Влияние условий синтеза на фотоэлектрохимические и электрокаталитические свойства TiO_2-наноструктур и TiO_2-Au-нанокомпозитов

Н. И. Романовская[a], П. А. Манорик[a], В. С. Воробец[b,*], Г. Я. Колбасов[b], Н. И. Ермохина[a], Я. В. Кишеня[a], С. А. Сотник[a], П. С. Яремов[a], А. В. Полищук[c]

[a]*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, г. Киев-28, 03028, Украина*
[b]*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев-142, 03142, Украина*
[c]*Национальный университет «Киево-Могилянская академия», г. Киев, 04070, Украина,*
[*]*e-mail: vorobetsvs@i.ua*

Поступила в редакцию 20.11.2020
После доработки 01.02.2021
Принята к публикации 02.02.2021

Мезопористые наноструктуры TiO_2 и нанокомпозиты TiO_2-Au со стабилизированными наночастицами Au синтезированы темплатным золь-гель методом. Определены условия синтеза, влияющие на размер частиц, электронную структуру, морфологию, состав и текстуру синтезированных материалов. Показано, что электроды на основе TiO_2 и TiO_2-Au светочувствительны в диапазоне длин волн 250–412 нм, обладают фотоактивностью в процессе разложения метиленового голубого (МГ) и отличаются высокой каталитической активностью в процессе электровосстановления кислорода. Установлено, что наличие в аморфной фазе ольных и карбоксилатных групп является основным фактором, влияющим на фоточувствительность наноструктур TiO_2 и увеличение их фотоактивности в процессе разложения МГ. Высокая стабильность и каталитическая активность в процессе электровосстановления кислорода позволяют также рассматривать TiO_2 наноструктуры и TiO_2-Au нанокомпозиты как перспективные электродные материалы электрохимических сенсоров для определения содержания кислорода в водных средах.

Ключевые слова: мезопористые наноструктуры TiO_2, нанокомпозиты, наночастицы золота, фотоэлектрохимические, фотокаталитические и электрокаталитические свойства

УДК 544.52:546.21
https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.4.01

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковая природа TiO_2 и его способность продуцировать разделенные фотогенерированные заряды под воздействием света, а также высокая химическая стойкость, нерастворимость в воде, гидрофильность, нетоксичность, относительно низкая стоимость и т.д. [1–8] являются основой большинства практических применений материалов на основе TiO_2, таких как фотокатализаторы, электродные материалы для современных источников тока, материалы для датчиков, для решения экологических проблем. Для получения TiO_2 чаще всего используется золь-гель процесс [1–9], когда полученный оксид является результатом реакций гидролиза и неорганической полимеризации прекурсора титана, как правило, в органическом растворителе при низкой температуре. Такая постсинтетическая обработка, как сольвотермальная, существенно улучшает фотокаталитические и каталитические свойства TiO_2 [10]. Вышеупомянутые применения ограничиваются широкой запрещенной зоной TiO_2 (для анатаза и брукита E_g = 3,2 эВ, для рутила E_g = 3,0 эВ), что обеспечивает светочувствительность TiO_2 только при $\lambda < 400$ нм [2, 3]. Учитывая то, что солнечный свет состоит из излучения в ультрафиолетовом (5%), видимом (43%) и ближнем инфракрасном (52%) диапазонах, производительность материалов на основе TiO_2 в фотокаталитических и фотоэлектрохимических процессах может быть увеличена путем повышения их чувствительности к свету в видимой [1–9, 11–14] или даже в ближней инфракрасной области [2]. Для этого было предложено и реализовано несколько стратегий модифицирования TiO_2, например, сочетание TiO_2 с полупроводником с узкой шириной запрещенной зоны, поверхностная сенсибилизация органическими красителями или комплексами металлов, фторирование поверхности, допирование ионами металлов или неметаллов, осаждением благородных металлов [2, 5]. Использование таких подходов приводит к повышению квантовой эффективности и скорости реакций деградации органических загрязняющих веществ

© Романовская Н.И., Манорик П.А., Воробец В.С., Колбасов Г.Я., Ермохина Н.И., Кишеня Я.В., Сотник С.А., Яремов П.С., Полищук А.В., Электронная обработка материалов, 2021, **57**(4), 1–14.

под воздействием ультрафиолетового (УФ) и видимого солнечного света [1–9, 11–14].

Показано, что легирование TiO_2 неметаллами (B, C, N и др.) уменьшает ширину запрещенной зоны и обеспечивает светочувствительность легированных материалов к видимому свету благодаря появлению дополнительных состояний между валентной зоной и зоной проводимости [2, 6, 15], что расширяет возможности их использования в фотокаталитических и фотоэлектрохимических процессах.

Был предложен ряд синтетических методов (включая золь-гель, гидротермальный метод, пропитки, фотоосаждения т.д.) для изготовления TiO_2, модифицированного благородными металлами, включая Au [16–18], среди которых модифицированные Pt и Au образцы были определены как наиболее эффективные и менее чувствительные к методам синтеза. Показано, что фотокаталитическая активность образцов TiO_2, модифицированных Au или Pt, зависит от процедуры синтеза [2]. Было найдено [19], что избыток металла выше оптимального уровня снижает фотокаталитические показатели TiO_2-M за счет уменьшения поглощения фотонов в TiO_2 и рекомбинации электронов и дырок в избыточных металлических центрах.

Композиты TiO_2-M с наночастицами благородных металлов, имеющими поверхностный плазмонный резонанс, демонстрировали хорошие показатели как фотокатализаторы при облучении видимым светом [2, 20, 21]. Плазмонные наночастицы металлов в TiO_2-M обеспечивают повышение эффективности расщепления воды, разложение органических соединений, например метанола, этанола [2, 21–23].

Золото среди других благородных металлов является очень эффективной добавкой для активации чувствительности TiO_2 к видимому свету и тем самым улучшает эффективность фотокатализаторов TiO_2 [18]. Уровень Ферми наночастиц Au ниже, чем в TiO_2, что приводит к эффективному переносу фотогенерированных электронов из зоны проводимости TiO_2 к частицам металла [24] и, как результат, к более высокой фотокаталитической активности, например при фотокаталитическом расщеплении смеси вода-этанол [25], за счет снижения скорости рекомбинации пар электрон-дырка [24, 26]. Сделан вывод о том, что фоточувствительность TiO_2 в данном случае обусловлена вкладом поверхностного плазмонного резонанса, опосредованного локальным электромагнитным полем наночастиц Au [2, 22, 23, 27].

Также электродные материалы на основе TiO_2 проявляют высокую каталитическую активность в процессе электровосстановления кислорода [28, 29], которая лежит в основе работы электрохимических сенсоров кислорода. В качестве активных слоев рабочих электродов электрохимических сенсоров для определения концентрации кислорода в жидких средах обычно используют благородные металлы или инертный углерод, которые, однако, имеют ряд недостатков, в частности, низкую стабильность, узкий диапазон потенциалов, при которых возможно измерение концентрации кислорода, громоздкость конструкции сенсоров вследствие наличия мембраны, через которую диффундирует кислород, а также большое перенапряжение восстановления кислорода (для углеродных электродных материалов – (0,80–1,20 В), что приводит к побочным электрохимическим реакциям и к усложнению методики измерения концентрации кислорода. Для устранения этих недостатков было предложено также применение безмембранных сенсоров с использованием различных титаноксидных электродных материалов, в том числе допированных различными металлами, среди которых лучший комплекс электрохимических характеристик имела структура TiO_2-ZnO-Au [30].

Цель работы – определить влияние условий золь-гель синтеза и сольвотермальной обработки на химический и фазовый состав, морфологию, текстуру, размеры кристаллитов образцов диоксида титана, а также изучить влияние указанных факторов на фоточувствительность, фотокаталитическую активность указанных образцов диоксида титана и изготовленных из них и стабилизированных наночастицами золота нанокомпозитов TiO_2-Au в модельной реакции фотодеградации красителя метиленового голубого (МГ) при облучении видимым и УФ светом и их электрокаталитическую активность в реакции электровосстановления кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ)

Материалы

Тетрабутоксид титана, 1-бутанол, хлорид лантана ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$), гидроксид лития получали от Aldrich, дибензо-18-корона-6, додецилдиметилэтиламмоний бромид получали от Fluka, тетрагидридоборат натрия, соляную кислоту, хлорид натрия, пропанол, этанол получали из Ukrorgsynthes и использовали без дополнительной очистки**.**

Получение катализаторов

TiO_2 готовили с помощью модифицированного темплатного золь-гель метода, предложенного в нашей предыдущей работе [31],

Таблица 1. Фазовый состав и средние размеры частиц и кристаллитов, рассчитанные по данным РФА, СЭМ, ТЭМ

№	Образец	Кристаллическая фаза, %	*d* кристаллитов, нм		*d* частиц, нм	d_{meso}, нм	S_{BET}, $см^2 \cdot г^{-1}$	V_{pore}, $см^3 \cdot г^{-1}$
		А	РФА	ТЭМ	СЭМ			
1	TiO_2(100/500)	58	8	11	65	4,8	135	0,44
2	TiO_2(175/500)	70	10	11	160 (2500-агломерат)	4,8	110	0,37
3	TiO_2(100/500) (№ 1 + 2 мл H_2O)	72	10	12	70	15,0	145	0,50
4	TiO_2 (175/500) (№ 2 + 2 мл H_2O)	60	9	10	60	4,8	125	0,44
5	TiO_2(175/500) (№ 2 + 2 мл HCl)	–	31(Р) 40 (Б)	75	105	4,9	100	0,31

Условные обозначения: А – анатаз; Р – рутил (46%); Б – брукит (54%); S_{BET} – удельная площадь поверхности; V_{pore} – общий объем пор; d_{meso} – диаметр мезопор.

для получения иерархических микросфер TiO_2. Образцы, полученные при различных условиях (табл. 1), были маркированы как TiO_2 (T1/T2), где T1 – температура сольвотермальной обработки; T2 – температура прокаливания. Все образцы прокаливали при температуре 500 °С. Согласно нашим данным, образцы TiO_2, полученные при температурах (430–500) ºС, содержали одну кристаллическую фазу – анатаз и обладали более высокой каталитической активностью в процессе электровосстановления кислорода по сравнению с образцами, состоящими из смеси анатазной и рутильной модификаций. Последние, как правило, образуются при более высоких температурах прокаливания (>500 ºС).

Образец № 1 (табл. 1) готовили с использованием комплекса Na[DB18-C-6]Cl, полученного в процессе приготовления реакционной смеси. Навески NaCl (0,2134 г) и DB18-C-6 (1,315 г) (в мольном соотношении 1:1) растворяли в 130 мл н-бутанола. Навески $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ (0,235 г) и додецилдиметилэтиламмоний бромида (0,246 г) последовательно растворяли в полученном растворе Na[DB18-C-6]Cl. В указанную реакционную смесь добавляли по каплям 12,5 мл тетрабутоксида титана и 7 мл н-бутанола при энергичном перемешивании. Затем реакционную смесь выдерживали в эксикаторе при постоянной влажности в течение двух недель (до прикращения увеличения количества осадка). Полученный осадок с маточным раствором переносили в тефлоновый автоклав и подвергали сольвотермальной обработке (СТО) при 100 °С в течение 24 часов, затем сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 7–8 ч. Высушенный осадок сначала нагревали при 100 °С (в течение 2 ч), а затем прокаливали при 500 °С в течение 4 ч.

Образец № 2 (табл. 1) был получен по той же процедуре, что и образец № 1, но температуру СТО повысили до 175 °С.

Образцы № 3 и № 4 (табл. 1) были получены по той же процедуре, что и образцы № 1 и № 2 соответственно, но перед добавлением бутанольного раствора тетрабутоксида титана в реакционную смесь добавляли 2 мл дистиллированной воды.

Образец № 5 (табл. 1) получали по той же процедуре, что и образец № 1, но перед добавлением бутанольного раствора тетрабутоксида титана в реакционную смесь добавляли 2 мл 4 N HCl и проводили СТО при 175 °С.

Синтез наночастиц Au

В виалу помещали 0,080 мл $H[AuCl_4]$ с концентрацией $5{,}8 \times 10^{-3}$ М и при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке добавляли 0,8 мл гистидина с концентрацией 0,01 М и 1,12 мл дистиллированной воды. С помощью насыщенного раствора LiOH pH доводили до 11. К полученному раствору добавляли раствор $NaBH_4$ с концентрацией $2{,}53 \times 10^{-2}$ М. Полученный раствор перемешивали в течение 15 мин.

Синтез композитов TiO_2-0,01%Au

В колбу общим объемом 10 мл помещали 0,050 г образца TiO_2 и добавляли 0,125 мл свежеприготовленного раствора наночастиц Au. Полученную суспензию подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 мин, затем упаривали воду на роторном испарителе при 70 °С. Полученный сухой осадок светло-желтого цвета промывали абсолютным изопропанолом, переносили на стеклянный фильтр, отфильтровывали и промывали этанолом до нейтральной реакции промывных вод (по универсальной

индикаторной бумаге). Полученный осадок выдерживали в сушильном шкафу при 80 °С в течение 1 ч.

Нанесение образцов на титановые электроды

Подготовка титановой подложки включала промывку щелочным раствором, раствором карбоната натрия и изопропанолом с последующим высушиванием в сушильном шкафу при 100 °С. Полученную суспензию наносили на титановые электроды и сушили в сушильном шкафу при 70 °С в течение 60 мин.

Методы исследования

Фазовый состав синтезированных образцов исследовали на дифрактометре Bruker D8 Advance, используя излучение Kα-линии меди с λCu = 0,1541 нм. Содержание кристаллической фазы анатаза оценивали по соотношению интенсивности рефлекса (101) анатаза для исследуемого образца и образца с известным содержанием кристаллической фазы [32]. Средний размер кристаллитов полученных образцов рассчитывали из ширины дифракционного пика анатаза (101) при 2θ = 25,4° по уравнению Шеррера $d = n\lambda/\beta\cos\theta$, где d – размер кристаллитов; λ – длина рентгеновской волны; θ – угол рассеяния Брэгга; β – ширина рефлекса на полувысоте максимума; n – коэффициент формы (для сферических частиц равен 0,96) [32].

Ширину запрещенной зоны рассчитывали из спектров отражения по уравнению Тауца [33] $(\alpha h\nu)^{\kappa} = h\nu$, где α – абсорбционный коэффициент, вычисляемый из функции Кубелки-Мунка; r – коэффициент, который определяется природой электронных переходов (0,5 для непрямых переходов в TiO_2).

Морфологию и размер наноструктур определяли с использованием СЭМ и ТЭМ. СЭМ-изображения получали на микроскопе JSM-6060 LA (JEOL) при ускоряющем напряжении 30 кВ, ТЭМ-изображения – на микроскопе JEOL JEM 1230 при ускоряющем напряжении 100 кВ.

FTIR-спектры записывали в таблетках KBr с соотношением образец: KBr = 1:100 на спектрометре Perkin-Elmer Spectrum One. Спектры диффузного отражения регистрировали с помощью спектрофотометра Evolution 600 UV–Vis spectrophotometer (Thermo Scientific), в качестве стандарта использовали $BaSO_4$, спектры поглощения растворов записывали на спектрофотометре Specord 210 Analytic Jena.

Пористую структуру определяли из изотерм адсорбции/десорбции N_2 при температуре 196 °С с использованием Sorptomatic 1990 porous material analyzer system. Перед измерением образец дегазировали при 150 °С в течение 12 часов. Удельную поверхность вычисляли методом Брюнера-Эммета-Теллера (Brunauer-Emmett-Teller) (БЭТ), распределение мезопор – по методу Баррета-Джойнера-Халенды (Barret-Joyner-Halenda) (БДХ).

Элементный анализ образцов осуществляли на CHN-анализаторе Carlo Erba 1106. Фотокаталитические свойства образцов исследовали по фоторазложению водного раствора метиленового голубого (МГ) (10 мг·л$^{-1}$) под воздействием УФ и видимого света. Изменение концентрации МГ измеряли с помощью спектрометра UV–Vis (Specord 210 Analytic Jena). Суспензию облучали светом УФ лампы (Delux 26W) и лампы видимого света (лампа Maxus 8 W) при интенсивности излучения у поверхности суспензии соответственно 0,05 и 2 мВт·см$^{-2}$.

Электрокаталитическую активность электродов исследовали с помощью вольт-амперных зависимостей, которые регистрировали в потенциодинамическом режиме с использованием электрохимического стенда на базе ПК, который имел следующие характеристики: измеряемые токи -2×10^{-9}–10^{-1} А, скорость развертки потенциала 0,01–50 мВ·с$^{-1}$, диапазон изменения потенциала рабочего электрода –4 – +4 В. Фотоэлектрохимические исследования проводили в диапазоне длин волн 250–600 нм по трехэлектродной схеме в кварцевой электрохимической ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами в 1 N растворе KCl при облучении ксеноновой лампой высокого давления, свет которой проходил через монохроматор со спектральным разрешением 1 нм и фокусировался на полупроводниковом рабочем электроде. В качестве вспомогательного электрода использовали платину, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод (ХСЭ) [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и размер кристаллитов

На рис. 1а приведены дифрактограммы образцов TiO_2 № 1–№ 5 (табл. 1), полученных в различных условиях. Дифрактограммы всех образцов (рис. 1а), кроме № 5, демонстрируют четко выраженное присутствие кристаллической фазы анатаза при полном отсутствии каких-либо признаков кристаллических фаз рутила и брукита. Главные дифракционные пики идентифицируются как рефлексы кристаллической фазы анатаза (JCPDS–Joint Committee on Powder Diffraction Standards). На дифрактограмме образца № 5 наблюдаются четко выраженные

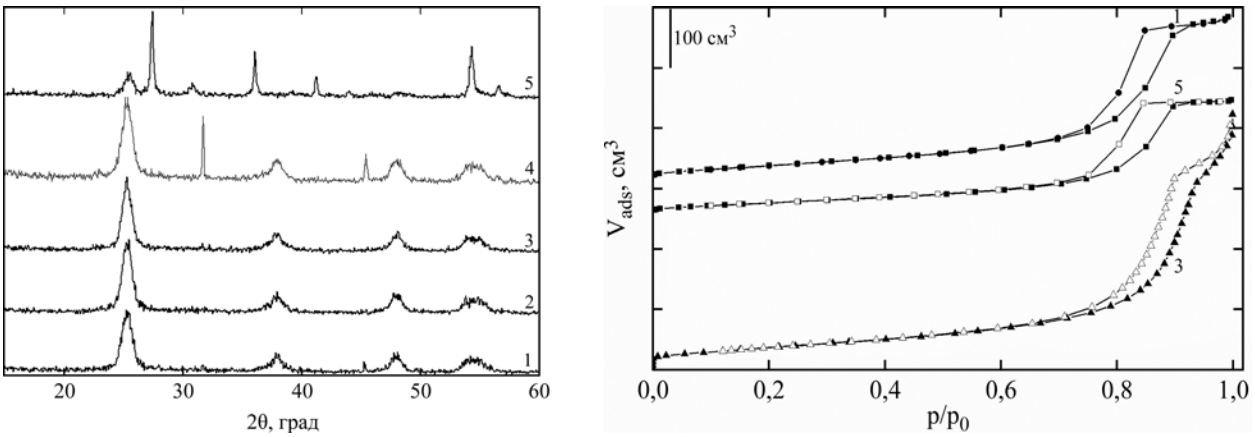


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и изотермы (б) образцов (№ 1 – № 5) TiO_2. Номера образцов приведены согласно табл. 1.

типичные рефлексы кристаллических фаз рутила и брукита. В результате варьирования условий синтеза интенсивность характеристического пика (101) анатаза менялась, что указывало на изменения содержания анатаза от 58 до 72% (табл. 1). Содержание анатаза рассчитывали согласно [34] путем сравнения интегральной интенсивности характеристического рефлекса исследуемого образца с интегральной интенсивностью характеристического (101) рефлекса Р-25, в котором известно содержание кристаллической фазы анатаза. Размеры кристаллитов в образцах № 1 – № 4, рассчитанные по уравнению Дебая-Шеррера [35], мало зависели от условий синтеза и постсинтетической обработки и изменялись в пределах 8–10 нм.

Таким образом, все образцы (табл. 1) содержат только кристаллическую фазу анатаза (соответственно 58, 70, 72, 60%), а образец № 5 – смесь кристаллических фаз рутила (46%) и брукита (54%). Узкие рефлексы при 2θ = 32° и 46° в XRD образца № 4 можно отнести к рефлексам (200) и (220) кристаллической фазы галита (JCPDS № 5-0628) [36]. Важной особенностью образцов № 1 – № 4 (табл. 1) является то, что они кроме анатаза также содержат оксид титана в виде аморфной составляющей (соответственно 42, 30, 28, 40%).

Текстурные характеристики образцов

Все образцы № 1–№ 5 (табл. 1), в частности № 1, № 3, № 5, описываются изотермами адсорбции IV типа (рис. 1б), которые характерны для мезопористых материалов. Текстурные характеристики образцов TiO_2 в зависимости от условий получения представлены в табл. 1.

Согласно результатам, приведенным в табл. 1, при повышении температуры СТО от 100 до 175 °С в образце № 2 по сравнению с образцом № 1 уменьшаются удельная площадь поверхности (S_{BET} от 135 до 110 $м^2/г$) и общий объем пор (V_{pore} от 0,44 до 0,37 $см^3/г$), а диаметр мезопор (d_{meso} = 4,8 нм) практически не меняется (табл. 1). Такие изменения с учетом роста содержания анатаза (от 58 до 70%) и размеров кристаллитов (от 8 до 10 нм), а также уменьшение содержания аморфной составляющей с ее микропористой структурой можно объяснить углублением процессов гидролиза и поликонденсации при получении образца № 2 при более высокой температуре (175 °С) сольвотермальной обработки.

В результате добавления в золь-гель систему для получения образца № 1 дополнительно 2 мл воды (при прочих равных условиях) синтезирован образец № 3, у которого, по сравнению с образцом № 1, существенно увеличивается диаметр мезопор (d_{meso}) (от 4,8 до 15,0 нм), растет удельная площадь поверхности (S_{BET}) (от 135 до 145 $м^2 \cdot г^{-1}$), а также общий объем пор (V_{pore}) (от 0,44 до 0,50 $см^3 \cdot г^{-1}$) (табл. 1). Такие изменения с учетом роста содержания анатаза (от 58 до 72%) можно объяснить углублением процессов гидролиза и поликонденсации при получении образца № 3 в присутствии большего количества воды, которая участвует в этих процессах и является источником кислорода при образовании TiO_2.

При повышении температуры СТО до 175 °С из золь-гель системы, в которую дополнительно добавляли 2 мл воды, синтезирован образец № 4, для которого большинство текстурных характеристик мало чем отличаются от характеристик образца № 1, за исключением уменьшения удельной площади поверхности (S_{BET} от 135 до 125 $м^2 \cdot г^{-1}$). При добавлении в золь-гель систему для получения образца № 1 дополнительно 2 мл 4н HCl и повышении температуры СТО до 175 °С получен образец № 5, у которого по сравнению с образцом № 1 уменьшаются удельная площадь поверхности (S_{BET} от 135 до 100 $м^2 \cdot г^{-1}$), объем пор (V_{pore} от 0,44 до 0,31 $см^3/г$), а диаметр мезопор практически не

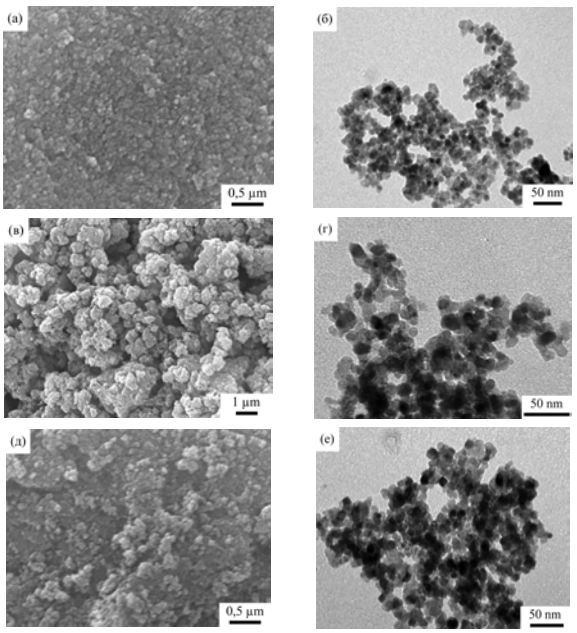
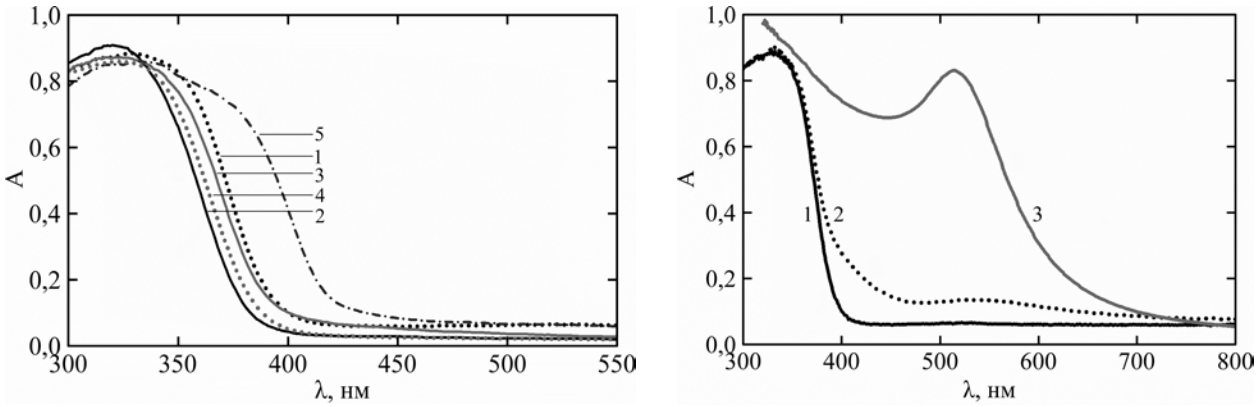


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов TiO_2: (а) – № 1; (в) – № 2; (д) – № 3 и ТЭМ-изображения образцов: (б) – № 1; (г) – № 2; (е) – № 3. Номера образцов приведены согласно табл. 1.



(а) (б)

Рис. 3. Электронные спектры диффузного отражения образцов (№ 1 – № 5) TiO_2 (а); электронные спектры диффузного отражения образцов: *1* – № 3 TiO_2; *2* – нанокомпозита TiO_2-0,01%Au, синтезированного на основе образца № 3; *3* – спектр поглощения раствора наночастиц Au (б). Номера образцов приведены согласно табл. 1.

меняется (табл. 1). Такая пористая структура образца № 5, в отличие от образцов № 1, № 2, № 3, № 4, сформирована микс-фазой, состоящей из рутила и брукита (табл. 1).

Результаты СЭМ и ТЭМ исследований

Образец 1, как видно из рис. 2а, представляет собой пористый материал, состоящий из однородных сферических вторичных наночастиц размером ~ 65 нм, образованных агрегацией первичных однородных сферических частиц анатаза размером ~ 8 нм (рис. 2б, табл. 1).

Образец № 2 (рис. 2в) представляет собой агломераты сфероидальной формы средним размером 2500 нм, которые состоят из вторичных однородных сферических наночастиц размером около 160 нм, образованных из агрегатов первичных однородных сферических частиц анатаза размером ~ 10 нм (XRD) (рис. 2г, табл. 1).

Образец № 3 (рис. 2д, табл. 1) состоит из более крупных вторичных однородных сферических наночастиц средним размером ~ 70 нм (рис. 2д), образованных агрегацией более крупных первичных однородных сферических частиц – кристаллитов анатаза размером ~ 10 нм (XRD) (рис. 2е, табл. 1). Размеры частиц других исследованных образцов (№ 4, № 5), полученные по данным СЭМ и ТЭМ, представлены в табл. 1.

Электронные и FTIR-спектры

В электронных спектрах образцов № 1 и № 3 (рис. 3а, кривые *1, 3*) наблюдаются дополнительное поглощение в видимой области и незначительный батохромный сдвиг края полосы поглощения вследствие меньшей полноты

Таблица 2. Результаты элементного анализа наноструктур TiO_2

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
C, %	0,58	0,35	0,48	0,21	0,03
H, %	0,15	0,27	0,21	0,17	0,01

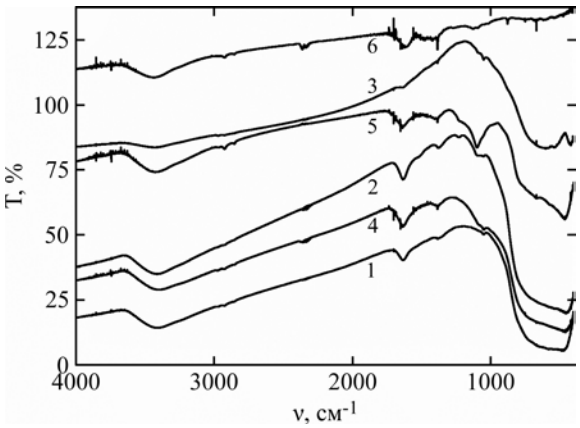


Рис. 4. FTIR-спектры наноструктур TiO_2 (*1–3*), композитов TiO_2-0,01%Au (*4*, *5*) и наночастиц Au, стабилизированных гистидином (*6*): *1* – № 1 TiO_2; *2* – № 4 TiO_2; *3* – № 5 TiO_2; *4* – нанокомпозита TiO_2-0,01%Au на основе образца № 1; *5* – нанокомпозита TiO_2-0,01%Au на основе образца № 3. Номера образцов TiO_2 приведены согласно табл. 1.

гидролиза и конденсации по сравнению с образцами № 2 и № 4, что происходит из-за использования более низкой температуры СТО (100 °C); в результате чего в образцах присутствуют остатки органических соединений (по результатам элементного анализа, приведенного в табл. 2). Повышение температуры СТО до 175 °C приводит к увеличению содержания кристаллической фазы анатаза вследствие более глубокого протекания реакций гидролиза и конденсации, что вызывает голубой сдвиг края полосы поглощения образцов № 2 и № 4 (рис. 3а, кривые *2*, *4*). Смещение края полосы поглощения в видимую область в образце № 5 (рис. 3а, кривая *5*) можно объяснить наличием кристаллических фаз рутила и брукита, ширина запрещенной зоны [37] которых составляет соответственно 3,00 и 3,13 эВ.

Из рис. 3б видно, что в спектре отражения нанокомпозита TiO_2-0,01%Au, полученного на основе образца № 3 (рис. 3б, кривая *2*), появляется дополнительное поглощение в видимой области, обусловленное полосой поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц золота. Спектр ППР наночастиц золота в растворе представлен на рис. 3б (кривая *3*). Согласно результатам ТЭМ, средний размер наночастиц золота, которые использовали для изготовления композита TiO_2-0,01%Au, составляет 6 нм с достаточно узким распределением по размерам.

В FTIR-спектрах всех образцов, из которых на рис. 4 для примера приведены только спектры образцов № 1, № 4 и № 5, поскольку спектры образцов № 1 и № 3, № 2 и № 4 очень близки, имеются полосы около 3430, 3240 и 1635 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены соответственно к валентным (ν_{as}(OH), ν_s(OH)) и деформационным (δ (OH)) колебаниям O-H связей воды и Ti-OH групп [38].

Уширение полос валентных колебаний является следствием сильных водородных связей. В области 3000–2700 $см^{-1}$ и 1800–1240 $см^{-1}$ в FTIR-спектрах образцов № 1, № 2, № 3, № 4 имеются также группы полос, которые могут быть отнесены к валентным и деформационным колебаниям метильных и метиленовой групп [39]. Так, в спектре образца № 1 (рис. 4, кривая *1*) наблюдаются группы полос при 2965, 2873 $см^{-1}$ и 2926, 2854 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям ν_{as}(CH) и ν_s(CH) метильных и метиленовых групп соответственно, а также группы полос при 1467, 1460, 1385 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены соответственно к деформационным ножничным колебаниям метиленовой группы и деформационным (δ_{as} и δ_s) колебаниям метильной группы органических загрязнителей. В спектре также имеются полосы при 1050 и 1090 $см^{-1}$ и плечи при 1120 и 1165 $см^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям связей Ti-O-C [40] титана с молекулами спирта и которые могут вызывать дополнительное поглощение света вблизи длинноволнового края поглощения. Наличие полос при 1530 и 1415 $см^{-1}$, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям соответственно ν_{as}(C-O) и ν_s(C-O) карбоксильной группы [40, 41], может свидетельствовать о наличии среди продуктов термолиза веществ, содержащих также карбоксильные группы, связанные с атомами титана.

