. 5 with solution concentration varies from  $1.0e-4$  (mM) to  $2.0e-3$  (mM).

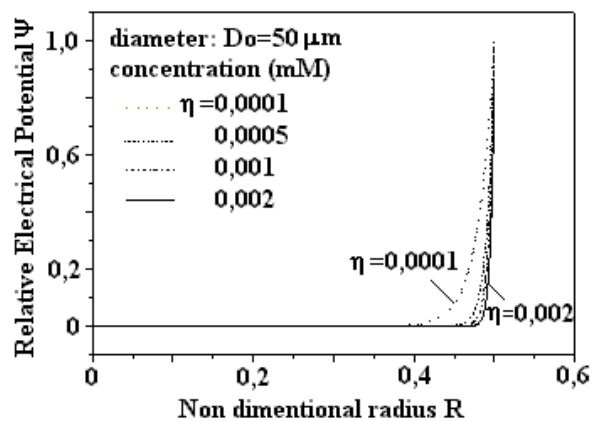


Fig. 5. Relative electrical potential distribution along the capillary radius at various concentration levels.

From Fig. 5, it is noted that the relative electrical potential also varies greatly near the capillary wall. For a given capillary diameter, with higher concentration, the greater the spatial rate of change of electrical potential occurs and the EDL is closer to the wall. This also leads to compression of EDL. On the other hand, when the solution concentration is getting lower ( $< 0.0001$  mM), the electrical potential in the EDL becomes influential to the micro capillary performance and the behavior of the solution. This observation agrees with the results from other researchers [1, 2, 3, 4].

From the above results, it can be said that the rapid change of electrical potential near the capillary wall is a unique feature of the interfacial phenomenon in micro capillaries. This reveals strong interaction at the solid/liquid interface.

#### 4. Assessment of EDL thickness

Traditionally, the thickness of EDL is characterized by the reciprocal of Debye-Huckel length, which can be expressed as  $\frac{1}{\Gamma}$  in non-dimensional form. This parameter has been generally used as a measure of EDL thickness. Because the compact layer is much thinner than that of the diffuse layer,  $\frac{1}{\Gamma}$  represents mainly the thickness of the diffuse layer. However, this is not an adequate representation of the effective thickness of EDL because the zeta potential does require a finite distance to decrease its value to that of the solution. These phenomena have been depicted in Figs. 2, 4 and 5 inclusively. For examples, the relative electrical potential is equal to 36.8% of its maximum value if the thickness of EDL is considered to be  $\frac{1}{\Gamma}$ . When the relative electrical potential equals to 5% of its maximum value, the thickness of EDL will extend to three times of  $\frac{1}{\Gamma}$  (or  $\frac{3}{\Gamma}$ ). Therefore,  $\frac{1}{\Gamma}$  covers only a small portion of the EDL region. It is necessary to introduce a numerical coefficient,  $C$  to extend the traditional EDL thickness from  $\frac{1}{\Gamma}$  to  $\frac{C}{\Gamma}$ .

By applying Eq. (8) at the outer Helmholtz plane, located at  $R = 0.5 - \frac{C}{\Gamma}$ , and selecting a specific value of interest for the relative electrical potential at this artificial cut-off boundary, one has:

$$\psi \Big|_{\text{@ cut-off boundary}} = \frac{\Psi}{\zeta_0} = \left[ \frac{F(IR)}{F(\frac{\Gamma}{2})} \right] \Big|_{R=0.5-C/\Gamma} = \begin{cases} 1\% \\ 0.5\% \\ 0.1\% \\ 0.05\% \\ 0.01\% \end{cases} \quad (10)$$

For a given relative electrical potential at cut-off boundary, the above expresses the relation between the coefficient  $C$  and  $\Gamma$  and is depicted in Fig. 6.

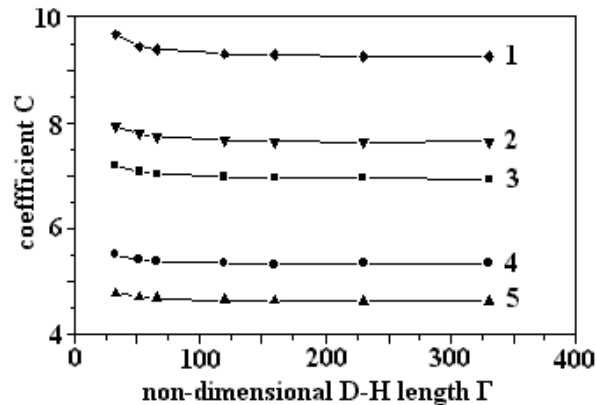


Fig. 6. Variation of coefficient  $C$  with non-dimensional  $D-H$  length at different relative electrical potential: 1 –  $\eta=0,01\%$ ; 2 –  $0,05\%$ ; 3 –  $0,1\%$ ; 4 –  $0,5\%$ ; 5 –  $1\%$ .

It can be found from Fig. 6 that the coefficient  $C$  depends on the relative electrical potential selected at the cut-off boundary but is independent of the non-dimension  $D-H$  length. It is also of interesting to examine the relationship between the coefficient  $C$  and the tube diameters as well as the solution concentration. These are shown in Figs. 7 and 8 respectively. The coefficient  $C$  remains unaltered no matter what value of the capillary diameter or the solution concentration is chosen. In this respect, the coefficient can be regarded as a universal constant, which defines the effective EDL thickness when the relative electrical potential at cut-off boundary is chosen.

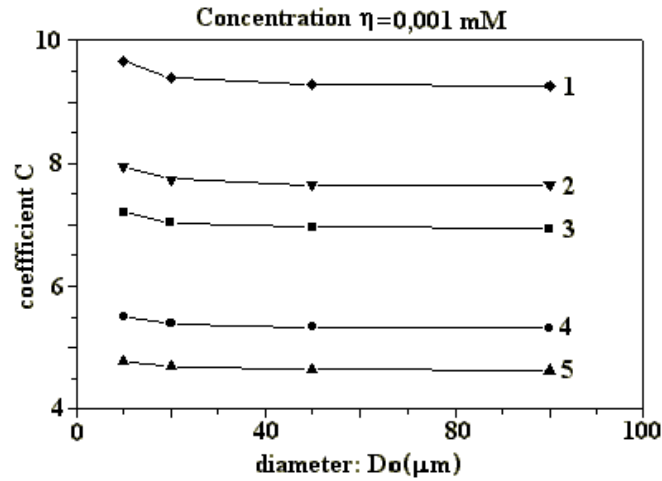


Fig. 7. Variation of coefficient  $C$  with capillary diameter at different relative electrical potential ( $\eta=0,001 \text{ mM}$ ): 1 –  $\psi=0,01\%$ ; 2 –  $0,05\%$ ; 3 –  $0,1\%$ ; 4 –  $0,5\%$ ; 5 –  $1\%$ .

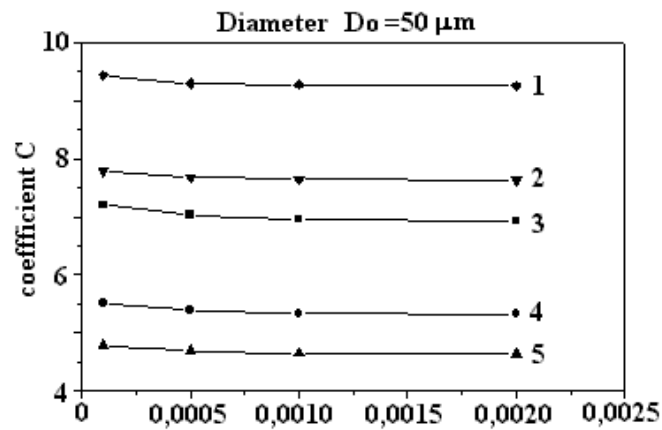


Fig. 8. Variation of coefficient  $C$  with solution concentration at different relative electrical potential ( $D_0 = 50 \mu\text{m}$ ): 1 –  $\psi=0,01\%$ ; 2 –  $0,05\%$ ; 3 –  $0,1\%$ ; 4 –  $0,5\%$ ; 5 –  $1\%$ .

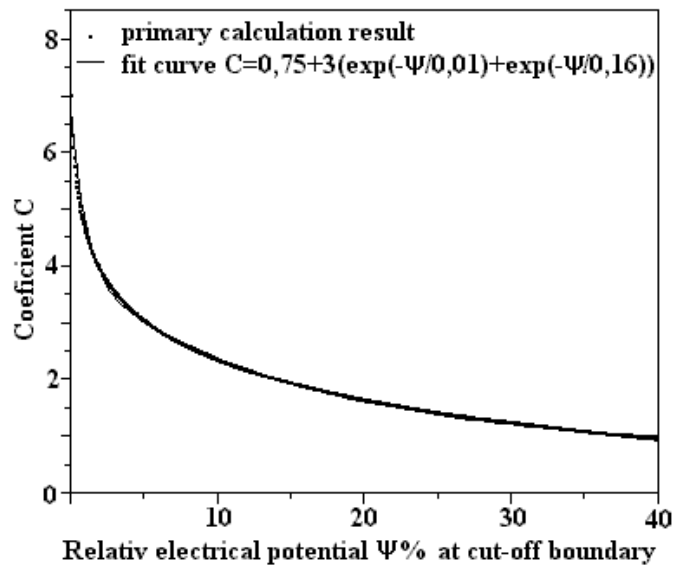


Fig. 9. Variation of coefficient  $C$  with the relative electrical potential at EDL cut-off boundary.

Fig. 9 shows the coefficient  $C$  as a function of the relative electrical potential at cut-off boundary.  $C$  increases as the electrical potential at EDL boundary cut-off is reduced. In general, the coefficient  $C$  can be determined by the following expression, which is obtained by curve-fit from Fig. 9.

$$C = 0,75 + 3e^{-\frac{\Psi_{cut-off}}{0,01}} + 3e^{-\frac{\Psi_{cut-off}}{0,16}} . \quad (11)$$

The EDL boundary can be conveniently defined by selecting a suitable relative electrical potential at the cut-off point. This is an artificial boundary separating the EDL from the solution. With reference to Fig. 9, it is suggested to apply 1% relative electrical potential as the cut-off boundary. This yields  $C = 4.7$  for 1% cut-off. The effective thickness of EDL is about 4.7 times bigger than the traditional value, which corresponds to  $C = 1$ . Table 1 shows a comparison of the EDL cut-off point between the newly defined EDL effective thickness and the traditional one. The same is also illustrated graphically in Fig. 1. The 36.8% of relative electrical potential as the cut-off boundary for the traditional thickness are too high to be acceptable. This does not appear to be an adequate representation of the effective EDL thickness. Instead, the tradition thickness should be interpreted as the characteristic thickness of EDL. Hunter has suggested that the EDL region extends to the order of  $3/K \sim 4/K$  from the wall [1, 2]. This corresponds to  $C = 3$  or  $C = 4$  and is in close agreement with the present study ( $C = 4.7$ ).

Table 1. Comparison of effective EDL thickness and traditional one

	Effective thickness $C = 4.7$		Tradition thickness $C = 1$	
	$\Gamma=100$	$\Gamma=200$	$\Gamma=100$	$\Gamma=200$
$\left. \frac{1}{\zeta_0^0} \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right _{0,5-\frac{C}{\Gamma}}$	0.95	1.85	36.8	73.6
$\left. \Psi = \frac{\Psi}{\zeta_0^0} \right _{0,5-\frac{C}{\Gamma}}$	1%		36.8%	

As an example, consider a capillary diameter,  $D_0 = 50 \mu\text{m}$ , solution concentration  $\eta = 0.001 \text{ mM}$  and at a temperature of 298 K. This leads to  $K = 3.2 \mu\text{m}^{-1}$  and  $\Gamma = 160$ . The non-dimensional EDL effective thickness can also be expressed as:

$$\frac{\text{Effective EDL thickness}}{R_0} = \frac{2C}{\Gamma} . \quad (12)$$

From above, the non-dimensional traditional EDL thickness and effective EDL thickness will be equal to 0.006, with  $C = 1$  and 0.029, with  $C = 4.7$  respectively. Based on 1% relative electrical potential cut-off, the effective EDL thickness will cover 5.8% of the capillary radius. That is to say one is able to limit the effects of EDL within 5.8% of the capillary radius. This shows that the non-dimensional Debye-Huckel length is indeed a parameter of prominent significance in EDL theory as well as in the practical operation of micro capillaries.

## 5. Conclusion

The study shows that the distribution of electrical potential in the EDL is mainly determined by the non-dimensional Debye-Huckel length,  $\Gamma$ . A suitable value of  $\Gamma$  can be chosen to limit the effects of EDL. This aids in selecting a suitable capillary diameter and solution concentration to warrant the capillary performance.

The EDL thickness and the effects of EDL at the solid-liquid interface are also analyzed in this work. A coefficient  $C$ , being independent of  $\Gamma$ , is introduced to define the effective EDL thickness. It is suggested to apply 1% relative electrical potential as the cut-off point for the EDL boundary giving rise to a value of  $C = 4.7$ . The results show that the effective EDL thickness is 4.7 times greater than that of the traditional definition and are in close agreement with Hunter's suggestion (3~4).

The study reveals that the tradition EDL thickness corresponds to  $C = 1$ . It is suggested to interpret it as the characteristic thickness of EDL.

## Appendix

### Series solution to the potential

In simplified two dimension modeling, zeta potential can be expressed as:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial \Psi}{\partial R} \right) = \Gamma^2 \Psi. \quad (9)$$

Boundary conditions:

$$\text{at } R = 0 \quad \frac{\partial \Psi}{\partial R} = 0, \quad \text{and} \quad R = \frac{R_0}{D_h}, \quad \Psi = \zeta_0^0.$$

By defining:

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n R^n \quad (10)$$

following equations can be developed:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial R} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1) a_{n+1} R^n;$$

$$\frac{1}{R} \frac{\partial \Psi}{\partial R} = \frac{a_1}{R} + \sum_{n=0}^{\infty} (n+2) a_{n+2} R^n;$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial R^2} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+1)(n+2) a_{n+2} R^n.$$

Equation(1) can then be written in series as:

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+1)(n+2) a_{n+2} R^n + \frac{a_1}{R} + \sum_{n=0}^{\infty} (n+2) a_{n+2} R^n = \sum_{n=0}^{\infty} \Gamma^2 a_n R^n. \quad (11)$$

From equation (22) coefficient can be obtained:

$$a_1 = 0;$$

$$(n+1)(n+2) a_{n+2} + (n+2) a_{n+2} = \Gamma^2 a_n$$

then coefficient can be expressed as

$$a_{2n} = \frac{\Gamma^{2n}}{2^{2n} (n!)^2} a_0, \quad \text{and} \quad a_{2n+1} = 0.$$

Using above coefficient expression, equation(21) can be written as

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma^{2n}}{2^{2n} (n!)^2} a_0 R^{2n}. \quad (12)$$

Considering that  $D_0 \ll L$ ,  $\frac{R_0}{D_h} = \frac{1}{2}$ . According to the boundary conditions, coefficient  $a_0$  can be obtained

$$a_0 = \frac{\zeta_0^0}{\sum_{n=0}^{\infty} \left( \frac{\Gamma^{2n}}{2^{4n} (n!)^{2n}} \right)}$$

By defining

$$F(\Gamma R) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma^{2n}}{2^{2n} (n!)^2} R^{2n}$$

zeta potential equation(7) will be written as:

$$\Psi = \frac{F(\Gamma R)}{F\left(\frac{\Gamma}{2}\right)} \zeta_0^0 \quad (13)$$

Above given the whole zeta potential series expression.

Considering a fully developed flow of an aqueous 1:1 electrolyte (the KCl solution) through the capillary, the following parameters can be obtained in table 2.

**Table 2**

<i>Relevant parameters</i>		
<b>Parameter</b>	<b>Value</b>	<b>Description</b>
$k_b$	1.38e-23(J K <sup>-1</sup> )	Boltzmann constant
$\epsilon_0$	8.85e-12(C <sup>2</sup> N <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )	permittivity of vacuum
$Z_e$	1	number of the valence of ions
$E$	1.60e-19(C)	electron charge
$T$	298(K)	absolute temperature
$\epsilon$	78.5	dielectric constant of solution

## Nomenclature

$a_n$	power series coefficient
$d$	distance of OHP plane from the tube wall (m)
$D_0$	capillary diameter (m)
$e$	electron charge (C)
$k_b$	Boltzmann constant (1.38×10 <sup>23</sup> J K <sup>-1</sup> )
$K$	Debye-Huckel length ( $\kappa = \sqrt{\frac{2Z_e^2 e^2 n_0}{\epsilon \epsilon_0 k_b T}}$ ) (m <sup>-1</sup> )
$n$	number of ions per unit volume (m <sup>-3</sup> )
$n_0$	bulk concentration of ions per unit volume (m <sup>-3</sup> )
$N_a$	Avogadro number
$R_0$	capillary radius (m)
$R$	non-dimensional radius
$T$	solution absolute temperature (K)
$Z_e$	valency of ion
$r, \theta, z$	cylindrical coordinate (r, $\theta$ and z)

## Greek symbols

$\eta$	bulk solution concentration (mM)
$\rho_e$	net electric charge density per unit volume on channel wall ( $\text{C m}^{-3}$ )
$\zeta$	electrical potential (V)
$\zeta_0$	zeta potential at the OHP boundary between the diffuse layer and the compact layer (V)
$\zeta_0^0$	non-dimensional zeta potential ( $\zeta_0^0 = \frac{Z e \zeta_0}{k_b T}$ )
$\Psi$	non-dimensional electrical potential
$\psi$	relative electrical potential ( $\psi = \Psi / \zeta_0^0$ )
$\varepsilon_r$	dielectric constant of the fluid
$\varepsilon_0$	permittivity of vacuum ( $8.85 \times 10^{-12} \text{C V}^{-1} \text{m}^{-1}$ )
$\Gamma$	non-dimensional Debye-Huckel length ( $\Gamma = D_0 K$ )

## REFERENCES

1. Hunter R.J. Foundations of colloid science, Vol. I & II, Oxford Science Publication, 1993.
2. Hunter R.J. Zeta potential in colloid science: principles and applications, Academic press, New York, 1981.
3. Mala G.M., Li D., Werner C., Jacobasch H.J. Flow characteristic of water through a microchannel between two parallel plates with electrokinetic effects // International Journal of Heat and Fluid Flow. 1997. Vol. 18. P. 489–496.
4. Mala G.M., Li D., Dale J.D. Heat transfer and fluid flow in microchannels // International Journal of Heat and Mass Transfer. 1997. Vol. 40. No.13. P. 3079–3088.
5. Yang C., Li D., Masliyah J.H. Modeling forced liquid convection in rectangular microchannels with electrokinetic effects // International Journal of Heat and Mass Transfer. 1998. Vol. 41. P. 4229–4249.
6. Peng X.F., Peterson G.P., Wang B.X. Heat transfer characteristics of water flowing through microchannels // Experimental Heat Transfer. 1994. No. 7. P. 265–283.
7. Rice C.L., Whitehead R. Electrokinetic flow in narrow cylindrical capillaries // Journal of physical chemistry. 1965. Vol. 69. P. 4017–4023.
8. Levine S., Marriott J.R., Neale G., Epstein N. Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta potentials // Journal of colloid and interface science. 1975. Vol. 52. P. 136–149.

Received 25.09.2000

## Summary

The thickness and the effects of electrical double layer on micro capillaries are analyzed in the present study. The distribution of the electric potential in the double layer is first determined by solving the Poisson-Boltzmann equation in cylindrical coordinates using the power series method. A definition for the double layer effective thickness is introduced based on 1% relative electrical potential at the artificial cut-off boundary. In this approach, a coefficient, being independent of the non-dimensional Debye-Huckel length, is introduced and is applied successfully to assess the double layer effective thickness at the solid-liquid interface. The results show that the double layer effective thickness is 4.7 times greater than that of the traditional value based on the thickness of the ionic atmosphere at the ion-liquid interface. The results appear to be in close agreement with Hunter's suggestion. Example is also given to illustrate the applications of the present study.