Наличие в FTIR-спектрах валентных и деформационных колебаний метильных и

метиленовой групп, а также спиртовых и ацетатных групп свидетельствует о присутствии в полученных образцах (даже после кальцинирования при 500 °С) остатков органических соединений. Эти соединения могут быть как продуктами термолиза темплата, так и исходными реагентами, которые остаются связанными с атомами титана в аморфной составляющей образца.

Наличие органической составляющей в полученных образцах подтверждается результатами элементного анализа, приведенными в табл. 2, согласно которым содержание углерода в этих образцах составляет 0,6–0,2%. Следует отметить, что в FTIR-спектрах образцов после СТО при 175 °С полосы колебаний CH, карбоксилата и Ti-O-C (например, рис. 4, кривая *2*) становятся едва заметными, что свидетельствует об уменьшении количества этих групп по сравнению с образцами, полученными после СТО при 100 °С. При этом также уменьшается содержание углерода в этих образцах (табл. 2). Широкую полосу в области 950–400 $см^{-1}$ (рис. 3, кривые *1*, *2*) можно отнести к Ti-O-Ti-колебаниям каркаса как в кристаллической фазе анатаза, так и в аморфной составляющей, в которых углы Ti-O-Ti и длины связей Ti-O разные [42]. В FTIR-спектре образца № 5 (рис. 3, кривая *3*) наблюдаются широкая полоса при 620 $см^{-1}$, полоса при 532 $см^{-1}$ и узкая полоса при 420 $см^{-1}$, которые можно отнести к Ti-O-Ti-колебаниям [43] в кристаллических фазах рутила и брукита.

Фоточувствительность TiO_2-наноструктур и композитов TiO_2-0,01%Au

Из спектральных зависимостей квантового выхода фотоэлектрохимического тока (η) электродов (рис. 5) на основе полученных пленок TiO_2 и TiO_2-Au (табл. 3, образцы № 1 – № 5) определены их фотоэлектрохимические характеристики: потенциал плоских зон ($E_{пз}$) и ширина запрещенной зоны (E_g) для непрямых фотопереходов в запрещенной зоне TiO_2. Значение потенциала плоских зон $E_{пз}$ определяли из зависимостей фототока ($I_ф$) от потенциала E. Значение $E_{пз}$ позволяет оценить изменение положения дна зоны проводимости и энергию электронов, при участии которых протекают процессы восстановления, в том числе процесс электровосстановления кислорода [44]. Для определения ширины запрещенной зоны E_g спектральные зависимости квантового выхода фотоэлектрохимического тока перестраивались в координатах $(h\nu\times\eta)^{0,5} \sim h\nu$ для непрямых разрешенных переходов в TiO_2, где η – квантовый выход; $h\nu$ – энергия кванта света.

Показано, что исследованные электроды на основе наноструктур TiO_2 и нанокомпозитов TiO_2-0,01%Au (табл. 3) были фоточувствительными в диапазоне длин волн 250–400 нм (рис. 5), а величина квантового выхода для них составляла η = 0,08–0,20 (табл. 3). Следует отметить, что для нанокомпозитов TiO_2-Au (образцы № 1а и № 3а, табл. 3) по сравнению с исходными наноструктурами TiO_2 (образцы № 1 и № 3, табл. 3) наблюдается повышение фоточувствительности в длинноволновой части спектра (рис. 5), что, вероятно, связано с особенностями как химического состава, электронной структуры и текстуры, обусловленными процедурой получения исходных образцов, так и наличием наночастиц золота. Более высокая фоточувствительность образца № 3 (табл. 3) по сравнению с образцом № 1 (табл. 3) может быть обусловлена большим содержанием в нем анатаза и большей удельной площадью поверхности.

Модифицирование пленок TiO_2 наночастицами золота (0,01%Au) приводило к повышению их фоточувствительности, что проявлялось в увеличении значения квантового выхода фотоэлектрохимического тока η (рис. 5, табл. 3). При этом ширина запрещенной зоны E_g исследованных электродов существенно не менялась (табл. 3) за исключением образца № 3а, для которого значение E_g = 3,0 эВ близко к E_g = 3,00 эВ для рутила [37], обладающего, как известно, низкой фоточувствительностью. Следует отметить, что наряду с некоторым повышением фоточувствительности нанокомпозитов в длинноволновой части спектра (рис. 5) в электронных спектрах диффузного отражения, приведенных на рис. 3, также происходят заметные изменения в видимой области. Как следует из рис. 3б, дополнительное поглощение света в видимой области, наблюдаемое для нанокомпозитов TiO_2-Au, обусловлено полосой плазмонного резонанса используемых для получения нанокомпозитов наночастиц золота (λ_{max} = 514 нм), которые сохраняют в нанокомпозите свои размеры (6 нм) и не агрегируют.

Согласно полученным нами результатам, группы Ti-O-C interstitial, которые, как известно, могут формировать дополнительные энергетические состояния выше и ниже валентной зоны титаноксида [2, 6], присутствуют во всех полученных нами образцах. Наночастицы золота за счет контакта внутри пор с группами Ti-O-C interstitial, а также благодаря наличию полосы ППР (514 нм) могут поглощать кванты света,

Таблица 3. Значения η, $E_{пз}$, E_g, $E_{1/2}$ и ΔE для электродов на основе наноструктур TiO_2 и TiO_2-0,01%Au

№	Образец	$E_{1/2}$, В	ΔE, В	η	E_{fb},В	E_g, эВ
1	TiO_2(100/500)	–0,45	0,16	0,08	–0,24	3,04
1a	TiO_2(100/500)–0,01%Au	–0,41	0,20	0,20	–0,25	3,05
2	TiO_2(175/500)	–0,65	0,16	0,09	–0,32	3,05
3	TiO_2(100/500) (№ 1 + 2 мл H_2O)	–0,35	0,15	0,10	–0,30	3,00
3a	TiO_2(100/500)–0,01%Au (№ 1 + 2 мл HCl)	–0,32	0,20	0,17	–0,27	3,04

Условные обозначения: η – квантовый выход фотоэлектрохимического тока; $E_{пз}$ – потенциал плоских зон; E_g – ширина запрещенной зоны; $E_{1/2}$ – потенциал полуволны электровосстановления кислорода и ΔE – динамический диапазон потенциалов восстановления кислорода.

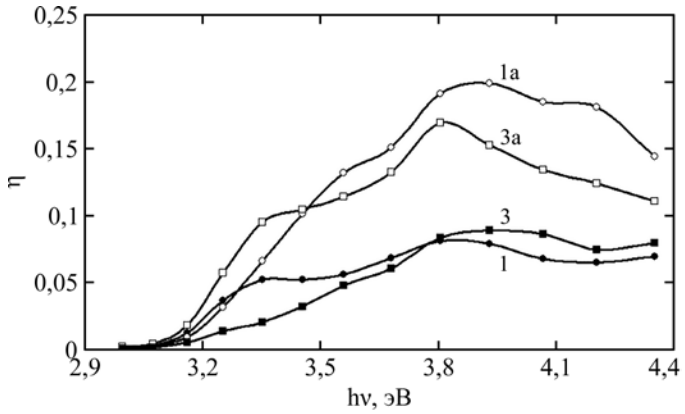


Рис. 5. Спектральные зависимости квантового выхода фототока для пленок TiO_2 и TiO_2-0,01%Au. Номера образцов приведены согласно табл. 3.

выступая в роли антенны, и возбуждать указанные выше дополнительные состояния и, таким образом, способны обеспечивать рост фоточувствительности и даже небольшое уменьшение ширины запрещенной зоны. При этом одной из причин роста фоточувствительности образцов может быть уменьшение влияния процессов рекомбинации. То есть можно предположить, что рост фоточувствительности нанокомпозитов TiO_2-0,01%Au (образцы № 1а и № 3а, табл. 3) по сравнению с остальными исследованными образцами (табл. 3, рис. 5) обусловлен синергией действия наночастиц золота и interstitial групп Ti-O-C, чему способствует развитая текстура этих образцов, которая улучшает диффузию и адсорбцию субстрата. В случае образца № 3а этот эффект больше проявляется за счет более тесного контакта групп Ti-O-C с наночастицами золота вследствие их вхождения внутрь мезопор.

Указанное предположение согласуется с рядом других полученных результатов. Так, нанокомпозит № 1а, содержащий то же количество наночастиц золота, что и образец № 3а, но имеющий менее развитую текстуру (диаметр пор 4,8 нм, в которые наночастицы размером 6 нм физически не могут попасть), а содержание Ti-O-C групп в нем больше (табл. 2), характеризуется более низкой фоточувствительностью по сравнению с образцом № 3а.

Таким образом, более высокая фоточувствительность нанокомпозитов титаноксида с золотом (образцы № 3а и № 1а) по сравнению с соответствующими исходными титаноксидами (образцы № 3 и № 1) может быть обусловлена синергическим эффектом наночастиц золота и interstitial групп Ti-O-C. Это предположение согласуется с ранее полученными результатами, которые показали, что прямой контакт наночастиц TiO_2 и плазмонных наночастиц Au обеспечивает прямой перенос электронов из металла в зону проводимости полупроводника [45–47], возможность реализации которого критически зависит от взаимного расположения зон полупроводника и уровня Ферми в наночастицах Au [2].

Было также показано, что улучшение фотокаталитической активности в TiO_2-Au не меняется даже после добавления промежуточного слоя между TiO_2 и плазмонными наночастицами Au [45]. Отсюда следует, если энергии электронных уровней совпадают, перенос электронов из наночастиц Au на TiO_2 может происходить даже при энергиях ниже ширины запрещенной зоны [2]. В работе [48] был подтвержден опосредованный плазмоном перенос электронов из наночастиц Au в зону проводимости TiO_2, а в результате исследования динамики разделения/рекомбинации зарядов в TiO_2-Au было показано [49], что происходит именно индуцированный плазмоном перенос электрона на TiO_2. Согласно [2] «поверхностный плазмонный резонанс улучшает фотокаталитическую активность тремя различными путями: 1 – расширяя светопоглощение полупроводником в длинноволновую область; 2 – увеличивая рассеивание видимого света; 3 – фотостимулированным переходом

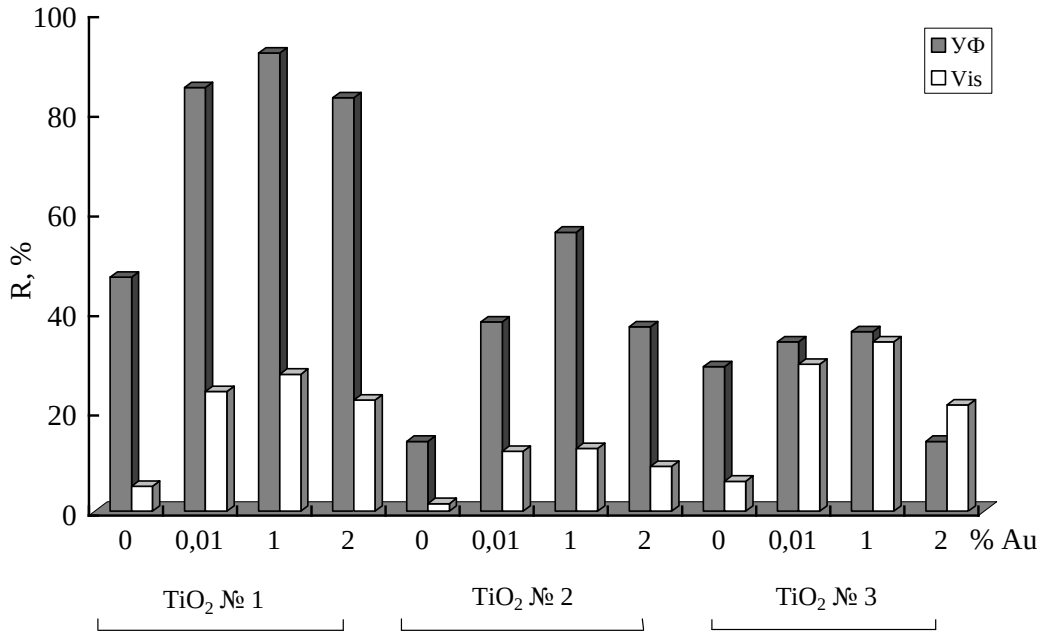


Рис. 6. Фотокаталитическая активность образцов диоксида титана и композитов TiO_2-Au при облучении УФ и видимым светом при разложении метиленового голубого.

электронов от наночастиц металла в зону проводимости полупроводника». Как видно из полученных нами результатов для образцов № 1а и № 3а, по крайней мере, для последнего, реализуются все три указанных выше пути. Незначительные величины эффектов можно объяснить небольшим содержанием наночастиц золота (0,01%Au), поскольку мы пытались использовать минимальное количество наночастиц золота, так как известно [19], что избыточные наночастицы Au являются центрами рекомбинации пар электрон-дырка и приводят к экранированию поглощения света полупроводником [44].

Повышение фоточувствительности образцов TiO_2-Au может быть также связано с наличием на поверхности наночастиц Au большого количества молекул стабилизирующего лиганда (гистидина), которые могут уменьшать рекомбинацию носителей заряда подобно тому, как это установлено в работе [50] для покрытых тонким слоем SiO_2 наночастиц Au. Поскольку потенциал плоских зон исследованных образцов меняется не сильно, в противовес значительным изменениям величины квантового выхода фототока (табл. 3), это свидетельствует о влиянии наночастиц золота в основном на рекомбинационные процессы.

Фотокаталитическая активность

Как следует из рис. 6, фотокаталитическая активность исследованных образцов существенно отличалась при облучении как УФ, так и видимым светом. При облучении УФ светом образца № 1 ($T_{сто}$ = 100 °C) конверсия за 60 минут (R60, %) составляла 47% и значительно превышала конверсию (14%) для образца № 2 ($T_{сто}$ = 175 °C), который согласно данным элементного анализа (табл. 2) и инфракрасных спектров (рис. 4) содержал существенно меньше углерода. Эта же тенденция сохраняется и для нанокомпозитов TiO_2-Au, изготовленных на основе этих образцов. Зависимость фотокаталитической активности нанокомпозитов TiO_2-Au с ростом содержания в них золота сначала возрастала, а затем убывала, имея максимальное значение для образцов с содержанием золота 1%. При этом фотокаталитическая активность при облучении УФ светом образца № 1 и нанокомпозитов на его основе существенно выше фотокаталитической активности образца № 3 и нанокомпозитов на его основе. В то же время фотокаталитическая активность при облучении видимым светом, наоборот, выше для образца № 3 и соответствующих нанокомпозитов на его основе (рис. 6). При этом одной из причин уменьшения фотокаталитической активности нанокомпозитов TiO_2-2%Au (рис. 6) по сравнению с образцами с меньшим содержанием золота может быть также тот факт, что с ростом содержания наночастиц золота до 2% они становятся центрами рекомбинации фотогенерированных зарядов [2] и могут экранировать поверхность от воздействия света, что приводит к уменьшению фотокаталитической активности.

Электрокаталитические свойства TiO_2 наноструктур и TiO_2-0,01%Au композитов

Электрокаталитические свойства TiO_2 наноструктур и TiO_2-Au композитов изучали в

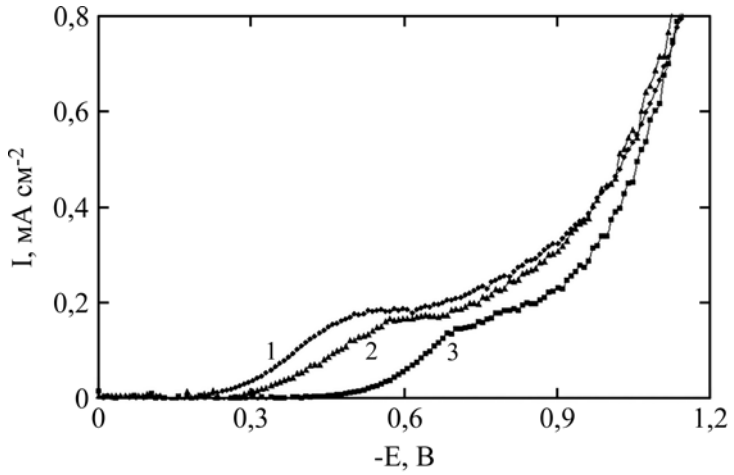


Рис. 7. Вольт-амперные характеристики электровосстановления кислорода на электродах TiO_2: *1* – № 3; *2* – № 1; *3* – № 2. Номера образцов приведены согласно табл. 3.

процессе электровосстановления кислорода, лежащем в основе работы электрохимических сенсоров кислорода. Для использования в электрохимических сенсорах O_2 важными характеристиками электродов являются потенциал электровосстановления кислорода (или потенциал полуволны тока восстановления ($E_{1/2}$) на катодной поляризационной характеристике), а также ширина «электрохимического окна» (ΔE) (область потенциалов, при которых можно анализировать содержание кислорода в растворе). Значение $E_{1/2}$ должно быть минимальным для исключения возможных побочных электрохимических реакций при измерении концентрации кислорода, а значение ΔE – максимальным для достижения высокой чувствительности индикаторного электрода датчика и точности измерений. На поляризационных кривых процесса восстановления кислорода в физиологическом растворе NaCl при потенциалах –(0,35–1,2) В электродов с нанесенными пленками на основе наноструктур TiO_2 и композитов TiO_2-Au наблюдается одна волна тока (например, рис. 7) с четко выраженным предельным током, характерным для электродов на основе TiO_2, которая соответствует процессу электровосстановления кислорода [51]. При потенциалах E < –1,2 В проявлялась реакция выделения водорода. Исследованные электроды отличались хорошей стабильностью при многократном циклировании потенциала, о чем свидетельствует постоянство их поляризационных характеристик уже после третьего цикла.

В физиологическом растворе NaCl реакция восстановления кислорода на исследованных электродах протекала при катодных потенциалах –(0,35–0,85 В отн. Х.С.Е.), динамический диапазон потенциалов восстановления кислорода составлял 0,15–0,20 В (табл. 3, рис. 7).

Электроды, изготовленные из образцов TiO_2, для которых использовали температуру сольвотермальной обработки T = 100 °C (табл. 3, образцы № 1 и № 3), проявляли более высокую каталитическую активность. Для этих образцов потенциал электровосстановления кислорода имел значения $E_{1/2}$ = –0,35 и $E_{1/2}$ = –0,45 В соответственно. Образцы, подвергшиеся СТО при T = 175 °C (№ 2, (табл. 1, 3), а также TiO_2 № 4 (табл. 1)), значение $E_{1/2}$ которых не приведено в табл. 3, демонстрировали существенно более низкую электрокаталитическую активность ($E_{1/2}$ = –0,65 и –0,71 В соответственно). Таким образом, электрокаталитическая активность образцов существенно зависела от условий золь-гель синтеза TiO_2 и его сольвотермальной обработки, а также наличия монодисперсных наночастиц Au.

Электроды, изготовленные из нанокомпозитов с наночастицами золота, полученные на основе образцов № 1 и № 3, соответственно № 1а и № 3а (табл. 3), демонстрировали более высокую электрокаталитическую активность в процессе восстановления кислорода по сравнению с такими же базовыми образцами титаноксида. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ восстановления O_2 сдвигался в анодную область от –0,45 до –0,41 В для образца № 1а по сравнению с образцом № 1 и от –0,35 до –0,31 В для образца № 3а по сравнению с образцом № 3 при одновременном росте ширины «электрохимического окна» ΔE для этих пар образцов – соответственно от 0,16 до 0,20 В и от 0,15 до 0,20 В. Итак, модифицирование электродов на основе пленок TiO_2 наночастицами Au не только уменьшает перенапряжение электровосстановления кислорода, но и расширяет область потенциалов, при которых возможно определение концентрации растворенного кислорода.

Исследованные электроды отличались хорошей стабильностью при многократном циклировании потенциала.

ВЫВОДЫ

Варьированием условий золь-гель синтеза и температуры постсинтетической сольвотермальной обработки получены TiO_2 наноструктуры, в состав которых входят углерод, а также нанокомпозиты TiO_2–0,01% Au на их основе с наночастицами золота. Пленки на титановых электродах были фоточувствительными в диапазоне длин волн 250–412 нм, а величина квантового выхода для них составляла η = 0,08–0,20 при практически неизменной ширине запрещенной зоны E_g (3,04–3,05) эВ, которая была ниже, чем обычно для анатаза (3,20 эВ). Величина потенциала восстановления кислорода ($E_{1/2}$ = –(0,32–0,45) В), достаточно широкий динамический диапазон потенциалов (ΔE = 0,15–0,20 В) и наличие четко выраженного предельного тока, хорошая стабильность при многократном циклировании потенциала позволяют рассматривать их как перспективные электродные материалы электрохимических сенсоров для определения содержания кислорода в водных средах.

Наличие в аморфной фазе групп ольной и карбоксилатной природы, которые способны выступать как мостики между ней и поверхностью кристаллов анатаза, является основным фактором, влияющим на фоточувствительность TiO_2 наноструктур к видимому свету, и отвечает за уменьшение ширины запрещенной зоны по сравнению с чистым анатазом и увеличение их фотоактивности в процессе разложения метиленового голубого. Более высокая фоточувствительность композитов TiO_2-0,01%Au по сравнению с соответствующими исходными титаноксидами может быть обусловлена синергическим эффектом наночастиц золота и interstitial Ti-O-C групп.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen, X., Mao, S.S., Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications, *Chem. Rev.*, 2007, vol. 107, p. 2891.
2. Etacheri, V., Valentin, C.D., Schneider, J., Bahnemann, D., et al., Visible-Light Activation of TiO_2 Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments, *J. Photochem. Photobiol. C.*, 2015, vol. 25, p. 1.
3. Nicholas, M.P., Nolan, T., Pillai, S.C., Seery, M.K., et al., A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications, *Appl Catal B.* 2012, vol. 125, p. 331.
4. Nakata, K., Fujishima, A., TiO_2 photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C.*, 2012, vol. 13, p. 169.
5. Kumar, S.G., Devi, L.G., Review on Modified TiO_2 Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics, *J. Phys. Chem. A.*, 2011, vol. 115, p. 13211.
6. Islam, S.Z., Nagpure, S., Kim, D.Y., Rankin, S.E., Synthesis and Catalytic Applications of Non-Metal Doped Mesoporous Titania, *Inorganics*, 2017, vol. 5, p. 1.
7. Fröschl, T., Hörmann, U., Kubiak, P., Kucěrová, G., et al., High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, p. 5313.
8. Akpan, G., Hameed, B.H., The advancements in sol–gel method of doped-TiO_2 photocatalysts, *Appl. Catal. A.*, 2010, vol. 375, p. 1.
9. Kumar, A., Pandey, G., Different Methods Used for the Synthesis of TiO_2 Based Nanomaterials: A Review, *Am. J. of Nano Research and Applications*. 2018, vol. 6, p. 1.
10. Tian, H., Ma, J., Li, K., Li, J., Hydrothermal synthesis of S-doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange, *Ceram. Int.*, 2009, vol. 35, p. 1289.
11. Tseng, T.K., Lin, Y.S., Chen, Y.J., and Chu, H., A Review of Photocatalysts Prepared by Sol-Gel Method for VOCs Removal, *Int. J. Mol. Sci.*, 2010, vol. 11, no. 6, p. 2336.
12. Zhang, W., Zou, L., Lewis, R., Dionysio, D., A Review of Visible-Light Sensitive TiO_2 Synthesis via Sol-Gel N-Doping for the Degradation of Dissolved Organic Compounds in Wastewater Treatment, *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, 2014, vol. 2, p. 28.
13. Mital, G.S., Manoj, T., A review of TiO_2 nanoparticles, *Chinese Sci. Bull.*, 2011, vol. 56, p. 1639.
14. Huang, F., Yan, A., and Zhao, H., Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO_2 Photocatalyst, *In book: Semiconductor Photocatalysis – Materials, Mechanisms and Applications*, 2016, 2, p. 31.
15. Valentin, C.D., Pacchioni, G., Trends in non-metal doping of anatase TiO_2: B, C, N and F., *Catal. Today*, 2013, vol. 206, p. 12.
16. Seery, M.K., George, R., Floris, P., Pillai, S.C., Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2007, vol. 189, p. 258.
17. Rahulan, K.M., Ganesan, S., Aruna, P., Synthesis and optical limiting studies of Au-doped TiO_2 nanoparticles, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, vol. 2, p. 25012.
18. Taing, J., Cheng, M.H., Hemminger, J.C., Photodeposition of Ag or Pt onto TiO_2 nanoparticles

decorated on step edges of HOPG, *ACS Nano.*, 2011, vol. 5, p. 6325.

19. Sakthivel, S., Shankar, M.V., Palanichamy, M., Arabindoo, B., et al., Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterization and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO_2 catalyst, *Water Res.*, 2004, vol. 38, p. 3001.
20. Muruganandham, M., Swaminathan, M., Solar Photocatalytic Degradation of a Reactive Azo Dye in TiO_2-Suspension, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 2004, vol. 81, p. 439.
21. Awazu, K., Fujimaki, M., Rockstuhl, C., Tominaga, J., et al., A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 1676.
22. Atwater, H.A., Polman, A., Plasmonics for improved photovoltaic devices, *Nat. Mater.*, 2010, vol. 9, p. 205.
23. Standridge, S.D., Schatz, G.C., Hupp, J.T., Distance dependence of plasmon-enhanced photocurrent in dye-sensitized solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, p. 8407.
24. Takai, A., Kamat, P.V., Capture Store and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across TiO_2-Silver Interface, *ACS Nano*., 2011, vol. 5, p. 7369.
25. Bamwenda, G.R., Tsubota, S., Nakamura, T., Haruta, M., Photoassisted hydrogen production from a water-ethanol solution: a comparison of activities of Au/TiO_2 and Pt/TiO_2, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1995, vol. 89, p. 177.
26. Phan, T.L., Zhang, P., Tran, H.D., Yu, S.C., Electron Spin Resonance Study of Mn-doped Metal Oxides Annealed at Different Temperatures, *J. Korean Phys. Soc.*, 2010, vol. 57, p. 1270.
27. Wang, L., Clavero, C., Huba, Z., Carroll, K.J., et al., Plasmonics and Enhanced Magneto-Optics in Core–Shell Co-Ag Nanoparticles, *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, p. 1237.
28. Chang-Dong Feng, *Amperometric sensor for low level dissolved oxygen with self-depleting sensor design*, USA Patent 6602401 B1, 2003.
29. Vorobets, V.S., Korduban, A.M., Kolbasov, G.Ya., Blinkova, L.V., et al., Photoelectrochemical properties of TiO_2 films obtained by electrical explosion, *Theor. Exp. Chem.*, 2012, vol. 48, p. 38.
30. Smirnova, N., Vorobets, V., Linnik, O., Manuilov, E., et al., Photoelectrochemical and photocatalytical properties of mesoporous TiO_2 films modified with silver and gold nanoparticles, *Surf. Interface Anal.*, 2010, vol. 6–7, p. 1205.
31. Ermokhina, N.I., Nevinskiy, V.A., Manorik, P.A., Ilyin, V.G., et al., Synthesis and characterization of thermally stable large-pore mesoporous nanocrystalline anatase, *J. Solid State Chem.*, 2013, vol. 200, p. 90.
32. Periyat, P., Pillai, S.C., McCormack, D.E., Colreavy, J., et al., Improved High-Temperature Stability and Sun-Light-Driven Photocatalytic Activity of Sulfur-Doped Anatase TiO_2, *J. Phys. Chem. C.*, 2008, vol. 112, p. 7644.
33. Tauc, J., Grigorovi, R., Vancu, A., Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Stat. Sol.*, 1966, vol. 15, p. 627.
34. Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., Sol-gel synthesis and characterization of titanium oxo-acetate polymers, *Mat. Res. Bull.*, 1990, vol. 25, p. 1519.
35. Larbot, A., Laaziz, I., Marignan, J., Quinson, J.F., Porous texture of a titanium oxide gel: evolution as a function of medium used, *J. Non-Cryst. Solids*, 1992, vol. 147–148, p. 157.
36. Hu, G., Ma, D., Cheng, M., Liu, L., et al., Direct synthesis of uniform hollow carbon spheres by a self-assembly template approach, *Chem. Commun.*, 2002, vol. 8, no. 17, p. 1948.
37. Reyes-Coronado, D., Rodrıguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M.E., Cab, C., et al., Phase-pure TiO_2 nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, 145605 (10 p).
38. Doeuff, S., Dromzee, Y., Taulelle, F., Sanchez, C., Synthesis and Solid- and Liquid-State Characterization of a Hexameric Cluster of Titanium (1V): $Ti6(\mu_2\text{-}O)_2(\mu_3\text{-}O)_2(\mu_2\text{-}OC_4H_9)_2(OC_4H_9)_6(OCOCH_3)_8$, *Inorg. Chem.*, 1989, vol. 28, p. 4439.
39. Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 4th ed., New York: Wiley, 1986.
40. Doeuff, S., Henry, M., Sanchez, C., Livage, J., Hydrolysis of titanium alkoxides: Modification of the molecular precursor by acetic acid, *J Non-Cryst Solids.*, 1987, vol. 89, p. 206.
41. Thiele, K.H., Panse, M., Beiträge zur Chemie der Alkylverbindungen von Übergangsmetallen. XXVII. Darstellung von Titanacetaten aus Tetramethyl- und Tetrabenzyltitan, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1978, vol. 441, p. 23.
42. Bagheri, S., Shameli, K., Abd Hamid, Sh.B., Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method, *J. Chem.*, 2013, vol. 2013, article ID 848205. doi.org/10.1155/2013/848205
43. Nakamura, R., Imanishi, A., Murakoshi, K., Nakato, Y., In Situ FTIR Studies of Primary Intermediates of Photocatalytic Reactions on Nanocrystalline TiO_2 Films in Contact with Aqueous Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, p. 7443.
44. Smirnova, N., Petrik, I., Vorobets, V., Kolbasov, G., et al., Sol-gel Synthesis, Photo- and Electrocatalytic Properties of Mesoporous TiO_2 Modified with Transition Metal Ions, *Nanoscale Res. Lett.*, 2017, vol. 12, p. 239.
45. Cushing, S.K., Li, J., Meng, F., Senty, T.R., et al., Photocatalytic activity enhanced by plasmonic resonant energy transfer from metal to semiconductor, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, p. 15033.

46. Hu, C., Peng, T., Hu, X., Nie, Y., et al., Plasmon-Induced Photodegradation of Toxic Pollutants with Ag–AgI/Al_2O_3 under Visible-Light Irradiation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, p. 857.

47. Christopher, P., Ingram, D.B., Linic, S., Enhancing Photochemical Activity of Semiconductor Nanoparticles with Optically Active Ag Nanostructures: Photochemistry Mediated by Ag Surface Plasmons, *J. Phys. Chem. C.*, 2010, vol. 114, p. 9173.

48. Shi, X., Ueno, K., Takabayashi, N., Misawa, H., Plasmon-Enhanced Photocurrent Generation and Water Oxidation with a Gold Nanoisland-Loaded Titanium Dioxide Photoelectrode, *J. Phys. Chem. C.*, 2013, vol. 117, p. 2494.

49. Furube, A., Du, L., Hara, K., Katoh, R., et al., Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer from Gold Nanodots into TiO_2 Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, vol. 129, p. 14852.

50. Brown, M.D., Suteewong, T., Kumar, R.S.S., D'Innocenzo V., et al., Plasmonic dye-sensitized solar cells using core-shell metal-insulator nanoparticles, *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, p. 438.