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ВЗРЫВ В ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. ЧАСТЬ 1

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

Более 40 лет тому назад Л.А.Юткин предложил использовать электрический взрыв в горном деле, строительной индустрии и машиностроении под названием “электрогидравлический эффект” (термин неудачный, во-первых, уже существовавший в других процессах, во-вторых, заведомо сужавший практические возможности электрического взрыва) как “инструмент воздействия на вещество” в соответствующих технологиях. Идея оказалась плодотворной, и к 1985 году усилиями ряда институтов и организаций Советского Союза в промышленности работало около 1000 электро-взрывных технологических установок. В основном действительно в тех областях, которые были названы Л.А. Юткиным.

Однако в настоящее время стало ясно, что подводный электрический взрыв (ЭВ) в качестве инструмента воздействия на вещество может использоваться значительно более эффективно для интенсификации всевозможных химико-технологических процессов (ХТП). В силу ряда обстоятельств, специалисты пока не могут приступить к более широкому внедрению таких технологий в химии материалов, но представляется целесообразным систематизировать промышленные и лабораторные разработки в этой обширной сфере человеческой деятельности.

### **1. Теоретические предпосылки**

Электрический взрыв – это быстрое выделение значительного количества электрической энергии в малом объеме среды, называемом каналом электрического разряда (КЭР), который представляет собой плазму. Характерное время выделения энергии в КЭР – от 10 до 100 мкс, характерная температура в нем –  $(10-40) \cdot 10^3$  К, характерное давление –  $(5-10) \cdot 10^2$  МПа.

Рассмотрение подводного ЭВ в качестве инструмента воздействия на вещество требует построения последовательной модели физических явлений на всех стадиях его генезиса. Общепринято рассматривать три его стадии:

1) *стадия формирования токопроводящего канала* в среде, замыкающего разрядный промежуток. Эта стадия с точки зрения воздействия на среду не генерирует такие физические факторы и в таких объемах, которые могут непосредственно эффективно использоваться для воздействия на материалы. Однако один из факторов, сопутствующий процессу электрического пробоя, может играть заметную роль в воздействии на среду осуществления химико-технологических процессов – это значительное по объему электрическое поле, максимальная напряженность которого может достигать величины 30–50 кВ/см;

2) *разрядно-канальная стадия*, характеризующаяся резким возрастанием разрядного тока и быстрым выделением в канале электрической энергии, начинается с момента замыкания разрядного промежутка движущимся в электрическом поле стримером. Это приводит к нагреву вещества в КЭР до температур, указанных выше, и росту давления. В результате происходит интенсивное расширение КЭР со скоростями порядка сотен метров за секунду, формирование и излучение в рабочую среду импульсов сжатия, воздействующих на объекты обработки и саму среду. Эта стадия с точки зрения воздействия на вещество среды генерирует и другие физические факторы, которые могут в принципе эффективно использоваться для интенсификации химических процессов. К ним следует отнести: импульсные магнитные поля, мощное световое излучение, распространяющиеся волны импульсов растяжения при отражении от свободных поверхностей жидкости, вызывающие возникновение первой волны объемной нелинейной кавитации. ЭВ осуществляется при протекании в разрядном контуре значительных токов и поэтому сопровождается генерированием заметных магнитных полей с напряженностью по данным [1] порядка  $5 \cdot 10^5$  А/м у поверхности токнесущего проводника (для тока  $I = 3 \cdot 10^4$  А, радиуса КЭР  $R_0 = 1$  см) и порядка  $6 \cdot 10^5$  А/м (для тока  $I = 4 \cdot 10^4$  А, радиуса КЭР  $R_0 = 1$  см).



Благодаря высокой плотности частиц разогретая плазма КЭР является интенсивным источником света, излучающим как абсолютно черное тело. Доля энергии, унесенная световым излучением, сильно зависит от температуры КЭР. Она относительно невелика при температуре  $T_k = 15000$  К, но становится ощутимо заметной при температуре  $T_k = 20000$  К. Например, для разряда:  $U_0 = 6$  кВ,  $C = 150$  мкФ,  $l_p = 7$  см с запасаемой энергией  $E_0 = 2700$  Дж и энергией, вводимой в разряд  $E = 2000$  Дж при радиусе КЭР  $R_0 = 1,2$  см,  $T_k = 15200$  К, а энергия светового излучения  $\Delta E_{изл}$  составляет 500 Дж, то есть только 25% от  $E$ . При уменьшении индуктивности разрядного контура в 2 раза при прочих равных условиях  $T_k = 20250$  К, а энергия  $\Delta E_{изл} = 1600$  Дж, то есть уже 80 % от энергии, вводимой в разряд. При температуре порядка 15000 К и выше длина волны, соответствующая максимуму планковского распределения согласно закону Вина

$$\lambda = A/T \approx 2000 \text{ \AA},$$

то есть лежит в ультрафиолетовой (УФ) области спектра и, хотя вода активно поглощает световое излучение в этой области, тем не менее, ближайшая зона КЭР полностью просвечивается им. Следовательно, в этих условиях разряда генерируется мощное ультрафиолетовое излучение, результатом воздействия которого является появление свободных радикалов и других химически активных частиц, способных оказывать ускоряющее влияние на химические реакции.

Кроме светового излучения, в этой стадии в среде распространяется акустическое излучение, спектр которого весьма широк – от десятков герц до 120 кГц, максимум энергии в котором выделяется на участке 500–3000 Гц.

3) *послеэлектрическая стадия*, которая наступает после окончания выделения электрической энергии в КЭР. На этой стадии происходят пульсации парогазовой полости, возникшей вследствие полного расширения КЭР. Результатом этого процесса являются вторичные волны сжатия и интенсивные гидротоки. При определенных условиях на этой же стадии возбуждается вторая волна объемной нелинейной кавитации.

И, если для наших целей гидротоки могут играть роль только перемешивающего фактора, то эта интенсивная нелинейная кавитация играет самостоятельную, а во многих химических процессах и решающую роль, что было показано в работах [2–7].

Следует заметить, что интенсивность и масштаб объемной нелинейной кавитации, генерируемой ЭВ, не ограничивается предельной стойкостью ультразвуковых излучателей и предельной мощностью ультразвуковых генераторов, как при УЗ-кавитации.

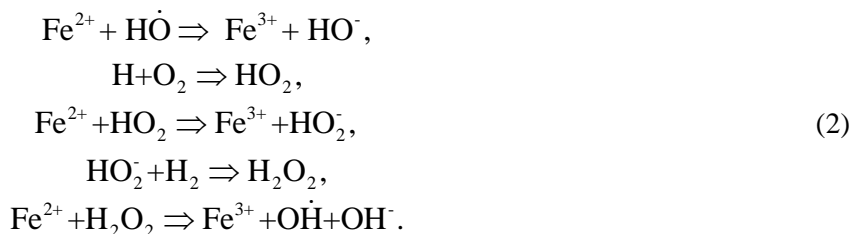
Подводный ЭВ не имеет подобных проблем. Кроме того, параметры ЭВ-кавитации сравнительно просто регулируются параметрами ЭВ, а следующие друг за другом с определенной частотой ЭВ позволяют обеспечить аномально высокую интенсивность кавитации, захлопыванием кавитационных пузырьков высоким внешним давлением набегающей волны давления каждого последующего импульса.

Именно в этой стадии возникают химические реакции, типичные для среды с компонентами, обогащенными энергией. К ним относятся ионизированные и возбужденные молекулы, ионы и т.д.

В работе [5] установлено, что, как и при УФ-облучении, под воздействием мощной кавитации в воде идет реакция, порождающая активные радикалы:



При наличии в воде железа (например, из электродов электроразрядного узла):



Молекулы воды и растворенного в ней газа под воздействием ЭВ кавитации подвергаются следующим превращениям:



На выход образующихся продуктов большое влияние оказывает перемешивание жидкости, что автоматически обеспечивает ЭВ, генерируя турбулизированные гидротоки. Например, в

отсутствие перемешивания выход пероксида водорода в 10 раз меньше, чем при наличии такового, что объясняется, очевидно, обогащением жидкости воздухом при перемешивании и снижением локального концентрационного сопротивления.

В тех случаях, когда в жидкости присутствуют растворенные вещества, они реагируют с образующимися радикалами, возбужденными молекулами газа или с образовавшимися химическими веществами на границе раздела жидкой и парогазовой среды.

Отметим также, что в зоне развитой микрокавитации могут возникать акустические течения, вызывающие значительные напряжения на границе раздела жидкости и парогазовой полости из-за возникающих там градиентов скорости. Возникновением таких течений могут объясняться увеличение теплопередачи, ускорение массообменных процессов и даже срыв оболочек.

При осцилляции кавитационных пузырьков в импульсном акустическом поле подводных электрических разрядов возникают неоднородные течения жидкости в непосредственной близости от пузырька. Частицы твердой фазы в окрестности пузырьков подвергаются действию сдвиговых напряжений, возникающих из-за микропотоков. Эти микронапряжения могут приводить к изменению морфологии частиц, если амплитуда пульсации превышает пороговую величину.

Дополнительным важным фактором физико-химического воздействия на среду ЭВ является плазма КЭР.

Уникальные сочетания температуры и давления, реализующиеся в КЭР, приводят к образованию плотной низкотемпературной плазмы. В указанных выше диапазонах температур и давлений плазма не имеет упорядоченной структуры, а главной ее особенностью является существенное кулоновское взаимодействие зарядов. Средняя кинетическая энергия, приходящаяся на одну частицу, по порядку величины равна потенциальной энергии. Соответствующий параметр неидеальности, равный отношению энергии кулоновского взаимодействия к кинетической энергии частиц, может достигать значений равным двум [8].

Анализ расчетных данных показал, что при  $T \leq 6000$  К заряженной компонентой можно пренебречь. Такая тенденция сохраняется и при более низких давлениях вплоть до 0,1 МПа. Увеличение температуры приводит к общему возрастанию концентрации электронов и атомов водорода и кислорода. Число молекул  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  – снижается.

Таким образом, при  $T \leq 6000$  К и  $p = 1 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$  Па плазма в КЭР состоит в основном из электронейтральных компонентов. При  $T > 20000$  К в плазме практически отсутствуют молекулы, молекулярные ионы, радикалы и ее можно рассматривать только как состоящую из ионов, атомов и электронов. В интервале температур от 6000 до 20000 К плазма подводного электроразряда является 11-компонентной.

Важным является то, что в плазму КЭР можно вводить любые вещества, реакции между которыми протекают непосредственно в плазме или уже в жидкости, охватывающей КЭР со всех сторон в реакторе. То есть плазма КЭР относится к важнейшим факторам воздействия на вещество, как непосредственно, так и опосредованно.

Из изложенного ясно, что практически все факторы ЭВ могут быть использованы для интенсификации типовых химических процессов и эффективность преобразования вводимой в разряд энергии может достигать в этом случае около 100%.

Необходимо отметить, что параметры электровзрывного воздействия могут быть многократно усилены созданием специальных реакторов – электровзрывных средств кумуляции энергии, например, обеспечивающих получение трехволновой сходящейся конфигурации ударных волн – тришока (по аналогии реактор – “тришокер”) [9], или кумулятивных струй жидкости, при определенных условиях формируемых ЭВ [10, 11], или сжатия магнитного потока [12]. Такие реакторы позволяют получить чрезвычайно высокую плотность энергии в зоне реакции при совершенно умеренной плотности энергии первичных источников.

Приведем примеры.

Плотность энергии  $E_1$  первичного источника, определяемая отношением энергии, вводимой в разряд, к площади сечения волновода ( $Дж/см^2$ ), по которому распространяется первичная ударная волна, для низкоэнергетического ( $E_0 \leq 1$  кДж) тришокера находится в пределах всего 100–350  $Дж/см^2$ ; в зоне же взаимодействия ударных волн на расстоянии от оси схождения 0,1 минимального размера волновода, плотность энергии  $E_s$  достигает значения около  $25 \cdot 10^3$   $Дж/см^2$ .

Еще более значительная плотность энергии достигается в кумулятивных струях. Так, в плазменном ускорителе коаксиально-конической геометрии, метающем дозу воды 40 мл при запасенной энергии накопителя  $E_0 = 3,75$  кДж, плотность энергии  $E_1$  у основания активной зоны ускорителя составляет всего 56  $Дж/см^2$ , в ультраструе – уже около 500  $Дж/см^2$ , а в кумулятивной

струе  $E_s \approx 15 \cdot 10^4$  Дж/см<sup>2</sup>. Давление торможения на мишени такой струи достигает приблизительно  $1 \cdot 10^4$  МПа за 0,3 мкс.

При формировании ЭВ в обычных электродных системах и простых ЭВ реакторах добиться такого уровня плотности энергии практически невозможно. Использование же сходящихся ударных волн и кумулятивных струй, имеющих в принципе электровзрывную природу, обеспечивает высокую плотность энергии для интенсивного воздействия на вещество и позволяет:

- получать глубокие изменения структуры материала;
- синтезировать новые материалы с заданными свойствами [13];
- ускорять химические реакции;
- создавать мощные источники акустических импульсов со сплошным спектром.

При этом тришокеры и генераторы кумулятивных струй обеспечивают не только высокую плотность энергии, но и аномально высокие параметры генерируемых вторичных физических явлений. К ним можно отнести:

– обеспечение режима наиболее высоких пиковых мощностей. Особенно заметно повышение пиковой мощности при торможении на мишени кумулятивных струй. Так, полученные нами кумулятивные струи при режиме плазменного ускорителя:  $E_0=25$  кДж, диаметре кумулятивной струи 0,002 м, движущейся со скоростью  $V_k = 1720$  м/с, генерирует в мишень импульсы давления с амплитудой около  $3 \cdot 10^4$  МПа при длительности всего 670 нс. Звуковые возмущения столь большой амплитуды уже нельзя рассматривать в рамках линейной акустики. По крайней мере, для жидкостей это уже истинные ударные волны [14];

– изменение межмолекулярного расстояния, то есть плотности вещества. Из эмпирического уравнения Тэта для больших давлений  $p=p_{жс}[(\rho/\rho_0)^n - 1]$  (для  $H_2O$   $p_{жс}=3 \cdot 10^2$  МПа,  $n=7,5$ ) получаем, что в зоне распространения вышеприведенных ударных волн  $\rho = 1,52 \rho_0$ . Данное значение хорошо согласуется со значением, найденным из ударной адиабаты Гюгонио в экспериментах Уолша и Райта [15] по ударным волнам в жидкости;

– высокую интенсивность. При воздействии на вещество наиболее важное значение имеет интенсивность, которая в рассматриваемом случае составляет  $1,43 \cdot 10^{16}$  МПа·с/м<sup>2</sup> (пиковое значение мощности –  $4,5 \cdot 10^{10}$  МПа·с). При такой интенсивности взаимодействия кумулятивных струй с веществом (или со средой) происходит не только на макроуровне, но и на микроуровне, то есть здесь обязательно должны возникать последовательные элементарные взаимодействия с молекулами среды.

Из этого можно заключить, что короткие (субмикросекундные) мощные импульсы давления с параметрами, оцененными на основе реальных экспериментальных данных, возбуждаемые в жидкости и в твердом теле при взаимодействии тришоков или ударном торможении кумулятивных струй, можно рассматривать как новый инструмент воздействия на вещество и изучения его свойств.

Ряд применений высокоинтенсивных импульсов может быть предложен априори.

Так, например, импульсы давления с амплитудой только  $2 \cdot 10^3$  МПа уже приводят к изменению (уменьшению) межмолекулярного расстояния в воде на 10%, что может обеспечить протекание множества химических реакций в жидкой фазе.

Кроме того, подобные импульсы, очевидно, применимы в таких областях как гиперзвуковая интроскопия и микроскопия, в физико-химических исследованиях – для изучения мгновенных нелинейностей, связанных с рывком среды в звуковом импульсе, которые существенно отличаются от нелинейностей, обусловленных накоплением тепла. Эта область быстрой нелинейности мало исследована. Из эволюции мощного акустического импульса можно получить эффективный показатель адиабаты жидкости и его значение для различных диапазонов давления.

Возможны также уникальные исследования по поведению компактных одиночных сверхмощных импульсов в жидкости [9] и возможны наблюдения черенковых волн от них (их скорость превышает скорость звука в среде).

Естественна для таких мощных импульсов высоковероятная возможность широкого использования для стерильного инициирования химических реакций, дистанционного воздействия на структурообразование или, наоборот, деструкцию среды; ряда биохимических и биологических применений.

## 2. Базовый уровень химического производства

Для большинства процессов химической технологии характерна нелинейность характеристик, нестационарность, взаимная коррелированность параметров состояния, дрейф технологических показателей, деформация структуры потоков массы и энергии. Дополнительные сложности

обусловлены тем, что в химическом производстве явления разной физико-химической природы связаны между собой разветвленной системой причинно-следственных отношений. Эти сложные взаимосвязи носят смешанный, стохастикодетерминированный характер [17].

В связи с этим в современной химической технологии при изучении химико-технологических процессов и больших производственных систем происходит замена однозначного детерминизма математических моделей более свободной и многозначной стохастической, вероятностной картиной связей, переход от изучения простых систем и единичных явлений к исследованию сложных систем и массовых явлений, где важно знать уже не результаты отдельных событий, а общий эффект основной массы событий [17–20].

Среди таких событий электровзрывная интенсификация тех или иных типовых процессов химической технологии занимает свою нишу.

В общем случае химико-технологический процесс формализуется как физико-химическая система, представляющая собой многофазную многокомпонентную сплошную среду, распределенную в пространстве и переменную во времени, в каждой точке гомогенности которой и на границе раздела фаз происходит перенос вещества, энергии и импульса при наличии источников и стоков. Основу здесь составляет набор типовых операторов, отражающих простейшие гидродинамические модели структуры потоков (идеального смешения, идеального вытеснения, диффузионную, ячеечную, комбинированную и т.п.), с помощью которых можно непосредственно установить время протекания и завершения процесса.

В таком случае математическое описание технологического процесса сводится (наряду с использованием детерминированных соотношений) к подбору такой комбинации простейших операторов, при которой результирующая модель достаточно точно отражает структуру реального процесса.

Обобщенным функциональным оператором стохастических свойств является уравнение баланса свойств ансамбля частиц [17]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial p}{\partial t} + \sum_s \frac{\partial (V_i p)}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{dr}{dt} p \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{dl}{dt} p \right) + \\ & + \sum_k \frac{\partial (I_k p)}{\partial C_k} + \frac{\partial}{\partial t} \left( p \sum_{j=1}^{N_0} \frac{\Delta H_j I_j}{C_p} \right) + \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \frac{d\rho}{dt} p \right) + \\ & + \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{d\mu}{dt} p \right) = q(pt), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $p=p(x,y,t)$  – плотность распределения вероятности системы по фазовым координатам;  $x$  – вектор внешних координат частиц дисперсной фазы;  $y$  – ( $\tau, l, C_1, C_2, \dots, C_n, T, \rho, \mu$ ) – вектор внутренних координат частиц;  $t$  – время;  $V$  – скорость частиц дисперсной фазы;  $\tau$  – время пребывания частиц в аппарате;  $l$  – характерный линейный размер частицы;  $n$  – число ключевых компонентов в частице;  $C_k$  – концентрация  $k$ -го ключевого компонента в частице;  $T$  – температура среды;  $I_k = dC_k/dt$  – скорость реакции по  $k$ -му ключевому компоненту;  $N_0$  – число реакций;  $\Delta H_j$  – тепловой эффект  $j$ -й реакции;  $I_j$  – скорость  $j$ -й реакции;  $C_p$  – объемная плотность дисперсной фазы;  $\rho$  – плотность дисперсной фазы;  $\mu$  – вязкость дисперсной фазы;  $q$  – мощность источников (стоков) частиц.

Обобщенная движущая сила процесса массопереноса компоненты между фазами складывается из трех составляющих: разности потенциалов Планка, энтальпийной движущей силы и скоростной неравномерности фаз.

Качественный анализ уравнения баланса свойств ансамбля частиц позволяет сделать вывод о том, что практически все факторы электрического взрыва могут влиять на те или иные свойства системы, сдвигая баланс в ту или иную сторону.

Стратегия системного анализа сложных процессов химической технологии [18–20] позволяет также использовать для их расчета блочный принцип. В соответствии с ним сложные процессы рассматриваются как состоящие из индивидуальных блоков или подсистем, описываемых поэлементно, а затем на основе этих блоков производится описание процесса в целом. Так, при рассмотрении химического процесса, протекающего в реакторе, выделяют следующие четыре блока: гидродинамику, термокинетику, диффузионную кинетику, связанные балансными равновесными соотношениями. Вначале исследуют гидродинамику процесса, структуру потоков, далее изучают влияние переноса тепла, затем вещества, и, наконец, химическую кинетику. (Все четыре блока, как

будет показано ниже, могут активно реагировать на электровзрывное воздействие). Материальные и тепловые балансы замыкают систему уравнений с учетом граничных условий.