51. Delahay, P., A Polarographic Method for the Indirect Determination of Polarization Curves for Oxygen Reduction on Various Metals: II. Application to Nine Common Metals, *J. Electrochem. Soc.*, 1950, vol. 97, p. 205.

Summary

Carbon-doped mesoporous TiO_2 nanostructures and TiO_2-Au nanocomposites with stabilized Au nanoparticles have been synthesized by the sol-gel template method and characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopies, Fourier-transform infrared spectroscopy, N_2 adsorption/desorption, ultraviolet-visible spectroscopy, and photoelectrochemical current spectroscopy. The synthesis hydrothermal treatment conditions affected the particle size, electronic structure, morphology, phase, and chemical compositions, as well as the texture of the synthesized materials. The TiO_2 and TiO_2-Au based electrodes were light-sensitive in a wavelength range of 250–412 nm and were distinguished by a high catalytic activity during oxygen electroreduction. The presence of -ol and carboxylate groups in the amorphous phase is the main factor affecting the photosensitivity of TiO_2 nanostructures to visible light and an increase in their photoactivity during the decomposition of methylene blue upon irradiation with ultraviolet and visible light relative to pure anatase. The higher photosensitivity and photoactivity of TiO_2-Au nanocomposites compared with those of the corresponding starting TiO_2 is due to the synergistic effect of Au nanoparticles and interstitial Ti-O-C groups, which depends on the Au nanoparticle content of the composite and on the mesopore size.

Keywords: mesoporous TiO_2 nanostructures, nanocomposites, gold nanoparticles, photoelectrochemical, photocatalytic properties

Об особенностях реализации электростатической неустойчивости заряженной поверхности жидкости в различных геометриях

А. И. Григорьев[*], С. О. Ширяева[**]

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
г. Ярославль, 150000, Россия, [*]e-mail: grig@uniyar.ac.ru, [**]e-mail: shir@uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 15.09.2020
После доработки 02.10.2020
Принята к публикации 05.10.2020

Рассмотрены особенности реализации электростатической неустойчивости заряженной поверхности жидкости на вершинах заряженной капли, незаряженной капли во внешнем электростатическом поле, цилиндрической струи и плоской поверхности. Отмечено, что критические значения поверхностной плотности электрического заряда на пороге реализации неустойчивости для рассмотренных объектов различны по величине, несмотря на феноменологическое сходство. Причина, по-видимому, состоит в различии (в рассмотренных ситуациях) пространственного изменения напряженности электростатического поля в окрестности, растущего (при реализации неустойчивости заряженной поверхности жидкости) эмиссионного выступа. Обсуждены равновесные и неравновесные формы капель, струй, плоскостей и их симметрия.

Ключевые слова: капля сферическая, капля сфероидальная, плоскость, струя, поверхностная плотность заряда

УДК 532.5:537.2
https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.4.15

ВВЕДЕНИЕ

Говоря о различных видах электрогидродинамических неустойчивостей заряженной поверхности жидкости, мы имеем в виду неустойчивости сильно заряженной капли проводящей жидкости по отношению к собственному заряду, незаряженной капли во внешнем электростатическом поле (неустойчивость такой капли по отношению к поляризационному заряду) и неустойчивость плоской поверхности проводящей жидкости по отношению к перпендикулярному ее свободной поверхности электростатическому полю. Возможны и различные комбинации упомянутых неустойчивостей или смена постоянных электростатических полей на переменные. Во всех случаях на заряженной жидкой поверхности вырастают эмиссионные выступы (конусы Тейлора), и с их вершин выбрасываются струйки заряженных капелек, уносящих избыточный заряд. Другими словами, феноменология реализации электростатической неустойчивости одинакова во всех случаях, но является ли одинаковой поверхностная плотность электрического заряда в месте выброса струй?

1. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ КАПЕЛЬ И ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

Первой теоретической работой, посвященной электрогидродинамике жидкости, по-видимому, является работа Рэлея [1]. Накопление данных экспериментальных исследований явления электродиспергирования жидкости велись еще со времен аббата Нолле [2]. Но в основном это были неосознанные, хаотически выполняемые «методом тыка» работы, соответствующие стадии накопления информации [2–4]. В [1] Рэлей строго теоретически вывел уравнение Лагранжа для осцилляций в отсутствие поля тяжести под действием сил поверхностного натяжения сферической заряженной капли идеальной несжимаемой идеально электропроводной жидкости, получил дисперсионное уравнение и нашел критерий реализации неустойчивости такой капли по отношению к собственному заряду в виде:

$$W_n \equiv \frac{Q^2}{4\pi\sigma R^3} \geq (n+2), \qquad (1)$$

где W_n – безразмерный параметр (параметр Рэлея), характеризующий устойчивость n-й моды осцилляций капли по отношению к собственному заряду; Q и R – заряд и радиус капли; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Но работа [1] была опубликована в слишком кратком изложении, и через несколько десятков лет в [5] ввиду важности понимания деталей вывода пришлось повторить ее подробно. Критические условия всей капли реализуются при наступлении неустойчивости ее основной моды (n = 2). Поэтому критическое

© Григорьев А.И., Ширяева С.О., Электронная обработка материалов, 2021, **57**(4), 15–23.

значение параметра Рэлея обозначают просто W. В терминах соотношения (1) это обозначение соответствует $W \equiv W_2$.

Попытки экспериментальной проверки критерия Рэлея (критерия неустойчивости заряженной капли) начались как только позволила приборная база, со второй половины прошлого века [6–9], и продолжаются по настоящее время (см., например, [10–12]). В проведенных экспериментах критерий Рэлея полностью подтвердился в пределах точности, которая с начала первых испытаний [6] выросла многократно.

То обстоятельство, что Рэлей провел вывод критерия неустойчивости заряженной капли по отношению к собственному заряду в отсутствие поля тяжести, позволило ему в качестве равновесной формы капли брать сферическую, что существенно упрощало выкладки, но ограничивало область применения построенной теории каплями с радиусами, много меньшими капиллярной постоянной жидкости [13], или условиями невесомости.

В начале 20 века Дж. Зелени начал проводить эксперименты по исследованию электрических разрядов с жидкого электрода [14, 15]. Электрический разряд с жидкого электрода начинается с потери поверхностью жидкости на торце капиллярной трубки, по которой жидкость подается в разрядную систему устойчивости, по отношению к поверхностному заряду. Но Зелени проводил свои эксперименты в начале века, когда представления об электрических разрядах находились в стадии формирования. Он еще не отделял явление неустойчивости поверхности жидкости в электрическом поле, сопровождающееся эмиссией в межэлектродное пространство сильно заряженных капель и ионов, от коронного разряда. Тем не менее, накопленные им экспериментальные данные оказались весьма полезными.

В последующих экспериментальных исследованиях [16, 17] была сформулирована безразмерная комбинация физических величин, определяющая критические условия реализации неустойчивости жидкой поверхности во внешнем электрическом поле в виде:

$$E_0\sqrt{R/\sigma} \geq \text{Const}, \qquad (2)$$

$$\text{или как} \quad w \equiv \frac{E_0^2 R}{\sigma} \geq \text{const}, \qquad (2a)$$

где w – безразмерный параметр (параметр Тейлора), характеризующий устойчивость незаряженной электропроводной капли по отношению к внешнему однородному электростатическому полю E_0 (по отношению к индуцированному на капле заряду); E_0 – напряженность электростатического поля; R – первоначальный радиус сферической капли (в электростатическом поле она принимает равновесную форму, близкую к сфероиду [18]), если речь идет о неустойчивости незаряженной капли в электростатическом поле, или радиус кривизны поверхности жидкости в экспериментах с мыльными пузырями [16]. Как следует из контекста, примерно в тот же период времени начались экспериментальные исследования реализации неустойчивости незаряженной капли по отношению к внешнему электростатическому полю. Эксперименты проводились со свободно падающими каплями [19–23], с каплями, взвешенными в другой жидкости [17, 24], с мыльными пузырями [16].

По поводу величины константы в (2) разные авторы получали различные данные, но близкие к истинному значению, за которое в настоящее время принимают значение, найденное Тейлором в работе [25] как экспериментальным путем $w = 2{,}59 \pm 0{,}08$, так и численным расчетом $w = 2{,}62$. Видно, что в пределах ошибки эксперимента эти значения совпадают. В последующие годы эксперименты по поводу нахождения критических условий реализации незаряженной капли в электростатическом поле не прекращались [26–29].

Теоретическое осмысление проведенных по этому вопросу экспериментов тормозилось тем обстоятельством, что равновесная форма капли во внешнем электростатическом поле уже не сферическая, но близка к вытянутому по полю сфероиду. Это обстоятельство не позволило воспользоваться разложением потенциальной и кинетической энергии течения жидкости в капле по сферическим функциям, как это сделал Рэлей. Правда, в [30] Моррисон и др. предприняли попытку применить математический аппарат Рэлея к сфероидальной капле совсем без изменений, но не совсем удачно: найденное ими теоретическим путем критическое значение полевого параметра w на 40% превышало истинное.

Следует отметить, что работы [14–30] выполнены при игнорировании влияния поля тяжести, так что справедливы лишь для капель с размерами, много меньшими капиллярной постоянной жидкости, находящихся в состоянии невесомости [26] или взвешенных в другой жидкости [17, 24].

В первой половине 20 века выполнены и работы по исследованию неустойчивости поверхности электропроводной несжимаемой жидкости в условиях, когда полем силы тяжести нельзя пренебрегать [31–34]. Речь идет об исследовании закономерностей реализации неустойчивости плоской безграничной поверх-

ности идеальной несжимаемой идеально электропроводной жидкости по отношению к внешнему электростатическому полю.

Тонкс [31] в умозрительном, но логически выверенном построении исследовал неустойчивость плоской поверхности электропроводной несжимаемой жидкости и нашел критерий развития ее неустойчивости в E_0 в виде:

$$\frac{E_0^2}{\sqrt{\sigma\rho g}} \geq 4\pi,$$

где ρ – массовая плотность жидкости; g – ускорение поля сил тяжести.

Френкель [32] в строгом электрогидродинамическом аналитическом расчете уточнил критерий, полученный Тонксом:

$$\frac{E_0^2}{\sqrt{\sigma\rho g}} \geq 8\pi. \qquad (3)$$

Явление неустойчивости плоской поверхности жидкости в электрическом поле в итоге получило название неустойчивости Тонкса-Френкеля.

Если ввести капиллярную постоянную жидкости в виде [13] $a = \sqrt{\sigma / \rho g}$, то условие (3) может быть переписано как:

$$W_{TF} \equiv \frac{E_0^2 a}{\sigma} \geq 8\pi. \qquad (4)$$

Для получения (4) соотношение (3) следует умножить и разделить на $\sqrt{\sigma}$. W_{TF} – обозначение параметра неустойчивости, который именуется неустойчивостью Тонкса-Френкеля. В виде (4) критерий неустойчивости Тонкса-Френкеля очень похож на критерий неустойчивости Тейлора (2), различие лишь в константах R и a, а также числах, стоящих в правой части неравенств (2а) и (4). Видно также, что критерий неустойчивости Тонкса-Френкеля на порядок жестче критерия Тейлора.

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛОТНОСТЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА

Итак, мы имеем три вида электростатических неустойчивостей поверхности электропроводной жидкости различных геометрических форм, при этом определены критические условия реализации каждой из них. Но сравнить их между собой в приведенном виде затруднительно. Для проведения подобного сравнения следует выделить одинаковую для всех ситуаций физическую величину, играющую определяющую роль в реализации неустойчивости, которую можно выразить в количественной форме. На подобную роль подходит поверхностная плотность заряда, собственного или индуцированного, в точке реализации неустойчивости (в тот момент, когда выбрасывается струя).

Сравним между собой по величине поверхностные плотности заряда κ в точке реализации неустойчивости для заряженной капли, незаряженной капли в электростатическом поле и плоской поверхности электропроводной несжимаемой жидкости. Будем исходить из того, что равновесная форма незаряженной капли во внешнем электростатическом поле сфероидальна, что в момент потери устойчивости сферической заряженной капли она начинает вытягиваться в сфероид, и когда ее эксцентриситет достигнет определенной величины, на ее вершинах образуются эмитирующие выступы (конусы Тейлора), с которых и происходит сброс избыточного заряда. На плоской поверхности жидкости конусы Тейлора, согласно Тонксу [31], начинают расти по достижении критической плотности поверхностного заряда, и каждый эмиссионный выступ принимает форму, близкую к сфероидальной [35].

Таким образом, с учетом зеркального отображения в плоскости растущего эмиссионного выступа для качественного исследования достаточно разобрать две ситуации: неустойчивой по отношению к собственному заряду заряженной капли и незаряженной во внешнем электростатическом поле, неустойчивой по отношению к поляризационному заряду. Нам предстоит сравнить поверхностную плотность собственного заряда на вершине заряженной сфероидальной капли с поверхностной плотностью заряда, индуцированного внешним электростатическим полем, для такой же сфероидальной капли. С физической точки зрения мы имеем различные объекты: уединенный заряд и уединенный диполь. Ожидать полного совпадения нельзя, хотя косвенные данные о величине эксцентриситета сфероидальной капли в рассматриваемых ситуациях по результатам экспериментов указывают на близкое сходство, см., например, [10, 19, 26, 27, 29, 36] (имеются в виду близости величин эксцентриситетов капель на стадии выбрасывания струй).

Аналитическое выражение для поверхностной плотности заряда на заряженном зарядом Q электропроводном сфероиде, вытянутом вдоль оси x, приведено в [37, с. 40] в декартовых координатах:

$$\kappa_q \equiv \frac{q}{4\pi a b^2 \sqrt{\frac{x^2}{a^4} + \frac{2\rho^2}{b^4}}},$$

где $\rho \equiv \sqrt{x^2 + y^2}$ – расстояние от точки на поверхности сфероида до оси x; a и b – большая и малая его полуоси. Легко видеть, что в

вершине сфероида (точке с координатами $x = a$, $y = 0$, $z = 0$) поверхностная плотность собственного заряда капли определится выражением:

$$\kappa_q \equiv \frac{q}{4\pi b^2},$$

или, переходя к эксцентриситету сфероидальной формы,

$$\kappa_q \equiv \frac{q}{4\pi R^2 (1-e^2)^{1/3}}. \qquad (5)$$

Аналитическое выражение для поверхностной плотности заряда на проводящем незаряженном сфероиде, помещенном в коллинеарное внешнее электростатическое поле, выписано в сфероидальных координатах в [37, с. 44]. Переписывая его для вершины сфероида, сориентированной противоположно полю, получим:

$$\kappa_e \equiv \frac{E_0}{4\pi} \frac{2e^3}{(1-e^2)\left(\ln\frac{1+e}{1-e} - 2e\right)}. \qquad (6)$$

Чтобы сравнить по величине поверхностные плотности электрического заряда на вершине капли в рассматриваемых случаях на пороге устойчивости, найдем отношение κ_e к κ_q, используя (6) и (5):

$$\frac{\kappa_e}{\kappa_q} \equiv \alpha(e) \equiv \frac{E_0 \times R^2}{q} \times \frac{2e^3}{(1-e^2)^{2/3}(\ln\frac{1+e}{1-e} - 2e)}.$$

Критические для реализации неустойчивости значения E_0 и q выразим из критериев реализации неустойчивости (2а) при const = 2,62 и (1) при $n = 2$. В итоге получим:

$$\frac{\kappa_e}{\kappa_q} \equiv \alpha(e) \equiv \frac{R^2\sqrt{\frac{2{,}62\sigma}{R}}}{\sqrt{16\pi\sigma R^3}} \times \frac{2e^3}{(1-e^2)^{2/3}(\ln\frac{1+e}{1-e} - 2e)} \equiv \qquad (7)$$

$$\equiv \sqrt{\frac{2{,}62}{16\pi}} \times \frac{2e^3}{(1-e^2)^{2/3}(\ln\frac{1+e}{1-e} - 2e)}.$$

График критической зависимости $\alpha = \alpha(e)$ приведен на рис. 1. Легко видеть, что непосредственно перед выбросом струи с вершины капли поверхностная плотность собственного заряда на вершине заряженной капли превышает поверхностную плотность заряда, индуцированного внешним электростатическим полем на вершине незаряженной сфероидальной капли: $\kappa_q > \kappa_e$. Расчеты показывают, что при варьировании величин E_0 и q кривая на рис. 1 просто смещается по вертикали, качественно не меняясь. Интересно отметить, что зависимость (7) не содержит радиуса капли, иначе говоря, соотношение собственного и индукционного зарядов не зависит от линейных размеров капли.

Величины поверхностных плотностей заряда на вершинах заряженной капли (5) κ_q и незаряженной, но помещенной в однородное электростатическое поле (6) κ_e для критических комбинаций зарядов в системе единиц *CGSE* при $E_0 = 0$ *CGSE*; $q = 2$ *CGSE*; $R = 0{,}1$ см и $E_0 = 43{,}8$ CGSE; $q = 0$ CGSE; $R = 0{,}1$ см приведены на рис. 2 и 3 соответственно.

Что касается неустойчивости Тонкса-Френкеля, то для воды критическое значение напряженности поля находится из (3) или (4), а уже из него находим критическую поверхностную плотность заряда:

$$\kappa_{tf} > \sqrt[4]{\rho g \sigma / 4\pi^2}.$$

Для заряженной поверхности воды найдем $\kappa_{tf} \approx 6{,}6$ *CGSE*.

3. ОБ ИЗМЕНЕНИИ СИММЕТРИИ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

Скажем пару слов о смене типа симметрии при реализации электростатической неустойчивости. Как отмечалось ранее, мы рассматриваем различные физические объекты на пороге потери ими устойчивости по отношению к поверхностному заряду.

Заряженная сферическая капля до потери устойчивости обладает центральной симметрией, которую при реализации неустойчивости и вытягивании капли в сфероид меняет на осевую симметрию. Физический механизм реализации неустойчивости заряженной капли описан в [38].

Сфероидальная незаряженная капля, вытянутая вдоль внешнего электростатического поля, обладает осевой симметрией, которую при неустойчивости не меняет. Физический механизм реализации неустойчивости незаряженной капли во внешнем электростатическом поле описан в [39].

Плоская поверхность жидкости, перпендикулярная однородному внешнему электростатическому полю, обладает зеркальной симметрией, которую теряет при реализации неустойчивости. Закономерности временного роста и форма эмиссионного выступа на плоской заряженной поверхности жидкости описаны в [35].

Интересно, что потеря устойчивости заряженной поверхности жидкости во всех трех рассмотренных случаях происходит с тем

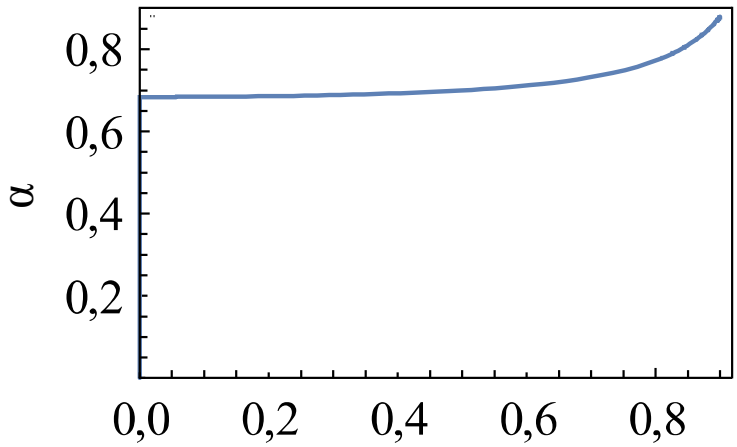


Рис. 1. Зависимость отношения κ_e к κ_q от величины эксцентриситета капли.

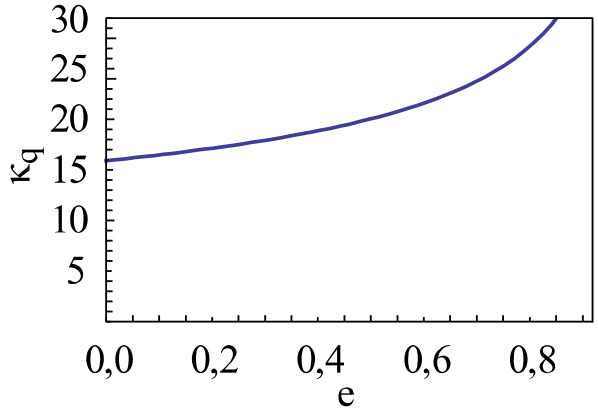


Рис. 2. Зависимость поверхностной плотности электрического заряда на вершине заряженной капли κ_q от величины ее эксцентриситета.

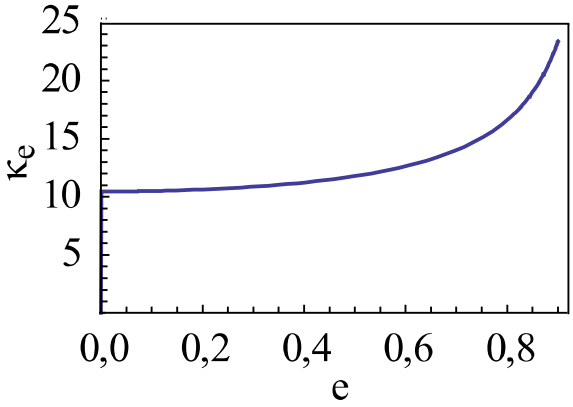


Рис. 3. Зависимость поверхностной плотности индуцированного электрического заряда на вершине незаряженной капли во внешнем электростатическом поле, коллинеарном оси симметрии капли κ_e, от величины ее эксцентриситета.

большим изменением потенциальной энергии, чем более существенно меняется симметрия.

Еще на одно обстоятельство следует обратить внимание. А именно выполнение критических условий (2a) и (4) означает немедленный рост конусов Тейлора, а при выполнении условия (1) для $n = 2$ сферическая капля только начинает вытягиваться в сфероид, проходя через серию неравно-весных сфероидальных форм. То есть центральная симметрия меняется на осевую, и лишь по прошествии какого-то малого, но конечного интервала времени на вершинах вытягивающейся капли начинается рост конусов Тейлора. Отметим также, что рост конусов Тейлора происходит в результате суперпозиции высоких мод, возбуждающихся при увеличении поверхностной плотности заряда на самом конусе [36, 38, 39].

4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ

Рассмотрим неустойчивость заряженной капли, висящей в суперпозиции внешнего электростатического и гравитационного полей, иначе говоря, в электростатическом подвесе. Собственно говоря, все эксперименты по проверке справедливости критерия Рэлея проводились на подвесах, в которых влияние электростатического поля, поддерживающего каплю, существенно [6–12]. Что касается теоретических трудов, то еще в прошлом веке начались работы по исследованию устойчивости заряженной капли, висящей в суперпозиции гравитационного и электростатического полей [40], которые продолжились последующие годы [41, 42].

Для удобства дальнейших рассуждений примем, что первоначально сферическая капля радиуса R с зарядом Q несжимаемой электропроводной жидкости с коэффициентом межфазного натяжения σ, массовой плотностью ρ, находящаяся в гравитационном поле $\vec{g}$, помещена в однородное электростатическое поле $\vec{E}_0$, параллельное ускорению свободного падения $\vec{E}_0 \| \vec{g}$. Заряд капли Q для определенности будем считать отрицательным, чтобы поле $\vec{E}_0$ удерживало каплю в поле сил тяжести в подвешенном состоянии.

Поскольку в рассматриваемой ситуации следует учитывать влияние на устойчивость капли ее заряда, внешнего электростатического и гравитационного полей, то следует принять во внимание параметры Рэлея W и Тейлора w, а

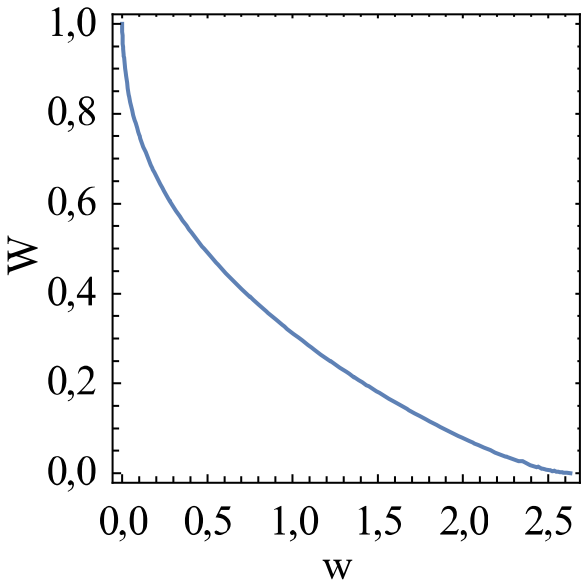


Рис. 4. Критическая зависимость между величиной параметра Рэлея и величиной параметра Тейлора для заряженной капли, подвешенной в суперпозиции внешнего электростатического и гравитационного полей.

Таблица. Равновесные значения физических характеристик заряженной капли во внешнем электростатическом поле на пороге реализации ее неустойчивости

W	0	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,8	0,9	1
w	2,63	2,17	1,88	1,42	1,04	0,73	0,48	0,38	0,29	0,2	0,15	0,06	0,02	0
e^2	047	0,41	0,374	0,32	0,27	0,22	0,172	0,15	0,13	0,1	0,09	0,06	0,02	0
Q	0	0,43	0,61	0,86	1,05	1,21	1,35	1,42	1,48	1,54	1,6	1,71	1,82	2,9
E	43,8	39,8	37	32,2	27,6	23,1	18,7	16,6	14,6	12	10,5	6,78	3,31	0
κ_{ge}	13,7	16	16,4	16,8	16,7	16,6	16,3	16,2	16	15,8	15,7	15,5	15,4	15

также ввести гравитационный параметр $\eta \equiv \rho g R^2/\sigma$ и условие подвеса, связывающее эти три параметра аналитической зависимостью, вытекающей из равенства электростатической силы, поддерживающей каплю, противоположно направленной силе тяжести:

$$Q \times \vec{E}_0 = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho \times \vec{g}. \qquad (8)$$

В безразмерном виде условие (8) запишется в виде:

$$\sqrt{w \times W} = \frac{\sqrt{\pi}}{3}\eta. \qquad (8a)$$

В работе [40] получена в линейном приближении по e^2 критическая зависимость между параметрами Рэлея и Тейлора заряженной капли в однородном электростатическом поле, подвешенной в поле сил тяжести, имеющая вид:

$$\frac{1}{4}\left(1+\frac{10}{21}e^2\right)\eta+\left(1+\frac{87}{42}e^2\right)W+ \\ +\frac{81}{280\pi}\left(1+\frac{4171}{630}e^2\right)w \geq 1; \qquad (9)$$

где капля принимается примерно сфероидальной с эксцентриситетом:

$$e \approx \sqrt{\frac{9}{16\pi}\frac{w}{(1-W)}}. \qquad (10)$$

а параметры w, W и η определены выше. Принимая во внимание соотношения (8a) и (10), критическое соотношение (9) можно переписать в виде зависимости только между параметрами Рэлея W и Тейлора w:

$$\frac{1}{4}\frac{3}{\sqrt{\pi}}\left(1+\frac{10}{21}\frac{9}{16\pi}\frac{w}{(1-W)}\right)\sqrt{w\times W}+ \\ +\left(1+\frac{87}{42}\frac{9}{16\pi}\frac{w}{(1-W)}\right)W+ \\ +\frac{81}{280\pi}\left(1+\frac{4171}{630}\frac{9}{16\pi}\frac{w}{(1-W)}\right)w \geq 1;$$

или

$$\left((1-W)+0,371\times w\right)W+ \\ \left(0,42857\times(1-W)+0,036557\times w\right)\sqrt{w\times W}+ \qquad (11) \\ +\left(0,092129(1-W)+0,109265\times w\right)w \geq (1-W).$$

Легко видеть, что при w = 0 получаем критерий устойчивости сильно заряженной капли Рэлея W = 1, и наоборот: при W = 0 – критерий неустойчивости Тейлора в виде w = 2,63 (что представляется весьма точным ввиду того, что выражение (9) получено лишь в линейном приближении по e^2). График критической зависимости (11) при произвольных (докритических в смысле условий (1) и (2a)) значениях W и w приведен на рис. 4. Капли,

соответствующие точкам, лежащим на рис. 4 ниже кривой, устойчивы, а соответствующие точкам, лежащим выше кривой, неустойчивы по отношению к суперпозиции собственного и индукционного зарядов.

Теперь можно поставить вопрос о критической плотности заряда на вершинах заряженной капли, ось симметрии которой коллинеарна внешнему однородному электростатическому полю.

По рис. 4, используя соотношения (1)–(3), легко определить пары значений q и E_0, соответствующие точкам критической кривой (две верхние строчки в таблице). Затем в этих точках по (1) и (2a) найдем q и E_0 (четвертая и пятая строчки в таблице) и по соотношениям (5) и (6) – критическую поверхностную плотность заряда на вершинах заряженной сфероидальной капли во внешнем однородном электростатическом поле κ_{qe}:

$$\kappa_{qe} \equiv \frac{q}{4\pi R^2 (1-e^2)^{1/3}} + \frac{E_0}{4\pi} \frac{2e^3}{(1-e^2)\left(\ln\frac{1+e}{1-e} - 2e\right)} \equiv$$

$$\equiv \frac{1}{4\pi R^2}\left[\frac{q(1-e^2)^{2/3}\left(\ln\frac{1+e}{1-e} - 2e\right) + 2e^3 E_0 R^2}{(1-e^2)\left(\ln\frac{1+e}{1-e} - 2e\right)}\right].$$

Расчетные значения приведены в таблице (шестая строчка).

Несложно видеть, что поверхностная плотность заряда на вершине сфероида изменяется с увеличением сфероидальности капли не монотонно: она сначала увеличивается, а затем начинает снижаться.

В третьей строчке выпишем значения равновесного эксцентриситета заряженной капли во внешнем электростатическом поле (рассчитанного по (10)) для каждой точки. Видно, что по мере увеличения параметра Тейлора w эксцентриситет капли монотонно растет.

Следует отметить, что величина эксцентриситета, при котором наступает неустойчивость сильно заряженной капли, согласно [36], равна (измерения по фотографиям) примерно 0,9. По данным [25], эксцентриситет незаряженной капли на пороге потери устойчивости в однородном электростатическом поле равен ≈ 0,73, по фотографиям, приведенным в [26], ≈ 0,836.

Во всяком случае, согласно данным таблицы, тот факт, что неустойчивость сильно заряженной капли и незаряженной капли во внешнем электростатическом поле реализуется при различных значениях эксцентриситета и поверхностной плотности электрического заряда на вершинах, не вызывает сомнения.

Видно, что с ростом параметра w и убыванием параметра W равновесный эксцентриситет увеличивается, но он существенно меньше, чем тот, при котором с поверхности жидкости (с вершин образовавшихся на ней конусов Тейлора) выбрасываются струйки (то есть имеет место финал развития неустойчивости).

Это означает, что на каплях, потерявших устойчивость, вначале возбуждается неустойчивость основной моды, и только потом по мере ее удлинения (по мере увеличения сфероидальности и перераспределения заряда по ее поверхности) возбуждаются высокие моды и образуются конусы Тейлора. Другими словами, механизм реализации неустойчивости такой же, как описан в [38, 39, 43], разница лишь в том, что равновесная форма заряженной капли – сфера, а в отсутствие заряда, но при наличии внешнего однородного электростатического поля – сфероидальная. После потери устойчивости (читай, равновесной формы), капля начинает удлиняться с ростом амплитуды основной моды, проходит череду неравновесных сфероидальных форм и, лишь достигнув значительного удлинения, формирует на своих вершинах эмиссионные выступы (конусы Тейлора) и начинает сбрасывать избыточный заряд, как это описано в [38, 39].

Итак, когда теряет устойчивость сильно заряженная капля, происходит: а) смена типа симметрии; б) смена равновесных состояний на исключительно неравновесные (равновесная форма – сферическая, а следующая за потерей устойчивости стадия – переход к неравновесным формам: вытягивание в сфероид с растущим эксцентриситетом и последующее возбуждение высоких мод [38]).