При проведении анализа результатом декомпозирования любого химического производства на подсистемы меньшего размера является выделение последовательности всего трех крупных блоков операций:

подготовка сырья → химическое превращение → выделение целевых продуктов.

Системный анализ позволил выделить во всяком химическом производстве всего два уровня.

Первый, базовый уровень, составляют типовые процессы химической технологии:

- гидродинамические процессы – перемешивание жидкости и газов в аппаратуре, а также разделение жидких и газовых неоднородных систем;
- термодинамические процессы – перенос тепла в аппаратуре;
- диффузионные процессы или процессы переноса массы вещества (адсорбция, ректификация, экстракция, сушка, кристаллизация и т.п.);
- химические процессы, осуществляемые в химическом реакторе (гомогенные и гетерогенные реакции, каталитические процессы и т.п.);
- биохимические процессы – реакции с участием биологических агентов (ферментативные процессы, биосинтез, очистка сточных вод и др.);
- механические процессы (измельчение, дробление, грохочение и т.п.).

Этот базовый уровень является нижним иерархическим уровнем сложных химических производств.

Второй или верхний уровень – совокупность отдельных типовых процессов в виде технологической системы производства в целом.

На этом верхнем уровне химического производства выполнить достоверный анализ использования ЭВ пока невозможно. В то же время на нижнем (базовом) уровне такой анализ вполне уместен и его результаты достаточно достоверны.

### **3. Интенсификация химических процессов с использованием основных факторов электрического взрыва**

Современная химическая технология охватывает процессы производства минеральных кислот и удобрений, щелочей и солей, процессы синтеза разнообразных органических соединений из природного газа и продуктов переработки каменного угля и нефти, а также многие другие процессы химической переработки природных и синтетических веществ. Несмотря на большое разнообразие методов химической технологии, получение различных химических продуктов связано с проведением однотипных физических процессов, являющихся общими для большинства химических производств. Аппаратурное оснащение современных ХТП также весьма разнообразно. Но для одних и тех же целей в различных отраслях химической технологии в большинстве случаев также применяются сходные по конструкции аппараты [21].

При рассмотрении возможности интенсификации ХТП с использованием ЭВ нужно исходить из двух принципиально различных подходов: 1) интенсификация определенных стадий уже разработанных и внедренных процессов; 2) использование ЭВ как основы вновь разрабатываемых ХТП.

Учитывая тот факт, что при разработке ХТП условия проведения стадии непосредственной химической реакции максимально оптимизированы по выходу целевого продукта, при выполнении работ в первом направлении следует ориентироваться в основном на ЭВ интенсификацию тепло- и массообменных процессов, которые являются общими не только в химических технологиях, но и для легкой и пищевой промышленности, парфюмерии и др. ХТП, как правило, связаны с многофазными системами, в которых подвод реагирующих компонентов может совершаться адсорбцией и десорбцией паров и газов, конденсацией паров, плавлением твердых веществ или растворением в жидкости, испарением или возгонкой. Эта стадия перехода реагирующего компонента из одной фазы в другую во многих случаях представляет собой наиболее медленный этап химико-технологического процесса и определяет общую скорость [22]. В этой связи несомненный интерес представляет установление влияния ЭВ активации на адсорбционно-десорбционное равновесие, процессы эмульгирования и деэмульгирования, процессы растворения твердых веществ и разделения суспензий и т.п.

### **4. Влияние ЭВ активации на макрокинетические параметры химических процессов**

Адсорбционное равновесие можно представить следующими реакциями:



где \* – адсорбционный центр;  $M$  – молекула адсорбата;  $K_M$  – константа адсорбционного равновесия;  $M^*$  – адсорбционный комплекс.

Скорость адсорбционного процесса описывается уравнением:

$$V_{адс.} = R_{адс.} [M] [\otimes], \quad (6)$$

где  $[\otimes]$  – концентрация активных мест на поверхности адсорбента;  $[M]$  – текущая концентрация молекул адсорбата.

Если процесс адсорбции сопровождается хемосорбцией, то есть образованием химической связи между молекулами адсорбата и адсорбента, его скорость описывается уравнением, которое учитывает падение энергии адсорбции с увеличением степени заполнения поверхности  $\theta$  [23]:

$$-\frac{dn}{dt} = a \cdot e^{-\alpha\theta/RT}, \quad (7)$$

где  $\frac{dn}{dt}$  – число адсорбированных молекул в единицу времени;  $a$  – константа;  $\alpha$  – коэффициент, характеризующий скорость изменения энергии активации с увеличением покрытия поверхности по уравнению:

$$E_a = (E_a)_0 + \alpha\theta. \quad (8)$$

Следовательно, ЭВ воздействие может быть направлено на изменение двух параметров:

- смещение адсорбционного равновесия в сторону десорбции веществ;
- увеличение числа активных свободных центров за счет изменения поверхностной структуры частиц адсорбента.

Первое направление воздействия целесообразно использовать в процессах конкурентной адсорбции (например, при очистке различных веществ от примесей), когда постоянное обновление поверхности адсорбента за счет турбулизации потоков жидкости приводит к увеличению количества адсорбированных молекул примеси на поверхности по сравнению с молекулами основного вещества.

Применение электрического разряда в сочетании с различными адсорбентами в процессах очистки описаны в различных литературных и патентных источниках [24–28], а положительные результаты этих работ свидетельствуют о перспективности разработки этого направления в целом.

Изменение поверхностных характеристик адсорбентов при ЭВ обработке на примере оксидов алюминия, железа, титана описаны в работе [29].

Другим возможным применением ЭВ активации в ХТП является получение различного рода дисперсных двух- и многофазных систем: эмульсий, суспензий и т.п. Очевидно, что в этом случае основным действующим фактором ЭВ в жидкости будет создаваемая им мощная нелинейная кавитация. Варьируя параметры разрядного контура, а также геометрию разрядных реакторов, можно оптимизировать процессы получения эмульсий требуемой дисперсности и устойчивости.

Этот способ может быть перспективным, например, при добыче и транспортировке нефти в полярных регионах. В этих климатических условиях для перекачки нефти по трубопроводу последнюю необходимо нагреть до 82°C. Если же нефть эмульгировать с водным солевым раствором, то полученная эмульсия приобретает достаточную текучесть и при температурах до -6°C. В качестве эмульгирующего агента можно использовать неионогенные ПАВ (например, производные окиси полиэтилена), образующие при электровзрывном воздействии водо-нефтяную эмульсию с содержанием нефти до 70%. В дальнейшем путем нагрева эмульсии нефть может быть легко отделена от воды.

Применение электрогидродинамического диспергирования при получении топливных эмульсий описано в работе [30]. Использовались различные типы электродов, позволяющие варьировать неоднородность электрического поля – важного фактора воздействия на границу раздела фаз. Получаемые при этом эмульсии типа “вода в масле” отличались высокой устойчивостью при заданной степени дисперсности.

Не менее важным с точки зрения технологической применимости является процесс, обратный эмульгированию – разрушение устойчивых эмульсий. Особенное значение он приобретает при обезвоживании и обессоливании водонефтяных эмульсий. В ряде изобретений [31–35] показана эффективность использования в этих процессах импульсных электрических разрядов.

Авторами [36] было показано, что при воздействии подводных ЭВ активируется процесс дезагрегации частиц порошка окиси магния, образующихся при его получении и хранении. Все явления, генерируемые ЭВ, способствуют проникновению дисперсионной среды внутрь плотных

агрегатов, отрыву частиц друг от друга, образованию гидратных оболочек вокруг частиц окиси, и преодолению благодаря им сил сцепления между частицами. Освобожденные свободные частицы распределяются равномерно в объеме жидкости, образуя агрегативно устойчивую суспензию, используемую в процессах шликерного литья.

Перспективно применение ЭВ в углехимии, а также в процессах гидрогенизации угля с целью получения топлива для электростанций [37].

### **5. Влияние ЭВ на механизмы химических реакций**

Учитывая тот факт, что изменение давления является методом управления равновесием химических реакций [38], естественно отыскать класс реакций, для которых использование импульсных давлений играет решающую роль. Наиболее интересными с этой точки зрения являются реакции механо-химического синтеза. Известно [39], что к механохимии относят процессы, происходящие как в момент механической обработки, так и в результате ее последствий: разложение и синтез веществ, ускорение химических реакций, увеличение скорости растворения, усиление капиллярных свойств материала, изменение структуры и физико-химических свойств вещества, понижение температуры процесса, спекание и др. Аппараты для обеспечения механо-химического синтеза должны сочетать воздействие высоких давления со сдвиговой деформацией [40–46].

Интерес к реакциям механо-химического синтеза обусловлен несколькими причинами. Во-первых, осуществление реакций в твердой фазе под воздействием ударно-волнового сжатия за достаточно короткие времена наводит на мысль о существовании иного механизма химического процесса по сравнению с традиционным взглядом – термической активации и преодолении энергетического барьера реакции (энергии активации) [46, 47]. Подобное утверждение было высказано в работах Н.С. Ениколопова с сотрудниками [46] при изучении взрывных химических реакций металлов с окислами и солями в твердых телах.

Все изученные реакции протекали за время менее  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  с, причем за столь короткое время реакция между сравнительно крупными твердыми частицами (0,5–1 мм) доходила до глубоких стадий завершенности при комнатной температуре.

Очевидно, что совокупность полученных экспериментальных данных невозможно объяснить в рамках классических законов химической кинетики. Действительно, можно допустить, что в системе образуется фронт экзотермической реакции (тепловая теория), который и обеспечивает столь высокие скорости реакции. Классическая реакция между  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}$  изучена довольно полно и показано, что скорость распространения экзотермической реакции составляет несколько мм/с, а температура фронта около  $2000^\circ\text{C}$ . В условиях описанного эксперимента, когда диаметр таблетки составлял 10 мм, время реакции должно быть порядка нескольких секунд, а не  $10^{-5}$  с. Кроме того, легко показать, что время нагрева шариков (зерен исходных порошков металлов, солей и окислов) размером порядка 1 мм до температуры фронта составляет величину большую, чем  $10^{-3}$  с, а время диффузии реагентов друг к другу – еще больше. Интерпретация совокупности всех этих экспериментальных данных с единой точки зрения становится возможной, если допустить, что в сильном механическом поле (которое может порождаться и ударной волной) твердое тело находится в особом состоянии, отличном от твердого, жидкого и газообразного.

Действительно, при прохождении ударной волны через твердое тело, упругая деформация сжатия или растяжения изменяет расстояние между атомами и углы связей. В момент релаксации упругого напряжения в этом микрообъеме твердое тело становится аномально сильно проницаемым, и все процессы могут, по-видимому, протекать без энергии активации. Время жизни активированной области твердого тела  $\tau$  определяется размерами упруго-деформированной части  $l$  и скоростью звука в данном твердом теле  $C_s$ , то есть  $\tau = l/C_s$ .

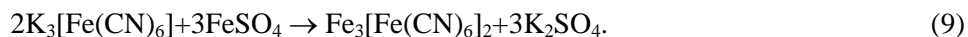
Таким образом, хотя активированная область в каждый данный момент составляет ничтожную долю всего объема твердого образца, тем не менее, благодаря большой скорости массобмена и химической реакции весь процесс завершается за очень короткое время.

Помимо теоретического интереса твердофазный синтез имеет и чисто практическое значение, так как в этих процессах отсутствуют жидкие отходы, которые с экологической точки зрения всегда требуют дальнейшей утилизации и, следовательно, дополнительных энергетических затрат.

При механическом воздействии на вещество имеют место фазовые переходы, в результате которых, как правило, возникают фазы, имеющие более плотную упаковку. Авторами [39] показано на примере превращений  $\text{TiO}_2$  (алмаз→рутил),  $\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -кварцит→коэсит),  $\text{CdS}$  (гексагональная решетка→кубическая решетка). При механической активации кварца происходит его аморфизация, которая ускоряет процессы спекания его с другими веществами ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), увеличивает

растворимость в щелочных и нейтральных растворах. Механообработка изменяет активность различных катализаторов: NiO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Воздействие ЭВ по механохимическому механизму было нами экспериментально проверено в реакции обмена:



Выбор этой реакции был обусловлен возможностью визуального определения глубины химического превращения по появлению синей окраски продукта реакции.

Стехиометрическую смесь исходных веществ предварительно истирали, а затем помещали в пресс-форму, закрепленную на подвижной плите электроразрядного генератора упругих колебаний. Электрические разряды ( $U_0=40$  кВ,  $C=1$  мкФ) воспроизводили с частотой посылок импульсов  $f=15$  Гц, время обработки составляло в среднем 30 с. При этих параметрах ЭВ ускорение на внешней поверхности плиты составляло  $5000 \text{ м/с}^2$  [48], а давление на поверхности достигало 0,67 ГПа. Было обнаружено, что степень превращения исходных веществ достигает 80–90%, причем продукт реакции (турнбулева синь) неравномерно распределен по радиусу прессуемого объема: более интенсивная окраска наблюдается в местах соприкосновения реагирующей смеси с поверхностями деталей пресс-формы, где возникают наиболее сильные касательные напряжения.

Попытка использовать статическое давление, более чем в два раза превышающее импульсное электровзрывное для инициирования этой же реакции оказалась безуспешной – спрессованный образец сохранил цвет исходных веществ.

Следовательно, для описанных выше твердофазных реакций необходимо одновременно создавать высокое давление и интенсивные сдвиговые деформации.

В работах [40–47] приводятся примеры проведения механо-химических реакций практически всех типов химического взаимодействия: окислительно-восстановительных, обменных, реакций соединения, замещения, взаимодействия твердофазных веществ с газообразными.

По нашему мнению в поле воздействия ЭВ должны успешно осуществляться твердофазные окислительно-восстановительные реакции типа  $2Al+3CuSO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3+3Cu$ ; реакции замещения типа  $Al+Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3+Fe$ , реакции соединения типа  $Si+C \rightarrow SiC$ .

Такой способ осуществления обменных реакций имеет ряд преимуществ перед термическими методами, например, позволяет проводить синтезы между легко диссоциирующими при нагревании солями, существенно улучшать кинетические условия процесса. Большое значение может иметь ЭВ метод при твердофазном синтезе оксидных соединений, в том числе для получения высокотемпературных сверхпроводников, а также сильномагнитных ферритов [49].

#### **6. Синтез нанесенных и коллоидных металлических катализаторов**

Катализаторы – вещества, ускоряющие химические реакции, широко используются в химических технологиях. С целью экономии дорогостоящих металлических компонентов (Au, Ag, Pt, Ru, Rh и др.) были разработаны так называемые нанесенные катализаторы, в которых активный компонент-металл распределен на поверхности инертного носителя. В качестве носителей используются оксиды металлов, цеолиты, природные глины, имеющие высокоразвитую поверхность. В промышленности эти катализаторы получают в основном методом пропитки: носитель выдерживают в растворе соли катализатора в течение нескольких часов (если использовать электроразрядную интенсификацию процесса пропитки, время сокращается до нескольких минут); пропитанный носитель подвергают дальнейшей обработке. В зависимости от исходной соли это может быть разложение карбонатов и нитратов с последующим восстановлением окислов водородом до свободного металла [50].

Учитывая структуру нанесенных катализаторов и тот факт, что при ЭВ проводников образуются частицы нанометровых размеров [51,52], было высказано предположение [29] о получении нанесенных катализаторов при взрыве соответствующих проводников в среде дисперсных носителей. Данное предположение было подтверждено экспериментально на примере получения медных катализаторов при взрыве медных проводников в дисперсных оксидах алюминия, кремния, титана [29]. Предложенный метод может быть использован для получения различных металлических катализаторов, варьируя не только материал проводника, но и тип носителя от дисперсных порошков, гранул и таблеток до крупных форм различной конструкции. Последние, в частности, могут найти применение при изготовлении катализаторов системы дожигания выхлопных газов автомобиля.

Другим, не менее интересным, применением ЭВ проводников в катализе может быть получение коллоидных растворов металлов в органических растворителях, которые, как показано в



[53], являются высокоактивными катализаторами в реакциях теломеризации – присоединения полигалогеналканов по кратным связям. Были получены коллоидные растворы Mg и Mn с диаметром частиц порядка 30 нм. Такой размер частиц по порядку величины совпадает с частицами, получаемыми при взрыве проводников. Описанные коллоидные системы имеют каталитические свойства, сравнимые или превосходящие свойства известных кластерных катализаторов.

Основная проблема технологического использования ЭВ проводников заключается в создании устройства непрерывной подачи проводника в КЭР. Существует ряд изобретений, направленных на решение этой проблемы [54, 55].

Следует отметить, что ЭВ в целом в проблеме катализа металлами при его взаимодействии на гетерогенные каталитические системы может активизировать готовые металлические катализаторы, обеспечить сам процесс приготовления активных катализаторов, влиять собственно на каталитический процесс при его осуществлении.

Влияние ЭВ на гетерогенные каталитические процессы весьма эффективно за счет того, что используются практически все физические и физико-химические явления, порождаемые в среде при электрических разрядах: воздействие волн давления на катализатор; влияние нелинейной кавитации на процессы адсорбции и десорбции; образование радикальных и других химически активных частиц под действием электрических и магнитных полей, ультрафиолетового излучения; изменение свойств воды – ее активирование [59].

Мельчайшие частицы твердого катализатора в процессе ЭВ диспергирования, попадая на поверхность пульсирующих кавитационных пузырьков, могут становиться химически чрезвычайно активными. В поле воздействия ЭВ значительно ускоряется гидрирование сложных ненасыщенных соединений, становится аномально высокой скорость диффузии не только в жидкой фазе, но и в твердой [65, 66].

#### **7. Влияние ЭВ на процессы массопереноса веществ**

Своеобразно проявляется ударно-волновое воздействие в конденсированных средах – жидкостях и твердых телах. Это было показано на специально созданных устройствах – тришокер, генератор кумуляции, электровзрывоманитный генератор и др. – в которых генерируются импульсы сверхвысоких давлений.

Интересные результаты были получены нами при изучении подвижности атомов железа в поле действия высокого импульсного давления. Образцы железа (99,88%) покрывались тонким (1 мкм) слоем радиоактивных изотопов  $Fe^{55+59}$ , после чего их помещали в электровзрывные камеры и подвергали ЭВ воздействию с длительностью переднего фронта импульса давления не более 1 мкс. При этом исключалось прямое попадание плазмы разряда на образец. Параметры разрядного контура:  $U_0=40$  кВ;  $C=6 \cdot 10^{-6}$  Ф;  $l_{p.n.}=2,5-3$  см [66].

После электровзрывной обработки проводился послойный анализ остаточной активности образцов. Оказалось, что у всех обработанных образцов радиоактивные изотопы  $Fe^{55+59}$  проникают в матрицу на аномально большую величину – более 20 мкм. Обнаруженный эффект массопереноса  $Fe^{55+59}$  не может быть результатом простого перемешивания в твердой фазе, поскольку глубина распространения “пачек скопления” не превышает долей микрометра. Приняв для расчета нижний предел скорости деформации при электровзрывном воздействии  $10^4$  см/с, получим, что скорость массопереноса составила в среднем  $3 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Такую высокую подвижность нельзя объяснить с помощью известного вакансионного механизма, но можно предположить, что в условиях электровзрывного воздействия основной вклад в перенос вещества вносят межузельные атомы. Они-то и определяют аномально высокую скорость диффузии в твердом теле.

Чтобы за весьма короткое время действия ударных волн в веществе произошли глубокие химические изменения, различные компоненты, вступающие во взаимодействие, должны быть гомогенно распределены по объему. Это условие выполняется при фазовых превращениях вещества, во время которых происходит изменение взаимного расположения одних и тех же атомов, что и приводит к появлению новой кристаллической структуры [13].

#### **8. Влияние ЭВ обработки на свойства полимерных материалов**

Совместно с Институтом народного хозяйства имени Г.В.Плеханова нами были выполнены исследования по влиянию электровзрывной обработки на свойства полиэтилена и полистирола.