Если речь идет об устойчивости незаряженной кали во внешнем электростатическом поле, то равновесная форма капли в таких условиях сразу сфероид, вытянутый по полю, и только срыв равновесия при достижении напряженностью поля критической величины означает переход к неравновесным сфероидальным формам и рост конусов Тейлора [39].

Выбрасывание струй капелек с вершин капли осуществляется по качественно сходным механизмам в обоих случаях.

Наконец неустойчивость плоской поверхности жидкости в перпендикулярном электростатическом поле происходит со сменой равновесной плоской формы жидкой поверхности (в совокупности действующих полей) на нерав-

новесную: плоскую, покрытую растущими выступами.

5. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ СТРУИ

Все сказанное выше имеет отношение и к заряженным струям, корректнее говоря, к электростатической неустойчивости высоких ($m \geq 2$) азимутальных мод струи, имеющей так же, как вышеописанные неустойчивости Рэлея, Тейлора и Тонкса-Френкеля, пороговый характер.

Согласно [44], электростатическая неустойчивость струи реализуется при выполнении безразмерного условия:

$$4\pi\kappa_j^2 \geq 2{,}905,$$

где κ_j – безразмерная поверхностная плотность электрического заряда на струе, когда обезразмеривание проведено при $R = \rho = \sigma = 1$, где R – радиус струи; ρ – плотность жидкости; σ – коэффициент поверхностного натяжения. В системе *CGSE* легко найти: $\kappa_j = 4{,}08$ *CGSE*.

Следует также отметить, что осевая симметрия струи при реализации электростатической неустойчивости исчезает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ величины поверхностной плотности электрического заряда при реализации электростатической неустойчивости заряженной капли идеальной несжимаемой электропроводной жидкости, незаряженной капли во внешнем электростатическом поле, заряженной струи и заряженной плоской поверхности жидкости. Выяснилось, что поверхностная плотность заряда во всех случаях различна.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rayleigh, (Strutt, J.W.), On the equilibrium of liquid conducting masses charged with electricity, *Phil. Mag*., 1882, vol. 14, p. 184.
2. Baily, A.G., Electrostatic spraying of liquids, *Phys. Bull*., 1984, vol. 35, no. 4, p. 146.
3. Френкель, Я.И., *На заре новой физики,* Л.: Наука, 1970. 284 с.
4. Стретт, Дж.В., (Лорд Рэлей), *Теория звука.* Т. 2. М.: Гостехиздат, 1955. 475 с.
5. Hendrics, C.D., Schneider, J.M., Stability of conducting droplet under the influence of surface tension and electrostatic forces, *J. Amer. Phys*., 1963, vol. 1, no. 6, p. 450.
6. Doyle, A., Moffet, D.R., Vonnegut, B., Behavior of evaporating electrically charged droplets, *J. Coll. Sci.*, 1964, vol. 19, p. 136.
7. Abbas, M.A., Latham, J., The instability of evaporating charged drops, *J. Fluid. Mech.*, 1967, vol. 30, no. 4, p. 663.
8. Berg, T.G.O., Trainor, R.J., Vaughan, U., Stable Unstable and Metastable Charged Droplets, *J. Atmosph. Sci*., 1970, vol. 27, no. 11, p. 1173.
9. Schweizer, J.D., Hanson, D.N., Stability limit of charged drops, *J. Coll. Int. Sci*., 1971, vol. 35, no. 3, p. 417.
10. Duft, D., Lebbeus, H., Huber, B.A., Shape oscillations and stability of charged microdroplets, *Phys. Rev. Lett*., 2002, vol. 89, no. 8, p. 1.
11. Fong Chee, Sheng, Black, N.D., Kiefer, P.A., Shaw, R.A., An experiment on the Rayleigh instability of charged liquid drops, *Am. J. Phys.*, 2007, vol. 75, no. 6, p. 499.
12. Hunter, H.C., Ray, Asit K., On progeny droplets emitted during Coulombic fission of charged microdrops, *Phys. Chem. Chem. Phys*., 2009, vol. 11, no. 29, p. 6156.
13. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М., *Гидродинамика*. М.: Наука, 1982. 620 с.
14. Zeleny, J., On the conditions of instability of electrified drops, with application to the electrical discharge from liquid points, *Proc. Cambridge Philos. Soc*., 1914, vol. 18, part 1, p. 71.
15. Zeleny, J., Instability of electrified liquid surfaces, *Phys. Rev*., 1917, vol. 10, no. 1, p. 1.
16. Wilson, C.T., Taylor, G.I., The bursting of soap-bubbles in a uniform electric field. *Proc. Cambridge Philos. Soc*., 1925, vol. 22, p. 728.
17. Nolan, G.G., The breaking of water drops by electric field, *Proc. Roy. Irish Acad.*, 1926, vol. A37, p. 28.
18. O' Konski, C.J., Thacher, H.C., The distortion of aerosol droplets by an electric field, *J. Phys. Chem*., 1953, vol. 57, p. 955.
19. Macky, W.A., Some Investigations on the Deformation and Breaking of Water Drops in Strong Electric Fields, *Proc. Roy. Soc. London,* 1931, vol. 133, no. A822, p. 565.
20. Latham, J., The mass loss of water drops falling in electric fields, *Quart J. R. Met. Soc*., 1965, vol. 91, no. 387, p. 87.
21. Matthews, J.B., Mass Loss and Distortion of Freely Water Drop in an Electric Field, *J. Geophys. Res*., 1967, vol. 72, p. 3007.
22. Latham, J., Myers, V., Loss of charge and mass from raindrops falling in intense Electric Fields, *J. Geophys. Res*., 1970, vol. 75, no. 3, p. 515.
23. Richards, C.N., Dawson, G.A., The hydrodynamic instability of water drops falling at terminal velocity in vertical electric fields, *J. Geophys. Res*., 1971, vol. 76, no. 15, p. 3445.
24. Бейтуганов, М.Н., Об обуславливаемых сильными электрическими полями физических явлениях в

облака, *Метеорология и гидрология*, 1989, № 9, с. 42.

25. Taylor, G.I., Disintegration of Water Drops in an Electric Field, *Proc. Roy. Soc. London*, 1964, vol. A280, p. 383.
26. Inculet, I.I., Floryan, J.M., Haywood, R.J., Dynamics of Water Droplets Breakup in Electric Fields, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 1992, vol. 28, no. 5, p. 1203.
27. Grimm, R.L., Beauchamp, J.L., Dynamics of field-induced droplet ionization: time-resolved studies of distortion, jetting, and progeny formation from charged and neutral methanol droplet exposed to strong electric fields, *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, p. 8244.
28. Kim, O.V., Dunn, P.F., Control production by in-flight electrospraying, *Langmuir*, 2010, vol. 26, p. 15807.
29. Karyappa, R.B., Deshmukh, S.D., Thaokar, R.M., Breakup of a conducting drop in a uniform electric field, *J. Fluid Mech*., 2014, vol. 754, p. 550.
30. Morrison, C.A., Leavitt, R.P., Wortman, D.E., The extended Rayleigh theory of the oscillation of liquid droplets, *J. Fluid Mech*., 1981, vol. 104, p. 295.
31. Tonks, L., A Theory of Liquid Surface Rupture by Uniform Electric Field, *Phys. Rev*., 1935, vol. 48, p. 562.
32. Френкель, Я.И., К теории Тонкса о разрыве поверхности жидкости постоянным электрическим полем в вакууме, *ЖЭТФ*, 1936, т. 6, № 4, с. 348.
33. Taylor, G.I., McIwan, A.D., The stability of a horizontal fluid interface in vertical electric field, *J. Fluid Mech.*, 1965, vol. 22(Part 1), p. 1.
34. Шутов, А.А., Генерация электрогидродинамических волн на границе раздела жидкость-вакуум, *ЖТФ*, 2002, т. 72, № 8, с. 126.
35. Григорьев, А.И., Ширяева, С.О., Белоножко, Д.Ф., Климов, А.В., О форме «конуса Тэйлора» и характерном времени его роста, *ЭОМ*, 2004, № 4, с. 34.
36. Duft, D., Achtzehn, T., Müller, R., Huber, B.A., et al., Rayleigh jets from levitated microdroplets, *Nature*, 2003, vol. 421, p. 128.
37. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М., *Электродинамика сплошных сред,* М.: Наука, 1982. 620 с.
38. Григорьев, А.И., О механизме неустойчивости заряженной проводящей капли, *ЖТФ*, 1985, т. 55, № 7, с. 1272.
39. Григорьев, А.И., Синкевич, О.А., К механизму развития неустойчивости капли жидкости в электрическом поле, *Известия АН СССР. МЖГ*, 1985, № 6, с. 10.
40. Григорьев, А.И., Ширяева, С.О., Белавина, Е.И., Равновесная форма заряженной капли в электрическом и гравитационном полях, *ЖТФ.* 1989, т. 59, № 6, с. 27.
41. Ширяева, С.О., Нелинейные осцилляции заряженной капли, подвешенной в электростатическом и гравитационном полях, *Известия АН СССР. МЖГ*, 2006, № 2, с. 17.
42. Ширяева, С.О., Петрушов, Н.А., Григорьев, А.И., Об устойчивости сильно заряженной капли, подвешенной в суперпозиции гравитационного и электростатического полей, *ЖТФ*, 2019, т. 89, № 8, с. 1189.
43. Жаров, А.Н., Ширяева, С.О., Григорьев, А.И., Диспергирование заряженной капли в электростатическом поле, *ЖТФ,* 1999, т. 69, № 12, с. 26.
44. Григорьев, А.И., Электростатическая неустойчивость сильно заряженной струи электропроводной жидкости, *ЖТФ*, 2009, т. 79, № 4, с. 36.

Summary

The paper deals with some peculiarities of realization of electrostatic instability of a charged liquid surface on the vertices of the charged and uncharged drops in an external electrostatic field in a cylindrical jet and a flat surface. It was shown that the critical values of the surface density of the electric charge under the mentioned conditions on the threshold of the realization of instability are different in magnitude, despite the phenomenological similarity. Most probably, the reason is the differences (under all mentioned conditions) in the spatial change in the strength of the electrostatic field in the vicinity of the growing (when the charged surface of the liquid is unstable) emission protrusion. Both equilibrium and non-equilibrium forms of droplets, jets, planes and their symmetry were discussed.

Keywords: spherical drop, spheroidal drop, plane, jet, surface charge density

Сравнительный анализ методов математического моделирования удельной электропроводности плазмы в канале электрического разряда в воде

В. М. Косенков

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: v.m.kosenkov@gmail.com

Поступила в редакцию 26.11.2020
После доработки 14.12.2020
Принята к публикации 15.12.2020

Выполнен сравнительный анализ трех методов определения удельной электропроводности плазмы, образующейся в канале электрического разряда в воде, для его математического моделирования. Определены параметры эмпирической функции, при которых результаты математического моделирования согласуются с данными экспериментов. Обоснована необходимость использования эмпирических функций при вычислении удельной электропроводности плазмы. Полученные соотношения позволили существенно повысить адекватность разработанной ранее математической модели физическим процессам разряда в воде и расширить диапазон параметров, в котором ее можно использовать.

Ключевые слова: электрический разряд в воде, удельная электропроводность плазмы, форма канала разряда, сопротивление канала разряда, математическое моделирование

УДК 537.528:519.6:621.314
https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.4.24

ВВЕДЕНИЕ

Электрический разряд в воде находит широкое применение в различных областях науки и техники [1]. Однако многие его характеристики по-прежнему остаются недостаточно исследованными. Это связано с проблемами их определения, обусловленными кратковременностью происходящих явлений, высоким давлением и температурой, а также мощным электромагнитным импульсом, создающим большие помехи в измерительных приборах. Математическое моделирование электрического разряда в воде позволяет исследовать процессы, происходящие в канале разряда, и восполнить пробелы экспериментальных исследований, но требует использования ряда замыкающих физических соотношений. Из них наиболее проблематично определение электропроводности плазмы, заполняющей канал разряда. Электрическое сопротивление канала можно определить по осциллограммам напряжения и силы тока, однако для вычисления электропроводности плазмы необходимо измерить изменение объема и площади поперечного сечения канала в процессе его расширения, что, как правило, составляет большую проблему.

Существует несколько методов вычисления электропроводности плазмы и электрического сопротивления канала разряда в воде [2–10]. В большинстве исследований активное сопротивление канала разряда вычисляют как сопротивление проводника с током, используя эмпирические функции от силы тока и времени [2]. В этом случае нет необходимости вычислять электропроводность плазмы и площадь поперечного сечения канала разряда, но такой подход к моделированию ограничен диапазоном экспериментальных данных, на основе которых эмпирические функции определены. В других исследованиях полагают, что средняя по сечению канала электропроводность плазмы пропорциональна плотности ее внутренней энергии [3–5]. Связь между ними определяют с помощью эмпирической функции, называемой искровой характеристикой, определение которой также проблематично, поэтому используют ее среднее значение, называемое искровой постоянной. В этом случае увеличивается универсальность полученных соотношений, однако достоверность вычисления удельной электропроводности и сопротивления канала разряда ограничивается четвертью периода колебаний тока в цепи. В работах [6–8, 10] используют характеристики плазмы для определения ее электропроводности и сопротивления канала разряда. При этом предполагают, что свойства плазмы однородны в объеме канала. Полученные результаты имеют оценочный характер, и такой подход не получил большого применения в практике моделирования электрического разряда в воде. В работе [9] учитывается радиальная неоднородность плазмы в канале разряда при использовании широкодиапазонного уравнения состояния воды [11–13] и зависимости удельной электропроводности плазмы от ее плотности и температуры [8], но при этом не учитываются неоднородность плазмы и изменение площади поперечного сечения канала разряда вдоль его оси.

© Косенков В.М., Электронная обработка материалов, 2021, **57**(4), 24–34.

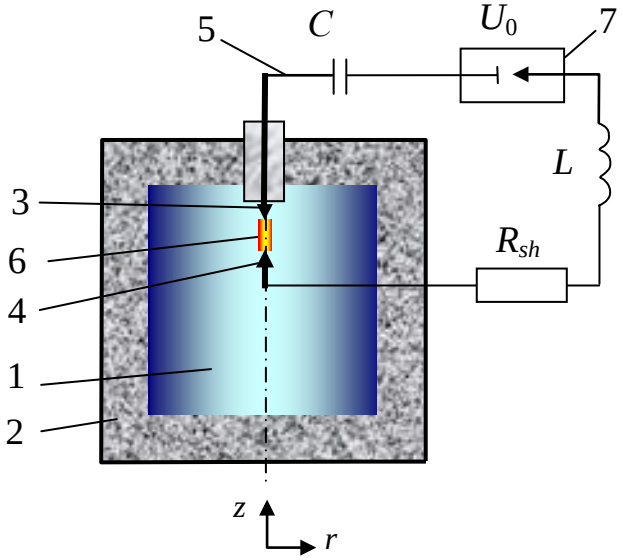


Рис. 1. Схема моделируемой системы: *1* – полость разрядной камеры, заполненная водой; *2* – корпус разрядной камеры; *3* – высоковольтный электрод; *4* – низковольтный электрод; *5* – разрядный контур; *6* – канал разряда; *7* – воздушный разрядник; *C* – емкость конденсаторной батареи; U_0 – напряжение заряда конденсаторной батареи; *L* – индуктивность разрядного контура; R_{sh} – сопротивление элементов разрядного контура (без канала разряда).

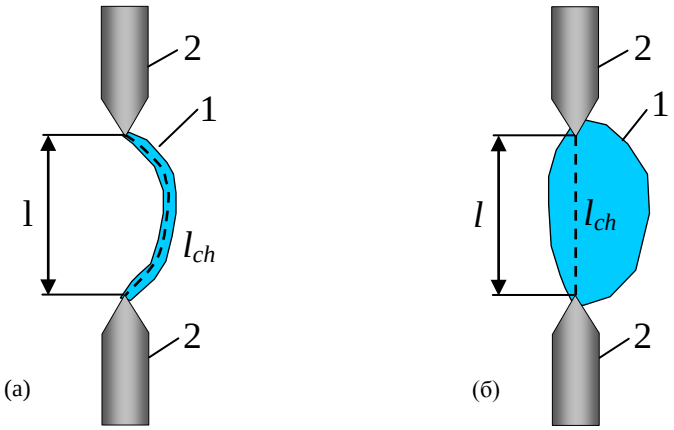


Рис. 2. Форма канала в начале (а) и на развитой стадии разряда в воде (б): *1* – форма профиля канала в плоскости оси электродов; *2* – электроды; *l* – расстояние между электродами; l_{ch} – длина кратчайшего пути движения электронов в канале (штриховая линия).

Отмеченные недостатки предыдущих исследований свидетельствуют об актуальности дальнейшего совершенствования математической модели электрического разряда в воде. Поэтому цель данной работы – выполнение сравнительного анализа трех методов определения удельной электропроводности плазмы, образующейся в канале электрического разряда в воде, для его математического моделирования.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для исследования использовали математическую модель электрического разряда в воде [5, 10], в которой учтены процессы в разрядном контуре, канале разряда и окружающей его жидкости, заполняющей замкнутую разрядную камеру цилиндрической формы (рис. 1). В предлагаемой работе модель [5, 10] дополнена соотношениями, позволяющими существенно повысить точность вычисления сопротивления канала разряда после первой четверти периода колебания тока в разрядной цепи, применяя три метода определения удельной электропроводности плазмы.

В основе вычисления активного сопротивления канала разряда использовали формулу для сопротивления линейного проводника:

$$R_{ch} = \frac{l_{ch}}{\sigma_{ch} \times S_{ch}}, \qquad (1)$$

где σ_{ch} – удельная электропроводность плазмы в канале разряда, См/м; S_{ch} – площадь поперечного сечения канала разряда, м^2; $l_{ch} = A_{ch} \times l$ – длина канала разряда, м; l – расстояние между электродами, м; A_{ch} – коэффициент, учитывающий отличие длины канала разряда от расстояния между электродами [14]. Если разряд

инициировать прямолинейным микропроводником, тогда $A_{ch} = 1$.

Форма канала в начале разряда, инициируемого высоковольтным пробоем слоя воды между электродами, определяется формой лидера, замыкающего электроды, которая существенно отличается от прямолинейной, и его диаметр намного меньше, чем длина. Среднестатистическая длина лидера больше расстояния между электродами в 2 раза [3] ($A_{ch} = 2$). Однако величина A_{ch} изменяется в процессе расширения канала. Это можно объяснить следующими причинами. В процессе расширения канала его диаметр увеличивается, и поток электронов получает возможность перемещения по более короткому пути между электродами (рис. 2), который приближается к минимальному расстоянию между ними, равному l. То есть в процессе разряда A_{ch} изменяется от 2 до 1. Ее изменение приближенно определим по формуле:

$$A_{ch} = \begin{cases} 2(1 - 0,75 \times R_c^* / l), & \text{если} \quad 0,75 \times R_c^* / l < 1/2; \\ 1, & \text{если} \quad 0,75 \times R_c^* / l \geq 1/2, \end{cases} \quad (2)$$

где $R_c^* = \sqrt{V_c / (\pi \times l)}$ – эквивалентный по объему радиус канала разряда, м; V_c – объем канала разряда, м^3.

Учитывая зависимость (2), будем считать, что в начале активной стадии разряда канал имеет форму прямого кругового цилиндра длиной l и радиусом R_0, который, по данным экспериментов, изменяется в пределах от 0,1 до 0,5 мм [3, 7, 14]. Выбор приближенной величины R_0 в указанных пределах не имеет принципиального влияния на результат моделирования электрического разряда в воде приблизительно через 10 мкс после его начала, так как параметры плазмы в канале разряда согласуются со скоростью расширения канала и решение данной задачи обладает свойствами автомодельности [7].

Допущение о постоянстве S_{ch} вдоль канала справедливо только в начале активной стадии разряда или когда он происходит в результате инициирования разряда микропроводником между электродами с плоскими торцами большого диаметра. В остальных случаях это предположение неоправданно, так как канал разряда неравномерно расширяется по длине, что приводит к существенному изменению его формы и соответственно S_{ch} [5]. В этом случае сопротивление канала можно определить как сумму сопротивлений последовательно соединенных проводников бесконечно малой длины (dz) и (1) преобразуется к виду:

$$R_{ch} = \int_0^{l_{ch}} \frac{dz}{\sigma_{ch}(z) \times S_{ch}(z)}, \quad (3)$$

а σ_{ch} и S_{ch} будут функциями от координаты вдоль оси канала (z) в каждый момент времени (t).

Скорость звука в плазме, заполняющей канал разряда, приблизительно в 3 раза превышает скорость звука в воде, следовательно, выравнивание ее характеристик в объеме канала происходит намного быстрее, чем в окружающей жидкости, поэтому используем гипотезу об их однородном распределении [7]. Тогда можно считать, что σ_{ch} одинакова во всем объеме канала и изменяется только во времени. С учетом этого допущения формула (3) принимает вид:

$$R_{ch} = \frac{1}{\sigma_{ch}} \int_0^{l_{ch}} \frac{dz}{S_{ch}(z)}. \quad (4)$$

Рассмотрим три известных метода определения удельной электропроводности плазмы в канале электрического разряда в воде.

Метод 1.

Удельную электропроводность плотной неидеальной плазмы можно определить по формуле, полученной на основе приближенного решения кинетического уравнения Больцмана [15]:

$$\sigma_{ch} = f_\sigma \times \frac{\pi^{1/2} \times e^2 \times n_e}{(8 \times m_e \times k \times T)^{1/2}} \times \times \frac{\alpha(\gamma)}{n_e \times Q_i + (n_0 - n_e) \times (Q_{eO} + 2 \times Q_{eH}) / 3} \quad (5)$$

и дополненной нами эмпирической функцией, полученной в результате согласования расчетных и экспериментальных данных:

$$f_\sigma = a \times [b + (n_e / n_0)^c], \quad (6)$$

где a, b, c – эмпирические коэффициенты; T – температура плазмы, К; n_e – концентрация электронов, 1/м^3, n_0 – концентрация атомов и ионов (тяжелых частиц) в канале разряда, 1/м^3; k = 1,38064852×10^{-23} Дж/К – постоянная Больцмана; e = 1,60217662×10^{-19} Кл – заряд электрона; m_e = 9,10938356×10^{-31} кг – масса электрона; Q_{eO} – эффективное сечение рассеяния электрона на атоме кислорода, м^2; Q_{eH} – эффективное сечение рассеяния электрона на атоме водорода, м^2; Q_i – эффективное сечение рассеяния электрона на однозарядных ионах, м^2;

$$\alpha(\lambda) = \begin{cases} 1,13 + 0,05 \times \lambda \times \exp(-0,02 \times \lambda), & \text{если } \lambda \in [0;30) \\ 1,95, & \text{если } \lambda \geq 30 \end{cases} \quad (7)$$

$$\lambda = n_e \times Q_i / [(n_0 - n_e) \times (Q_{eO} + 2 \times Q_{eH}) / 3]. \quad (8)$$

Величина Q_i может быть определена по формуле [15]:

$$Q_i = \frac{2,02\times10^{-9}}{T^2}\lg\left(\frac{42500\times T}{n_e^{1/3}}\right), \quad (9)$$

а Q_{eO} и Q_{eH} – по формуле [16]:

$$Q_{eZ} = \pi\times a^2\left(\frac{1}{4\times\pi\times\varepsilon_0}\right)^2\times \times\frac{Z^2\times e^4}{(2\times u\times\hbar)^2}\frac{1}{1+(\hbar/2\times m_e\times u\times a)^2}, \quad (10)$$

где $a = a_0$ – радиус атома водорода, м; $a_0 = 0,528\times10^{-10}$ м – боровский радиус; $a = 0,48\times10^{-10}$ м – радиус атома кислорода; Z – атомный номер элемента; $\varepsilon_0 = 8,85418782\times10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; $\hbar = 1,0545718\times10^{-34}$ Дж·с – редуцированная постоянная Планка; $u = \sqrt{3\times k\times T/m_e}$ – средняя скорость атома, м/с.

Метод 2.

В работе [17] получены зависимости удельной электропроводности водородно-кислородной плазмы от температуры и давления, представленные в табличной форме. Они были аппроксимированы в [18] с погрешностью 20% в интервале температур от 10^3 до 10^5 К и давления от 10^5 до 10^{10} Па в виде:

$$\sigma_{ch} = f_\sigma\times\frac{3\times10^4\times T_e^{1,5}\times p_e^{0,2}}{10^3\times T_e^{0,5}+p_e^{0,6}\times\exp(7,1/T_e)}, \quad (11)$$

где $T_e = T\times10^{-4}$; $p_e = p_{ch}\times10^{-5}$; p_{ch} – давление плазмы в канале разряда, Па.

В работе [19] принято, что $f_\sigma = 1$. Свойства плазмы в канале разряда в воде близки к идеальному газу [13, 17, 18], уравнение состояния которого:

$$p_{ch} = (n_0 + n_e)\times k\times T. \quad (12)$$

В отличие от (6) формула (11) содержит меньше приближенных функций, вносящих дополнительную погрешность в вычисление удельной электропроводности плазмы по формуле (6). Чтобы использовать эти формулы, необходимо определить концентрации частиц в плазме.

Метод 3.

Еще один метод определения удельной электропроводности водородно-кислородной плазмы в канале разряда описан в [3]. В его основе лежит связь между плотностью внутренней энергии плазмы и ее удельной электропроводностью:

$$w_{ch} = A\times\sigma_{ch}, \quad (13)$$

а также между плотностью внутренней энергии плазмы и плотностью внутренней энергии идеального газа:

$$w_{ch} = \frac{p_{ch}}{\gamma-1}. \quad (14)$$

Из равенства соотношений (13) и (14) следует:

$$\sigma_{ch} = f_\sigma\times\frac{p_{ch}}{A\times(\gamma-1)}, \quad (15)$$

где A – искровая характеристика, В^2·с/м^2; в работе [3] $f_\sigma = 1$.

Для определения A предложен итерационный метод [3] на основе уравнения баланса энергии в канале разряда (рис. 1), который можно использовать в процессе моделирования электрического разряда в воде. В среднем за период колебания силы тока $A = 0,25\times10^5$ В^2·с/м^2, если разряд инициируется микропроводником, и $A = 10^5$ В^2·с/м^2 при инициировании высоковольтным пробоем слоя воды между электродами [3]. В формуле (4) учитывается изменение длины канала разряда l_{ch} в зависимости от способа его инициирования, поэтому в формуле (15) нужно принимать $A = 0,25\times10^5$ В^2·с/м^2.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для вычисления удельной электропроводности плазмы по формулам (5), (11) или (15) необходимо определить концентрации тяжелых частиц и электронов.

Поток энергии, излучаемой из канала разряда на его поверхность, которую можно считать абсолютно черной [7], обеспечивает поступление молекул воды в объем канала. Плазму канала разряда и окружающую его воду разделяет тонкий переходный слой, в котором происходят испарение молекул воды, их диссоциация на атомы водорода и кислорода, ионизация атомов, а также сообщение полученным частицам кинетической энергии. На эти процессы расходуется излучаемая плазмой энергия [7]. На испарение одной молекулы воды необходима энергия $D_{ev} = 0,8\times10^{-19}$ Дж. Диссоциация молекулы воды на атомы водорода и кислорода требует энергии $D_m = 16\times10^{-19}$ Дж. Энергии однократной ионизации атома кислорода и водорода мало отличаются. Энергия ионизации атома водорода $\varepsilon_i = 21,7\times10^{-19}$ Дж, а атома кислорода – $21,81924\times10^{-19}$ Дж, и поэтому можно принять $\varepsilon_i = 21,77\times10^{-19}$ Дж. Кинетическая энергия поступательного движения одной частицы плазмы $e_k = 3\times k\times T/2$.

Скорость потока частиц с поверхности канала разряда в его объем пропорциональна мощности

излучения энергии из канала разряда на его поверхность:

$$N_i = \sigma_{SB} \times T^4 \times S_c \qquad (16)$$

и обратно пропорциональна затратам энергии на одну частицу плазмы (энергетическая цена частицы):

$$D = (D_{ev} + D_m)/3 + d_i \times \varepsilon_i + (1 + d_i) \times 3 \times k \times T/2, \quad (17)$$

и определяется уравнением [7]:

$$\frac{d(n_0 \times V_c)}{dt} = \frac{N_i}{D}, \qquad (18)$$

где t – время, с; σ_{SB} = 5,670373×10^{-8} Вт·м$^{-2}$·К$^{-4}$ – постоянная Стефана–Больцмана; S_c – площадь поверхности канала, разделяющей плазму и воду, м^2; $d_i = n_e/n_0$ – степень ионизации плазмы.

В уравнении (18) не учитывается излучение энергии из канала разряда в жидкость через его поверхность. В начале разряда это допущение оправдано, однако с течением времени оптическая прозрачность плазмы в канале разряда увеличивается, и часть энергии излучается из канала. Излучение энергии из канала зависит от соотношения между радиусом канала и росселандовым пробегом излучения в плазме.

Для учета излучения будем считать, что в момент времени t канал разряда, а после ввода энергии парогазовая полость, имеют форму прямого кругового цилиндра длиной l_{ch} и радиусом R_{cs}, который равен среднему интегральному радиусу поверхности канала разряда по его длине. Объем этого цилиндра (V_{cs}) равен объему канала разряда V_c, а $R_{cs} = R_c^*$:

$$V_{cs} = \pi \times R_{cs}^2 \times l_{ch}. \qquad (19)$$

Часть V_{cs} в процессе разряда и после его завершения становится прозрачной вблизи поверхности раздела плазмы и воды, что подтверждается оптическими методами регистрации расширения канала разряда [7]. Толщина прозрачного слоя плазмы вблизи поверхности канала разряда равна среднему росселандовому пробегу излучения в плазме канала разряда [7, 14]:

$$l_r = 9 \times 10^{10} \times T^2 \times \exp[\varepsilon_i/(k \times T)]/n_0, \quad (20)$$

тогда объем оптически прозрачной части цилиндра

$$V_{ros} = \pi \times l_{ch} \times l_r \times (2 \times R_{cs} - l_r). \qquad (21)$$

Можно предположить, что из объема V_{ros} энергия свободно излучается через поверхность канала в окружающее пространство, тогда мощность энергии (N), вводимой в канал разряда из разрядного контура, уменьшается пропорционально V_{ros}:

$$N = i^2 \times R_{ch} - N_i \times V_{ros}/V_{cs}, \qquad (22)$$

где i – сила тока в разрядной цепи, А; если $V_{ros} > V_{cs}$, тогда $V_{ros} = V_{cs}$.

При этом поверхность, с которой плазма излучает энергию на S_c, удаляется от границы канала на расстояние l_r, и ее площадь излучения (S_i) становится меньше площади поверхности канала разряда S_c обратно пропорционально расстоянию l_r. В результате этого мощность энергии (N_a), поглощаемой поверхностью канала площадью S_c, также уменьшится обратно пропорционально расстоянию l_r:

$$N_a = N_i \times (1 - l_r/R_{cs}). \qquad (23)$$

Если $l_r > R_{cs}$, тогда $l_r = R_{cs}$.

С учетом (23) уравнение (18) преобразуется к виду:

$$\frac{d(n_0 \times V_c)}{dt} = \frac{N_a}{D}, \qquad (24)$$

Концентрацию электронов в условиях ионизационного равновесия в плазме, заполняющей канал разряда в воде, можно определить с помощью уравнения Саха, которое при однократной ионизации атомов упрощается к виду [7, 19]:

$$\frac{n_e^2}{n_0 - n_e} = \frac{2}{\Lambda^3}\frac{g_1}{g_0}\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k \times T}\right) = 2 \times K_e, \qquad (25)$$

где Λ – длина волны де Бройля, м:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi \times m_e \times k \times T}}; \qquad (26)$$

m_e = 9,10938356×10^{-31} кг – масса электрона; h = 6,62606×10^{-34} Дж·с – постоянная Планка; g_1 – статистический вес иона при однократной ионизации атома; g_0 – статистический вес атома. Отношение g_1/g_0 для кислородно-водородной плазмы, образовавшейся в результате электрического разряда в воде, определено в работе [8]:

$$\frac{g_1}{g_0} = \frac{2 \times g_{aH}/g_{iH} + g_{aO}/g_{iO}}{3}, \qquad (27)$$

где g_{aH} = 2; g_{iH} = 1;

$$g_{aO} = 7,66 + 2,3 \times 10^{-4} \times T - \\ -0,429 \times 10^{-8} \times T^2 + 0,0188 \times 10^{-12} \times T^3; \qquad (28)$$

$$g_{iO} = 1,92 + 2,15 \times 10^{-4} \times T - \\ -0,08 \times 10^{-8} \times T^2 + 0,82 \times 10^{-12} \times T^3. \qquad (29)$$

Давление в канале разряда можно определить из уравнения баланса энергии, в котором учитывается изменение внутренней энергии плазмы, работа расширения канала разряда и мощности джоулева нагрева плазмы от протекающего в канале электрического тока [5, 7, 14]:

$$\frac{1}{\gamma-1}\frac{d}{dt}(p_{ch}V_c)+p_{ch}\frac{dV_c}{dt}= \\ =i^2R_{ch}-N_i\times V_{ros}/V_{cs}, \quad (30)$$

где γ = 1,26 – эффективный показатель адиабаты плазмы, образовавшейся при разрядах в воде [5, 14].

В уравнении (30) мощность нагрева плазмы уменьшена на величину потерь энергии в результате ее излучения из канала разряда, которая определена в данной работе по формуле (22).

Изменение силы тока в разрядной цепи определяется уравнением баланса напряжений [5, 14], полученным по схеме замещения (рис. 1):

$$L\frac{di}{dt}+(R_{ch}+R_{sh})\times i+\frac{1}{C}\int_0^t idt=U_0. \quad (31)$$

где L – индуктивность контура, Гн; R_{ch}, R_{sh} – соответственно сопротивление канала разряда и сопротивление остальных элементов разрядного контура, Ом; C – емкость конденсаторной батареи, Ф; t – время, с; U_0 – напряжение заряда конденсаторной батареи, В.

Чтобы определить геометрические характеристики канала разряда V_c, S_c и S_{ch}, нужно вычислить изменение его радиуса (R_c) как функцию переменных t и z в процессе протекания электрического тока. Для этого необходимо моделировать процесс расширения канала разряда в воде, заполняющей разрядную камеру.

В результате анализа существующих математических моделей гидродинамических процессов в разрядной камере выбрана модель, в которой используют предположение о потенциальном безвихревом движении идеальной жидкости [5]. Гидродинамическая модель включает в себя двумерное нелинейное волновое уравнение гиперболического типа в частных производных. Для принятых допущений волновое уравнение в цилиндрической системе координат имеет вид [5]:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}=c_f^2\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right], \quad (32)$$

где ψ – потенциал скорости жидкости, м^2/с; c_f – скорость звука в жидкости, м/с; r, z – пространственные координаты (рис. 1), м.

Скорость звука в жидкости определяли по формуле [5]:

$$c_f^2=c_0{}^2-(\chi-1)\frac{\partial\psi}{\partial t}-\frac{1}{2}(\chi+1)\left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)^2+\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2\right], \quad (33)$$

где c_0 – скорость звука в невозмущенной жидкости, м/с; χ – эмпирический коэффициент, равный 7,15 для воды.

Давление жидкости определяли с помощью линейного интеграла Коши-Лагранжа:

$$P=P_0-\rho_f\frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad (34)$$

где ρ_f – плотность жидкости, кг/м^3; P_0 – начальное давление в разрядной камере, Па.

Составляющие вектора скорости жидкости и границы канала разряда вычисляли по градиенту потенциала:

$$W_r=\frac{\partial\psi}{\partial r}, \quad (35)$$

$$W_z=\frac{\partial\psi}{\partial z}. \quad (36)$$

Для расчета гидродинамических процессов в канале разряда использовали уравнение Лапласа:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}=0. \quad (37)$$

Оно получено как частный случай уравнения (32), учитывая, что скорость звука в плазме, заполняющей канал разряда, намного больше, чем в воде [20].

В начальный момент времени (начало активной стадии разряда) считали, что жидкость находится в невозмущенном состоянии, поэтому потенциал ψ равен нулю. Начальное давление в канале принимали равным P_{ch0} (больше P_0), тогда граница канала движется с начальной скоростью U_{ch0} = $P_{ch0}/(\rho_f \times c_0)$ в результате расширения лидера. Конденсаторная батарея заряжена до напряжения U_0. Начальную силу тока в цепи определяли по закону Ома, используя сопротивление R_{sh} и вычисляя R_{ch} по формулам (4) и (15) с учетом заданных R_0 и начальной температуры плазмы (T_0).

На границе раздела двух сред значение потенциала находили из условия, что стенка камеры абсолютно жесткая. Поэтому производная ψ по вектору нормали к поверхности стенки ($\vec{n}$) равна нулю:

$$\frac{\partial\psi}{\partial\vec{n}}=0. \quad (38)$$

На границе канала разряда использовали условия на контактном разрыве [21]:

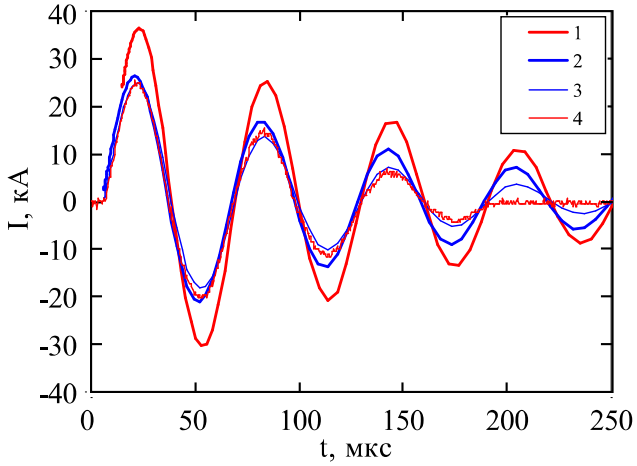


Рис. 3. Сила тока в канале электрического разряда в воде: *1* – метод 1; *2* – метод 2; *3* – метод 3; *4* – эксперимент.

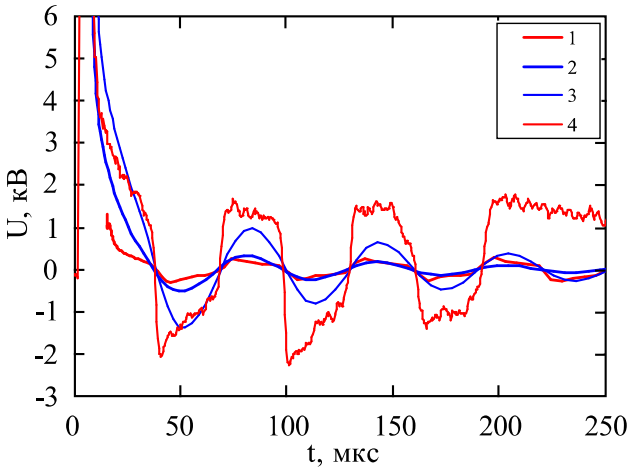


Рис. 4. Напряжение на канале электрического разряда в воде: *1* – метод 1; *2* – метод 2; *3* – метод 3; *4* – эксперимент.

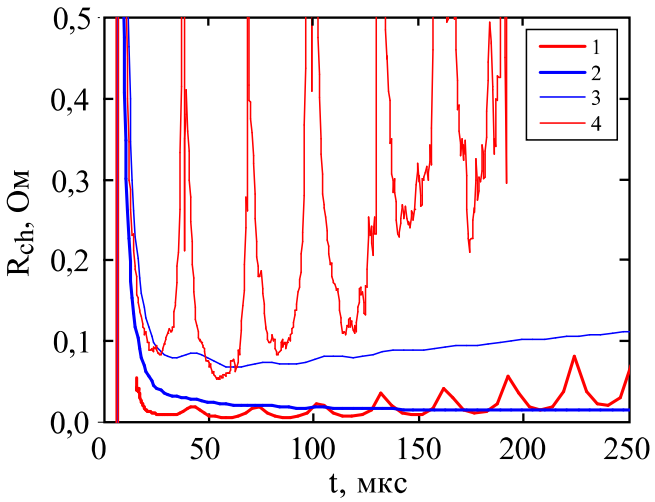


Рис. 5. Сопротивление канала электрического разряда в воде: *1* – метод 1; *2* – метод 2; *3* – метод 3; *4* – эксперимент.

$$U_{ch} = U_f, \quad (39)$$

$$P_{ch} = P_f, \quad (40)$$

где U_f – скорость жидкости на границе канала, м/с; P_f – давление жидкости на границе канала, Па.

Дифференциальные уравнения (24), (30), (31), (32) и (37) решали численно с помощью двухшагового метода Эйлера-Коши, используя при этом уравнения (2), (4), (5), (11), (12), (15) и (25). Дискретизацию частных производных в уравнении гидродинамики (32) выполняли по схеме «крест», а затем решали полученную систему уравнений по двухшаговому методу Эйлера-Коши. Подробное описание метода решения системы уравнений и алгоритма приведено в работах [5, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сравнение методов определения удельной электропроводности плазмы в канале электрического разряда в воде произвели на основе

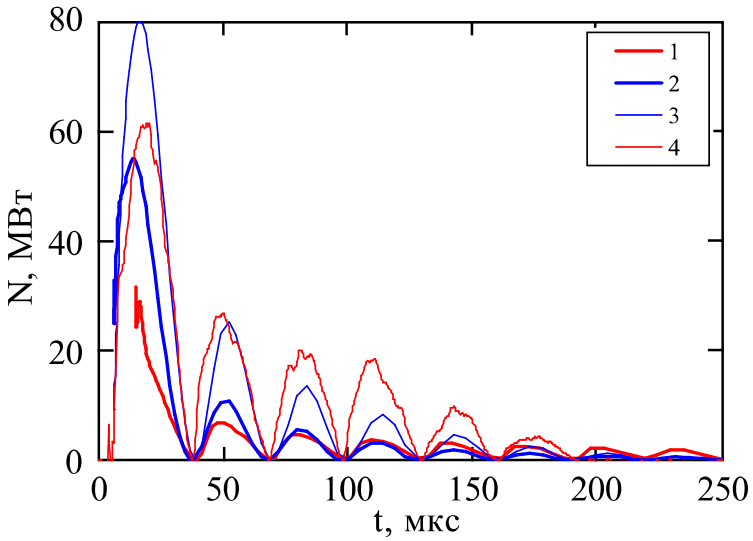


Рис. 6. Мощность ввода энергии в канал электрического разряда в воде: *1* – метод 1; *2* – метод 2; *3* – метод 3; *4* – эксперимент.

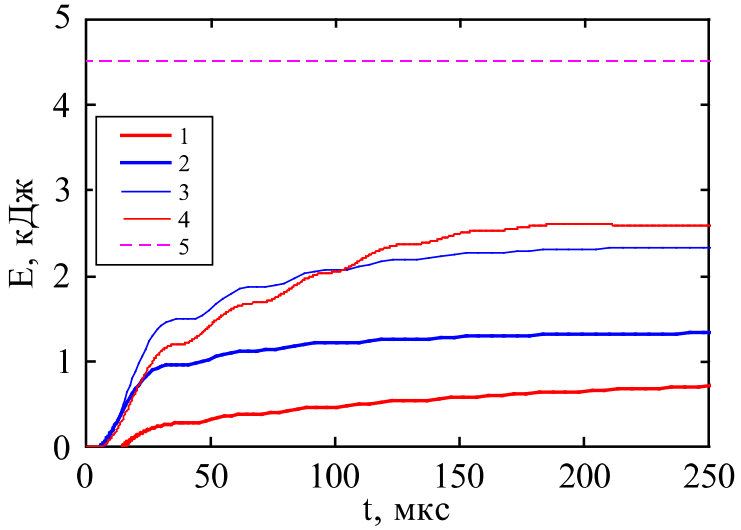


Рис. 7. Энергия в канале электрического разряда в воде: *1* – метод 1; *2* – метод 2; *3* – метод 3; *4* – эксперимент; *5* – энергия, запасаемая в конденсаторной батарее.

результатов физического эксперимента, проведенного в процессе выполнения данной работы. Емкость конденсаторной батареи (C) была равна 10 мкФ, индуктивность разрядной цепи (L) – 9,3 мкГн, напряжение заряда батареи (U_0) – 30 кВ, активное сопротивление элементов разрядного контура без канала разряда (R_{sh}) – 0,09 Ом, расстояние между электродами (l) – 30 мм. Инициирование разряда выполняли пробоем слоя воды между электродами после приложения к ним разности потенциалов U_0. Высота полости камеры, заполненной водой, составляла 240 мм, ее радиус – 140 мм. Радиусы электродов – 8 мм. Длина высоковольтного электрода 90 мм, а низковольтного – 38 мм. Электрические и энергетические характеристики разряда при этих параметрах определены в данной работе экспериментально.

Характеристики разряда в воде, полученные тремя методами определения удельной электропроводности плазмы, при условии, что эмпирическая функция f_σ равна 1, приведены на рис. 3–7. При этом условии они плохо согласуются с данными эксперимента. Вычисление удельной электропроводности плазмы по методу 3 позволяет определить изменения силы тока, напряжения и сопротивления канала разряда, близкие к экспериментальным данным в первый период изменения силы тока (рис. 3–5), но в последующие периоды колебаний электрических характеристик он дает существенно заниженные величины сопротивления канала разряда и напряжения на нем. Методы 1 и 2 приводят к заниженным (на один-два порядка) величинам сопротивления канала разряда (рис. 5) и плохому согласованию других результатов моделирования с экспериментальными данными (рис. 3–7).

Удовлетворительное согласование с экспериментом обеспечивается, когда параметры эмпирической функции соответствуют данным, приведенным в таблице (рис. 8–12). При исполь-

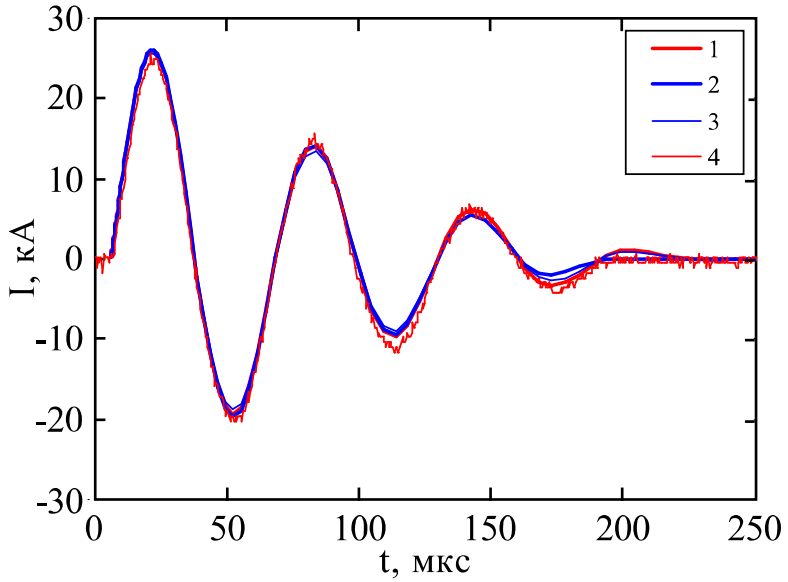


Рис. 8. Сила тока в канале электрического разряда в воде: *1* – метод 1; *2* – метод 2; *3* – метод 3; *4* – эксперимент.

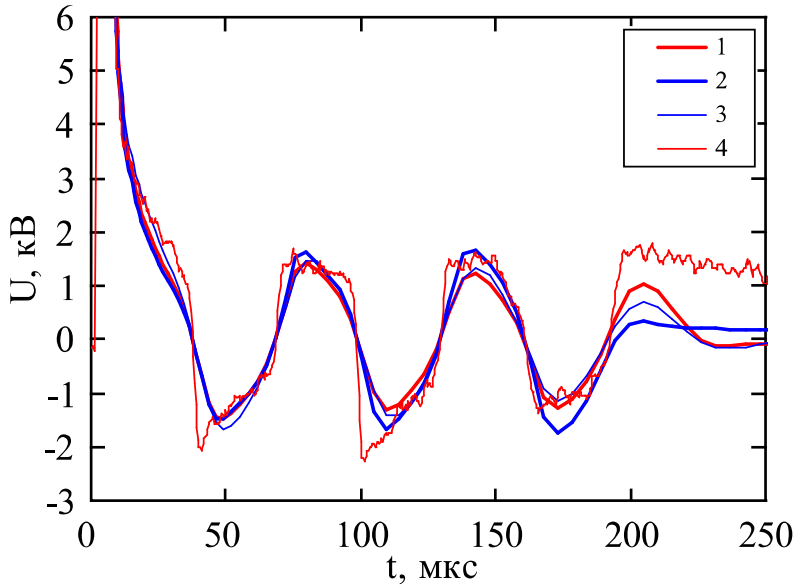


Рис. 9. Напряжение на канале электрического разряда в воде: *1* – метод 1; *2* – метод 2; *3* – метод 3; *4* – эксперимент.

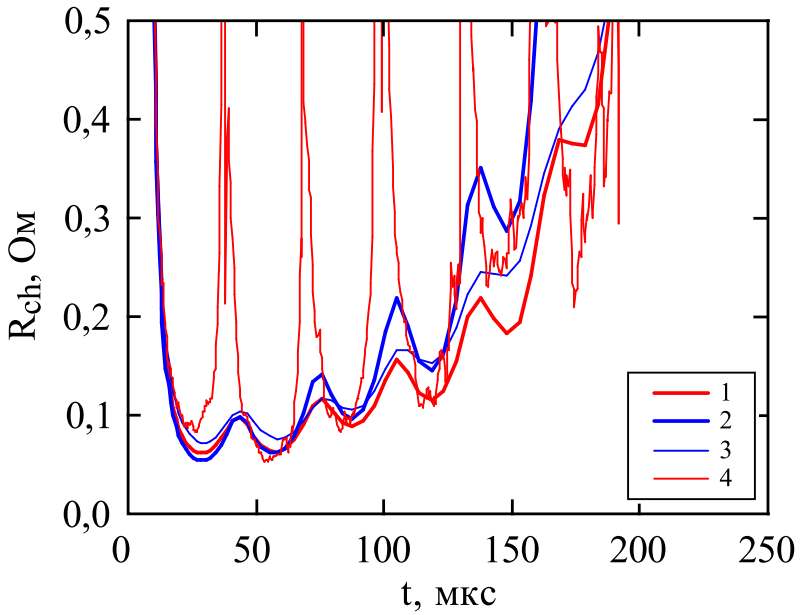


Рис. 10. Сопротивление канала электрического разряда в воде: *1* – метод 1; *2* – метод 2; *3* – метод 3; *4* – эксперимент.

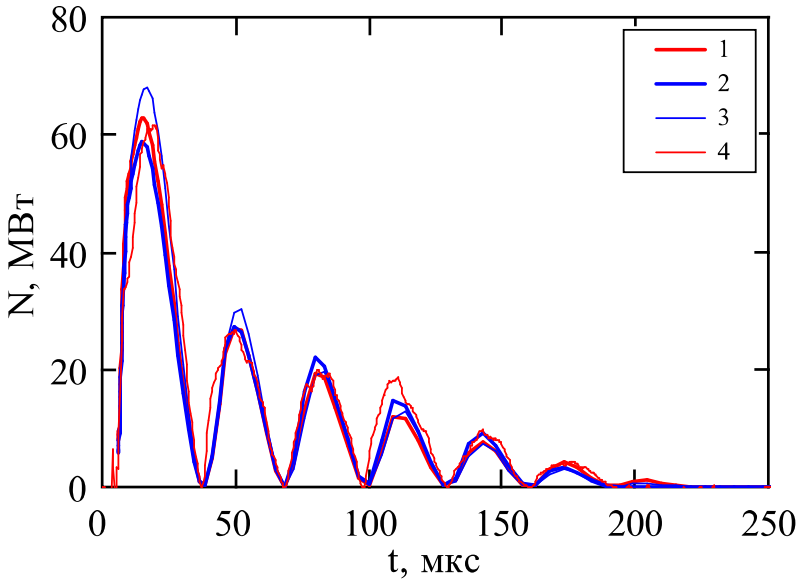


Рис. 11. Мощность ввода энергии в канал электрического разряда в воде: *1* – метод 1; *2* – метод 2; *3* – метод 3; *4* – эксперимент.

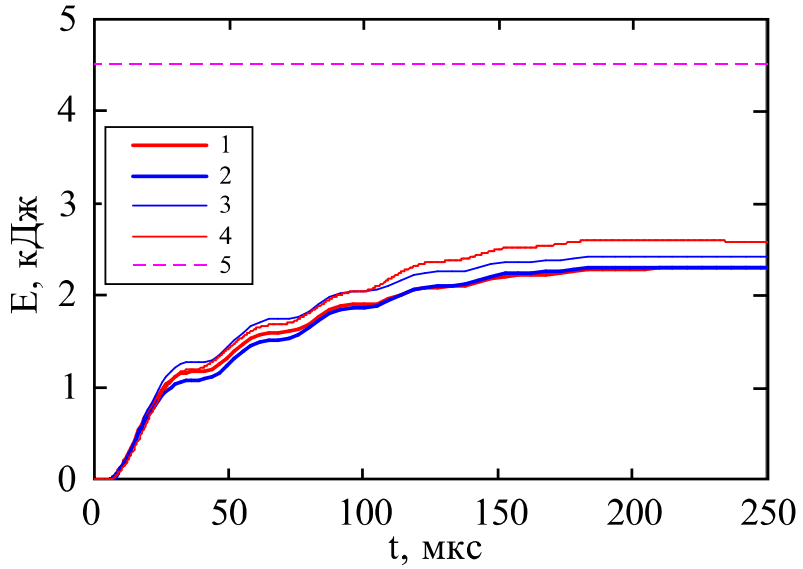


Рис. 12. Энергия в канале электрического разряда в воде: *1* – метод 1; *2* – метод 2; *3* – метод 3; *4* – эксперимент; *5* – энергия, запасаемая в конденсаторной батарее.

Таблица. Параметры эмпирической функции

Номер метода определения σ_{ch}	*a*	*b*	*c*
1	0,02	10^{-4}	0
2	1,2	10^{-4}	1
3	1,7	10^{-4}	0,4

зовании метода 2 удельная электропроводность плазмы, вычисленная по формуле (10), умножается на эмпирическую функцию, которая изменяется пропорционально степени ионизации плазмы, а в методе 1 эмпирическая функция от степени ионизации плазмы не зависит. То есть эмпирическая функция в формуле для определения удельной электропроводности плазмы (6) представляет собой постоянный множитель. Использование метода 3 требует умножения (14) на эмпирическую функцию, зависящую от ионизации плазмы в степени 0,4. Из трех методов, рассмотренных в данной работе, функционально точнее описывает изменение удельной электропроводности плазмы метод 1, так как требует корректировки результатов вычисления по формуле (6) только с помощью постоянного множителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о том, что рассмотренные методы определения

удельной электропроводности плазмы в канале электрического разряда в воде дают существенно завышенную ее величину по сравнению с данными эксперимента. Для согласования результатов математического моделирования электрического разряда в воде с данными эксперимента можно использовать эмпирическую функцию, предложенную в данной работе.

Представленная работа является существенным развитием работ [5, 10]. В ней обоснована необходимость использования эмпирических функций при вычислении удельной электропроводности плазмы в канале электрического разряда в воде. Полученные соотношения позволили существенно повысить адекватность математической модели [5, 10] физическим процессам разряда в воде и расширить диапазон параметров, в котором ее можно применять.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулый, Г.А., *Научные основы разрядно-импульсных технологий*, Киев: Наукова думка, 1990. 311 с.
2. Курец, В.И., Соловьев, М.А., Жучков, А.И., Барская, А.В., *Электроразрядные технологии обработки и разрушения материалов*, Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 272 с.
3. Кривицкий, Е.В., Шамко, В.В., *Переходные процессы при высоковольтном разряде в воде*, Киев: Наукова думка, 1979. 208 с.
4. Косенков, В.М., Влияние длины канала высоковольтного разряда в воде на эффективность пластического деформирования цилиндрической оболочки, *ЖТФ*, 2011, т. 81, № 10, с. 133.
5. Косенков, В.М., Бычков, В.М., Математическое моделирование переходных процессов в разрядном контуре и разрядной камере электрогидравлической установки, *ЭОМ*, 2015, т. 51, № 2, с. 66.
6. Колгатин, С.Н., Простая модель для исследования динамики развитой стадии быстропротекающего электрического разряда в газе и жидкости, *ЖТФ*, 1995, т. 65, № 7, с. 10.
7. Наугольных, К.А., Рой, Н.А., *Электрические разряды в воде*, М.: Наука, 1971. 155 с.
8. Царенко, П.И., Ризун, А.Р., Жирнов, М.В., Иванов, В.В., *Гидродинамические и теплофизические характеристики мощных подводных искровых разрядов*, Киев: Наукова думка, 1984. 148 с.
9. Дубовенко, К.В., Учет взаимодействия плазмы канала подводного электрического разряда с ударной волной, отраженной от стенки камеры, *ЭОМ*, 2013, т. 49, № 1, с. 30.
10. Косенков, В.М., Математическое моделирование изменения удельной электропроводности плазмы и сопротивления канала нецилиндрической формы в процессе электрического разряда в воде, *ЭОМ*, 2019, № 2, с. 35. doi: 10.5281/zenodo.2629544.
11. Калиткин, Н.Н., Кузьмина, Л.В., Шарипджанов, И.И., *Построение уравнения состояний химических соединений*, Препринт: АН СССР. Ин-т прикл. математики; № 43. М.: 1976. 63 с.
12. Ривкин, С.Л., Александров, А.А., Термодинамические свойства воды и водяного пара, М.: Энергия, 1975. 106 с.
13. Кузнецов, Н.М., *Двухфазная смесь вода-пар. Уравнение состояния, скорость звука, изэнтропы*, Доклады АН СССР. 1981, т. 257, № 4, с. 858.
14. Кривицкий, Е.В., *Динамика электровзрыва в жидкости*, Киев: Наукова думка, 1986. 208 с.
15. Кринберг И.А. Электропроводность воздуха в присутствии примеси, *Прикладная механика и техническая физика*, 1965, № 1, с. 76.
16. Feynman, R.P., Hibbs, A.R., *Quantum mechanics and path integrals*, New York: McGRAW-HILL Book Company, 1965. 365 p.
17. Калиткин, Н.Н., Кузьмина, Л.В., Рогов, В.С., *Таблицы термодинамических функций и транспортных коэффициентов плазмы*, М.: Препринт института прикладной математики АН СССР, 1972. 112 с.
18. Пастухов, В.Н., Моделирование начальной стадии электрического разряда в воде, *ЭОМ*, 1982, № 5, с. 61.
19. Жданов, В.М., *Явления переноса в газах и плазме*, М.: МИФИ, 2008. 240 с.
20. Косенков, В.М., Каменская, Л.А., Расчет расширения канала электрического разряда в жидкости, описываемой в потенциальном приближении, *Акустический вестник*, 2001, № 2, с. 47.
21. Годунов, С.К., *Численное решение многомерных задач газовой динамики*, М.: Наука, 1976. 400 с.

Summary

In the present work, a comparative analysis of three methods for determining the specific electrical conductivity of the plasma formed in the channel of an electric discharge in water is carried out for its mathematical modeling. The parameters of the empirical function are determined, at which the results of mathematical modeling are consistent with the experimental data. The necessity of using empirical functions in calculating the specific electrical conductivity of plasma has been substantiated. The obtained ratios made it possible to significantly increase the adequacy of the previously developed mathematical model of the physical discharge processes in water and to expand the range of parameters in which it can be used.

Keywords: electric discharge in water, specific electrical conductivity of plasma, shape of discharge channel, resistance of discharge channel, mathematical modeling

Определение условных констант кондуктометрических сенсоров

Н. Д. Кошель*, С. А. Кошель

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина,
e-mail: kkknd@ua.fm

Поступила в редакцию 27.12.2020
После доработки 06.01.2021
Принята к публикации 07.01.2021

Исследован процесс калибровки проточных кондуктометрических сенсоров электропроводности и концентрации в растворах NaOH, NaCl, Na_2CO_3. Использованы двухэлектродные сенсоры в стеклянных трубках с платиновыми электродами в комбинации с разработанным резистометром. Измерительная система резистометр – сенсор КСН-19, КСН-22, КСН-23 работает на импульсном знакопеременном токе с частотой 4 кГц. Измерены калибровочные зависимости сенсоров концентрация – сопротивление в указанных растворах. Путем специальной программной обработки калибровочных данных и их сравнения с точными справочными функциями удельная электропроводность – концентрация определены три основные параметры сенсоров – «константа сенсора» K_S, K_{S1}, K_{S3}. Показано, что все характерные параметры сенсоров зависят от химического состава анализируемой среды и не являются константами. Приведены теоретические обоснования наблюдаемой закономерности.

Ключевые слова: кондуктометрический сенсор (датчик), электропроводность, калибровка, константа сенсора, ионная подвижность, резистометр

УДК 681.2./+543.08+543.55
https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.4.35

ВВЕДЕНИЕ

В современных технике и технологиях используются многочисленные регулирующие и контролирующие устройства со встроенными сенсорами (датчиками) концентраций веществ или непосредственно связанной с ней величиной электропроводности жидкой электропроводящей среды (кондуктометрами) [1–8]. Если интерес представляет концентрация ионогенного вещества в газообразной среде, часто удается обеспечить полное поглощение этого вещества водным раствором и измерить электропроводность такого раствора. Например, таким способом можно определить концентрации SO_2, CO, CO_2, O_2, NH_3, H_2S и др. [2, 4]. А электропроводность есть свойство, которое формируется характеристиками носителей заряда в среде – величиной заряда, размерами ионов с учетом сольватной оболочки, влиянием на вязкость и т.д. Совокупность этих свойств заряженной частицы в конечном счете проявляется в форме ее физической подвижности. Для множества ионов подвижности приведены в общепризнанных справочниках и монографиях [9–11].

Целью применения кондуктометрических сенсоров (КС) чаще всего является определение концентрации C либо одного конкретного вещества в некоторой среде, либо совокупности нескольких известных веществ. Даже если состав среды точно неизвестен, величина сигнала КС может нести полезную информацию о достижении некоторого предельного уровня, указывающего на необходимость принятия решения о включении или выключении управляемой системы. Такая ситуация имеет место, например, при управлении промышленными ионообменными комплексами при водоочистке или водоподготовке.

Существуют многочисленные варианты КС, отличающиеся не только конструктивными деталями типовых классических датчиков, материалом и конструкциями электродов, но и вообще работающие на разных физических принципах. Например, индуктивные (безэлектродные) датчики [12].

ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Обычно связь между электропроводностью среды и концентрацией ионофора определяется из выражения закона Ома для простейшей формы проводника длиной L и постоянным сечением S:

$$R = \frac{1}{\kappa} \times \frac{L}{S}, \qquad (1)$$

где $L/S = K_S$ – константа сенсора; κ – удельная электропроводность. Отсюда следуют размерность константы K_S – $см^{-1}$ и возможность ее приближенной предварительной оценки по параметрам геометрической формы рабочего пространства сенсора. Из уравнения (1) по данным калибровки вычисляется и константа сенсора в калибровочном растворе:

© Кошель Н.Д., Кошель С.А., Электронная обработка материалов, 2021, **57**(4), 35–42.

$$K_S = (R \times \kappa)^{-1}. \quad (2)$$

Казалось бы, что значение параметра $K_S = L/S$ связано только с геометрией рабочей области сенсора и поэтому должно быть постоянной величиной. Однако в действительности определение K_S по данным калибровки дает величины, зависящие от вида калибровочного вещества. По формальным соображениям значение K_S было бы константой только в том случае, если бы в выражении (2) удельная электропроводность раствора κ и сигнал сенсора R были связаны некоторой общей универсальной зависимостью. Реально же такой зависимости не существует. Между параметрами κ и R связь более сложная, и ее конкретный характер различается у разных веществ.

Конечной целью кондуктометрического анализа является определение концентрации C анализируемого вещества. Вычисление концентрации по измеренному сопротивлению выполняется через эмпирическое соотношение:

$$C = \text{const} \times R^{-1}, \quad (3)$$

где R – непосредственный сигнал сенсора, а const (далее обозначим его как K_{S3}) – некоторый параметр, имеющий отличающуюся от K_S размерность (Ом·г-экв), но фактически выполняющий аналогичную функцию константы сенсора.