Обработку образцов осуществляли в “мягком” режиме:  $U_0=1-3$  кВ;  $C=30 \cdot 10^{-6}$  Ф; частота посылки импульсов  $f=0,5$  Гц; время обработки – до 30 минут.

После ЭВ обработки проводили испытания образцов по следующим показателям: прочность на изгиб образцов из полистирола и максимальное напряжение при изгибе образцов из полиэтилена

( $\sigma$ ); измерение ударной вязкости образцов из полистирола ( $a$ ) и разрывных удлинений лопаток из термопластов ( $\epsilon$ ).

Результаты этих испытаний представлены в таблице.

*Влияние ЭВ обработки на физико-механические свойства термопластов*

№ образца	$\sigma \cdot 10^{-5}$ , Н/м <sup>2</sup>	$a \cdot 10^{-3}$ , Нс/м <sup>2</sup>	$\Delta\epsilon$ , %
Контрольный образец без обработки (полиэтилен)	106,2	–	
Электровзрывная обработка (полиэтилен)	131,6	–	17
Контрольный образец без обработки (полистирол)	505,0	0,314	–
Электровзрывная обработка (полистирол)	531,0	0,301	4,7

Видно, что электровзрывная обработка способствует увеличению прочности и максимальных напряжений при изгибе полиэтилена и полистирола на 23,6 и 5,2% соответственно. Разрывное удлинение лопаток из полиэтилена увеличилось на 17 %, а из полистирола на 4,7%, при этом ударная вязкость полистирола снизилась на 4,1%.

Известно, что оптимальной молекулярной массой исходного полимера (в том числе ударопрочного полистирола УПС-0703 л, УПМ-0612 л, УПМ-0508, УПМ-03л) считается 200000-220000 ед., так как снижение молекулярной массы приводит к ухудшению прочностных свойств изделий, а увеличение ее – усложняет технологическую обработку этого материала, снижая пластичность и текучесть. Таким образом, электровзрывная обработка равносильна значительному увеличению молекулярной массы и одновременно является средством упрощения технологии.

В свете последнего – для получения из полистирола деталей с высокими прочностными характеристиками (удельной ударной вязкостью по Шорки более 8 кДж/м<sup>2</sup>) и минимальной литьевой укладкой (0,5%) необходимо повысить рабочее давление литья до 120 МПа и довести температуру пресс-формы до 60–80°C; само по себе это проблематично и значительно усложняет процесс литья изделий. По мнению авторов, разработанный нами метод электровзрывной (виброимпульсной) интенсификации процессов прессования, совмещенный с электровзрывным упрочнением, позволяет существенно снизить статистические силовые и термические характеристики процесса – примерно в 2 раза по давлению и 1,25 раза по температуре.

Один из практически важных и интересных химических процессов – полимеризация [57]. В этом процессе сравнительно простые молекулы мономеров, соединяясь друг с другом, образуют длинную полимерную цепь, состоящую из десятков тысяч отдельных звеньев.

Первые опыты по полимеризации твердых мономеров [56] в ударных волнах подтвердили высказанное выше предположение о протекании в этих условиях разнообразных химических процессов. Если подвергнуть сжатию в ударной волне мономеры самых различных классов, то все они превращаются в полимеры. Причем полимеризуются и такие вещества, как дифенилбутadiен или толан, которые традиционными способами не полимеризуются. За время 3–5 мкс, успевает образоваться длинная молекула с цепью, состоящей из 10 000 звеньев. Это еще одно свидетельство огромных скоростей химических процессов в ударных волнах.

Существуют и такие режимы ударноволновой обработки полимерных материалов, при которых подобно процессу вулканизации каучуков между макромолекулами возникают мостики, образуя сплошную пространственную решетку.

Хорошо известна технологическая важность такого процесса, так как благодаря ему сырой каучук превращается в прекрасный эластичный и механически прочный материал – резину.

Ударная волна – весьма универсальное средство воздействия на вещество. В отдельных случаях она приводит к разрушению межмолекулярных связей, в других же – ее воздействие прямо противоположно. Так, например, взрывной синтез алмазов является свидетельством создающей силы ударных волн. При разной амплитуде и длительности фронта ударные волны могут избирательно воздействовать на химические связи, поэтому, изменяя условия в ударной волне, можно осуществлять различные химические процессы с одним и тем же веществом.

Расчеты [56] показывают, что энергия полимеризации ряда мономеров достаточно велика и сравнима с избытком внутренней энергии вещества, образуемой ударной волной. Предполагается, что аналогично тому, как это имеет место при термическом разложении взрывчатого вещества,

энергия полимеризации может идти на усиление ударной волны. Если это так, то процесс полимеризации в большой массе мономеров, инициированный какого-либо типа взрывом с небольшой энергией, может пойти дальше, поддерживая самого себя. Когда такой процесс удастся осуществить, откроются огромные технологические и экономические преимущества.

### **9. Процессы полимеризации при высокоэнергетическом воздействии на материалы**

Синтез высокомолекулярных соединений основан на химическом взаимодействии низкотемпературных веществ между собой с образованием полимера. Их синтезируют по реакциям полимеризации и поликонденсации.

Полимеризация, как известно, – процесс соединения мономеров, осуществляемый за счет разрыва кратных связей или раскрытия цикла без выделения каких-либо низкомолекулярных веществ [57]. Она является цепной реакцией, состоящей из трех элементарных стадий: активации мономера (возбуждение начала процесса), рост цепи и обрыв цепи. Энергия активации, необходимая для инициирования реакции, обычно близка энергии разрыва связи молекулы-инициатора. Для большинства инициаторов эта величина лежит в пределах 25–35 кДж/моль.

Сущность активации мономера заключается в возникновении под влиянием различных факторов активных центров – реакционноспособного радикала или иона. Соответственно различают радикальную и ионную полимеризацию. Образованию радикалов – радикальная полимеризация – благоприятствует повышенная температура (термическая полимеризация), действие света (фотохимическая), облучение  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -лучами (радикальная) и действие инициаторов. Инициаторами полимеризации служат химически неустойчивые вещества (в избытке возникающие и исчезающие при электрическом разряде в жидкости), например пероксиды. Они легко распадаются на свободные радикалы, которые, взаимодействуя с мономерами, образуют активные центры, способные вызвать рост цепи.

В промышленности применяют три основных метода полимеризации [58]: полимеризация в массе – блочный метод, полимеризация в растворителях, полимеризация в эмульсиях. Все три метода полимеризации могут быть интенсифицированы тем или иным по форме электрическим взрывом.

**10. Полимеризация в массе.** При периодическом способе в реакционный сосуд подают газообразный или жидкий мономер вместе с инициатором или катализатором и нагревают до нужной температуры. В результате полимеризации образуется сплошная масса (блок) полимера в виде пластины, стержня, цилиндра.

Недостаток метода – сложность регулирования температурного режима в массе с высокой вязкостью, что приводит к образованию неоднородного продукта. В значительной степени процессы теплообмена могут быть интенсифицированы электрическими взрывами.

При полимеризации в растворителях явным достоинством процесса считается возможность простого создания необходимого температурного режима во всей массе, что обеспечивает равномерное по скорости полимеризации течение процесса и образование более однородного по молекулярной массе продукта. Существенный недостаток метода состоит в необходимости удаления растворителя, что заметно усложняет технологию процесса и его аппаратное оформление.

Наиболее приемлемым промышленным методом является полимеризация в эмульсии. По этому методу полимеризация мономера происходит в водной среде (инертнодисперсная среда с содержанием мономера 30–60%) в присутствии эмульгатора, водорастворимых инициаторов и некоторых других компонентов. К важным преимуществам метода эмульсионной полимеризации относится легкость регулирования температуры, большая скорость процесса (часы, минуты, вместо суток и недель в блочном методе).

Нами были выполнены рекогносцировочные исследования электровзрывной эмульсионной полимеризации латексов и получены данные о существенном ускорении процесса по сравнению с традиционной технологией. Электрический взрыв по своей природе является прекрасным эмульгатором жидкостей.

Таким образом, для интенсификации процессов полимеризации могут использоваться различные факторы электровзрыва в зависимости от предъявляемых требований к свойствам получаемого материала:

– наложение импульсов напряжения; например, композиционные полимерные материалы на основе термопласта и волокнистого наполнителя получают, подвергая смесь предварительной термообработке в электрическом поле;

– воздействие частиц с высокой энергией (аналогичные воздействия при некоторых режимах электрических разрядов); при получении силиконакриловых полимеров из раствора с целью

снижения остаточной концентрации мономеров, полученный мономер подвергают обработке частицами высоких энергий;

– ультрафиолетовое излучение; для изготовления прозрачных хрупких пленочных материалов применяют фотополимеризацию с использованием УФ-облучения;

– коронный разряд; полипропиленовые листы с высокой адгезией получают воздействием коронного разряда на смесь полипропилена и целлюлозы;

– ультразвуковое воздействие; для приготовления растворов полимеров очень часто применяют ультразвук;

– все виды ударных волн;

– кавитационные процессы;

– генерирование радикалов и радикальных групп.

В рассматриваемой группе химико-технологических процессов могут использоваться практически все факторы электрического взрыва в жидкости и газе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Круглицкий Н.Н., Малюшевский П.П., Горовенко Г.Г.* Физико-химическая механика дисперсных систем в сильных импульсных полях. Киев, 1983.
2. *Маргулис М.А.* Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М., 1986.
3. *Peters D.* Ultrasound in materials chemistry. J. Mater. Chem., 1996, 6(10). P. 1605–1618.
4. *Малюшевский П.П.* О механизме тонкого измельчения материалов при электрическом взрыве в ограниченном объеме // Электронная обработка материалов. 1982. № 3. С. 53–63.
5. Применение ультразвука в медицине. Физические основы / Под ред. К.Хилла. М., 1989.
6. Исследование условий электроразрядной интенсификации процессов окисления для использования в технологиях водоочистки / Отчет о НИР // ИИПТ НАН Украины рук. П.П.Малюшевский. Г.р. № 0195U020697. Николаев, 1997.
7. Исследовать механо-химические процессы в жидкостно-волоконных структурах при электро-взрывной обработке и создать электроразрядную технологию получения высококачественных льняных волокон / Отчет о НИР ИИПТ НАН Украины. Рук. П.П.Малюшевский. Г.р. № 0197U000575. Николаев, 1999.
8. *Fox F.E., Herzfeld K.F.* Gas bubbles which organik skin as cavitation nuclei // J. Ac. Soc. Am. 1954. 26. P. 984–987.
9. *Малюшевский П.П., Петюр Л.Г., Катаев Н.М.* Некоторые аномальные характеристики акустического импульса, излучаемого из области взаимодействия трех сходящихся ударных волн // Электронная обработка материалов. 1996. № 2–3. С. 40–42.
10. Электровзрывные силовые импульсные системы / П.П. Малюшевский, Г.Г. Горовенко, А.И. Ивлиев, В.Н. Пастухов. Киев, 1987.
11. *Малюшевский П.П.* О механизме формирования кумулятивных струй при метании жидкости плазменным ускорителем // Изв. АН СССР, Механика жидкости и газа. 1988. № 5. С. 39–44.
12. Магнитодинамическая кумуляция при взрыве спирального проводника в качестве источника начального магнитного потока / Л.П. Трофимова, П.П. Малюшевский, А.Ф. Колесниченко, Г.А. Трофимов // Материалы I Всесоюзной конференции “Импульсные источники энергии для физических и термоядерных исследований” (Юрмала, 17–21 января 1983 г.). С. 41–44.
13. *Гласс И.И., Шарма С.П.* Получение алмазов из графита с помощью сходящейся взрывной волны // Ракетная техника и космонавтика. 1976. Т. 14, № 3. С. 138–140.
14. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М., 1966.
15. *Walsh J.M. Rice M.H.* J. Chem. Phys. 1957. 26. P. 815–818.
16. *Хомкин А.Л.* Квазисвязанные электронные состояния и их локализация в плазме с сильным кулоновским взаимодействием // Теплофизика высоких температур. 1981. 19. № 4. С. 670–673.
17. *Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Арутюнов С.Ю.* Системный анализ процессов химической технологии. Процессы измельчения и смешения сыпучих материалов. М., 1985.
18. *Кафаров В.В., Дорохов И.Н.* Системный анализ процессов химической технологии. Основы стратегии. М., 1976.
19. *Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М.* Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы. М., 1983.
20. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М., 1979.

21. *Малюшевский П.П.* Основы разрядно-импульсной технологии. Киев, 1983.
22. *Мухленов И.П., Тамбовцева В.Д., Горштейн А.Е.* Основы химической технологии. М., 1968.
23. *Сеттерфилд Ч.* Практический курс гетерогенного катализа. М., 1984.
24. Способ очистки жидкостей от тонкодисперсных примесей. Заявка № 2-47, 291, Япония, Публикация 30.10.73, № 2. 1199.
25. Электростатическое устройство для адсорбционного фильтрования. Патент США № 4 941 962. Публикация 25.09.72.
26. *Панченко М.С., Панасюк А.Л., Мискевич А.С. и др.* Интенсификация адсорбционно-десорбционных процессов силикагелей наложением электрических полей // Электронная обработка материалов. 1988. № 2. С. 32–37.
27. *Джуварлы Ч.М., Буниятзаде А.А., Вечхайзеф Г.Ф. и др.* Интенсификация сорбционной очистки углеводородных жидкостей от примесей с помощью электрического разряда барьерного типа // Электронная обработка материалов, 1990. № 1. С. 32–36.
28. *Гулый И.С., Украинец А.М. и др.* Воздействие электростатического поля высоких напряжений на физико-механические свойства пива // Электронная обработка материалов. 1991. № 4. С. 53–56.
29. Исследовать возможность использования электровзрывного воздействия с целью повышения активности катализаторов на основе оксидов металлов / Отчет о НИР // ИИПТ НАН Украины, рук. А.Н. Ющишина. Г.р. № 01910008366. Николаев, 1992.
30. *Дритов Л.А., Мецераков А.С., Таранцев К.В.* Процесс электрогидродинамического диспергирования при получении топливных эмульсий // Электронная обработка материалов. 1992. № 2. С. 60–64.
31. А.с. СССР № 1 480 848. Электродегидратор / *М.С. Неупоков, В.А. Латыпов* // Оpubл. в БИ. 1989. № 19.
32. А.с. СССР № 1 777 928. Аппарат для глубокого обезвоживания нефтепродуктов / *Ч.Ф. Ахундов, Р.М. Ахмеров и др.* // Оpubл. в БИ. 1992. № 44.
33. А.с. СССР № 1 526 737. Способ обезвоживания и обессоливания нефти. / *А.А. Ишмурзин, Б.З. Султанов и др.* // Оpubл. в БИ. 1987. № 31.
34. А.с. СССР № 1 664 358. Способ обессоливания нефти и устройство для его осуществления / *В.Н. Швецов, И.И. Кабилов и др.* // Оpubл. в БИ. 1991. № 27.
35. *Болога М.К., Поликарпов А.А., Берил И.И.* Электрогидратация эмульсии вода-подсолнечное масло. // Электронная обработка материалов. 1989. № 6. С. 30–33.
36. *Лобанова Г.Л., Филатов Г.П., Барамыкова Т.Э.* Приготовление суспензий из порошка окиси магния в воде электроимпульсным способом // Электронная обработка материалов. 1990. № 1. С. 76–78.
37. Химические вещества из угля / *Под общ. ред. Ю. Фальбе.* / Пер. с немецкого. М., 1980.
38. *Глинка Н.А.* Общая химия // Учебное пособие для ВУЗов. Л., 1988.
39. *Аввакумов Е.Г.* Механические методы активации химических процессов. Новосибирск, 1979.
40. *Даниелян И.Г., Джакарян С.Л., Ениколопян Н.С. и др.* Получение аморфных металлов в реакциях твердофазного восстановления // II Всесоюзное совещание по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Минск, июнь 1992. Тез. докл. Черноголовка, 1992. С. 167–168.
41. *Грязунов А.Н., Штейнберг А.С., Доблер Е.А.* Иницирование высокоскоростным ударом химической реакции в порошковой смеси титана с углеродом // Доклады АН СССР. 1991. Т. 321. № 5. С. 1009–1013.
42. *Дадали А.А., Кожушнер М.А., Ластенко И.П.* Кинетика радикальных процессов в органических кристаллах при деформации сдвига под высоким давлением / Журн. физ. химии, 1992. № 1. С. 3082–3093.
43. *Мякишев К.Г., Горбачева И.И. и др.* О механохимических реакциях хлорида кадмия с тетрагидроборатами щелочных металлов // Сиб. хим. журнал, 1992. № 5. С. 134–140.
44. *Волков В.В., Мякишев К.Г.* О механохимической реакции синтеза тетрагидробората титана (III). // Сиб. хим. журнал. 1992. № 5. С. 105–108.
45. *Буюнов Р.А., Золотовский Б.П., Молчанов В.В.* Механохимия в катализе // Сиб. хим. журнал. 1992. № 2. С. 5–17.
46. *Ениколопян Н.С., Мхитарян А.А., Карагезян А.С.* Взрывные химические реакции металлов с окислами и солями в твердых телах // Доклады АН СССР, 1987. Т. 294. № 4. С. 912–915.
47. Курс физической химии / *Под общ. ред. Я.И. Герасимова.* М., 1973.

48. Исследовать физические явления, возникающие и протекающие в порошковой среде при ее виброимпульсном уплотнении / Отчет о НИР// ИИПТ НАН Украины. Рук. П.П. Малюшевский. Г.р. № 01910010494. Николаев, 1993.
49. Казикаев Д.М., Мирошниченко И.И. и др. Твердофазная реакция получения сильномагнитных ферритов импульсным методом нагружения // Доклады Российской АН. 1992. Т. 324. № 6. С. 1222–1226.
50. Стайлз Б. Элвин. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Пер. с англ. Под ред. А.А. Слинкина. М., 1991.
51. Хасун А., Моригаки О. Наплавка и напыление / Пер. с англ. В.Н. Попова под ред. Н.Г. Шестеркина. М., 1985.
52. Аль-Нимр А.К., Мартынюк М.М. Дисперсность порошков олова, полученных методом электрического взрыва проводников в жидкости // Порошковая металлургия, 1988. № 3. С. 21–25.
53. Кондаков С.Э., Смирнов В.В., Тюрина Л.А. Ультрадисперсные металлы в неводных растворителях – новый класс катализаторов-инициаторов присоединения полигалогеналканов по кратным связям // Доклады Российской АН, 1992. Т. 325. № 3. С. 536-539.
54. Малюшевский П.П., Кривицкая З.К., Ляпис Д.Н. Исследование возможности использования электрического взрыва проводников для получения ферромагнитных жидкостей // Разрядно-импульсная технология. Киев, 1978. С. 35–42.
55. Малюшевский П.П., Трофимова Л.П. и др. О выборе режимов электрического взрыва для синтеза плотных модификаций углерода // Электрогидроимпульсная обработка металлов давлением. Киев, 1979. С. 91–103.
56. Ямпольский П.А. Химические реакции в ударных волнах. // Природа. 1967. № 6. С. 54–59.
57. Стрежехеев А.А., Деревницкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М., 1961.
58. Мухленов И.Н., Тамбовцева В.Д., Горштейн А.Е. Основы химической технологии. М., 1968.
59. Малюшевский П.П., Кривицкая З.К., Горовенко Г.Г. и др. О влиянии высокоэнергетических разрядов в воде на удельное сопротивление рабочей среды разрядных камер // Электронная обработка материалов. 1978. № 4. С. 40–45.
60. А.с. СССР № 1 681 222. Способ получения рН-чувствительной полимерной пленки / И.Г. Шунина, Я.А. Коган, Л.В. Емелина // Оpubл. в БИ. 1989. № 14.
61. Патент РСТ 5 С08Г 5/18. Пленка ароматического полиэфира и способ ее получения / Л.В. Емелина, И.Г. Шунина // Оpubл. в БИ. 1990. № 17.
62. А.с. СССР № 1 481 528. Способ получения композиционного полимерного материала / И.М. Вертягих. // Оpubл. в БИ. 1988. № 18.
63. Патент РСТ 5 С08Г 9/04, 9/12, 9/14/ Микропористые пены с замкнутыми порами и способ их получения / Я.А. Коган // Оpubл. в БИ. 1990. № 10.
64. Патент (США) № 4 826 889. Материал для размерно стабильных и проницаемых для кислорода контактных линз и способ их изготовления / Заявитель Сэкисуи кагу коге // Оpubл. 1989.
65. Сысоев В.Г., Бабей Ю.И., Малюшевский П.П. и др. Формирование структурно-напряженного состояния стали в процессе электрогидравлической обработки // Физико-химическая механика материалов. 1976. Т. 12. № 4. С. 78–82.
66. Сысоев В.Г., Докторович Э.Л., Малюшевский П.П. и др. Массоперенос атомов железа при электрогидроимпульсной обработке // Физико-химическая механика материалов. 1979. Т. 15. № 2. С. 76–77.
67. Гинберг А.М., Кравченко Л.Л., Дремяцкая Л.Д. и др. Воздействие электрогидравлического эффекта на физико-механические свойства термопластов // Интенсификация и оптимизация химических, электрохимических и электрофизических процессов в приборостроении. М., 1983.

Поступила 12.01.2001

### Summary

Survey article is devoted to ordering of the experimental facts on electroexplosive intensification of chemical processes. It has been shown that the electrical explosion can find application in the most various areas on material treatment. The authors of the article have undertaken an attempt to explain an extensive experimental material within the framework of the scheme "the factor of electrical explosion-physico-chemical result of its action ". In a number of cases the comparative data of electroexplosive influence on substance with other physico-chemical methods of influence are resulted. Together with the description of experimental results, the ways of their use in concrete technological processes are considered. Besides for many traditional technologies the new ways of their realization are offered.

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВОЛНОВОДНЫХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ДАВЛЕНИЯ В БЛИЖНЕЙ ЗОНЕ ПОДВОДНОГО ИСКРОВОГО И КОРОННОГО РАЗРЯДОВ

## ЧАСТЬ 2. СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С РАСЧЕТНЫМИ

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

Данная работа является продолжением [1].

### 1. Расчеты

Представляет интерес сравнение экспериментальных значений амплитуды давления  $P_m$ , полученных в [1], с рассчитанными по полуэмпирическим зависимостям, приведенным в [2, 3].

Формула И.З. Окуня [2] получена для подводного искрового разряда (ПИР) и цилиндрической симметрии волны давления, когда расстояние от канала разряда  $r < 2,5 \cdot l_p$ , где  $l_p$  – длина разрядного промежутка. Тогда

$$P_m \approx \frac{0,46}{\sqrt{r}} \rho_0^{3/8} \left( \frac{W_1}{l_p} \right)^{5/8} T_1^{-3/4}, \quad [\text{Н/м}^2]. \quad (1)$$

Здесь  $\rho_0$  – плотность невозмущенной жидкости;  $W_1$  – энергия, выделенная в разрядном промежутке за время первого полупериода колебаний тока  $T_1$ .

В отличие от (1), формула, приведенная в [3], позволяет рассчитать давление для волн соответственно цилиндрической, переходной к сферической и сферической симметрии в зависимости от величины отношения  $r/l_p$ :

$$P_m = P_0 \cdot b_1(\eta_1) \begin{cases} \bar{r}^{-0,6} & \text{при } r \leq 2,5 \cdot l_p, \\ 1,3 \bar{r}^{-0,5} (1 - 0,1r/l_p) & \text{при } 2,5 \cdot l_p \leq r \leq 5,5 \cdot l_p, \\ 1,7 \Pi_1 \bar{r}^{-1,1} & \text{при } 5,5 \cdot l_p \leq r \leq 200 \cdot l_p. \end{cases} \quad (2)$$

Здесь  $P_0$ ,  $b_1(\eta_1)$ ,  $\Pi_1$  – функции от параметров разрядного контура, вид которых приведен в [3];  $\bar{r}$  – безразмерное расстояние до канала разряда.

Рассчитывались значения  $P_m$  для режима ПИР:  $U_0=10$  кВ,  $C=1$  мкФ,  $L=3,8$  мкГн,  $r=75$  мм (см. таблицу) для критического ( $l_p=38$  мм) и колебательного ( $l_p=6,5$  мм) режимов по формуле (2) и только для критического – по формуле (1).

Наряду с этими значениями  $P_m$  в таблице приведены также экспериментальные величины  $P_m$ , полученные с помощью пьезоэлектрического волноводного датчика давления (ПВДД) Д1 (см. [1]), а также с помощью миниатюрного турмалинового датчика давления (ТДД) объемного действия.

Из таблицы следует удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений  $P_m$  как для критического, так и для колебательного режимов.

### 2. Восстановление сигнала

И.Б.Синани [4] предложил методику устранения искажений сигнала с датчиков ТДД. В таблице для  $l_p=38$  мм приведено (в скобках) значение  $P_m$ , полученное согласно этой методики. Оно ближе по величине к определенной датчиком Д1. Применение этой методики для устранения искажений сигнала с датчиков ПВДД не представляется возможным из-за принципиальных различий конструкций ТДД и ПВДД. Волна давления в ПВДД не обтекает чувствительный элемент датчика. Кроме того, для ПИР аппроксимирование волны  $P(t)$  экспонентой не всегда корректно.

Экспериментальные и расчетные значения давления  $P_m$  для ПИР

Датчик или литературный источник	$P_m, 10^6$ Па		Примечание
	$l_p=6,5$ мм	$l_p=38$ мм	
Эксперимент			
ПВДД	8,28	11,02	Датчик Д1
ТДД	7,5	8,10 (11.3)	
Расчет по формулам			
[3]	6,96	9,02	
[2]	-	10,26	
Восстановленное давление			
[5]	2,68	4,78	$d_{31}=-1,5 \cdot 10^{-10}$ К/Н
[5]	4,10	7,40	$d_{31}=-1,0 \cdot 10^{-10}$ К/Н
Математическое моделирование			
[7]	3,71	10,10	
[11]	3,81	7,12	

Поскольку устранение в полной мере на практике факторов, вносящих погрешность в процесс измерения импульсных давлений с помощью ПВДД, не представляется возможным, сделана попытка восстановления неискаженного профиля волны сжатия по результатам измерений согласно методике [5].

Математическая модель измерения давления с помощью ПВДД [5] включает задачу дифракции линейной акустической волны на абсолютно твердом теле датчика, линейную задачу распространения механических волн в составном волноводе, модель линейного пьезогенератора и описание процессов в линейной электрической цепи с сосредоточенными реактивными элементами.

В силу линейности каждой из задач искомое решение обратной задачи представлялось линейным интегральным оператором вида

$$P(t) = \int_0^t G(t-\tau) \cdot U_d(\tau) d\tau. \quad (3)$$

Здесь  $t$  – время;  $\tau$  – параметр интегрирования;  $G(t-\tau)$  – функция Грина обратной задачи измерения (вид этой функции приведен в [5]);  $U_d$  – напряжение, зарегистрированное прибором.

В качестве исходных данных использовались плотность материала и геометрические размеры составных волноводов и пьезокерамики, скорость звука в них, диэлектрическая проницаемость и пьезомодуль пьезокерамики, входные характеристики осциллографа (входное сопротивление и емкость). Расчеты выполнялись с помощью ПЭВМ по программе, разработанной автором методики Н.М. Бескаравайным.

Как следует из таблицы, давление  $P_m$  восстановленного сигнала ниже измеренных экспериментально и рассчитанных по аналитическим зависимостям.

Значение пьезоэлектрического модуля пьезокерамики  $d_{31}$ , используемой при изготовлении ПВДД, экспериментально не определялось, поэтому расчеты провели вблизи верхнего и нижнего значений границ диапазона изменения  $d_{31}$  в зависимости от состава пьезокерамики  $d_{31} = (-93,5 - (-171)) \cdot 10^{-12}$  К/Н из [6]. При этом восстановленное давление  $P_m$  изменилось в  $\sim 1,5$  раза (см. таблицу).

Известно, что величина пьезоэлектрического модуля может изменяться под действием многократных интенсивных нагрузений. Это сложно учесть при расчетах и приводит к необходимости тарировки датчика до и после серии измерений.

На рисунке показаны кривые  $P(t)$  восстановленного сигнала по осциллограммам напряжения с датчика Д1, соответствующие экспериментальным кривым давления, приведенным на рис. 2,б,д из [1], для критического и колебательного режимов.

### 3. Численные расчеты по математическим моделям

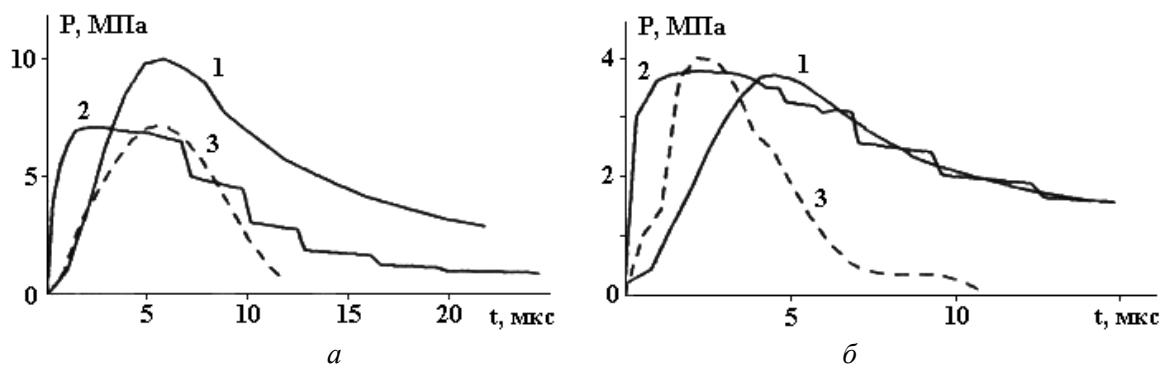
Экспериментальные значения  $P_m$  для ПИР сравнивались с рассчитанными по гидродинамической модели ПИР в одномерной постановке [7]. В этой модели, как и в [8], движение жидкости описывалось известными уравнениями механики сплошных сред и уравнением состояния воды в форме Тэта. В качестве граничного условия использовалось уравнение баланса энергии в канале разряда [9]. Скорость выделения энергии в канале разряда (мощность)  $N(t)$  определялась с помощью осциллограмм  $I(t)$  и  $U(t)$ .



Гидродинамическую часть задачи в [7] решали численно методом характеристических направлений [10]. При этом шаг по пространству при удалении от канала разряда не превышал 0,5 мм. Полученные значения  $P_m$  близки к экспериментальным для критического, но занижены для колебательного режимов (см. таблицу). Очевидно, занижение вызвано использованием в расчетах при  $l_p = 6,5$  мм сферической симметрии волны давления без учета областей цилиндрической и переходной к сферической симметрии.

Расчитанные по этой гидродинамической модели ПИР давления  $P(t)$  для критического и колебательного режимов показаны на рисунке (кривые 1). На расчетных кривых (1) перед основным сигналом наблюдалось наличие постепенно нарастающих давлений, что, очевидно, обусловлено начальным участком кривой мощности  $N(t)$ .

В таблице и на рисунке приведены также соответственно значения  $P_m$  и кривые  $P(t)$ , полученные при решении гидродинамической задачи в двухмерной постановке с выделением ударной волны согласно методике [11]. При расчетах использовалась та же кривая мощности  $N(t)$ , что и в предыдущей задаче.



Давление  $P(t)$ , рассчитанное по гидродинамическим моделям [7] – (1) и [10] – (2) и восстановленное по [5] из осциллограммы напряжения с датчика ПВДД – (3).  $U_0=10$  кВ,  $C=1$  мкФ,  $L=3,8$  мкГн,  $r=75$  мм: а – критический режим; б – колебательный режим.

В основу решения гидродинамической задачи положена схема С.К. Годунова [12]. Расчетные (1, 2) и восстановленная (3) кривые  $P(t)$  практически совпали по амплитуде давления для колебательного режима, при этом кривая (3) спадает гораздо круче. Экспериментальные кривые  $P(t)$  в [1] ближе к расчетным по амплитуде для критического режима (см. таблицу).

Численное исследование гидродинамических характеристик коронного разряда в сильных электролитах проведено в [13]. Согласно гидродинамической модели, КР рассматривался как полусферический плазменный поршень, расширяющийся в сжимаемой жидкости под действием выделенной в нем энергии, рассчитанной с учетом экспериментальных данных.

Как и в эксперименте, численные исследования показали сильное влияние радиуса  $r_s$  на давление  $P_m$ . Увеличение же колебаний на экспериментальной кривой  $P(t)$  при уменьшении  $r_s$  (см. [1]): может быть связано с отличием в формировании плазменной области при разных  $r_s$ . Это тем более вероятно, что выбранные режимы для КР находятся вблизи критического, когда полусферический плазменный поршень формируется полностью.

Осциллограммы  $P(t)$  в плазменной области КР в [1] качественно совпадают (при сглаживании колебаний на спадающей части кривой) с расчетными кривыми давления в плазменной области КР, приведенными в [13, 14].

Расчетные значения амплитуды давления в плазменной области  $P_k^m$ , полученные в [13], для режима  $U_0=30$  кВ,  $C=2$  мкФ,  $L=2,3$  мкГн,  $\sigma_0=20$  См/м составили при  $r_s=5$  мм и  $r_s=2$  мм соответственно  $7,1 \cdot 10^7$  Па и  $2,5 \cdot 10^8$  Па. В работе [14] при несколько иной постановке задачи, чем в [13], для такого же режима при  $\sigma_0=9$  См/м и  $r_s=2$  мм получено расчетное значение  $P_k^m=6 \cdot 10^7$  Па. С увеличением  $\sigma_0$  растет и  $P_k^m$ . Учитывая различия в исходных данных, приведенные расчетные значения  $P_k^m$  находятся в соответствии с полученными в настоящей работе с помощью ПВДД.

#### 4. Заключение

С помощью ПВДД для нескольких режимов получены экспериментальные данные по давлению в ближней зоне ПИР и КР, в том числе и в плазменной области КР. Амплитуда давлений в

плазменной области КР на исследованных режимах составляла  $1,3 \cdot 10^7 - 1,1 \cdot 10^8$  Па, что находится в соответствии с расчетными значениями этой величины.

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования показали, что датчики ПВДД могут использоваться для оценки уровня давлений в ближней зоне ПИР и КР, а также в плазменной области КР. Однако для определения импульса давления остаются актуальными вопросы устранения искажений или восстановления неискаженного сигнала по результатам измерений. При выборе параметров предволновода помимо прочих условий необходимо учитывать влияние на сигнал волн разгрузки от границы раздела предволновод – жидкость.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кучеренко В.В., Ищенко Ж.Н., Сидорук В.В., Богуславский Л.З. Использование волноводных датчиков для регистрации давления в ближней зоне подводного искрового и коронного разрядов. 1. Экспериментальные исследования // Электронная обработка материалов. 2001. № 3. С. 36–42.
2. Окунь И.З. Исследование волн сжатия, возникающих при импульсном разряде в воде // Журн. техн. физики. 1971. Т.41. Вып. 2. С. 292–301.
3. Шамко В.В., Кучеренко В.В. Теоретические основы инженерных расчетов энергетических и гидродинамических параметров подводного искрового разряда. Николаев, 1991. (Препринт / НАН Украины, ИИПТ N20).
4. Синани И.Б. Устранение некоторых искажений при регистрации ударных волн в воде // Журн. прикл. механ. и техн. физики. 1960. № 2. С. 128–131.
5. Бескаравайный Н.М., Поздеев В.А. Теоретические основы измерения импульсных давлений в жидких средах. Киев, 1981.
6. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М., 1974.
7. Ищенко Ж.Н., Семко А.Н. Гидродинамические давления от разряда внутри оболочки из резиноподобного материала за время расширения пузыря // Теория, эксперимент, практика электроразрядных процессов. Киев, 1992. С. 28–37.
8. Ищенко Ж.Н., Поздеев В.А., Семко А.Н. и др. Расчет гидродинамических давлений внутри цилиндрической оболочки при действии импульсного источника // Весці АН БССР. Сер. фіз.-тэхн.наук. 1985. N 1. С. 11–17.
9. Наугольных К.А., Рой Н.А. Электрические разряды в воде. М., 1971.
10. Атанов Г.А. Эффективный метод численного решения нестационарных уравнений газовой динамики. Донецк. 1988. Деп. в УкрНИИТИ. 10.08.88. N1879-УК88.
11. Барбашова Г.А., Иванов А.В. Расчет двухмерного нестационарного течения жидкости при подводном электрическом взрыве проволочек конечной длины // Гидромеханика. 1986. Вып. 53. С. 16–19.
12. Численное решение многомерных задач газовой динамики / Под ред. С.К. Годунова. М., 1976.
13. Ищенко Ж.Н. Численное исследование гидродинамических характеристик коронного разряда в высокопроводящей жидкости // Теория, эксперимент, практика электроразрядных технологий. Киев, 1995. Вып. 2. С. 51–59.
14. Богуславский Л.З., Кучеренко В.В., Кривицкий Е.В. Динамика импульсного коронного разряда в водных электролитах. Николаев, 1993. (Препринт / НАН Украины, ИИПТ N22).

Поступила 06.12.2000

## Summary

Experimental data on the pressure distribution in the liquid medium obtained with the use of PWGS for USD and CD including the CD plasma region were compared with calculation results. An attempt was undertaken to restore the non-distorted pressure wave profile according to the measurement results. Comparison of the experimental data with the results of pressure pulse numerical calculation as well as with the calculated values of the pressure amplitude obtained with the use of the known analytical dependencies for USD has been conducted.

---

# ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

---

С.Н. Маслоброд, Э.И. Клейман\*, В.Н. Лысиков

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИНФОРМАТИВНОСТИ БИОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ И СВЕЧЕНИЯ КИРЛИАН ЛИСТЬЕВ ПРОРОСТКОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЕДПОСЕВНОЙ $\gamma$ -ОБРАБОТКИ СЕМЯН КУКУРУЗЫ И ПШЕНИЦЫ

*Институт генетики АН РМ,  
ул. Пэдурий, 20, г. Кишинев, MD-2002, Республика Молдова  
\*Институт физиологии и биохимии растений АН РМ,  
ул. Пэдурий, 22, г. Кишинев, MD-2002, Республика Молдова*

Исследования в этом направлении уже получили отражение в наших публикациях [1–3]. В настоящем сообщении вопрос ставится более широко: 1) с привлечением прежних неопубликованных и новых экспериментальных данных, 2) с более детальной их трактовкой, 3) с обоснованием необходимости продолжения аналогичных экспериментов на новом уровне методического обеспечения.

Ранее нами [4] в согласии с [5] было показано, что электрическая карта нативного растительного организма, получаемая при измерении топографии его биоэлектрических потенциалов (БЭП), является его энерго-информационным “образом” или “матрицей”, то есть стационарные или медленно меняющиеся БЭП выполняют в организме морфогенетическую функцию и могут выступать в качестве теста его ростовой активности и продуктивности [2]. В этой связи БЭП правомерно использовать и в качестве теста оптимальных режимов воздействия на растения внешними факторами, вызывающими стимуляционные эффекты различного назначения [2]. В то же время наряду с БЭП энерго-информационный образ растительного организма, как это следует из данных литературы, отражает и свечение объекта в поле высоковольтного разряда (эффект Кирлиан) [6–9]. Прогностические возможности данного метода уже были апробированы нами в 1962 году [10] и в работах автора метода [6–8], где анализ структурно-физиологического состояния растительного объекта (листа) проводился по фотографии объекта в поле высоковольтного разряда. При этом картина свечения объекта в норме и при физиологическом стрессе оценивалась визуально, то есть качественно. В настоящей работе была предпринята попытка дать количественную оценку эффекта по интенсивности свечения Кирлиан (ИСК), для чего одним из авторов (Э.И. Клейманом) была смонтирована специальная установка (подробности в методике). В качестве фактора, изменяющего ростовую активность и продуктивность растений, было использовано  $\gamma$ -излучение. Методы регистрации БЭП и ИСК были совмещены в одном эксперименте с тем, чтобы можно было проводить сопоставительный анализ их информативности при выборе стимуляционных доз предпосевного  $\gamma$ -облучения семян сельскохозяйственных растений. Насколько известно, данные такого плана в литературе отсутствуют.