Простое соотношение (3) позволяет в программе измерительного прибора непосредственно по сигналу сенсора выдавать необходимое управляющее решение или команду в форме, необходимой для выполнения конкретной задачи.

В этой общей системе наиболее употребительным элементом является значение константы K_S. В многочисленных образцах промышленных сенсоров указывают значение этой константы и условия применения – характер и состав среды, для которой предназначен сенсор.

В тех случаях, когда прибор предназначен для работы в широкой области концентраций, всю область разбивают на несколько более узких зон и для каждой из них применяются необходимые действия с определением отдельной константы. Это зафиксировано, например, в ГОСТ РФ 22171-90 [13], где предусмотрена раздельная обработка диапазонов при оценке погрешности.

Задача настоящей работы – исследование количественных характеристик сенсоров и их роли в процедурах ручного или, что важнее, автоматизированного измерения концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты производили с водными растворами нескольких веществ, для которых известны точные справочные данные по электропроводности – NaCl, NaOH, Na_2CO_3, HAc.

Использовали разработанные нами проточные сенсоры КСН-19 [14], КСН=22 и КСН=23, предназначенные для работы в погружном состоянии. Сенсор КСН-19 сконструирован так, чтобы была возможность выполнять измерения проб с небольшим объемом от 50 мм^3.

Схемы конструкции сенсоров показаны на рис. 1.

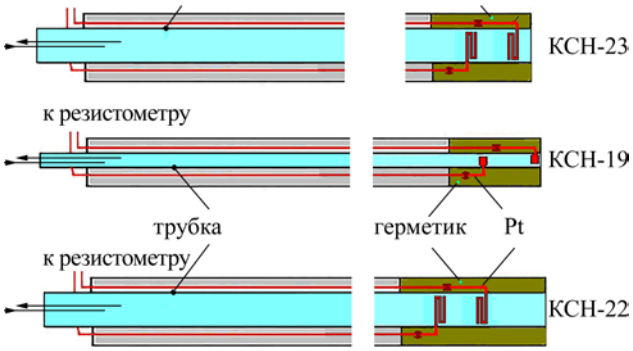


Рис. 1. Конструкции сенсоров КСН-19, КСН-22 и КСН-23.

Сенсоры различаются размерами рабочей области (длина и сечение цилиндрической трубки) и формой электродов.

Сенсор оснащен специальным электронным устройством – резистометром, который преобразует генерируемый сигнал в требуемую по условиям задачи форму. Сигнал появляется либо в цифровой форме на дисплее резистометра (для медленных процессов), либо передается в компьютерную таблицу для фиксации и математической обработки быстрых динамических процессов по соответствующим алгоритмам.

Резистометр измеряет сопротивление раствора в рабочей области между электродами сенсора. Прибор на частоте 4 кГц генерирует на двухэлектродный сенсор импульсный ток переменного направления. Наличие знакопеременного тока гарантирует отсутствие электрохимических процессов на электродах и позволяет использовать наиболее простую двухэлектродную схему сенсора. А при частоте 4 кГц обеспечивается практически полное отсутствие поляризационных явлений на электродах (концентрационная поляризация, появление поляризационной емкости, поляризационного сопротивления). Следствием этого является устранение соответствующей ошибки при определении сопротивления. В то же время при указанной частоте в проводах возникает допол-

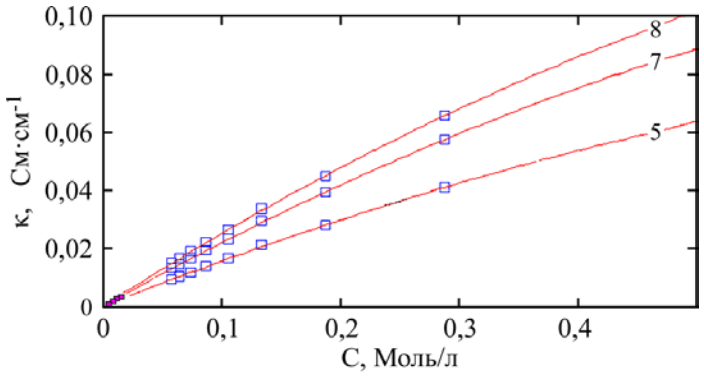


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности раствора NaOH от концентрации по результатам калибровки сенсора КСН-23 при 24 °С. Точки – данные эксперимента. Фиолетовые точки в области C < 0,02М – справочные данные [9]. На графиках указаны значения K_S.

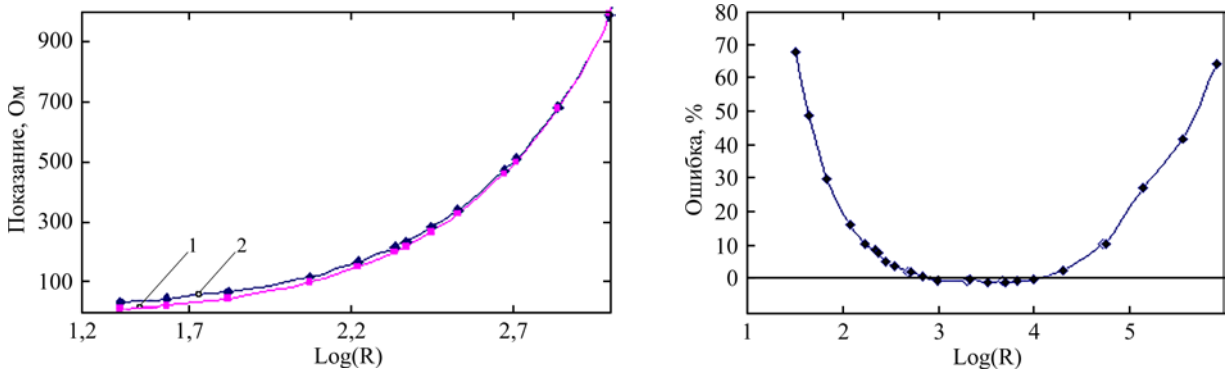


Рис. 3. Зависимости: (а) – истинного сопротивления (*1*) и показания сенсора (*2*); (б) – ошибки измерения от логарифма показания прибора.

нительная емкостная проводимость, что уменьшает и без того низкое их сопротивление.

Процессор резистометра формирует напряжение U_0 = 5 ± 0,005 В в виде последовательности одинаковых пар прямоугольных импульсов с противоположными полярностями. Импульсный ток проходит через делитель напряжения, состоящий из сопротивления раствора в камере сенсора и постоянного резистора R_R. В положительном импульсе тока измеряется падение напряжения на резисторе R_R и по его значению установленная в процессор программа вычисляет величину сопротивления раствора в рабочей камере сенсора.

Все проточные сенсоры изготовлены в стеклянных трубках и работают в растворах с произвольными концентрациями. Калибровку сенсоров производили на модельных растворах электролитов NaCl, NaOH, Na_2CO_3, CH_3COOH. Наиболее надежные результаты получаются в разбавленных растворах (до 0,02М), для которых существуют общепринятые табличные данные. Благодаря низким концентрациям табличные функции удельной $\kappa = f(C)$ и эквивалентной $\lambda = f(C)$ электропроводности [1] аппроксимируются линейным законом, что обеспечивает наибольшую точность сравнения опытных и справочных данных по наклону $d\lambda/dC$ и $d\kappa/dC$.

ВЫПОЛНЕНИЕ РАБОТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение всех характеристик сенсоров выполняли в процессе их калибровки. Для этого сначала готовили раствор эталонного вещества с точно определенной концентрацией C_0, и путем его постепенного разбавления дистиллированной водой получали серию 1–N растворов с уменьшающимися концентрациями C_0–C_N. В каждом из растворов измеряли сопротивление R_0–R_N.

На рис. 2 можно видеть, что экспериментальный график разведения получен без разброса точек, что указывает на хорошую точность показаний сенсора. Отметим, что экспериментальные данные в калибровочных растворах расположены в области, включающей большие концентрации, до 1М, тогда как область точных справочных данных более чем на порядок меньше.

График на рис. 2 использовался для начальной оценки параметра K_S сенсора совмещением линий аппроксимации, построенных по опытным данным (пустые квадраты аппроксимированы уравнением $\kappa = K_{S1}\times(C\times 0{,}001)$) и по точным справочным данным (фиолетовые точки при C < 0,02М).

Из рис. 2 видно, что по совпадению наклонов теоретической и опытной зависимостей $\kappa = f(C)$

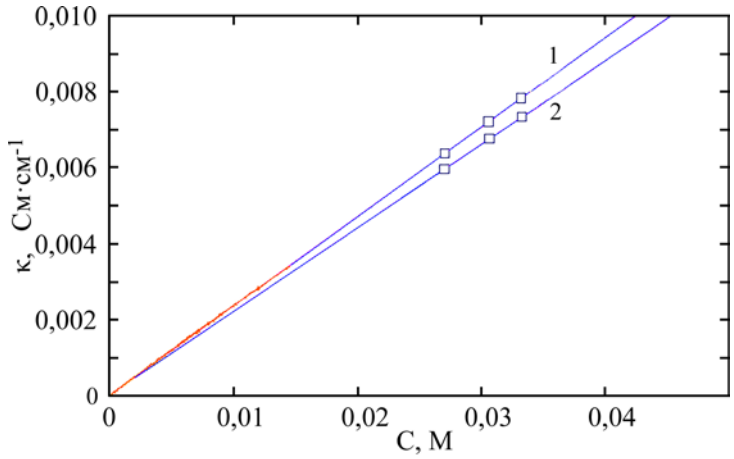


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности раствора NaOH от концентрации по результатам калибровки сенсора КСН-19 при t = 19 °С. Оранжевая линия – справочные данные [9], точки – данные эксперимента. *1* – точный; *2* – неточный выбор параметров сенсора.

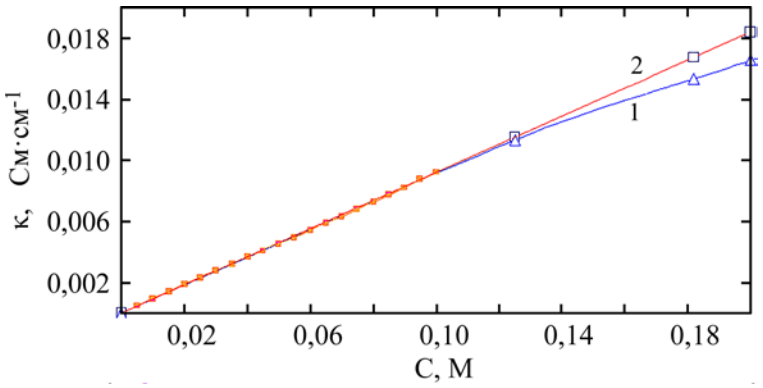


Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности раствора NaCl от концентрации по результатам калибровки сенсора КСН-19 при 22 °С. *1* – данные эксперимента, аппроксимированные уравнением (*4*); *2* – справочные данные [9].

на полномасштабном графике оценивать значения параметров сенсора можно, но только ориентировочно, в первом приближении. Точная оценка параметров сенсора производится далее на графиках в мелком масштабе.

Вопросы оценок точности в статье мы рассматривать не будем, для этого есть специальные стандартизованные процедуры. Наша задача состоит только в том, чтобы рассмотреть количественные характеристики сенсора и технику их практического использования. Тем не менее нужно иметь в виду следующее. Резистометры КСН-19–КСН-23 сконструированы для работы в относительно разбавленных растворах. Точность выполняемых ими измерений определяется величиной настроечного резистора R_R = 671 Ом, встроенного в схему резистометра. На графиках рис. 3 видно, что в этой схеме резистометров ошибка показаний будет меньше ±2%, если показания располагаются в интервале 200–6000 Ом (Log(R) = 2,7–4,1).

Для измерений, проводимых в концентрированных растворах кислот или щелочей при показаниях R ~ 20–50 Ом, должен использоваться другой настроечный резистор R_R с меньшим номиналом. В резистометре он легко подключается как элемент соответствующего диапазона. Понятно, что в каждом диапазоне необходима отдельная калибровка, и параметры сенсора будут иметь разные значения.

На всех приведенных здесь графиках справочные данные [9] теоретической зависимости $\kappa = f(C)$ для 18 °С аппроксимированы уравнением (4):

$$\kappa = 0{,}0004+0{,}087 \times C - 0{,}0131 \times C^2. \qquad (4)$$

Для других температур вводится поправка, пропорциональная изменению температуры (t–18) из расчета температурного наклона электропроводности $d\kappa/dt$, в среднем составляющего ~ 2% на один градус Цельсия. Для отдельных веществ можно использовать более точные справочные данные. Поправка на нестандартную температуру учитывается в программе компьютерной обработки данных калибровки.

На рис. 4 и 5 в двух масштабах показано, каким образом согласуются точные справочные данные теоретической зависимости $\kappa = f(C)$ и данные калибровочного эксперимента с использованием параметров сенсора. На графиках рис. 4 в области C < 0,04М в мелком масштабе

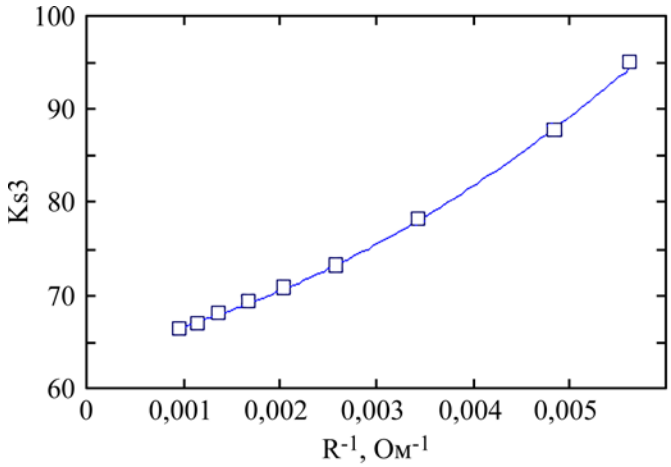


Рис. 6. Зависимость параметра K_{S3} от обратного сопротивления ($1/R$) по показаниям резистометра в процессе калибровки сенсора КСН-23 по растворам Na_2CO_3, t = 24 °С. Точки – экспериментальные данные, линия – их аппроксимация полиномом 3 порядка

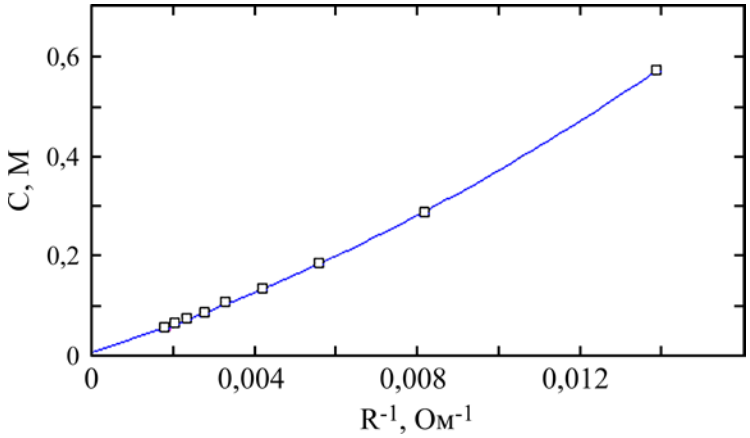


Рис. 7. Зависимость концентрации NaOH от обратного сопротивления по показаниям резистометра в процессе калибровки сенсора КСН-23, t = 24 °С. Точки – экспериментальные данные, линия – их аппроксимация полиномом $C = 0{,}0075+25{,}575\times(R^{-1})+1086{,}6(R^{-1})^2$.

хорошо видно результат сравнения при точном (1 – K_{S1} = 235) и при неточном (2 – K_{S1} = 220) выборе параметра K_{S1}.

Такие же данные на рис. 5 приведены в мелком масштабе и максимально точно показывают теоретический участок. Так как этот участок локализован в области малых концентраций NaCl C < 0,1М, он имеет практически линейную форму.

Промежуточный размерный параметр K_{S1} (См·см$^{-1}$·г-экв$^{-3}$) используется как второй шаг для точного определения параметров сенсора путем подбора его значения. Для сенсора КСН-19 в растворах NaCl значение K_{S1} на рис. 5 подбиралось таким образом, чтобы теоретическая (линия *2*) и экспериментальная (линия *1*) зависимости полностью совпадали.

Графики для других веществ и условий качественно аналогичны показанному на рис. 2. Они иллюстрируют высокое качество результатов калибровки, но непосредственно не дают информации о цели эксперимента – определить концентрацию анализируемого вещества. Эта цель достигается дальнейшей математической обработкой всей совокупности данных.

Переменное значение параметра K_{S3} в интервале 31–41 Моль·Ом на рис. 6 определялось по данным калибровочного ряда по формуле $\kappa = K_{S3}\times R$. Здесь показан график зависимости $K_{S3} = f(1/R)$ для сенсора КСН-23 в растворе Na_2CO_3.

На рис. 7 представлен конечный результат калибровки – зависимость концентрации изучаемого вещества (NaOH) от сопротивления, которое формируется резистометром в процессе калибровки. Этот результат позволяет автоматически устанавливать неизвестную концентрацию раствора по величине сопротивления, которое выдает тот же резистометр и сенсор. Отметим, что на однотипных рис. 6 и 7 похожие графики аппроксимированы разными выражениями. Этот элемент алгоритма обработки опытных данных, один из многих других, влияет на значения определяемых параметров сенсора. Именно по этой причине параметры сенсоров можно использовать для оценок результатов измерений только

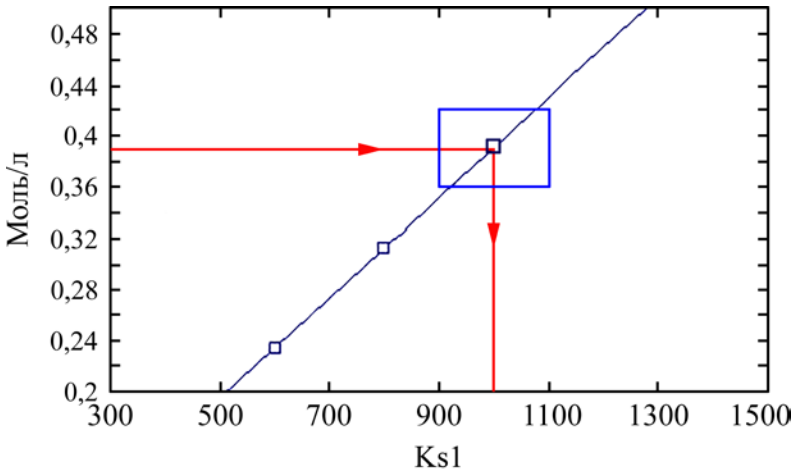


Рис. 8. Способ нахождения константы K_{S1} по выделенной области.

Таблица 1. Параметры сенсора КСН-22 в растворах NaOH и NaCl

КСН-22	K_S, см$^{-1}$	K_{S1}, См·см$^{-1}$ г-экв$^{-3}$	K_{S3}, г-экв ·Ом
NaOH	2,45	200–210 K_{S1} = 198,28–231,63×(C) +203,04×(C)^2	12–20 K_{S3} = 11,469–3,7515(1/R)+14718(1/R)^2
NaCl	4,15	150–293 K_{S1} = 198,28–231,63×(C) +203,04×(C)^2	20–32 K_{S3} = 20,681+631,31(1/R)+3498,7(1/R)^2

Таблица 2. Параметры сенсора КСН-23 в калибровочных растворах

Раствор	λ^0, Ом$^{-1}$·г-экв$^{-1}$ ·см^2	K_S, см$^{-1}$	K_{S1}, См·см$^{-1}$· г-экв$^{-3}$	K_{S3}, г-экв ·Ом
NaOH	244	7,00	100	41–31 K_{S3} = 30,336+302,73(1/R)+34710(1/R)^2
NaCl	97,5	5,50	85	71–62 K_{S3} = 60,666+1526,5(1/R)–10004(1/R)^2
Na_2CO_3	169,5	5,2	60	95–66 K_{S3} = 64,06+2000(1/R) +603099(1/R)^2
NaOH + NaCl, 1:2	146,3	13	1000	69,8–45,5 K_{S3} = 43,945+461,27(1/R)+60018(1/R)^2
NaOH + NaCl, 2:1	195,2	11	700–200	61,2–36,1 K_{S3} = 34,233+294,55(1/R)+43457(1/R)^2
H_2SO_4	361	0,3		
CH_3COOH	41	5,5		

в условиях (приборы, растворы, алгоритмы), соответствующих процессу калибровки.

Оценим еще один полезный способ определения, показанный на рис. 8. Технически удобно последовательно выделять достаточно узкую область предполагаемого решения и анализировать зависимость в очень мелком масштабе. В данном случае на калибровочном растворе NaOH+NaCl 1:2 определяли значение параметра K_{S1} в точке с суммарной концентрацией 0,39М. Ожидаемое значение K_{S1} было равно 1000, поэтому рассматривали выделенную область 0,2–0,5М и в ней подтвердили значение K_{S1} = 1000. Можно выделить еще более узкую область и определить искомый параметр точнее. В этом примере параметр *Ks1* имеет постоянное значение, однако в других условиях (растворы, конструкции сенсоров, алгоритмы) он может быть зависящим от концентрации, как видно из табл. 1, и тогда будет необходимой точность определения.

Представляется интересным сравнить значения характерных параметров сенсоров в различных калибровочных растворах. В табл. 1 приведены наиболее полные и согласованные данные для сенсоров КСН-22 и КСН-23.

Как видно из табл. 1 и 2, все характерные параметры сенсоров оказываются зависящими от вида вещества, по которому производится калибровка. В том числе это наблюдение относится и к общепринятой «константе сенсора» K_S. Формально параметр K_S как соотношение L/S,

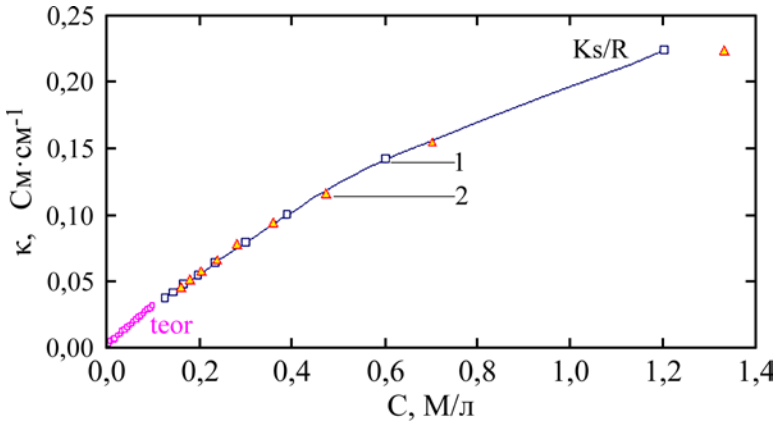


Рис. 9. Экспериментальные калибровочные кривые сенсора КСН-23 в растворах NaOH+NaCl при соотношении NaOH:NaCl 1:2 (*1* – квадраты) и 2:1 (*2* – треугольники). Значение κ определяли по выражению $\kappa = K_S/R$.

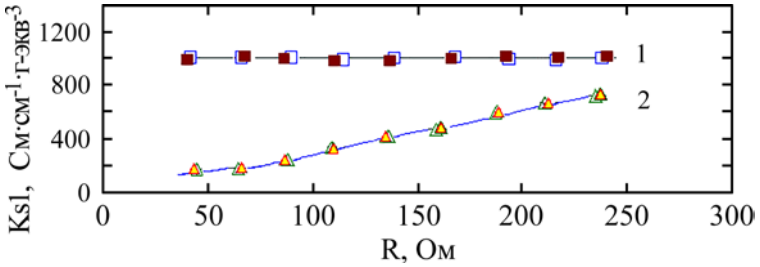


Рис. 10. Зависимость параметра K_{S1} от показания сенсора для растворов NaOH+NaCl при соотношении NaOH:NaCl 1:2 (*1* – квадраты) и 2:1 (*2* – треугольники).

имеющее в соответствии с содержанием закона Ома чисто геометрическое происхождение, должен бы быть постоянной величиной. Именно в таком понимании производители промышленных сенсоров приводят значения постоянных K_S в инструкциях по их использованию. Однако разработчиками уточняется химико-аналитическая область применения сенсоров. Для сенсоров, предназначенных к работе в широкой области концентраций и веществ, указывают различающиеся значения параметра K_S на дискретных участках. Например, в кондуктометрическом датчике проводимости/концентрации жидких продуктов CombiLyz AFI4/AFI5 [8] для интервалов 0–500 мкСм/см и 0–1000 мСм/см имеется 14 вариантов для проводимости и четыре предустановки для концентрации.

Таким образом, факт зависимости K_S от физико-химических свойств анализируемой среды учитывается, но явно не декларируется, что дает разработчикам оборудования формальные основания применять к параметру K_S термин «константа».

В основе этой наблюдаемой закономерности лежит тот очевидный факт, что работа кондуктометрических сенсоров основана на законах теории электропроводности электролитов. При этом различные вещества-ионофоры (ионы или диссоциирующие на ионы нейтральные вещества) различаются между собой с точки зрения электропроводности фундаментальной характеристикой разбавленных ($C \to 0$) растворов. Это физическая V^0 (скорость движения иона при единичном градиенте потенциала *dE/dx* 1 В/см ($см^2 \cdot с^{-1} \cdot В^{-1}$)) или электрохимическая λ^0 (эквивалентная электропроводность ($Ом^{-1}\,см^2\,моль^{-1}$)) подвижность:

$$\lambda^0 = V^0 \times F. \qquad (5)$$

Эти параметры связаны между собой уравнением Нернста-Эйнштейна:

$$D = V^0 \times \left(\frac{R^* T}{zF} \right), \qquad (6)$$

где D – коэффициент диффузии; F – число Фарадея; R^* – газовая постоянная; T – температура в шкале Кельвина; z – заряд иона.

Отметим, что в соответствии с законом Кольрауша величина ионной подвижности нейтральных ионофоров-молекул является суммой подвижностей составляющих ее ионов. Уравнения (5) и (6) однозначно связывают между собой все три характерные транспортные константы каждого вида ионов – D, λ^0 и V^0 и позволяют пересчитывать их из одного в другой. Понятно, что различие ионных подвижностей калибровочных веществ проявляется как фактор, сложным образом влияющий на показания сенсора в соответствующих растворах разных веществ одинаковой концентрации.

Можно было предположить, что в однотипных веществах с одинаковыми

зарядовыми числами аниона и катиона чем меньше ионная подвижность, тем большее будет сопротивление, показанное сенсором, и тем меньше будет рассчитанная по калибровочным данным величина «постоянной сенсора» K_S. Однако, как видно из табл. 1 и 2, это предположение не подтверждается экспериментальными наблюдениями. Реальные связи между параметрами сенсоров более сложные и неоднозначные. Это явно можно видеть на рис. 9 и 10, где приведены данные для двух похожих калибровочных растворов NaOH+NaCl в соотношении 1:2 (*1*) и 2:1 (*2*). Несмотря на, казалось бы, очень близкие свойства обоих растворов, на практически совпадающие графики экспериментальных функций $\kappa = f(C)$, разными оказались значения параметра K_S (соответственно 13 и 11), а форма зависимости $K_{S1}(R)$ различается даже качественно. Опыты были проверены дважды в разные дни, алгоритмы обработки одинаковы, и итоговые зависимости $K_{S1}(R)$ на рис. 10 воспроизвелись практически полностью. Этот факт подтверждает достоверность указанных заключений, следующих из данных этого эксперимента.

Поэтому корректно можно лишь использовать выражения, получаемые описанными алгоритмами применительно к конкретному калибровочному раствору.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрение процедуры калибрования кондуктометрических сенсоров показывает, что их главная характеристика K_S, обозначаемая термином «константа сенсора», в действительности является условным параметром, числовое значение которого зависит не только от типа и конструкции сенсора, но и от области его эксплуатации – химического типа определяемого вещества или комбинации веществ. Приближенно значение «константы» можно оценить из геометрических параметров рабочей зоны сенсора.

Все другие характеристики сенсора также являются переменными величинами, но зависящими не только от химического типа раствора, но и от его концентрации. В виде функциональных зависимостей они могут быть определены путем обработки данных калибровки сенсора и справочных данных о физико-химических свойствах среды, в которой производится измерение.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Реут, О.П., Куличенков, В.П., Чепуркин, А.А., *Методы и приборы контроля водно-химического режима ТЭС.* Минск: БНТУ, 2015. 73 с.
2. Афанасьев, Д.С., Бардакова, Е.А., Быстряков, Д.С., Аналитический обзор датчиков летучих веществ для интернета вещей. *Информационные технологии и телекоммуникации*, 2016, т. 4, № 4, с. 1.
3. Kirichek, R., Koucheryavy, A., Internet of Things Laboratory Test Bed, *Lecture Notes in Electrical Engineering*, 2016. p. 485.
4. ГОСТ 22729-84, Анализаторы жидкостей ГСП. Общие технические условия.
5. Кучерявый, А.Е., Интернет Вещей. *Электросвязь,* 2013, № 1, с. 21.
6. Кострикин, Ю.М., Мещерский, Н.А., Коровина, О.В., *Водоподготовка и водный режим энергообъектов низкого и среднего давления.* Справочник, М.: Энергоатомиздат, 1990. 254 с.
7. Левшина, Е.С., Новицкий, П.В., *Электрические измерения физических величин.* Ленинград: Энергоатомиздат, 1983. 320 с.
8. ГОСТ 22171-90, *Анализаторы жидкости кондуктометрические лабораторные. Общие технические условия.*
9. *Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов. Электродные процессы*, Том 3. Издание 2. М-Л.: Химия, 1965. 1005 с.
10. Washburn, E.W., *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology.* N-Y: National research council of the USA, 2003, (6), 511 p.
11. Zoski, Cynthia G., *Handbook of Electrochemistry*. Las Cruces, New Mexico, USA: Elsevier, 2007. 935 p.
12. Ершов, А.М., Маслов, А.А., Совлуков, А.С., Фатеев, В.Я., и др., Измерение концентраций веществ в водных растворах, *Вестник Мурманского технического университета*, 2006, т. 9, № 3, с. 36.
13. ГОСТ РФ 22171-90, *Анализаторы жидкости кондуктометрические лабораторные.*
14. Кошель, Н.Д., Смирнова, Е.В., Кошель, С.А., Исследование обменных процессов в ионитах в электрических полях методом компьютерной резистометрии. Часть 2. Методы и техника, *ЭОМ*, 2018, т. 54, № 5, с. 56.

Summary

The process of the calibration of flow-through conductometric sensors of electrical conductivity and their concentration in solutions of NaOH, NaCl, Na_2CO_3 is investigated. Two-electrode sensors in glass tubes were used, with platinum electrodes in combination with the developed resistometer. The measuring system resistometer-sensor KSN-19, KSN-22, and KSN-23 operates on a pulsed alternating current with a frequency of 4 kHz. The calibration dependences of the concentration-resistance sensors in the indicated solutions were measured. Three main parameters of the sensors were determined by means of special software processing of the calibration data and their comparison with precise reference functions, namely, the “sensor constant” K_S, K_{S1}, and K_{S3}. It is shown that all characteristic parameters of sensors depend on the chemical composition of the analyzed medium and are not constants. Theoretical substantiations of the observed regularity are given.