### **Методика**

Семена кукурузы (гибрид ВИР 42) и пшеницы (сорт Одесская 51) облучали на установке ГУБЭ 60 Со при мощности 0,18 Гр/мин разными дозами с учетом наличия у этих культур стимуляционных доз (5–7,5 Гр – для кукурузы и 15 Гр для пшеницы), что выражается в повышении вегетативной и зерновой продуктивности взрослых растений [11–12]. Для проверки влияния морфологической полярности (диссимметрии) семян на проявление стимуляционного эффекта семена

кукурузы до облучения разделяли на фракции левых (*l*), симметричных (*S*) и правых (*d*) семян по сдвигу зародыша по отношению к оси семени [4, 13]. Облученные семена кукурузы и пшеницы проращивали на фитотроне в растильнях с прокаленным речным песком до получения 15–20-дневных проростков. У проростков отщипывали вторые листья, измеряли их длину (ДЛ), а затем регистрировали на них БЭП и ИСК. БЭП измеряли с помощью смонтированной нами 24-канальной установки [14]. Листья основанием спускали в ванну с водопроводной водой, куда помещался общий индифферентный электрод, измерительный электрод находился на середине листа у его центральной жилки (топографически эта точка характеризует некий средний БЭП листа и проростка [14]). В расчет принимались только установившиеся значения БЭП. У этих же листьев в аналогичных участках измеряли ИСК. В нашей установке (рис. 1) был использован высокочастотный генератор на базе генератора строчной развертки телевизора [15]. Он обеспечивал подачу на объект через электроды (верхний – водопроводная вода, нижний – металл) импульсов с амплитудой 10–15 кВ и с частотой следования порядка 15 кГц. Сила тока составляла порядка единиц микроампер. Такой режим подачи фактора не оказывал травмирующего действия на объект. Воздушный зазор между верхней стеклянной прокладкой и объектом составлял доли миллиметров. Регистрируемая область свечения представляла собой круг с диаметром 10 мм. Свечение улавливалось фотоэлектронным умножителем, усиливалось потенциометром типа Н3012 или У1-5 и записывалось на самописце типа КСП-4 (рис. 1). В качестве критерия ИСК использовался коэффициент, вычисленный как отношение ИСК опыта к ИСК контроля. В *S*-варианте определяли содержание в листьях триптофана (ТФ) по [16]. Число повторностей для параметров БЭП, ИСК, ТФ и ДЛ – не менее 20.

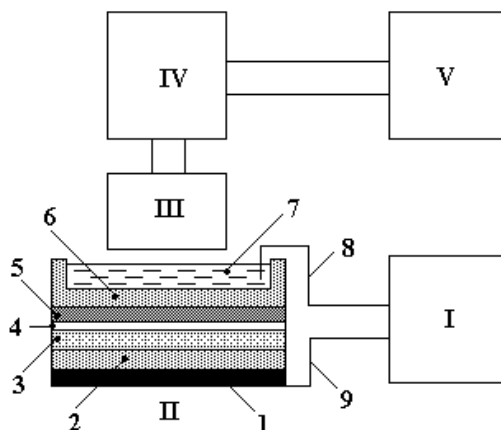


Рис. 1. Схема установки для измерения интенсивности свечения Кирлиан листьев растений.

*I* – генератор импульсов высокого напряжения; *II* – электродный блок с объектом (листом): *1* – нижний электрод (металлический); *2* – стеклянная подложка; *3* – объект; *4* – воздушный зазор; *5* – первое покровное стекло; *6* – второе покровное стекло (дно стеклянного стакана); *7* – верхний электрод (водопроводная вода в стеклянном стакане); *8* – провод верхнего электрода; *9* – провод нижнего электрода; *III* – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ); *IV* – электрометрический усилитель постоянного тока; *V* – самописец.

### Результаты и обсуждение

Опыт с использованием семян кукурузы показал следующее.

1. Дозовые кривые ИСК и БЭП в целом по всем вариантам диссимметрии семян сходны и имеют двухфазный характер с первым пиком на дозе 5–7,5 Гр и вторым пиком на дозе 20 Гр. На дозовой кривой ДЛ просматривается только первый пик. Как видно, первый пик как раз совпадает со значением стимуляционной дозы для семян кукурузы 5–7,5 Гр. Вместе с тем различия параметров на этой дозе по сравнению с контролем лучше выражены только для ИСК. Для ДЛ они вообще незначительны (по-видимому, для получения существенных различий по ДЛ необходимо использовать значительно большее число повторностей). Следовательно, биофизические параметры ИСК и БЭП имеют более высокую разрешающую способность по сравнению с морфологическими параметрами. Кстати, высокой разрешающей способностью обладают и биохимические параметры листа, связанные с его ростовой активностью (в нашем случае, с содержанием в листьях триптофана, предшественника основного ростового вещества ауксина [16]) (рис. 2). Наличие двух пиков и на дозовой

кривой триптофана наталкивает на предположение о том, что доза 20 Гр для кукурузы также является стимуляционной.

2. На характер дозовой кривой параметров существенно влияет диссимметрия семян. Соответственно по *l*, *s* и *d* вариантам первый пик для ИСК приходится на дозы 7,5; 5 и 7,5 Гр, для БЭП и ДЛ – 7,5; 5 и 5 Гр (рис. 2). Создается впечатление, что рекомендуемая по данным литературы для кукурузы “размытая” стимуляционная доза предпосевного облучения (5–7,5 Гр) в неявной форме отражает различную восприимчивость к  $\gamma$ -фактору диссимметричных фракций семян. По нашим данным, различная восприимчивость к этому фактору диссимметричных форм кукурузы наблюдается уже на уровне семян – по содержанию в *l*, *s* и *d* семенах  $\gamma$ -индуцированных свободных радикалов, причем пик радикалов приходится тоже на стимуляционные дозы 5–7,5 Гр [3]. Как известно, в норме в популяции конкретного вида и генотипа растения существует определенное соотношение диссимметричных форм, на которое могут влиять внешние факторы [13]. Поэтому стимуляционные дозы содержания свободных радикалов в диссимметричных семенах у разных гибридов кукурузы могут не совпадать [3].

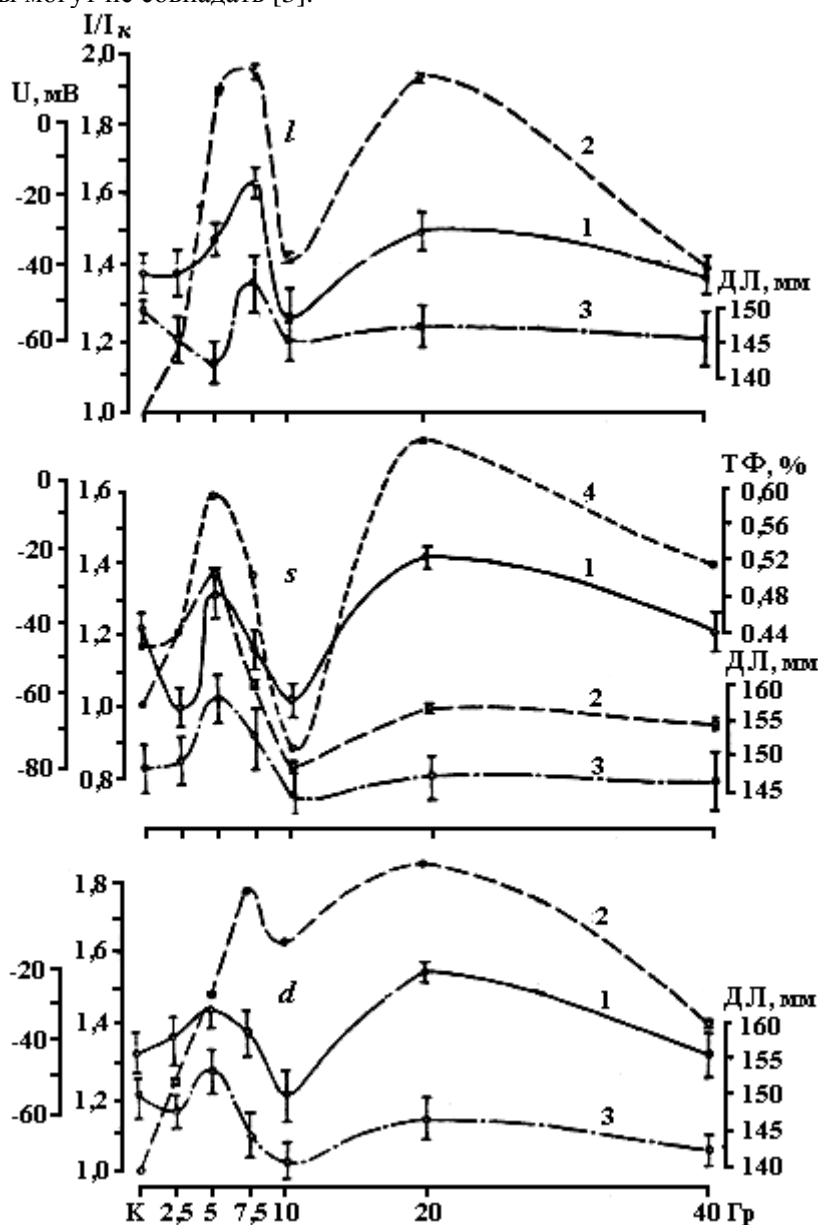


Рис. 2. Влияние предпосевной  $\gamma$ -обработки диссимметричных семян кукурузы на биофизические и морфо-физиологические параметры листьев проростков.

*l*, *s*, *d* – листья проростков, выросших соответственно из левых, симметричных и правых семян; 1 – биоэлектрический потенциал, (*U*); 2 – относительная интенсивность свечения Кирлиан, ( $I/I_k$ ); 3 – длина листьев, (ДЛ); 4 – содержание триптофана в листьях (ТФ).

По пшенице получено аналогичное совпадение пика ИСК и БЭП со стимуляционными дозами для этой культуры 15 Гр (рис. 3). Следовательно, биофизический эффект от облучения семян присущ разным генотипам и сопровождается повышением положительных значений БЭП и увеличением коэффициента ИСК у проростков в вариантах стимуляционной обработки семян. Кстати, 15–20-дневный возраст проростков является оптимальным для получения электрофизиологических различий между вариантами при действии внешних факторов [2].

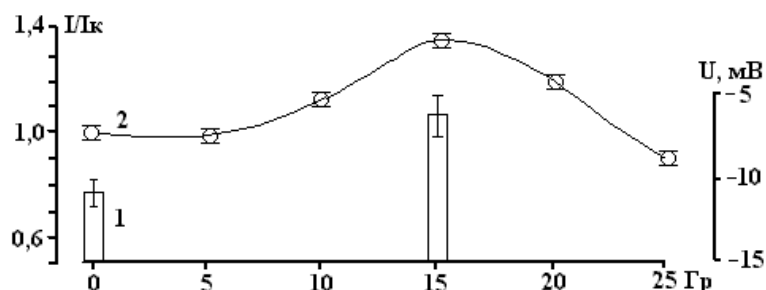


Рис. 3. Влияние предпосевной  $\gamma$ -обработки семян пшеницы на биофизические параметры листьев проростков: 1 – биоэлектрический потенциал; 2 – относительная интенсивность свечения Кирлиан.

Важнейшим элементом технологии предпосевного  $\gamma$ -облучения семян является соблюдение правила кратковременной выдержки семян от облучения до посева. По данным полевых опытов облученные семена рекомендуется высевать сразу после их  $\gamma$ -обработки или спустя непродолжительное время, так как при хранении таких семян эффект стимуляции резко падает и может полностью исчезнуть [11, 12].

С этим согласуется и факт снижения со временем содержания  $\gamma$ -индуцированных свободных радикалов в облученных семенах [17]. В связи с этим нами был проведен специальный опыт, в котором семена кукурузы, облученные стимуляционной дозой 5 Гр, выдерживались перед посевом в течение от 1 до 10 дней. Как видно из рис. 4, исходный уровень ИСК и БЭП листьев проростков из таких семян не меняется в течение первых 3 дней, затем он начинает снижаться вплоть до уровня контроля. Из этого логически следует, что использованный нами объект способен сохранять стимуляционный эффект не более 3 дней, после чего семена теряют свойство давать прибавку урожая. Из этого также следует, что ИСК и БЭП могут выступать и в качестве теста продолжительности хранения облученных семян.

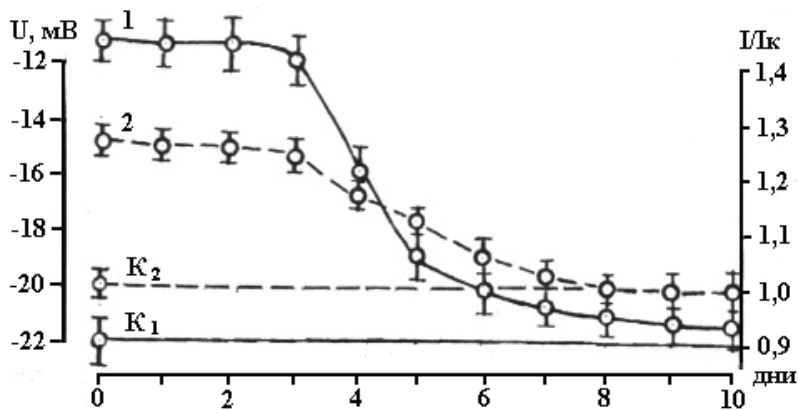


Рис. 4. Влияние срока выдержки семян кукурузы после  $\gamma$ -обработки стимуляционной дозой на биофизические характеристики листьев проростков.

1 – биоэлектрический потенциал; 2 – интенсивность свечения Кирлиан;  $K_1$ ,  $K_2$  – соответственно биоэлектрический потенциал и относительная интенсивность свечения Кирлиан контрольных листьев проростков (из необлученных семян).

Таким образом, параметры ИСК и БЭП как бы предсказывают, каким будет структурно-функциональный статус взрослого растения, обеспечивающий ему ту или иную продуктивность, то есть эти параметры несут упомянутую выше матричную функцию. Причем сигналом этой пролонги-

рованной связи выступает корреляции ИСК и БЭП с размерами проростков (в нашем случае, с длиной листа). И то, что стимуляционный эффект выражен ярче по биофизическим параметрам по сравнению с морфологическими, еще раз свидетельствует в пользу доминантной регуляторной роли первых по отношению ко вторым.

Обращает на себя внимание, что качественную идентичность информации показывают параметры, резко различающиеся по механизмам происхождения. БЭП является следствием квазистационарной асимметрии ионов по обе стороны мембран клеток и клеточных органелл (эту асимметрию в растениях поддерживают мембранные протонные насосы – белки) [18]. На уровне организма они формируют его “электрическую архитектуру”, которая, по нашим данным, есть результирующая эндогенных электрических осцилляторов органов, тканей, отдельных физиологических процессов [19, 20]. Картины свечения Кирлиан создают лавинный и скользящий разряды, индуцированные в объекте внешним электрическим полем высокого напряжения [21]. Кирлиановские разряды включают в себя заряженные частицы (электроны, радикалы) и фотоны обширного класса – от УФ до фотонов красной области спектра [21–23], а при регистрации свечения Кирлиан в вакууме в спектре появляется и рентгеновская компонента [23]. Биологическую сущность эффекта Кирлиан, по мнению Инюшина, можно понять в рамках концепции “биоплазмы”, – специфического поля живого [9]. Эта концепция дополняет известные концепции биоэлектрического поля [24] и биологического поля [25]. Последнее, по-видимому, кроме электромагнитной компоненты, содержит компоненты неизвестной природы, к которым можно отнести и так называемые торсионные поля, проявляющиеся через “эффект формы” ([26], обзор см. в [27]).

Как видно, БЭП и ИСК свечение Кирлиан резко различаются и по природе происхождения. БЭП присущи нативному невозбужденному объекту организму, а свечение Кирлиан – организму, подвергаемому воздействию электрического поля высокого напряжения. В первом случае мы имеем дело как бы со статус-кво объекта, во втором случае – с его реакцией на стресс-фактор. Тут с помощью БЭП мы получаем характеристики 1) ростовой активности и продуктивности объекта (как это видно на рис. 2, 3) и 2) его экологической устойчивости – общей и специфической (так, по нашим данным, жаростойкие и холодостойкие формы можно четко дифференцировать по амплитудам изменения БЭП на действие высокой и низкой температур [28, 29]). Но тогда возникает вопрос, связано ли с устойчивостью объекта к стрессу его свечение в поле высокого напряжения? Ведь использованный нами параметр ИСК как раз показывает соответствие свечения со стационарным БЭП, при том даже со значительной степенью предпочтительности по точности отражения морфогенетической информации. Не исключено, что и другие неиспользованные нами параметры свечения Кирлиан, такие как спектр, площадь, фрактальность также “работают” на раскрытие энергоинформационного образа объекта. Вместе с тем примем во внимание следующее соображение. Поскольку по условиям методики Кирлиан необходимо обеспечить шалющий, нетравмирующий режим подачи на объект электрического поля с целью получения надежных воспроизводимых результатов, то свечение Кирлиан в отсутствии других стрессов можно, по-видимому, считать проявлением некоего нативного состояния объекта, тем более, что живые клетки и в норме способны “светиться” в УФ и видимой области [25, 30]. Тогда информацию об экологической устойчивости объекта можно получать по анализу динамики параметров свечения (ИСК и других) в процессе непосредственного действия на объект конкретного экологического фактора. Количественная регистрация таких параметров уже осуществлена в приборе Короткова (Корона – ТВ), где используются схемы современных компьютерных технологий [21]. Уже наши первые опыты показали, что с помощью этого прибора можно получить уникальную информацию о психофизическом состоянии человека [31, 32]. Назрела настоятельная необходимость применить этот прибор для проведения исследований в системе растение – внешний фактор, где в качестве фактора может выступить не только абиотическая среда, но и биотическая – другое растение, а также человек. Перспективность такого направления исследований уже показана нами с использованием метода регистрации БЭП [20, 33].

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Маслоброд С.Н., Лысиков В.Н., Духовный А.И., Олоер Ф.Г.* Электрофизиология кукурузы. Кишинев, 1978.
2. *Маслоброд С.Н.* Пространственно-временная организация поверхностных биоэлектрических потенциалов растительного организма. IV. Научные и прикладные аспекты // *Электронная обработка материалов*. 2000. № 3. С. 52–63.