Keywords: conductometric sensor, electrical conductivity, calibration, sensor constant, ion mobility, resistometer

Расчет максимального числа зон продольной периодической локализации дрейфующих электронов в металлическом проводнике с электрическим током проводимости

М. И. Баранов

Научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт «Молния» Национального технического университета «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, 61013, Украина, e-mail: baranovmi@kpi.kharkov.ua

Поступила в редакцию 28.12.2020
После доработки 25.01.2021
Принята к публикации 26.01.2021

Приведены результаты приближенного расчета максимального значения квантового числа $n = n_m$ для квантованных стоячих продольных электронных полуволн де Бройля длиной $\lambda_{ezn}/2 = l_0/n$ и соответственно максимального числа n_m квантованных зон продольной периодической локализации длиной Δz_{nh} дрейфующих свободных электронов в цилиндрических проводниках конечных размеров (длиной l_0 и радиусом r_0) с аксиальным током проводимости $i_0(t)$ указанных видов и амплитудно-временных параметров (АВП). При этом учитывались квантово-волновая природа электрического тока проводимости $i_0(t)$ различных видов (постоянного, переменного и импульсного) и АВП в металлических проводниках. Результаты верификации полученного расчетного квантово-механического соотношения для определения квантового числа n_m указывают на его правомерность (работоспособность) в таких прикладных областях инженерии, как высоковольтная сильноточная импульсная техника и электрофизическая обработка металлов сильным электромагнитным полем и давлением большого импульсного тока.

Ключевые слова: металлический проводник, электрический ток проводимости, квантованные продольные электронные волны де Бройля, квантованные зоны продольной локализации дрейфующих электронов в проводнике

УДК 621.3.01:621.313
https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.4.43

СОСТОЯНИЕ И АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Электрический ток проводимости $i_0(t)$ различных видов, включая постоянный, переменный и импульсный, и амплитудно-временных параметров (АВП) в металлических проводниках тех или иных конструкций (исполнений), как известно, имеет квантово-волновую природу [1–3]. В этой связи поведение в пространстве и во времени t дрейфующих под действием приложенного к противоположным краям таких проводников электрического напряжения $u_0(t)$ коллективизированных свободных электронов в их кристаллических структурах подчиняется некоторым квантованным (дискретным) волновым ψ_n-функциям Шредингера, характеризующимся собственными целыми числами $n = 1,2,3...$, получившими в квантовой физике (волновой механике) название квантовых чисел [4]. При этом конечное максимальное значение квантового числа n в общем случае оказывается равным n_m. При практических расчетах дрейфа свободных электронов в рассматриваемых проводниках с электрическим током проводимости $i_0(t)$ различных АВП указанное значение квантового числа n_m подлежит отдельному определению. Продольные квантованные волновые $\psi_{nz}(z,t)$-функции Шредингера применительно к цилиндрическому проводнику с продольной осью OZ и аксиальным током $i_0(t)$ произвольных АВП носят гармонический характер и приводят к возникновению в его микро- и макроструктурах квантованных стоячих продольных электронных волн де Бройля длиной λ_{ezn}, описывающих в таком проводнике движение вдоль координаты z указанных электронов [2]. Ранее было установлено, что вдоль металлического проводника длиной l_0 с током $i_0(t)$ всегда размещается только целое число n квантованных стоячих полуволн де Бройля длиной $\lambda_{ezn}/2$, удовлетворяющих соотношению [1]: $n\lambda_{ezn}/2 = l_0$. Минимальное значение величины $\lambda_{ezn}/2$ как раз и будет определяться максимальным значением квантового числа n, то есть n_m. Кроме того, этим квантовым числом n_m будет определяться и максимальное число продольных волновых электронных пакетов (ВЭП), периодически возникающих вдоль длины l_0 проводника с электрическим током $i_0(t)$ и каждый из которых содержит один относительно «горячий» продольный участок длиной Δz_{nh} и один относительно «холодный» продольный участок длиной Δz_{nc} [2, 5]. Причем для каждого ВЭП

© Баранов М.И., Электронная обработка материалов, 2021, **57**(4), 43–48.

проводника с током $i_0(t)$ различных видов и АВП будет всегда выполняться равенство [2]:

$$\lambda_{ezn}/2 = (\Delta z_{nh} + \Delta z_{nc}).$$

В [1–3] были изложены элементы теории продольной периодической локализации дрейфующих свободных электронов в цилиндрическом проводнике с электрическим аксиальным током $i_0(t)$ различных видов и АВП. Характерной особенностью такой локализации дрейфующих вдоль проводника электронов является то, что значения их усредненной объемной плотности n_{eh} на «горячих» продольных участках в предельном случае при $n \to n_m$ будут существенно превышать (максимум в 3,5 раза) значения усредненной объемной плотности n_{ec} дрейфующих электронов на «холодных» продольных участках того же проводника [1–3].

Выполнение неравенства вида $n_{eh}/n_{ec} > 1$ будет приводить к тому, что удельная мощность тепловых (джоулевых) потерь на «горячих» продольных участках проводника будет значительно превышать удельную мощность подобных потерь на его «холодных» продольных участках. А раз так, то и температура нагрева током $i_0(t)$ его «горячих» продольных участков будет существенно больше температуры соответствующего нагрева «холодных» продольных участков проводника. Особенно явно (резко) это отличие в температурах джоулева нагрева для «горячих» и «холодных» продольных участков проводников будет проявляться в аварийных режимах работы кабельно-проводниковой продукции (КПП) силовых электрических цепей энергообъектов (например, при коротком замыкании (КЗ) или больших токовых перегрузках в них) [6] и штатных режимах работы токонесущей цилиндрической ошиновки мощных высоковольтных генераторов импульсных токов (ГИТ) [7], когда амплитуда плотности δ_{0m} тока в поперечных сечениях проводников станет принимать численное значение порядка 0,1 кА/мм^2 и более. В указанных режимах работы КПП ее «горячие» продольные участки будут перегреваться и выходить из строя [8]. При этом температура нагрева медных жил КПП для их «горячих» продольных участков (при $\delta_{0m} \approx 0{,}4$ кА/мм^2 длиной (шириной) около $\Delta z_{nh} \approx 5{,}3$ мм [2]) может превышать температуру плавления T_m меди Cu ($T_m \approx 1083$ °C [9]) и вызывать воспламенение поясной (защитной) изоляции КПП, что чревато возникновением пожара как на энергетическом объекте, так и в сети потребителя электроэнергии.

Опытные данные, приведенные на рис. 1 для оцинкованного стального провода радиусом $r_0 = 0{,}8$ мм и длиной $l_0 = 320$ мм (при толщине его цинкового покрытия $\Delta_0 = 5$ мкм), включенного в разрядную цепь мощного высоковольтного ГИТ с апериодическим импульсом аксиального тока $i_0(t)$ временной формы 9 мс/160 мс при $\delta_{0m} \approx 0{,}37$ кА/мм^2 и $n = 1$ [7], как раз наглядно и демонстрируют такую возможность наступления локального расплавления токонесущей части КПП посередине этого стального провода на его единственном «горячем» продольном участке длиной (шириной) $\Delta z_{nh} \approx 7$ мм. На практике при эксплуатации разнообразной КПП требуется знать локальные зоны перегрева ее токонесущих частей в аварийных (например, при сетевых КЗ) и штатных (например, в цепях мощных ГИТ) режимах ее работы и прогнозировать как их число, так и места их возможного появления вдоль используемой в силовых цепях КПП.

Рис. 1. Опытная демонстрация локального расплавления оцинкованного стального провода ($r_0 = 0{,}8$ мм; $l_0 = 320$ мм; $\Delta_0 = 5$ мкм) разрядным импульсом аксиального тока $i_0(t)$ временной формы 9 мс/160 мс от мощного ГИТ ($\delta_{0m} \approx 0{,}37$ кА/мм^2) в зоне его единственного ($n = 1$) «горячего» продольного участка длиной $\Delta z_{nh} \approx 7$ мм, остывающего на воздухе и огнестойком асбестовом полотне [8].

Заметим, что температура нагрева на единственном ($n = 1$) «горячем» продольном участке используемого в указанном эксперименте оголенного (без изоляции) биметаллического провода (см. рис. 1) составляла не менее температуры плавления его стального основания (~ 1535 °C [10]), а температура нагрева на его двух «холодных» продольных участках длиной $\Delta z_{nc} \approx 156{,}5$ мм с закрепленными на болтовых соединениях краями не превышала температуру плавления его цинкового покрытия (~ 419 °C [10]). В этой связи в области как электроэнергетики, силовой электротехники и высоковольтной импульсной техники, так и электрофизической обработки металлов большими импульсными токами необходимо уметь количественно определять максимальное значение квантового числа $n = n_m$ для продольных квантованных полуволн де Бройля длиной $\lambda_{ezn}/2 = l_0/n$ и соответственно максимального числа n_m квантованных зон продольной периодической локализации длиной Δz_{nh} дрейфующих электронов в цилиндрических проводниках с электрическим током $i_0(t)$ различных видов и АВП.

Цель статьи – расчетное определение максимального значения квантового числа $n = n_m$ продольных электронных полуволн де Бройля длиной $\lambda_{ezn}/2 = l_0/n$ и соответственно максимального числа n_m квантованных зон продольной периодической локализации длиной Δz_{nh} дрейфующих свободных электронов в металле цилиндрического проводника с электрическим аксиальным током $i_0(t)$ различных видов и АВП.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим уединенный сплошной прямолинейный круглый цилиндрический проводник радиусом r_0 и длиной $l_0 >> r_0$ (рис. 2), по которому в его продольном направлении протекает аксиальный электрический ток проводимости $i_0(t)$ произвольных АВП. Пусть геометрические размеры проводника и АВП электрического тока $i_0(t)$ допускают его практически равномерное распределение по поперечному сечению S_0 рассматриваемого проводника. Считаем, что продольное распределение дрейфующих коллективизированных свободных электронов в проводнике подчиняется одномерным (продольным) квантованным волновым $\psi_{nz}(z,t)$-функциям Шредингера [4].

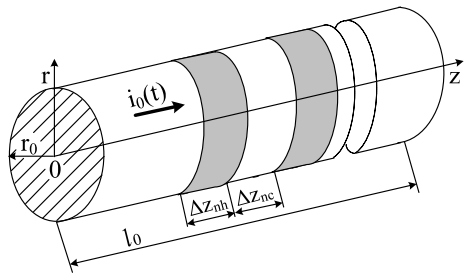


Рис. 2. Общий вид круглого цилиндрического проводника длиной l_0 и радиусом r_0 с аксиальным током проводимости $i_0(t)$, где Δz_{nh}, Δz_{nc} – соответственно длины (ширины) «горячего» и «холодного» продольных участков проводника [2].

С учетом квантово-механического подхода к продольному распределению дрейфующих свободных электронов в кристаллической структуре исследуемого проводника расчетным путем требуется определить в принятом приближении максимальное значение квантового числа $n = n_m$ для продольных электронных полуволн де Бройля длиной $\lambda_{ezn}/2 = l_0/n$ и соответственно максимальное число n_m квантованных зон продольной периодической локализации длиной Δz_{nh} указанных электронов в круглом цилиндрическом проводнике с аксиальным током $i_0(t)$ различных видов и АВП.

ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Запишем для рассматриваемого металлического проводника с дрейфующими в нем свободными электронами закон сохранения его элементарных носителей электричества в следующем виде:

$$n_{eh}\Delta z_{nh}S_0 n_m + n_{ec}\Delta z_{nc}S_0 n_m \approx n_{em}l_0 S_0, \qquad (1)$$

где n_{em} – усредненная объемная плотность свободных электронов в металле проводника до протекания по нему аксиального тока проводимости $i_0(t)$.

Как известно, величина n_{em} равна концентрации N_0 атомов металла проводника, умноженной на его валентность, определяемую числом неспаренных связанных электронов на валентных электронных подоболочках данных атомов (например, для меди Cu, цинка Zn и железа Fe валентность равна двум [4, 10]). Концентрация N_0 ($м^{-3}$) атомов в металле проводника с его массовой плотностью d_0 (кг/$м^3$) до начала протекания по нему тока $i_0(t)$ определяется известной формулой [4]:

$$N_0 = d_0(M_a \times 1{,}6606\times 10^{-27})^{-1}, \qquad (2)$$

где M_a – атомная масса металла проводника, указанная в периодической системе химических элементов Менделеева и практически равная массовому числу ядра атома металла проводника, исчисляемому в атомных единицах массы (одна атомная единица массы равна примерно $1{,}6606\times 10^{-27}$ кг [10]).

Объемные плотности дрейфующих под действием приложенного напряжения $u_0(t)$ к проводнику с током $i_0(t)$ электронов на его «горячих» n_{eh} и «холодных» n_{ec} продольных участках могут быть при $n \to n_m$ рассчитаны по следующим приближенным аналитическим соотношениям [2]:

$$n_{eh} \approx 4\pi n_{em}[8 + (\pi - 2)^2]^{-1}; \qquad (3)$$

$$n_{ec} \approx \pi(\pi - 2)n_{em}[8 + (\pi - 2)^2]^{-1}. \qquad (4)$$

Что касается длины Δz_{nh} «горячего» продольного участка рассматриваемого проводника с током $i_0(t)$, то она определяется приближенным соотношением вида [2]:

$$\Delta z_{nh} \approx e_0 n_{em} h(m_e \delta_{0m})^{-1}[8 + (\pi - 2)^2]^{-1}, \qquad (5)$$

где $e_0 = 1{,}602\times 10^{-19}$ Кл – модуль электрического заряда электрона [4]; $h = 6{,}626\times 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка [4]; $m_e = 9{,}109\times 10^{-31}$ кг – масса покоя электрона [4]; $\delta_{0m} \approx I_{0m}/S_0$ – амплитуда плотности электрического тока в материале проводника; I_{0m} – амплитуда электрического тока проводимости $i_0(t)$.

Для длины Δz_{nc} внутреннего «холодного» продольного участка рассматриваемого проводника с электрическим током проводимости $i_0(t)$ имеем [2]:

$$\Delta z_{nc} \approx l_0 n_m^{-1} - e_0 n_{em} h (m_e \delta_{0m})^{-1} [8 + (\pi - 2)^2]^{-1}. \quad (6)$$

После подстановки (3)–(6) в (1) и элементарных преобразований для максимального значения квантового числа $n = n_m$ продольных электронных полуволн де Бройля длиной $\lambda_{ezn}/2 = l_0/n$ и максимального числа n_m квантованных зон продольной периодической локализации длиной (шириной) Δz_{nh} в исследуемом проводнике получаем:

$$n_m \approx m_e \delta_{0m} l_0 (e_0 n_{em} h)^{-1} K_0, \quad (7)$$

где $K_0 = \{[8+(\pi-2)^2]^2 - \pi(\pi-2)[8+(\pi-2)^2]\} \times [\pi(6-\pi)]^{-1}$ – коэффициент, численно равный примерно 5,922.

Из анализа расчетного соотношения (7) и результатов квантово-механических расчетов продольного волнового распределения дрейфующих свободных электронов в цилиндрическом проводнике с электрическим током $i_0(t)$ различных видов и АВП, приведенных в [1–3], следует, что для обеспечения меньшей расчетной погрешности выбор квантового числа n_m по (7) необходимо выполнять для тех случаев, когда значения длины l_0 проводника по электротехнологическим условиям его работы в электрической цепи и длины $\lambda_{ezn}/2$ в нем продольных квантованных электронных полуволн де Бройля будут минимально возможными, а значение амплитуды δ_{0m} плотности тока в металле проводника по условиям его термической стойкости – максимально возможным и соответственно когда значение длины Δz_{nh} его «горячих» продольных участков будет минимальным. Приняв, что в ранее указанном круглом сплошном стальном проводе (r_0 = 0,8 мм; l_0 = 290 мм; $n_{em} = 16{,}82 \times 10^{28}$ м$^{-3}$ [2]) вдоль его продольной оси OZ (см. рис. 2) протекает апериодический импульс аксиального электрического тока $i_0(t)$ временной формы 9 мс/160 мс ($\delta_{0m} \approx$ 0,37 кА/мм^2 [2, 8]), из (7) для максимального значения квантового числа $n = n_m$ продольных электронных полуволн де Бройля длиной $\lambda_{ezn}/2 = l_0/n$ и соответственно максимального числа n_m квантованных зон продольной периодической локализации длиной (шириной) $\Delta z_{nh} \approx$ 5,7 мм по (5) его дрейфующих свободных электронов следует, что $n_m \approx 32$.

ВЕРИФИКАЦИЯ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ РАСЧЕТНОЙ ОЦЕНКИ КВАНТОВОГО ЧИСЛА n_m

Проверку истинности (работоспособности) формулы (7) для выбора максимального значения квантового числа $n = n_m$ в первом приближении выполним путем сравнения результатов расчета величины n_m по (7) и ранее рекомендованному соотношению, имеющему следующий вид [2]:

$$n_m = 2n_0^2, \quad (8)$$

где n_0 – главное квантовое число для атомов металла рассматриваемого проводника, равное числу электронных оболочек в этих атомах и соответственно номеру периода в периодической системе химических элементов Менделеева, которому этот металл проводника принадлежит (например, для меди Cu, цинка Zn и железа Fe $n_0 = 4$ [4]).

Видно, что формула (8) не учитывает влияния АВП тока $i_0(t)$ и геометрических параметров проводника на выбор квантового числа n_m. Данная формула была получена на основании научной гипотезы автора о том, что максимальное число разновидностей свободных электронов по их орбитальному l, магнитному m_l и спиновому m_s квантовым числам в металле проводника равно максимальному числу $2n_0^2$ связанных электронов в его атомах с одинаковым главным квантовым числом n_0. Из (8) для стального провода ($n_0 = 4$) с импульсным током $i_0(t)$ указанной временной формы 9 мс/160 мс ($\delta_{0m} \approx$ 0,37 кА/мм^2) находим, что в рассматриваемом конкретном случае $n_m = 32$. Этот количественный результат совпадает с численными показателями для числа n_m, полученными по (7).

В подтверждение работоспособности полученного расчетного соотношения (7) могут указывать также и результаты расчетной оценки усредненного числа n_{0m} продольных квантованных электронных полуволн де Бройля в металлическом проводнике с аксиальным электрическим током $i_0(t)$ различных АВП, приведенные в [11]. Согласно достаточно строгому квантово-механическому подходу при определении в [11] квантового числа n_{0m} была получена следующая формула:

$$n_{0m} \approx m_e \delta_{0m} l_0 (e_0 n_{em} h)^{-1} K_m, \quad (9)$$

где $K_m \approx$ 1,414 – коэффициент, определяемый математической процедурой усреднения плотности аксиального электрического тока $\delta_0(t) \approx i_0(t)/S_0$ в исследуемом проводнике.

Сравнивая (7) и (9), можно констатировать их удивительную аналитическую схожесть, присутствие в них (этих формулах) незыблемых мировых констант и идентичных величин δ_{0m}, l_0 и n_{em}, характерных для рассматриваемого электрического тока проводимости $i_0(t)$ и металлического проводника. При этом нам не следует забывать о том, что эти оригинальные квантово-

Рис. 3. Общий вид оцинкованного стального провода (r_0 = 0,8 мм; l_0 = 320 мм; Δ_0 = 5 мкм) после протекания по нему импульса аксиального электрического тока $i_0(t)$ временной апериодической формы 9 мс/160 мс большой плотности ($I_{0m} \approx$ 745 А; $\delta_{0m} \approx$ 0,37 кА/мм^2; n_{0m} = 9; $\Delta z_{nh} \approx$ 7 мм) [2].

механические формулы, связанные с расчетным описанием малоизученных на сегодня волновых продольных распределений дрейфующих свободных электронов в металле проводника с аксиальным током проводимости $i_0(t)$ различных видов и АВП, были получены совершенно различными путями. Из (7) и (9) видно, что имеет место неравенство вида: $n_m/n_{0m} > 1$. В действительности так и должно быть для исследуемого проводника с любым электрическим током $i_0(t)$ и любой его токонесущей (металлической) частью.

Отдельно укажем на то, что правомерность формулы (9) для определения в проводнике с электрическим током $i_0(t)$ усредненного квантового числа n_{0m} для продольных дебройлевских электронных полуволн длиной $\lambda_{ezn}/2$ была подтверждена данными выполненных на мощном высоковольтном ГИТ с непосредственным участием автора высокотемпературных экспериментов [2, 11], связанных с исследованием квантованных ВЭП и «горячих» продольных участков длиной (шириной) Δz_{nh} в оцинкованном стальном проводе (r_0 = 0,8 мм; l_0 = 320 мм; Δ_0 = 5 мкм) с протекающим в нем апериодическим импульсом тока $i_0(t)$ временной формы 9 мс/160 мс большой плотности ($\delta_{0m} \approx$ 0,37 кА/мм^2). Согласно (9), при указанных исходных данных для l_0, n_{em} и δ_{0m} искомое квантовое число будет равным $n_{0m} \approx 9$. На рис. 3 приведен общий вид этого сплошного стального провода для n_{0m} = 9 после воздействия на него в сильноточной разрядной цепи ГИТ мощного импульса тока $i_0(t)$ с указанными АВП.

На рис. 3 четко видны четыре нагретых до белого цвета каления (такому тепловому состоянию нагрева стали соответствует температура не менее 1200 ^{o}C [10]) «горячих» продольных участков длиной (шириной) $\Delta z_{nh} \approx 7$ мм, принимающих сферообразную форму из-за расплавления на них стального основания провода и вскипания в этих квантованных (n_{0m} = 9) зонах продольной периодической локализации дрейфующих свободных электронов цинкового покрытия данного провода [2, 11]. Следует отметить, что в соответствии с (5) расчетное значение параметра Δz_{nh} для рассматриваемого случая ($n_{em} = 16{,}82\times10^{28}$ м$^{-3}$; $\delta_{0m} \approx$ 0,37 кА/мм^2) оказывается примерно равным $\Delta z_{nh} \approx 5{,}7$ мм. Как видим, различия между опытными и расчетными значениями для длины (ширины) Δz_{nh} «горячих» продольных участков применительно к исследуемому стальному проводу (r_0 = 0,8 мм; l_0 = 320 мм; Δ_0 = 5 мкм) с указанным апериодическим импульсом аксиального электрического тока $i_0(t)$ не превышает 19%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании результатов, ранее выполненных с учетом закономерностей квантовой физики теоретических исследований продольного волнового распределения дрейфующих свободных электронов в изотропном металле тонкого цилиндрического проводника конечных размеров (длиной l_0 и радиусом r_0) с электрическим аксиальным током проводимости $i_0(t)$ различных видов и АВП, получено расчетное квантово-механическое соотношение (7) для приближенного определения в этом металлическом проводнике с указанным током $i_0(t)$ максимального значения квантового числа $n = n_m$ для продольных квантованных электронных полуволн де Бройля длиной $\lambda_{ezn}/2 = l_0/n$ и соответственно максимального числа n_m для квантованных зон продольной периодической локализации длиной (шириной) Δz_{nh} в нем дрейфующих под действием приложенного к его противоположным краям электрического напряжения $u_0(t)$ свободных электронов.

2. Результаты выполненной верификации полученного соотношения (7) указывают на его правомерность (работоспособность) в области как высоковольтной импульсной техники, так и электрофизической обработки металлов давлением импульсного электрического тока проводимости $i_0(t)$ большой плотности (порядка 0,1 кА/мм^2 и более).

3. Полученные результаты по приближенному расчетному выбору квантового числа n_m указывают на работоспособность научной гипотезы автора о том, что максимальное число разновидностей дрейфующих коллективизированных свободных электронов в изотропном металле рассматриваемого проводника с электрическим током проводимости $i_0(t)$ различных видов и АВП определяется максимальным числом $2n_0^2$ связанных электронов в атомах используемого в проводнике металла с одинаковым главным квантовым числом n_0.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов, М.И., Квантово-волновая природа электрического тока в металлическом проводнике и ее некоторые электрофизические макропроявления. *Електротехніка і електромеханіка*, 2014, № 4, с. 25. doi: 10.20998/2074-272X.2014.4.05.
2. Баранов, М.И., Основные характеристики волнового распределения свободных электронов в тонком металлическом проводнике с импульсным током большой плотности, *Электричество*, 2015, № 10, с. 20.
3. Baranov, M.I., Rudakov, S.V., Calculation-experimental method of research in a metallic conductor with the pulse current of electronic wave packages and de Broglie electronic half-waves. *Electrical engineering & electromechanics*, 2016, no. 6, p. 45. doi: 10.20998/2074-272X.2016.6.08.
4. Кузьмичев, В.Е., *Законы и формулы физики*. Отв. ред. В.К. Тартаковский. Киев: Наукова думка, 1989. 864 с.
5. Марахтанов, М.К., Марахтанов, А.М., Периодические изменения температуры по длине стальной проволоки, вызванные электрическим током, *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Машиностроение*, 2003, № 1, с. 37.
6. *Электротехнический справочник. Производство и распределение электрической энергии*. Том 3, Книга 1. Под общей ред. И.Н. Орлова. М.: Энергоатомиздат, 1988. 880 с.
7. Baranov, M.I., Buriakovskyi, S.G., Rudakov, S.V., The instrumental providing is in Ukraine of model tests of objects of energy, aviation and space-rocket technique on resistibility to action of impulsive current of artificial lightning. *Electrical engineering & electromechanics*, 2018, no. 4, p. 45. doi: 10.20998/2074-272X.2018.4.05.
8. Baranov, M.I., Local heating of electrical pathways of power electrical equipment under emergency conditions and overcurrents, *Russ. Electr. Eng*., 2014, vol. 85, no. 6, p. 354. doi: 10.3103/s1068371214060030.
9. Кнопфель, Г., *Сверхсильные импульсные магнитные поля*. Пер. с англ. Ф.А. Николаева, Ю.П. Свириденко. М.: Мир, 1972. 391 с.
10. Кухлинг, Х., *Справочник по физике*. Пер. с нем. под ред. Е.М. Лейкина. М.: Мир, 1982. 520 с.
11. Baranov, M.I., Rudakov, S.V., Calculation-experimental determination of middle number of the quantized longitudinal electronic semiwaves de Broglie in a cylindrical explorer with an impulsive axial-flow current. *Electrical engineering & electromechanics*, 2020, no. 2, p. 43. doi: 10.20998/2074-272X.2020.2.06.

Summary

The results of approximate calculation of the maximal value of the quantum number of $n = n_m$ for the quantized standing longitudinal electronic de Broglie half-waves $\lambda_{ezn}/2 = l_0/n$ long and, accordingly, of the maximal number of n_m of the quantized areas of the longitudinal periodic localization with the length of Δz_{nh} of drifting lone electrons in the cylindrical explorers of eventual sizes (long l_0 and radius of r_0) with the axial-flow current of conductivity of $i_0(t)$ of the indicated kinds and peak-temporal parameters (PTP) are presented, taking into account the quantum-wave nature of the electric current of conductivity of $i_0(t)$ of different kinds (permanent, variable, and impulsive) and PTP in the metallic explorers. The results of verification of the obtained calculations of the quantum-mechanical correlation for the determination of the quantum number n_m confirm its possibility to be applied in such areas of engineering as high-voltage heavy-current impulsive technique and electrophysical treatment of metals by a strong electromagnetic field and by a pressure of a large impulsive current.

Keywords: metallic explorer, electric current of conductivity, quantized longitudinal electronic de Broglie half-waves, quantized areas of longitudinal localization of drifting electrons in an explorer

Магнитная гидродинамика с приложениями к исследованию электролиза и турбулентности

И. Т. Селезов[a,*,**], **В. Н. Зайченко**[b]

[a]*Институт гидромеханики НАН Украины,*
г. Киев, 03057, Украина
[b]*Институт общей и неорганической химии НАН Украины,*
г. Киев, 03680, Украина, [*]*e-mail: igor.selezov@gmail.com*
[**]*e-mail: r2_igor71@ukr.net*

Поступила в редакцию 25.01.2021
После доработки 24.02.2021
Принята к публикации 25.02.2021

Представлены уравнения магнитной гидродинамики как континуальное моделирование при медленных движениях. Исходные уравнения магнитогидродинамической (МГД) среды линеаризуются, редуцируются и применяются к анализу сред, характеризуемых явлениями электролиза и турбулентности. Представлен континуальный подход к электролизу и турбулентности, а в реальных текущих исследованиях рассматриваются локальные модели. Осуществлены постановка задачи и ее анализ при убывании плотности МГД-поля от плоской стенки. Охарактеризованы экспериментальные исследования применительно к движителям в морской воде.

Ключевые слова: магнитная гидродинамика (МГД), электролиз, турбулентность, линеаризация, плоская стенка, убывание плотности, локальная модель, движитель, морская вода

УДК 537.84
https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.4.49

ВВЕДЕНИЕ

Магнитогидродинамическая (МГД) среда рассматривается как сплошная [1]. Предполагается такой континуальный подход использовать при исследовании электролиза и турбулентности. В этом случае локальные явления, например схлопывание пузырька в электролизе, не описываются указанной моделью. В электрохимии данный континуальный подход применялся для исследования нестационарной диффузии [2].

Возможность моделирования турбулентности как сплошной среды, то есть применение континуального подхода, рассматривается в [3], но оно на сегодня мало развито. Поэтому в большинстве текущих исследований условие сплошности не выполняется и рассматриваются локальные характеристики, например, генерация вихревых структур впадинами на плоской обтекаемой поверхности [4–6].

В ряде работ в рамках классической теории исследуется влияние осциллирующего пограничного слоя [7]. Волновые гиперболические модели распространения возмущений представлены в [8], влияние упругости на течение – в [9], влияние магнитного поля на пограничный слой – в [10].

Общие методы исследования распространения и дифракции волн приведены в работе [11]. Конечность скорости распространения возмущений исследуется в работах [12, 13]. Уравнение Тимошенко представлено в [14], и оно получено из аналитически выведенного обобщенного уравнения в работе [15].

Воздействие приложенного магнитного поля на явления при электролизе исследуется в [16]. Влияние слабопроводящей жидкости вблизи стенки рассматривалось в [17]. Экспериментальные исследования движения среды при электролизе приводились в работах [18, 19]. Эволюция водорода при действии магнитного поля исследуется в [20]. Некоторые приложения, относящиеся к явлениям в морской воде, рассмотрены в [21–23].

Анализ публикаций показывает, что обычно конечность скорости распространения возмущений не учитывается и, следовательно, нельзя формулировать и рассматривать соответствующие начально-краевые задачи.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Влиянием магнитного поля на электролиз морской воды и производство газа интересуются давно, и в связи с этим проводились обширные экспериментальные исследования.

Континуальное моделирование рассматривалось в условиях нестационарной конвективной диффузии в [2] в случае вращающегося

© Селезов И.Т., Зайченко В.Н., Электронная обработка материалов, 2021, **57**(4), 49–53.

диска на основе уравнения конвективной диффузии (D – коэффициент диффузии):

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}+0,51\left(\frac{\omega^3}{\nu}\right)^{1/2} y^2\frac{\partial c}{\partial y}-\frac{\partial c}{\partial t}=0, \quad (1)$$

концентрация ионов (c) постоянна:

$$c(y,0)=c(\infty,t)=c_0, \quad (2)$$

безразмерные переменные:

$$C=\frac{c}{c_0},\ \tau=(Da_2)^{1/3}t,$$

$$x=\left(\frac{a}{D}\right)^{1/2} y,\ a=0,51\left(\frac{\omega^2}{\nu}\right)^{1/2}, \quad (3)$$

уравнение в безразмерной форме:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+x^2\frac{\partial C}{\partial x}-\frac{\partial C}{\partial \tau}=0. \quad (4)$$

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТУРБУЛЕНТНОСТИ

Движение жидкости в рамках механики сплошной среды рассматривается в [3]. Для течения несжимаемой жидкости предполагается, что математическая краевая задача для уравнений должна описывать движение реальной жидкости.

При рассмотрении несплошных сред турбулентность обычно вводится как функция локальной турбулентности от ямочки [4–6]. Локальный источник турбулентности в виде ямочки на поверхности генерирует новую турбулентность при обтекании поверхности. Функция, описывающая это явление, может быть представлена как:

$$F(V,a,h), \quad (5)$$

где V – скорость течения; a – плановый размер; h – глубина ямочки.