3. Краснобаев Е.Н., Маслоброд С.Н. Влияние диссимметрии семян кукурузы на характер дозовой кривой выхода гамма-индуцированных свободных радикалов // Радиобиология, 1979. Т. 19. № 3. С. 451–455.
4. Маслоброд С.Н. Пространственно-временная организация поверхностных биоэлектрических потенциалов растительного организма. I. Электрофизиологическая стереополярность // Электронная обработка материалов. 1999. № 4–6. С. 49–64.
5. Jaffe L.F. Control of development by ionic currents // Membrane transduction mechanisms / Ed. R.A. Cone and J.E. Dowling. New York, 1979. P. 199–231.
6. Кирлиан С.Д., Кирлиан В.Х. Фотографирование и визуальное наблюдение при посредстве токов высокой частоты // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1961. Т. 6. Вып. 6. С. 397–403.
7. Кирлиан В.Х., Кирлиан С.Д. В мире чудесных разрядов. М., 1964.
8. Шишина Ю. Тайнопись светящихся иероглифов // Наука и жизнь. 1974. № 8. С. 75–80.
9. Инюшин В.М. и др. О биологической сущности эффекта Кирлиан. Алма-Ата, 1968.
10. Лысиков В.Н., Мачулан В.И., Кружкин К.А. Фотографирование биологических объектов в токах высокой частоты. Экспресс-информация. Кишинев, 1962.
11. Березина И.М. Предпосевное облучение семян сельскохозяйственных растений. М., 1964.
12. Кузин А.М. Стимулирующее действие ионизирующего излучения на биологические процессы. М., 1977.
13. Сулима Ю.Г. Биосимметрические и биоритмические явления и процессы у сельскохозяйственных растений. Кишинев, 1970.
14. Маслоброд С.Н. Электрофизиологическая полярность растений. Кишинев, 1973.
15. Иванов Э.В. и др. Применение высокочастотного генератора на базе строчной развертки для излучения свечения биологических объектов в высокочастотном разряде // Биологические науки. 1970. № 1. С. 117–118.
16. Балтага С.В., Смыкова Н.А. // Полисахариды плодов и овощей и их изменчивость при созревании и переработке. Кишинев, 1965. С. 31–34.
17. Краснобаев Е.Н., Сукач К.И. Изучение методом ЭПР свободных радикалов в  $\gamma$ -облученных семенах // Предпосевное облучение семян сельскохозяйственных культур в Молдавии. Кишинев, 1976. С. 8–21.
18. Медведев С.С. Электрофизиология растений. Санкт-Петербург, 1998.
19. Шабала С.Н., Маслоброд С.Н. Осцилляторная модель высшего растения, описывающая закономерности вынужденных колебаний светозависимых биопотенциалов // Электронная обработка материалов. 1990. № 2. С. 76–80.
20. Маслоброд С.Н. Пространственно-временная организация поверхностных биоэлектрических потенциалов растительного организма. III. Системы электрофизиологической регуляции растительного организма // Электронная обработка материалов. 2000. № 2. С. 55–66.
21. От эффекта Кирлиан к биоэлектрографии / Ред. К.Г. Коротков. Санкт-Петербург, 1998.
22. Адаменко В.Г., Инюшин В.М., Кирлиан С.Д., Кирлиан В.Х. К вопросу изучения спектра биоэлектр люминесценции // Вопросы биоэнергетики (мат. н.- п. конф.). Алма-Ата, 1969. С. 6–12.
23. Лидоренко Н.С. и др. Некоторые физические аспекты визуализации объектов в высокочастотных полях высокой напряженности // Конференция, посвященная юбилею С.Д. Кирлиана. Краснодар, 1978. С. 10–18.
24. Lund E.I. Bioelectric fields and growth. Texas, 1947.
25. Гурвич А.Г. Теория биологического поля. М., 1944.
26. Сознание и физический мир. Вып.1. М., 1995.
27. Ханцеверов Ф.Р. Эниология. Чудеса без мистики. Т. 2. М., 1999.
28. Балденкова С.И., Маслоброд С.Н., Мустафаев Т.Г. Оценка линий кукурузы с различной жаростойкостью по биоэлектрической реакции проростков // Известия ТСХА. 1989. Вып. 5. С. 88–95.
29. Маслоброд С.Н., Пирожок Е.Ф., Лысиков В.Н. Электрофизиологическая характеристика линий и гибридов кукурузы с различной холодостойкостью // Известия ТСХА. 1989. Вып. 4. С. 76–86.
30. Popp F.A. Electromagnetic Bio-Information. München, 1989. P. 144–167.
31. Маслоброд С.Н., Каранфил В.Г., Каранфил В.В. Оценка некоторых мысленных программ с помощью метода газоразрядной визуализации по соотношению левое-правое // Труды IX Международного Симпозиума. “Нетрадиционное растениеводство. Эниология. Экология и здоровье.” Симферополь, 2000. С. 650–651.



32. Маслоброд С.Н., Каранфил В.В., Каранфил В.Г. Использование метода газоразрядной визуализации для оценки энерго-информационного состояния человека при выполнении им упражнений по системе Цигун // Цигун: синтез знаний Востока и Запада на рубеже тысячелетий / Мат. I Международная конференция. Екатеринбург, 2001. С. 33–34.

33. Маслоброд С.Н., Каранфил В.Г. и др. Электрическая реакция растений на мысленные энерго-информационные воздействия // Труды IX Международной конференции “Нетрадиционное растениеводство. Эниология. Экология и здоровье.” Симферополь, 2000. С. 656–657.

Поступила 22.03.2001

### Summary

The  $\gamma$ -irradiation of seeds of maize and wheat with the stimulative doses causes the lowering of the negative significance of the surface bioelectrical potentials and the increase of the intensity of Kirlian luminescence of the leaves of 15–20 days old seedlings. The effect maintains during 3 days after the level of control. The marked biophysical parameters can be used for the express-appraisal of the stimulative doses of the pre-sowing  $\gamma$ -irradiation of seeds of agricultural plants.

П.К. Хиженков, М.В. Нецветов, В.В. Соболев, Д.В. Соболев

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТЕЧЕНИЕ ГНОЙНОГО РАНЕВОГО ПРОЦЕССА И ВОДНО-СОЛЕВОЙ ОБМЕН У МЫШЕЙ

*Донецкий национальный университет,  
ул. Щорса, 46, г. Донецк, 83050, Украина*

В настоящее время известен ряд работ по влиянию искусственных магнитных полей на репаративную регенерацию травмированных органов и тканей. Однако большинство из них касается применения постоянных магнитных полей  $H_0$  [1–5] и лишь отдельные – переменных [6, 7], причем на частоте  $f$  только 50 Гц. В этой связи представляется интересным выяснить, действительно ли  $f=50$  Гц является наиболее биологически активной частотой, а также, какое влияние окажет эта частота на обменные процессы в организме, в частности на водно-солевой обмен.

В ряде работ, например [8, 10], показано, что магнитные поля различной природы оказывают заметное влияние на проницаемость клеточных мембран для ионов и молекул. В то же время многие магнитобиологические эффекты – изменение медикаментозной резистентности патогенных организмов [11], скорости регенерации конечностей у тритонов [12] и др. – так же, хотя и косвенно, свидетельствуют о магнитореактивности клеточных мембран. Однако имеющихся экспериментальных и клинических данных явно недостаточно для полного понимания механизма явления. В этой связи одной из целей настоящей работы явилось исследование влияния переменных магнитных полей  $H_A$  на водно-солевой обмен белых мышей по тесту на выживаемость. В то же время настоящая работа представляет собой продолжение ранее начатых исследований, в которых было показано, что процесс заживления травм кожи мягких тканей у мышей в  $H_A$  с  $f=50$  Гц идет быстрее, чем в контроле, а при одновременном с  $H_A$  действии  $H_0=160 \cdot 10^3$  А/м – медленнее [12, 13].

### Объекты и методы исследований

Эксперименты первой серии проводили на белых мышах одного возраста и веса. Рана наносилась под легким эфирным наркозом путем иссечения со спины кожного лоскута диаметром ~ 20 мм. С целью максимального приближения к условиям клиники (речь идет о больных с гнойными осложнениями) раны не обрабатывали, как в [12, 13] хлорным железом, а наоборот, загрязняли густым водным настоем мусора и помета, взятых из вольера, где содержали животных. На следующий день после операции раны становились гнойными.

32. Маслоброд С.Н., Каранфил В.В., Каранфил В.Г. Использование метода газоразрядной визуализации для оценки энерго-информационного состояния человека при выполнении им упражнений по системе Цигун // Цигун: синтез знаний Востока и Запада на рубеже тысячелетий / Мат. I Международная конференция. Екатеринбург, 2001. С. 33–34.

33. Маслоброд С.Н., Каранфил В.Г. и др. Электрическая реакция растений на мысленные энерго-информационные воздействия // Труды IX Международной конференции “Нетрадиционное растениеводство. Эниология. Экология и здоровье.” Симферополь, 2000. С. 656–657.

Поступила 22.03.2001

### Summary

The  $\gamma$ -irradiation of seeds of maize and wheat with the stimulative doses causes the lowering of the negative significance of the surface bioelectrical potentials and the increase of the intensity of Kirlian luminescence of the leaves of 15–20 days old seedlings. The effect maintains during 3 days after the level of control. The marked biophysical parameters can be used for the express-appraisal of the stimulative doses of the pre-sowing  $\gamma$ -irradiation of seeds of agricultural plants.

П.К. Хиженков, М.В. Нецветов, В.В. Соболев, Д.В. Соболев

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ТЕЧЕНИЕ ГНОЙНОГО РАНЕВОГО ПРОЦЕССА И ВОДНО-СОЛЕВОЙ ОБМЕН У МЫШЕЙ

*Донецкий национальный университет,  
ул. Щорса, 46, г. Донецк, 83050, Украина*

В настоящее время известен ряд работ по влиянию искусственных магнитных полей на репаративную регенерацию травмированных органов и тканей. Однако большинство из них касается применения постоянных магнитных полей  $H_0$  [1–5] и лишь отдельные – переменных [6, 7], причем на частоте  $f$  только 50 Гц. В этой связи представляется интересным выяснить, действительно ли  $f=50$  Гц является наиболее биологически активной частотой, а также, какое влияние окажет эта частота на обменные процессы в организме, в частности на водно-солевой обмен.

В ряде работ, например [8, 10], показано, что магнитные поля различной природы оказывают заметное влияние на проницаемость клеточных мембран для ионов и молекул. В то же время многие магнитобиологические эффекты – изменение медикаментозной резистентности патогенных организмов [11], скорости регенерации конечностей у тритонов [12] и др. – так же, хотя и косвенно, свидетельствуют о магнитореактивности клеточных мембран. Однако имеющихся экспериментальных и клинических данных явно недостаточно для полного понимания механизма явления. В этой связи одной из целей настоящей работы явилось исследование влияния переменных магнитных полей  $H_A$  на водно-солевой обмен белых мышей по тесту на выживаемость. В то же время настоящая работа представляет собой продолжение ранее начатых исследований, в которых было показано, что процесс заживления травм кожи мягких тканей у мышей в  $H_A$  с  $f=50$  Гц идет быстрее, чем в контроле, а при одновременном с  $H_A$  действии  $H_0=160 \cdot 10^3$  А/м – медленнее [12, 13].

### Объекты и методы исследований

Эксперименты первой серии проводили на белых мышах одного возраста и веса. Рана наносилась под легким эфирным наркозом путем иссечения со спины кожного лоскута диаметром ~ 20 мм. С целью максимального приближения к условиям клиники (речь идет о больных с гнойными осложнениями) раны не обрабатывали, как в [12, 13] хлорным железом, а наоборот, загрязняли густым водным настоем мусора и помета, взятых из вольера, где содержали животных. На следующий день после операции раны становились гнойными.

Исследовали влияние  $H_A=5 \cdot 10^3$  А/м при  $f=1,5, 8, 24$  и  $50$  Гц. Поскольку эксперименты с каждой частотой проводили во времени последовательно, все опытные группы животных (по 4 шт.) сопровождали такими же контрольными. Опытных животных ежедневно помещали в  $H_A$ , начиная со второго дня эксперимента на 6–8 час./сутки. Остальное время опытные и контрольные животные содержались вместе. По мере развития раневого процесса животных фотографировали.

Во второй серии экспериментов исследовали характер влияния переменных магнитных полей различных частот на выживаемость мышей, содержащихся на соленом питье. Оптимальную концентрацию питьевого водного раствора NaCl определили экспериментально. Она составила 17% и мыши выживали до 20–30 суток. Для каждой частоты (1,5, 8, 24 и 50 Гц) брали по 10 животных (5-опыт, 5-контроль). Опытных животных ежедневно помещали в  $H_A=5 \cdot 10^3$  А/м на 6–8 час./сутки – начиная с первого дня эксперимента. Эффективность и направленность влияния  $H_A$  оценивали по продолжительности жизни.

### Результаты и обсуждение

1. Как показали эксперименты, переменные магнитные поля не оказывают достоверно значимого влияния на время заживления ран у белых мышей. У контрольных и опытных животных оно оказалось равным ~20 суток. Однако развитие раневого процесса во времени для различных частот оказалось различным. На рис. 1 показана диаграмма продолжительности сохранения нагноения ран у контрольных и опытных животных. Если в контроле очищение ран от гноя произошло на 10-е сутки, то в условиях  $f=50$  Гц – раны были чистыми уже на 7-е. При  $f=8$  Гц наблюдалась явная задержка процесса: очищение на 14-е сутки. Действие  $H_A$  с  $f=1,5$  Гц – незначительно, процесс задержан примерно на одни сутки, а с  $f=24$  Гц – в такой же мере ускорен. На рис. 2 приведены фотографии животных на 8-е сутки эксперимента ( $f=50$  Гц). Хорошо видны отличия в характере раны у контрольного и опытного животного.

2. Результаты экспериментов с гнойными ранами дают основание предполагать, что переменные магнитные поля оказывают влияние на процессы обмена веществ в организме. С целью проверки данного предположения были проведены эксперименты по выживаемости (продолжительности жизни) мышей, содержащихся на солевом питьевом режиме в условиях действия  $H_A$ . На рис. 1 приведены диаграммы, характеризующие продолжительность жизни животных, находящихся в условиях действия магнитных полей по сравнению с контрольными.

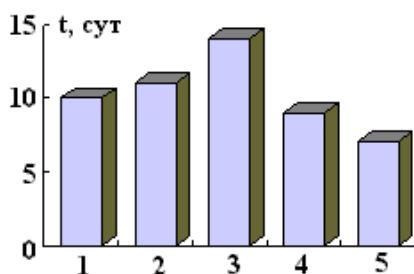


Рис. 1. Продолжительность сохранения нагноения в первой серии экспериментов (столбцы слева) и продолжительность жизни во второй (столбцы справа) у контрольных животных (1) и находящихся в магнитных полях при  $f=1,5$  (2), 8 (3), 24 (4) и 50 Гц (5).

Как видно из полученных результатов, все контрольные животные погибли к 21 дню эксперимента, примерно столько же времени прожили мыши, экспонировавшиеся в  $H_A$  при  $f=1,5$  и 24 Гц. В случае  $f=50$  Гц продолжительность жизни увеличилась почти на 25%, то есть на 5 дней, а при  $f=8$  Гц, наоборот, сократилась на 75% – все животные этой группы погибли к 6-му дню эксперимента.

Из приведенных в пп. 1 и 2 результатов видим, что переменное магнитное поле  $H_A$  с частотой  $f=50$  Гц оказывает благотворное влияние на течение гнойного процесса и водно-солевой баланс организма. В наших экспериментах магнитные поля действовали не локально, а на организм в целом. Для проведения локальных экспериментов мышь является слишком мелким объектом. Однако клинические данные, полученные нами на больных с послеоперационными гнойными осложнениями, абсцессами и другими видами гнойной патологии, показали высокую положительную эффективность локального (в зоне очага) воздействия переменным магнитным полем с частотой 50 Гц. Такое воздействие в течение 15–20 минут за сеанс давало ярко выраженный противовоспалительный

и болеутоляющий эффект, уменьшало посттравматический отек, усиливало восприимчивость патогенной микрофлоры к антибиотикам, чем способствовало увеличению результативности лечения больных.



Рис. 2. Общий вид экспериментальных животных на 8-е сутки после нанесения ран. Вверху опыт ( $H_A=5 \cdot 10^3$  А/м,  $f=50$ Гц), внизу контроль ( $H_A=0$ ).

Роль ионов в жизнедеятельности организмов исключительно велика и экспериментальные факты, свидетельствующие об изменении проницаемости для них клеточных мембран под действием  $H_A$ , могут иметь не только теоретическое, но и практическое значение, в частности, при разработке и усовершенствовании методов магнитофореза лекарственных препаратов [14, 15].

#### **Заключение**

Из приведенных экспериментальных результатов можно сделать вывод, что на длительность гнойного периода раневого процесса наибольшее влияние оказывают переменные магнитные поля с частотами 8 и 50 Гц, причем в первом случае (8 Гц) процесс очищения раны замедляется, а во втором (50 Гц) ускоряется. Неоднозначность зависимости биологической эффективности переменных магнитных полей  $H_A$  от частоты  $f$  в большой мере определяется характером взаимодействия  $H_A$  с молекулярными компонентами, очевидно, в первую очередь ионами, внутри- и межклеточных жидкостей. Данное направление исследований в магнитобиологии можно оценить как весьма перспективное, что подтверждается большим количеством публикаций. Продолжение исследований влияния магнитных полей на проницаемость клеточных мембран для физиологически активных веществ будет способствовать более глубокому пониманию механизмов этого влияния и более широкому и эффективному использованию в различных областях биологии, медицины и ветеринарии.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Вермей Э.И.* Применение постоянного магнитного поля при лечении раненых животных // Механизмы лечебного действия магнитных полей. Ростов-на-Дону, 1987. С. 23–26.
2. *Демецкий А.М., Алексеев А.Г.* Искусственные магнитные поля в медицине. Минск, 1981.
3. *Муравьев М.Ф.* Магнитные поля в хирургии // Механизм лечебного действия магнитных полей. Ростов-на-Дону, 1987. С. 86–96.
4. *Никольский М.А., Федорова Р.И.* Влияние искусственного магнитного поля эластичных магнитов на репаративную регенерацию костей при их повреждениях // Механизмы лечебного действия магнитных полей. Ростов-на-Дону, 1987. С. 96–99.

5. Свирчков В.Н., Нецветов М.В., Хиженков П.К. Ферромагнитные композиционные имплантаты. Практическое использование // 8-я Международная Плесская конференция по магнитным жидкостям. Сборник научных трудов. Плес, 1998. С. 181–184.
6. Дудин А.Б. Влияние магнитного поля на микроциркуляцию и кислородный режим при переломе нижней челюсти в эксперименте // Медико-биологическое обоснование применения магнитных полей в практике здравоохранения. Л., 1989. С. 73–78.
7. Дудин А.Б. Низкочастотное магнитное поле и регенерация костной ткани челюсти: оптимизация параметров воздействия (экспериментальное исследование) // Стоматология. 1990. № 1. С. 22–24.
8. Дунаев В.В., Карпенко А.В. Проницаемость сульфата натрия через мембранные структуры различной степени организации в условиях влияния на организм низкочастотного магнитного поля // Фармакология и токсикология. 1983. Т. 46. № 1. С. 62–65.
9. Казначеев В.П., Михайлова В.П. Влияние ослабленного геомагнитного поля на чувствительность клеточной культуры к ядам (двухлористой ртути) // Пробл. косм. Биол. Т. 65. Л., 1989. С. 196–199.
10. Хиженков П.К., Александрова Н.В., Нецветов М.В. Проницаемость мембран клеток семян растений для ионов тяжелых металлов в условиях действия переменных магнитных полей // Доп. НАНУ. 1999. № 8. С. 166–169.
11. Хиженков П.К., Норейко Б.В. Жизнедеятельность в инфранизкочастотных магнитных полях. 4. Микобактерии туберкулеза // Магнитная гидродинамика. 1995. Т. 31. № 1. С. 93–96.
12. Нецветов М.В., Хиженков П.К., Самофалов И.А. О зависимости биологической активности переменных магнитных полей от частоты // Материалы IV международной конференции по квантовой медицине. Донецк, 1999. С. 163–165.
13. Нецветов М.В., Хиженков П.К. О колебательном характере влияния переменных магнитных полей на процессы регенерации // Физика живого. 1999. Т. 7. № 2. С. 53–57.
14. Верзин А.А., Селимонов А.Е., Сафонов В.И. Магнитотерапия в офтальмологии // Электромагнитные поля в биосфере. Т. 2. Биологическое действие электромагнитных полей. М., 1984. С. 297–302.
15. Ванштейн Е.К., Зобина Л.В. Новый способ введения лекарственных веществ в ткани под воздействием магнитного поля // Актуальные вопросы рентгенодиагностики, лучевой и физиотерапии в офтальмологии. М., 1981. С. 95–97.

*Поступила 09.04.2001*

*После переработки 16.05.2001*

### **Summary**

The purpose of the present work was the study of influence of alternative magnetic fields low frequencies on processes of white mice healing of skins purulent wounds and on survival of mice contained on salty drinking. Investigated influence of  $H_A = 60$  Oe at  $f = 1,5, 8, 24$  and  $50$  Hz. Is found out, that  $H_A$  do not have significant influence on terms of healing of wounds at white mice. At control and skilled animals it has appeared equal  $\sim 20$  day. But, the development of process in time for different frequencies has appeared various. In the control purification of wounds from pus has taken place for 10 day, in conditions of  $H_A$  with  $f = 50$  Hz – 7, at  $f = 8$  Hz the obvious delay of process – purification for 14 day was observed. The influence  $H_A$  with  $f = 1,5$  Hz is insignificant, the process is detained approximately for one day, and with  $f = 24$  Hz in the same measure is accelerated. At the second part of experiment (water-salt exchange) optimum concentration of a drinking water solution NaCl have defined experimentally – 17‰, thus the mice survived till 20–30 of day. Efficiency and orientation of influence  $H_A$  defined (determined) on duration of life. Is found out, that the duration of life of control animals has made – 21 days from a beginning of experiment, approximately as much of time have lived mice, which was exposed on  $H_A$  at  $f = 1,5$  and  $24$  Hz. In a case  $f = 50$  Hz the duration of life has increased almost on 25 %, i.e. for 5 days, and at  $f=8$  Hz, on the contrary, was reduced to 75% – all animals of this group were lost to 6-s day of experiment.

Н.С. Димитраки

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПОПЕРЕЧНОГО СЕЧЕНИЯ ПРОВОДНИКА В ПРОЦЕССЕ ЕГО ВЫТЯГИВАНИЯ НЕПРЕРЫВНЫМ СПОСОБОМ

*Технический университет Молдовы,  
Штефан чел Маре, 168, г. Кишинев, МД-2028, Республика Молдова*

В последнее время, благодаря достижениям в технологии получения волоконно-оптических линий, новый импульс в своем развитии получили литые проводники и полупроводники (далее в тексте – проводники), вытягиваемые из жидкой фазы в виде проволоки в стеклянной оболочке. Геометрические параметры литых проводников определяются параметрами технологического процесса вытягивания их из расплава; наиболее существенными являются поперечное сечение проводника, толщина его изолирующего покрытия и их однородность по длине. Неоднородность упомянутых параметров по длине проводника негативно сказывается на качестве как самого проводника, так и изделий из него. Известно, что сечение проводника и толщина изолирующей оболочки зависят от температуры расплавов и скорости вытягивания, а их соотношение определяется однородностью преформы [1].

Известные методы литья не обеспечивают получение проводников заданных параметров с достаточной для практики точностью [2–5]. Поэтому в процессе литья проводника необходим непрерывный контроль упомянутых величин с последующей корректировкой режимов литья в случае возможных отклонений параметров проводника от заданных значений. На практике корректировка режимов осуществляется путем соответствующего изменения скорости вытягивания и температуры расплава. Если, однако, разница между заданным и эффективным значениями упомянутых величин превосходит определенное значение, то можно изменять исходную скорость преформы таким образом, чтобы скорость вытягивания поддерживалась на оптимальном уровне.

Известные оптические методы контроля [1] требуют весьма сложного измерительного оборудования, а известные электрические методы [6] не обеспечивают требуемой точности.

В настоящей работе рассматривается простой высокоточный электрический метод косвенного измерения поперечного сечения проводника. Метод основан на использовании зависимости сопротивления  $R_l$  проводника заданной длины  $l$  от его поперечного сечения  $S$ .

Рассмотрим принцип метода на примере проводника цилиндрической формы диаметром  $d$ . Связь между диаметром  $d$  и сопротивлением  $R_l$  проводника длиной  $l$  имеет вид:

$$d = 2\sqrt{\frac{l\rho}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{R_l}}, \quad (1)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление материала проводника.

Проводник, измеряемый по этому методу, включается в измерительную цепь по трехполюсной схеме (рис. 1). На рисунке полюса обозначены цифрами 1, 2 и 3. Каждый полюс связи проводника с измерительной цепью имеет переходное сопротивление. У двух из полюсов (1 и 2) переходные сопротивления имеют комплексный характер и обозначены  $Z_1$  и  $Z_2$  соответственно. У третьего полюса (3) переходное сопротивление имеет чисто резистивный характер и обозначено  $R_{пф}$ . Измерение сопротивления проводника  $R_{lx}$  по этому методу осуществляется путем непрерыв-

ного сравнения двух напряжений. Одно из этих напряжений пропорционально сопротивлению проводника  $R_l$  с заданными диаметром  $d_{30}$ , удельным сопротивлением  $\rho_{30}$  и длиной  $l$ .

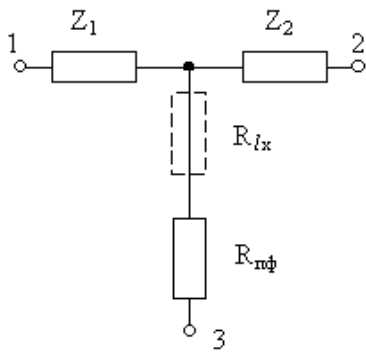


Рис. 1. Эквивалентная схема включения измеряемого проводника в электрическую цепь.

Другое напряжение пропорционально сумме двух последовательно включенных сопротивлений: сопротивления  $R_l$  и сопротивления дополнительного резистора  $R_\delta$ , причем  $R_\delta \gg R_l$ . Упомянутые напряжения сдвинуты по фазе относительно друг друга на  $\pi$ , непрерывно и периодически следуя друг за другом. Первое из напряжений с частотой  $\Omega$  повторяется на сопротивлениях  $R_\delta$  и  $Z_1$ , соединенных между собой последовательно. Второе напряжение с той же частотой повторяется на измеряемом проводнике с сопротивлением  $R_{lx}$ .

Принцип метода поясняется схемами и осциллограммами, показанными на рис. 2. Дополнительный резистор с сопротивлением  $R_\delta$  (рис. 2,б,в), измеряемый проводник с сопротивлением  $R_{lx}$  и полюса 1 и 2 с переходными сопротивлениями  $Z_1$  и  $R_{нф}$  соответственно образуют с источником измерительного сигнала ИС последовательную электрическую цепь, по которой течет ток  $I$ . Источник измерительного сигнала построен таким образом, что на его выходе имеют место два независимых напряжения (рис. 2,а,з):

$$u(t) = U_m \sin(\omega t) \text{ и } u_{on}(t) = U_{onm} \sin(\omega t + \pi).$$

Последовательная цепь, составленная из элементов с сопротивлениями  $R_\delta$ ,  $Z_1$ ,  $R_{lx}$  и  $R_{нф}$  с помощью коммутатора  $K$  периодически подключается то к выходу с напряжением  $u(t)$ , то к выходу с напряжением  $u_{on}(t)$  (рис. 2,б,в). Коммутатор управляется напряжением  $u_\Omega(t) = U_{\Omega m} \text{sign} \sin \Omega t$  с частотой  $\Omega = \omega / 2\pi n$ , где  $\omega$  – частота измерительного сигнала,  $n > 1$  и целое число. В процессе последовательного периодического переключения к общей шине источника ИС подключается то измеряемый проводник (рис. 2,б), то последовательная цепь, состоящая из  $R_\delta$  и  $Z_1$  (рис. 2,в). Когда цепь, составленная из элементов с сопротивлениями  $R_\delta$ ,  $Z_1$ ,  $R_{lx}$  и  $R_{нф}$ , подключается к выходу источника сигнала с напряжением  $u(t)$ , на вход усилителя  $A$   $\omega$  (точка В, рис. 2,а,б) поступает напряжение:

$$u_l(t) = \frac{R_{lx} + R_{нф}}{R_\delta + Z_1 + R_{lx} + R_{нф}} U_m \sin \omega t. \quad (2)$$

Напряжение  $u_l(t)$  снимается с измеряемого проводника сопротивлением  $R_{lx}$  и переходного сопротивления  $R_{нф}$  полюса 3 (рис. 2,б). Когда эта же цепь подключена к выходу с напряжением  $u_{on}(t)$ , то на усилитель поступает напряжение:

$$u_\delta(t) = \frac{R_\delta + Z_1}{R_\delta + Z_1 + R_{lx} + R_{нф}} U_{onm} \sin(\omega t + \pi). \quad (3)$$

Напряжение  $u_\delta(t)$  снимается с последовательной цепи  $R_\delta$ ,  $Z_1$  (рис. 2,б).

Каждому диаметру проводника при одном и том же  $\rho$  соответствует свое соотношение между  $U_m$  и  $U_{onm}$ , которое определяется равенством (4):

$$\frac{U_{onm}}{U_m} = \frac{R_l}{R_\delta}. \quad (4)$$

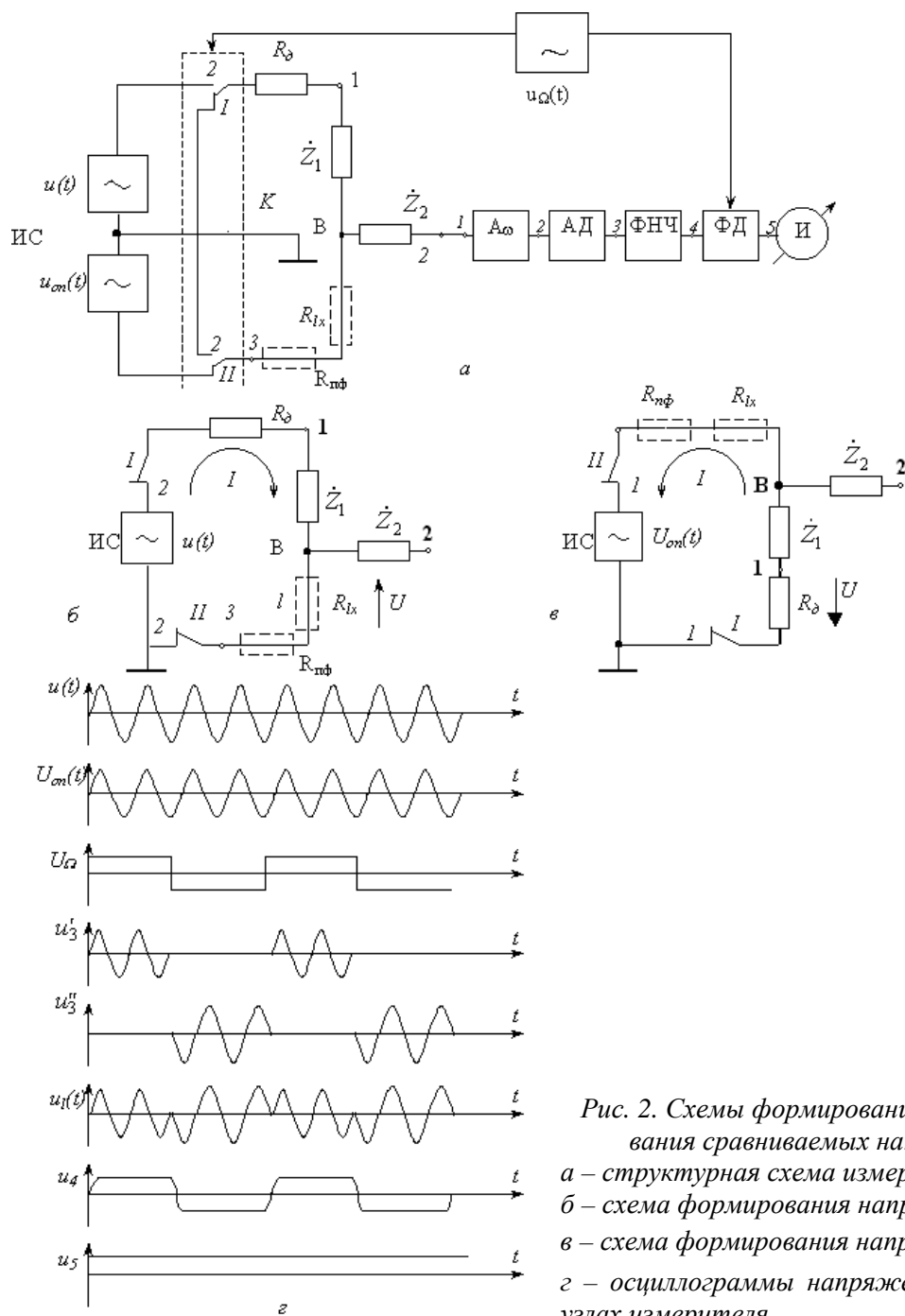


Рис. 2. Схемы формирования и преобразования сравниваемых напряжений:  
 а – структурная схема измерителя;  
 б – схема формирования напряжения  $u(t)$ ;  
 в – схема формирования напряжения  $u_0(t)$ ;  
 г – осциллограммы напряжений в основных узлах измерителя.

Таким образом, при непрерывном функционировании коммутатора на усилитель  $A_\omega$  воздействует напряжение  $u_1(t)$  (рис. 2,г), состоящее из пакетов радиоимпульсов  $u_1(t)$  и  $u_0(t)$ , сдвинутых по фазе относительно друг друга на  $\pi$ . Напряжение  $u_1(t)$ , усиленное усилителем  $A_\omega$ , возбуждает амплитудный детектор АД. На выходе АД при этом образуется напряжение  $u_3^1$ , равное

$$u_3 = u_3^1 = \frac{k_{21}k_{10}S_{32}\omega}{2\pi} \cdot \frac{(R_{lx} + R_{nph})}{R_d} \int_0^{\pi/\omega} U_m \sin(\omega t) dt. \quad (5)$$

При воздействии напряжения  $u_0(t)$  на усилительный тракт на выходе детектора образуется напряжение  $u_3^2$ , равное

$$u_3 = u_3^2 = \frac{k_{21}k_{10}S_{32}\omega}{2\pi} \cdot \frac{R_l}{R_d} \int_0^{\pi/\omega} U_{om} \sin(\omega t + \pi) dt. \quad (6)$$

Таким образом, на выходе детектора будет присутствовать переменное напряжение с амплитудой  $U_m$  и частотой  $\Omega$ , равное



$$U_{m4} = \frac{k_{43}\Omega}{2\pi} \left[ \int_0^{\pi/\omega} u_3' dt - \int_0^{\pi/\omega} u_3'' dt \right]. \quad (7)$$

В выражениях (5)–(7) приняты обозначения:  $k_{10}$  – коэффициент передачи полюса с импедансом  $Z_2$  на частоте измерительного сигнала  $\omega$ ,  $k_{21}$  – коэффициент передачи усилителя  $A\omega$ ,  $S_{32}$  – крутизна характеристики преобразования амплитудного детектора АД,  $k_{43}$  – коэффициент передачи фильтра низких частот. С учетом выражений (5)–(7) напряжение на выходе фазового детектора равно

$$U_{\phiД} = k_{10}k_{21}k_{43}k_{54}S_{32}U_{m4} \frac{R_l - (R_{lx} + R_{n\phi})}{R_0}, \quad (8)$$

где  $k_{54}$  – коэффициент передачи фазового детектора.

Условием получения проводника заданного диаметра является выполнение равенства:

$$R_{lx} + R_{n\phi} = R_l. \quad (9)$$

Из соотношения (9), с учетом (1), получим

$$R_{lx} = 4\rho \frac{l}{\pi d^2} = R_l - R_{n\phi} = 4\rho_{30} \frac{l}{\pi d_{30}^2} - 4\rho \frac{l_{n\phi}}{\pi D_{n\phi}^2}. \quad (10)$$

Когда  $\rho = \rho_{30}$ , выражение (10) принимает вид:

$$\frac{l}{d^2} = \frac{l}{d_{30}^2} - \frac{l_{n\phi}}{D_{n\phi}^2}, \quad (11)$$

откуда

$$d = d_{30} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{l_{n\phi}}{l} \left( \frac{d_{30}}{D_{n\phi}} \right)^2}} > d_{30}. \quad (12)$$

Когда  $\frac{l_{n\phi}}{l} \left( \frac{d_{30}}{D_{n\phi}} \right)^2 \ll 1$  (как правило,  $d_{30} \ll D_{n\phi}$ ), тогда

$$d = d_{30}. \quad (13)$$

Относительная погрешность измерения истинного значения диаметра получаемого проводника, обусловленная конечным значением отношения  $l_{n\phi} d_{30}^2 / l D_{n\phi}^2$ , равна

$$\delta = \frac{(d_{30} - d)}{d_{30}} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{l_{n\phi} d_{30}^2}{l D_{n\phi}^2}}}. \quad (14)$$

**Выбор несущей частоты  $\omega$ .** В приведенных выше выражениях предполагалось, что индуктивная составляющая сопротивления проводника пренебрежимо мала по сравнению с его омическим сопротивлением. Это допущение справедливо только в случае правильного выбора частоты измерительного сигнала  $\omega$ .

Индуктивность проводника определяется выражением [7]:

$$L_l = 5,08 \cdot 10^{-3} l \left( \ln \frac{l}{\pi r} + 1,193 + 0,223 \frac{\pi r}{l} \right) [\text{нГн}], \quad (15)$$

где  $l$  и  $r$  измеряются в мм,  $r$  – радиус проводника.

Например, проводник диаметром 2–200 мкм и длиной 500 мм имеет индуктивность:

$$L_l = 5,08 \cdot 10^{-3} l \left( \ln \frac{l}{\pi r} + 1,193 + 0,223 \frac{\pi r}{l} \right) = 5,08 \cdot 10^{-3} 500 \cdot 0,0254.$$

$$\left( \ln \frac{500}{\pi (1-100) \cdot 10^{-3}} + 1,193 + 0,223 \cdot 3,14 \frac{(1-100)10^{-3}}{500} \right) = 0,85 - 0,55 [\text{нГн}]$$

В случае неправильного выбора рабочей частоты индуктивная составляющая сопротивления приводит к погрешностям в измерении поперечного сечения проводника. Эквивалентное сопротивление проводника на переменном токе определяется выражением:  $Z_l = R_l + j\omega L_l$ .

Абсолютная и относительная погрешности измерения сопротивления проводника, обусловленные индуктивной составляющей сопротивления, определяются выражениями (16) и (17) соответственно:

$$\Delta R = R_l - R_{lx} = \frac{4\rho}{\pi} \left( \frac{l}{d_{30}^2} - \frac{l}{d^2} \right) = 2\pi fl \cdot 5,08 \cdot 10^{-12} \left( \ln \frac{2l}{\pi d} + 1,193 + 0,223 \frac{\pi d}{2l} \right), \quad (16)$$

$$\delta_R = \frac{R_l - R_{lx}}{R_l} = \frac{d_{30}^2 - d^2}{d_{30}^2} = \frac{10,16 \cdot 10^{-12} \pi fl \left( \ln \frac{2l}{\pi d} + 1,193 + 0,223 \frac{\pi d}{2l} \right)}{4\rho \frac{l}{\pi d_{30}^2}}. \quad (17)$$

Диаметр  $d$  представим следующим образом:

$$d = d_{30} \pm \Delta d. \quad (18)$$

С учетом выражения (18) и принимая, что  $(\Delta d)^2 \ll (d_{30}^2 \pm 2d_{30}\Delta d)$ , уравнение (17) принимает вид:

$$\delta_R \approx \frac{d_{30}^2 \pm 2d_{30}\Delta d - d_{30}^2}{d_{30}^2} = \pm 2 \frac{\Delta d}{d_{30}} = \pm 2\delta_d = \pm 25 \cdot 10^{-12} \frac{d_{30}^2}{\rho} f \left( \ln \frac{2l}{\pi d} + 1,193 + 0,223 \frac{\pi d}{2l} \right),$$

откуда следует, что

$$\delta_d = \pm \frac{\delta_R}{2} = \pm 12,5 \cdot 10^{-12} f \frac{d_{30}^2}{\rho} \left( \ln \frac{2l}{\pi d} + 1,193 + 0,223 \frac{\pi d}{2l} \right). \quad (19)$$

Диаметры измеряются в миллиметрах.

Для заданного значения погрешности  $\delta_d$ , частота измерительного сигнала выбирается из условия (20):

$$f \leq \delta_d \frac{\rho}{12,5 \cdot 10^{-12} d_{30}^2 \left( \ln \frac{2l}{\pi d} + 1,193 + 0,223 \frac{\pi d}{2l} \right)}. \quad (20)$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. Donici V., Pîrvulescu M. Transmisiuni prin fibre optice. Bucureşti, Editura Militară, 1994.
2. А.с. 85986 СССР. Способ получения металлической микропроволоки из жидкого металла / Улитовский А.В., Аверин Н.М. Оpubл. 1964. Бюл. № 5.
3. А.с. 149168 СССР. Способ изготовления литых проводов в сплошной стеклянной изоляции / Красиньков В.Г., Реман А.В., Трояновский В.В. Оpubл. 1965. Бюл. № 3.
4. Патент 9902 Япония. Способ получения микропровода со стеклянной изоляцией / Хоси Цунзо, Сэкигуби Такаси, Сева Дэнси, Кабусики Кайся.
5. Патент 3302803 США. Способ получения проводов в стеклянной изоляции / Walter Dannohl.
6. Дегтярь Л.Э., Зеликовский З.И., Цетенс В.П. Измерение погонного сопротивления микропровода в процессе литья // В сб. Микропровод и приборы сопротивления. Вып. 1. Кишинев, 1962, С. 2431.
7. Coulton M., Pool W. E. Проектирование усилителей СВЧ на элементах с сосредоточенными параметрами // Электроника. 1968. № 8. С. 9–21.

Поступила 04.04.2001

## Summary

In this paper there is treating an electrical measuring method of conductor (semi-conductor) cross-section in insulation coat during its production by draw from melt; there are analyzes its errors and presenting extreme possibility of this method; there is presenting a block-scheme of arrangement which is realizing this method.