При обычном течении (без ямочки) функция (5) записывается как:

$$F_0(V,o,o).$$

Рассмотрим изменение только по глубине при постоянных величинах скорости V = const и плановых размеров a = const. В этом случае при различных глубинах h_1, h_2 получаем различные функции $F_1(V,a,h_1)$, $F_2(V,a,h_2)$... Эти функции могут быть определены при величинах давления p_1, p_2…

УРАВНЕНИЯ МАГНИТНОЙ ГИДРОДИНАМИКИ

Рассматривается изоэнтропический процесс в среде с электропроводностью σ = const без учета токов смещения, электрических зарядов, массовых сил и вязкости. В этом случае уравнения магнитной гидродинамики записываются в виде [1]:

$$\tilde{\rho}\{\frac{\partial\vec{V}}{\partial t}+(\vec{V}\times\vec{\nabla})\vec{V}\}=-\vec{\nabla}\tilde{p}+\mu[\vec{J}\times\vec{H}], \quad (6)$$

$$\frac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t}+\tilde{\rho}\vec{\nabla}\times\vec{V}=0,\ \ \tilde{p}=c_0^2\tilde{\rho}, \quad (7)$$

$$\vec{\nabla}\times\vec{H}=\vec{J},\ \vec{\nabla}\times\vec{J}=\varepsilon_e, \quad (8)$$

$$\vec{\nabla}\times\vec{E}=-\mu\frac{\partial\vec{H}}{\partial t},\ \ \vec{\nabla}\times\vec{H}=0, \quad (9)$$

$$\vec{J}=\sigma(\vec{E}+\mu\vec{V}\times\vec{H}),\ \ \vec{B}=\mu\vec{H},\ \vec{D}=\varepsilon\vec{E}, \quad (10)$$

где каждая искомая функция $F(\vec{x},t)$ в (6)–(10) зависит от пространственных координат $\vec{x}=(x_1,x_2,x_3)$ и времени t; $\vec{H}$ и $\vec{E}$ – векторы напряженности магнитного и электрического поля; $\vec{B}$ и $\vec{D}$ – векторы индукции магнитного и электрического поля; $\vec{J}$ – вектор плотности тока; $\vec{V}$ – вектор скорости частицы жидкости; $\tilde{\rho}$ и $\tilde{p}$ – плотность и давление жидкости; μ и ε – магнитная и диэлектрическая проницаемости; ε_e – плотность электрического заряда; c_0 – скорость звука в непроводящей жидкости; $c_0=\sqrt{K/\rho}$; K – объемный модуль упругости жидкости; $\vec{\nabla}$ – гамильтониан, $\vec{\nabla}\equiv\vec{e}_k\frac{\partial}{\partial x_k}$, $k=1,2,3$ (по k суммировать).

В случае учета вязкости в правую часть (1) вводится член $\eta\nabla^2\vec{V}$.

Упрощающие предположения. Система уравнений (6)–(10) существенно нелинейная. Поэтому ее исследование связано со значительными трудностями, преодоление которых возможно посредством их линеаризации.

Условия сопряжения на поверхности раздела двух сред $R(x_1, x_2, x_3, t) = 0$, которые отмечаем индексами 1 и 2, вытекающие из законов сохранения, выражают непрерывность нормальных составляющих скоростей:

$$\vec{n}\times(\vec{V}^1-\vec{V}^2)=0 \quad (11)$$

или непроницаемость этой поверхности

$$d_t R=0, \quad (12)$$

а также непрерывность суммарных тензоров напряжений Максвелла T_{ik}:

$$\left[\left(\sigma_{ik}^1+T_{ik}^1\right)-\left(\sigma_{ik}^2+T_{ik}^2\right)\right]n_i=0,\ \ i,k=1,2,3, \quad (13)$$

непрерывность соответствующих электромагнитных величин:

$$\vec{n}\times(\frac{\mu^1}{\mu^2}\vec{H}^1-\vec{H}^2)=0,\vec{n}\times(\vec{H}^1-\vec{H}^2)=0, \quad (14)$$

$$\vec{n}\times(\frac{\varepsilon^1}{\varepsilon^2}\vec{E}^1-\vec{E}^2)=0,\vec{n}\times(\vec{E}^1-\vec{E}^2)=0. \quad (15)$$

Тензор напряжений Максвелла имеет вид:

$$T_{ik}=\varepsilon E_i E_k+\mu H_i H_k-\frac{1}{2}\delta_{ik}(\varepsilon E^2+\mu H^2). \quad (16)$$

Поля малых возмущений. Представим общее поле $F(\vec{x},t)$ в виде суммы некоторого постоянного поля F_0 (невозмущенного), не зависящего от пространственных координат и времени, и переменного поля $f(\vec{x},t)$ (возмущенного), зависящего от всех координат:

$$F(\vec{x},t)=F_0+f(\vec{x},t). \quad (17)$$

Полевые функции представляются следующим образом:

$$\begin{aligned}\vec{V}(\vec{x},t)&=\vec{V}_0+\vec{v}(\vec{x},t),\\ \tilde{\rho}(\vec{x},t)&=\rho_0+\rho(\vec{x},t),\\ \vec{H}(\vec{x},t)&=\vec{H}_0+\vec{h}(\vec{x},t),\\ \vec{E}(\vec{x},t)&=\vec{E}_0+\vec{e}(\vec{x},t).\end{aligned} \quad (18)$$

Второе предположение теории малых возмущений записывается в виде:

$$|f|_{\max}<<|F_0|. \quad (19)$$

Подставляя первое уравнение из (8) в (6) и полагая $\vec{E}_0=0$, преобразуем (8)–(10) с учетом (17) $|f|_{\max}<<|F_0|$ и векторных формул для $(\vec{\nabla}\times\vec{H})\times\vec{H}_0$ и $\vec{\nabla}\times(\vec{V}\times\vec{H}_0)$. Подставляя соотношения (12), которые следуют из (11), в уравнения (6)–(10) и сохраняя члены порядка малости не выше первого, согласно (18), получаем систему линеаризованных уравнений магнитной гидродинамики.

ИЗМЕНЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ОТ СТЕНКИ ПРИ ДЕЙСТВИИ МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Рассматривается электролиз в среде в системе прямоугольных координат $\vec{x}=(x_1,x_2,x_3)$ и времени t, когда от стенки плотность убывает по экспоненциальному закону от некоторой величины при $x = 0$ до постоянной, характерной для МГД-среды, которая соответствует идеальной электропроводности – уравнения (2)–(6) в работе [8]. Предполагается, что изменение давления уравновешивается только пондеромоторной силой, а силы инерции и конвективные составляющие не учитываются:

$$\vec{\nabla}\tilde{\rho}=P_H(\vec{J}\times\vec{H}), \quad (20)$$

$$\vec{\nabla}\times\vec{H}=\vec{J}, \quad (21)$$

$$\vec{\nabla}\times\vec{H}=0, \quad (22)$$

$$\vec{J}=R_m\vec{E}. \quad (23)$$

В (20)–(23) предполагается, что все поля зависят от x, а распределение плотности задано функцией, экспоненциально убывающей при удалении от стенки $x = 0$:

$$\tilde{\rho}(x)=\rho_0(1-ae^{-bx}), \quad (24)$$

$$\tilde{H}(x)=H_0+h(x), \quad (25)$$

$$\vec{\tilde{J}}=\vec{J}_0+\vec{j}(x), \quad (26)$$

$$\vec{\tilde{E}}(x)=\vec{E}_0+\vec{e}(x). \quad (27)$$

Уравнения (24)–(27) характеризуют изменение плотности, определяемое коэффициентом в экспоненте и перед ней от величины на стенке до обычной величины среды. При постоянной плотности задача для МГД-среды рассматривалась в [17].

Моделируется влияние близости свободной поверхности на поле вокруг турбин приливного течения. Рассматривается бесконечный ряд роторов турбин, расположенных вблизи свободной поверхности в приливном течении для отбора энергии. Ротор представляется диском, после обтекания которого уровень свободной поверхности понижается. Теоретические исследования основаны на простых балансовых соотношениях, и в результате вычисляется коэффициент тяги. Приведены также эксперименты в аэродинамической трубе, представлено сопоставление теоретических и экспериментальных результатов и установлено хорошее соответствие.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОЛИЗ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Как отмечалось выше, проводилось много экспериментальных исследований в этой области, включая и работы В.Н. Зайченко [17–19]. Теоретические исследования о влиянии магнитного поля приведены в [20].

Процессы в морской воде исследовались в [21–23] в расчете на то, что среда электропроводящая и подвержена действию внешнего магнитного поля. В основе построения лежит предположение о том, что электромагнитные эффекты в жидкости являются вторичными по

сравнению с гидродинамическими. Смысл этих приближений заключается в существенном упрощении исходных сильно нелинейных уравнений.

Воздействие магнитного поля на чистую воду незначительно. Наличие в воде солей (и, следовательно, ионов) приводит к изменению структуры воды. На этой основе рассматривались МГД-движители в морской воде.

Предполагалось увеличение тяги движителя в морской воде в канале при пропускании электрического тока, возбуждаемого действием внешнего магнитного поля. В изобретениях [17, 18] рассматривался способ увеличения тяги МГД-движителя с применением магнитного поля 8–10 Тесла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены уравнения магнитной гидродинамики как сплошной среды. Проводится их линеаризация на основе двух предположений, представляющих искомые функции в виде суммы невозмущенных и малых возмущенных величин. Построена модель задачи о распространении волн при убывании плотности от стенки. Рассмотрено влияние магнитного поля на электролиз.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Selezov, I.T., Wave processes in fluids and elastic media, *Int. J. Fluid Mech. Res*., 2003, vol. 30, no. 2, p. 219.
2. Крылов, В.С., Бабак, В.Н., Нестационарная диффузия к поверхности вращающегося диска, *Электрохимия*, 1971, том 7, № 5, с. 649.
3. Frost, W., Moulden, T.H., *Handbook of turbulence*, Vol. 1. Fundamentals and Applications, New York and London: Plenum Press, 1977.
4. Voskoboinik, V., Voskoboinik, A., Stepanovich, V., Generation of vortex structures by pair oval dimples on flat plate, *Proc. European Drag Reduction and Flow Control Meeting* – EDRFCM, 23–26, 2015.
5. Voskoboinick, V., Voskoboinick, A., Voskoboinick, O., Turick, V., Dimple generators of longitudinal vortex structures *In: (eds) Boundary Layer Flows -N 269, Theory, Applications and Numerical Methods*, London: IntechOpen, 2019 p. https://doi.org/10.5772/intechopen.83518.
6. Selezov, I., Voskoboinik, V., Propagation of wave disturbances in a turbulent flow under local bottom excitation, *Науково-технічний збірник КПІ, Інформаційні системи, механіка та керування,* 2020 (In press).
7. Selezov, I., Volynski, R., Wave refraction and sediment dynamics modeling in coastal zone**,** Kiev: СМП “Аверс”, 2013. 150 p.
8. Селезов, И.Т., Кривонос, Ю.Г., Волновые гиперболические модели распространения возмущений, Киев, Наукова Думка, 2015. 172 с.
9. Селезов, И.Т., Савченко, С.А., Распространение поверхностных гравитационных волн и взаимодействие с препятствиями при отборе энергии волн, Киев: СМП “Аверс”, 2015, 86 с.
10. Селезов, И.Т., Селезова, Л.В., Обтекание колеблющейся границы ионизованным газом при действии магнитного поля, *Магнитная гидродинамика,* 1967, № 1, с. 9.
11. Selezov, I.T., Kryvonos, Yu.G., Gandzha, I.S., Wave propagation and diffraction. Mathematical methods and applications, In Series: *Foundations of Engineering Mechanics*, Springer, 2018. 241 p. doi: 10.1007/978-981-10-4923-1.
12. Фок, В.А., Решение одной задачи теории диффузии по методу конечных разностей и приложение его к диффузии света, *Труды ГОИ,* 1926, т. 4, №. 34, с. 29.
13. Монин, А.С., О диффузии с конечной скоростью, *Известия АН СССР, Серия географическая*, 1955, № 3, с. 234.
14. Timoshenko, S.P., On the correction for shear of the differential equation for transverse vibrations of prismatic bar, *Phil. Mag*., 1921, vol. 41, no. 245, Ser. 6, p. 744.
15. Selezov, I.T., Development and application of the Cauchy-Poisson method to layer elastodynamics and the Timoshenko equation, *Cybernetics and Systems Analysis*, 2018, vol. 54, p. 434. doi: 10.1007/s 10559-018-0044-x.
16. Zaichenko, V.N., Slobodyanyuk, I.A., Rusetskii, I.A., MHD effect under the interaction of external magnetic field with electrolytic hydrogen and oxygen bubbles, *Magnetohydrodynamics*, 2018, vol. 54, no. 4, p. 417. doi: 10.22364/mhd 54.4.9
17. Панкратьева, И.Л., Полянский, В.А., Поляризация слабопроводящих жидкостей вблизи стенки, *Известия АН СССР. Механика жидкости и газа,* 2006, № 2, с. 35.
18. Балакин, В.И., Бабак, А.К., Зайченко, В.Н., Патент № 2032769 на изобретение «Способ получения кислорода и водорода». Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений 10 апреля 1995 г.
19. Зайченко, В.Н., Движение электролита и газовых пузырьков при электролизе в магнитном поле, *Журнал прикладной химии,* 2012, т. 85 , № 11, с. 1888.
20. Koza, J.A., Mühlenhoff, S., Zabinski, P., Nikrityuk, P., et al., Hydrogen evolution under the influence of a magnetic field, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 2665.
21. Selezov, I.T., On wave hyperbolic model for disturbance propagation in magnetic fluid, *Seria:*

Operator Theory. Advances and Applications, vol. 191, Switzerland: Birkhauser Verlag Basel, 2009. 221 p.

22 Whelan, J.I., et al., A free-surface and blockage correction for tidal turbines, *J. Fluid Mech.*, 2009, vol. 624, p. 281.

23. You Y., Zheng Y., Ma Y., Yu Z. et al. Structural design and protective methods for the 100 kW shoreline wave power station, *China Ocean Eng.*, 2003, vol. 17, no. 3, p. 439.

Summary

The equations of magnetohydrodynamics (MHD) are presented as continual modeling for slow motions. The original equations of the MHD environment are linearized, reduced, and applied to the analysis of environments characterized by the phenomena of electrolysis and turbulence. A continual approach for electrolysis and turbulence is presented, and the real-life ongoing studies are considering local models. The formulation of the problem and its analysis are presented as the density of the MHD-field decreases from a flat wall. Experimental studies with respect to propulsion devices in sea water are characterized.

Keywords: magnetohydrodynamics, electrolysis, turbulence, linearization, flat wall, density decrease, local model, propulsion, sea water

Воздействие ультрафиолетового излучения на свойства полимерных мембран микрофильтрации

Д. Д. Фазуллин[a,*], Г. В. Маврин[a], И. Г. Шайхиев[b]

[a]Казанский федеральный университет,
г. Набережные Челны, 423812, Россия
[b]Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, 420015, Россия, [*]e-mail: denr3@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.11.2020
После доработки 15.12.2020
Принята к публикации 16.12.2020

Проведена обработка поверхности тонкопленочных мембран из нейлона, ацетата целлюлозы и политетрафторэтилена (ПТФЭ) ультрафиолетовым (УФ) излучением в диапазоне волн 280–320 нм, для улучшения параметров процесса мембранного разделения эмульсий типа «масло в воде». Выявлено изменение массы мембран в зависимости от времени обработки. Установлено повышение смачиваемости поверхностного слоя мембраны из ПТФЭ и нейлона. Изменения в надмолекулярной структуре мембран подтверждены результатами ИК-Фурье-спектрометрии: выявлено увеличение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах в интервале 600–3600 $см^{-1}$. УФ-излучение повлияло и на основные параметры мембранного разделения водомасляной эмульсии: установлено повышение до 7% удельной производительности мембран из нейлона и ацетата целлюлозы в зависимости от времени УФ обработки. При воздействии УФ-излучения на мембрану из ПТФЭ наблюдается снижение удельной производительности на 14% при повышении эффективности разделения эмульсии на 14%.

Ключевые слова: мембраны, нейлон, ацетат целлюлозы, политетрафторэтилен, УФ-излучение, краевой угол смачивания, ИК-Фурье-спектроскопия, микрофильтрация, эмульсия

УДК 66.086.2
https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.4.54

ВВЕДЕНИЕ

Эмульсии типа «масло в воде» представляют собой стабильную систему, состоящую из дисперсионной среды – воды и дисперсной фазы – масла или нефти, стабилизированных поверхностно-активными веществами (ПАВ) и взвешенными частицами. Для очистки эмульгированных сточных вод, содержащих нефтепродукты, применяются нефтеловушки и отстойники. Их недостатками являются длительность процесса, недостаточная степень очистки. Плохо очищенные сточные воды подвергаются неоднократному разбавлению, или хранятся в течение долгого времени в резервуарах, после чего поступают в водные объекты, что приводит к деградации биоценозов. На основании вышеизложенного актуальным является применение высокоэффективных и низкоэнергозатратных технологий. Одним из таких способов очистки сточных вод являются мембранные методы. Однако в процессах мембранного разделения растворов и эмульсий со временем ухудшаются характеристики процесса разделения последних, на поверхности мембраны образуется слой слаборастворимых солей (обратный осмос), гель (ультрафильтрация, микрофильтрация), наблюдается явление концентрационной поляризации. В результате требуются остановка оборудования и мойка мембраны соответствующими моющими растворами, в худшем случае – замена мембран.

Для повышения интенсивности разделения растворов и эмульсий с помощью полимерных мембран проводят модификацию физическими или физико-химическими методами, такими как обработка низкотемпературной плазмой в среде инертных газов, в среде углеводородов [1–3], обработка коронным разрядом [4], воздействие сверхвысокочастотным (СВЧ) [5, 6] и ультрафиолетовым (УФ) [7] излучениями в различных средах. В результате физических методов модификации меняются поверхностные свойства тонкопленочных мембран, такие как смачиваемость, шероховатость поверхностного слоя, размер пор и т.д. К тому же воздействие плазмы в различных газовых средах приводит к образованию на поверхностном слое мембраны пленки. Известно, что под воздействием УФ-излучения на поверхности полимеров развиваются разнообразные процессы: травление, окисление, деструкция и сшивание, образование полярных групп и т.д. Эти процессы могут происходить одновременно, приводя в итоге к изменению структуры и поверхностных свойств полимерного материала.

Известно, что инертный материал политетрафторэтилен (ПТФЭ) плохо смачивается водой, для повышения смачиваемости полимера наиболее популярным методом модификации

© Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г., Электронная обработка материалов, 2021, **57**(4), 54–60.

является обработка в газовой плазме. В работе [8] для повышения смачиваемости мембраны из ПТФЭ исследовалось воздействие плазмы и УФ-излучения, возникающего в плазме. Авторы установили, что основной механизм, приводящий к повышению гидрофильных свойств поверхности ПТФЭ, – это разрыв связей в структуре полимера под действием глубокого УФ-излучения.

Встречается много работ, в которых УФ-излучение используется для регенерации мембран от органических поллютантов [9–11]. В частности, выявлено, что при облучении УФ излучением в течение 30 минут поверхности загрязненных мембран у них восстанавливалась производительность, а также поверхность обеззараживалась от воздействия микроорганизмов.

Цель данной работы исследование УФ-излучения как способа модификации полимерных мембран и установление влияния излучения на поверхностные свойства и технические характеристики микрофильтрационных тонкопленочных мембран.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В продолжение ранее проведенных работ [5, 12, 13] для повышения производительности и степени разделения эмульсий типа «масло в воде» производилась обработка тонкопленочных микрофильтрационных мембран из ПТФЭ, нейлона-66 и ацетата целлюлозы УФ-излучением с помощью лабораторной установки в среде атмосферного воздуха. В качестве исходных образцов, использовались микрофильтрационная полимерная мембрана диаметром 47 мм из ПТФЭ марки Phenex AF0-0514 (изготовитель Phenomenex) со средним размером пор 0,45 мкм, микрофильтрационная мембрана из нейлона-66 с гидрофильной поверхностью (изготовитель Phenomenex) с размером пор 0,45 мкм и ацетат целлюлозная мембрана марки МФАС–ВА-0,22 с размером пор 0,22 мкм (производство ЗАО НТЦ Владипор). Время обработки УФ-излучением составило 1–10 минут в диапазоне волн 280–320 нм при мощности УФ-излучения 36 Вт.

Изменение массы мембран в результате воздействия УФ-излучения определялось гравиметрическим методом по массе мембраны до и после обработки с помощью аналитических весов марки Adventurer RV 214 с точностью до 0,00001 г.

Для определения изменений в составе мембран после обработки УФ-излучением снимались ИК-спектры образцов мембран с помощью ИК-Фурье-спектрометра марки ИнфраЛЮМ ФТ-08 в интервале частот 600–4000 $см^{-1}$.

Влагоемкость мембран определялась путем смачивания образцов мембран дистиллированной водой с последующим установлением содержания влаги с помощью автоматического весового влагомера марки A&D ML-50.

Методом сидячей капли с использованием аппарата Kruss DSA 20E проведено измерение краевого угла смачивания исходных и обработанных УФ-излучением образцов мембран каплей дистиллированной воды.

Основные технические характеристики мембран – это удельная производительность и задерживающая способность. Эксперименты по установлению удельной производительности исходных и обработанных УФ-излучением мембран проводили на лабораторной установке мембранного разделения. Исходная эмульсия подавалась на мембранный модуль, где под действием давления происходило разделение жидкости на концентрат и пермеат. Процесс мембранного разделения проводили в следующих условиях: исследуемые среды – дистиллированная вода и модельная 3% эмульсия типа «масло в воде»; удельная электрическая проводимость эмульсии – 946 мкСм/см; водородный показатель – 9,1 ед. pH; рабочее давление – 0,05–0,1 МПа; температура жидкости – 24,5 °С.

Удельную производительность определяли как отношение количества образующегося фильтрата к произведению площади мембраны и времени процесса в пересчете на $дм^3/м^2 \cdot час$.

Задерживающая способность мембран вычислялась как отношение содержания нефтепродуктов (НП), определяемого с помощью концентратомера марки КН-3, в эмульсии до и после мембранного разделения. Для определения задерживающей способности готовилась модельная 3% водомасляная эмульсия из индустриального масла марки И-20, додецилсульфата натрия и водопроводной воды.

Размер частиц дисперсной фазы эмульсий определяли методом динамического светорассеяния (DLS) с помощью анализатора марки Nano Brook Omni. Определено, что размеры частиц эмульсии распределены в диапазоне 6020–8450 нм с максимумом при 7100 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате воздействия на тонкопленочные полимерные мембраны из ПТФЭ и нейлона УФ-излучением в диапазоне волн 280–320 нм исследовали изменение массы мембран грави-

Таблица 1. Потеря массы мембран в результате обработки УФ-излучением в среде воздуха

Материал мембраны	Время обработки УФ излучением, мин	Изменение массы мембран Δ, %
Нейлон	1	0,21
	5	0,30
	10	0,32
ПТФЭ	1	0,35
	5	0,57
	10	0,60
Ацетат целлюлозы	1	–1,37
	5	–2,11
	10	–2,58

Таблица 2. Потеря массы мембран в результате обработки УФ излучением в среде воздуха

Материал мембраны	Время обработки УФ-излучением, мин	Влагоемкость, %	
		исходная	после обработки УФ-излучением
Нейлон	1	79,0	73,0
	5		71,6
	10		71,1
ПТФЭ	1	0,6	2,8
	5		3,9
	10		6,2
Ацетат целлюлозы	1	65,6	58,7
	5		48,8
	10		39,5

метрическим методом. Результаты исследования представлены в табл. 1.

Обработка мембран УФ-излучением приводит к незначительному изменению массы мембран. Так при воздействии на мембраны из нейлона и ПТФЭ масса мембран увеличивается до 0,32 и 0,6% соответственно, при этом с увеличением времени обработки масса увеличивается интенсивнее. Незначительное увеличение массы мембран может быть связано с фотохимическим эффектом и образованием на поверхности кислород содержащих групп. Наибольшее изменение массы происходит с мембраной из ацетата целлюлозы, обработанной в течение 10 минут. В результате воздействия УФ излучения наблюдается снижение массы до 2,6%, что может быть связано с повышением степени кристалличности полимера, образованием и разрушением дефектных областей на поверхностном слое мембраны.

Так же исследовалось влияние УФ-излучения на влагоемкость мембран, результаты представлены в табл. 2.

В результате обработки мембран УФ-излучением влагоемкость мембран изменилась. При обработке мембран из нейлона и ацетата целлюлозы наблюдается снижение влагоемкости мембран, величина снижения которой зависит от времени обработки. Так, для мембраны из нейлона после обработки УФ-излучением в течение 10 минут влагоемкость снизилась на 7,9%, для мембраны из ацетата целлюлозы – на 26,1%. Воздействие УФ-излучения на мембрану из ПТФЭ приводит к повышению влагоемкости мембраны с 0,6 до 6,2% после обработки в течение 10 минут.

Подтверждением воздействия УФ-излучения на поверхностные свойства мембран являются результаты измерения краевого угла смачивания исходных и модифицированных образцов мембран (рис. 1).

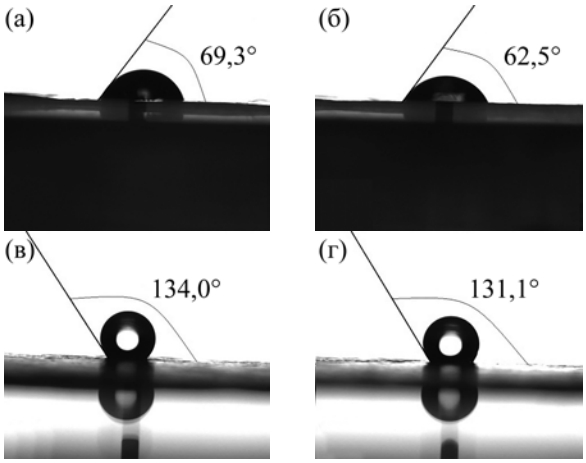


Рис. 1. Краевые углы смачивания исследуемых образцов мембран: (а) мембрана из нейлона; (б) мембрана из нейлона обработанная УФ-излучением в течение 10 мин; (в) мембрана из ПТФЭ; (г) мембрана из ПТФЭ обработанная УФ излучением в течение 10 мин.

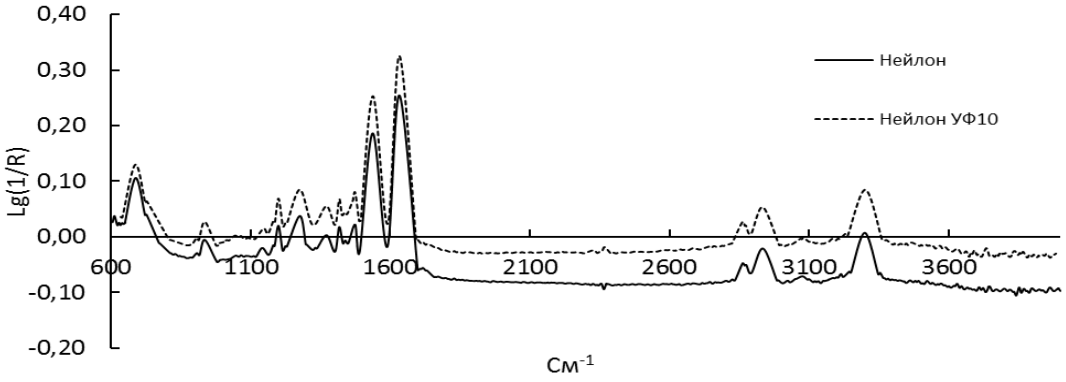


Рис. 2. ИК-спектры поглощения исследуемых образцов мембран: нейлон и нейлон после обработки УФ излучением в течение 10 мин.

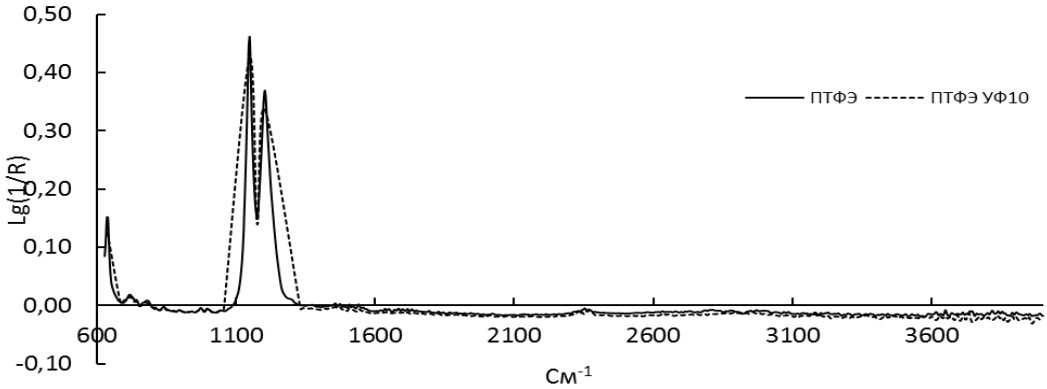


Рис. 3. ИК-спектры поглощения исследуемых образцов мембран: ПТФЭ и ПТФЭ после обработки УФ-излучением в течение 10 мин.

В результате воздействия УФ излучения в течение 10 минут на полимерные мембраны наблюдается уменьшение краевого угла смачивания поверхности каплей дистиллированной воды. При воздействии УФ-излучения на исходную мембрану из нейлона краевой угол смачивания снижается с 69,3° до 62,5°. Воздействие УФ-излучения на мембрану из ПТФЭ также приводит к незначительному снижению краевого угла смачивания – с 134° до 131°. Следовательно, УФ-излучение влияет на смачиваемость поверхности мембран в сторону увеличения гидрофильности, при этом интенсивность гидрофилизации зависит от материала мембраны. Повышение гидрофильности мембран увеличивает проницаемость воды, что позволяет повысить эффективность разделения эмульсий типа «масло в воде».

Для выявления изменений в химической структуре мембран, получены ИК-спектры поглощения исходной и обработанной УФ-излучением в среде воздуха мембран из нейлона и ПТФЭ. ИК-спектры поглощения представлены на рис. 2 и 3.

По данным ИК-спектров, приведенных на рис. 2, полосы поглощения мембраны из нейлона 686, 935 $см^{-1}$ соответствуют внеплоскостным деформационным колебаниям 2,5-замещенным связям С–Н. Область полос поглощения 1144–1274 $см^{-1}$ относится к колебаниям С–О связей. Полосы поглощения 1370, 1475, 2855, 2869 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям связи $–CH_2–$, интенсивная полоса поглощения при 1632 $см^{-1}$ характеризует деформационные колебания карбонильной группы, а более интенсивная полоса поглощения 1537 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям связи N–H. Полоса поглощения, характеризующаяся волновым числом 3080 $см^{-1}$, связана с деформационными колебаниями связи N–H вторичного амида, а полоса поглощения 3300 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям связи N–H вторичных аминов. Воздействие на мембрану УФ-излучения в течение 10 минут приводит к изменениям в спектрах поглощения нейлона – к увеличению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах во всем интервале 600–3600 $см^{-1}$. Появление новых полос поглощения в ИК-спектрах в результате воздействия УФ-излучения не установлено.

Как видно из ИК спектров на рис. 3, наиболее интенсивные полосы, характерные для ПТФЭ, относятся к валентным колебаниям групп CF_2 (1203 и 1150 $см^{-1}$) и колебанию ν(CC), проявляющемуся в виде перегиба при ~ 1233 $см^{-1}$. В области ниже 650 $см^{-1}$ располагаются деформационные и внеплоскостные колебания групп CF_2: веерные колебания $\gamma\omega$ (CF_2) проявляются при 640 $см^{-1}$. По литературным данным, при обработке ПТФЭ различными методами (радиа-

Таблица 3. Удельная производительность мембран до и после обработки УФ-излучением

Материал мембраны	Размер пор, мкм	Время Обработки УФ-излучением, мин	Удельная производительность мембран, $дм^3/м^2 \cdot ч$	
			по дистиллированной воде	по модельной 3% водомасляной эмульсии
Нейлон	0,45	–	5340	3933
		1	5389	4018
		5	5520	4255
		10	5711	4391
ПТФЭ	0,45	–	4618	3805
		1	4585	3570
		5	4346	2912
		10	3938	2559
Ацетат целлюлозы	0,22	–	7077	1530
		1	7098	1576
		5	7281	2199
		10	7630	2264

Таблица 4. Задерживающая способность мембран по нефтепродуктам из 3% водомасляной эмульсии

Материал мембраны	Время обработки УФ-излучением	Концентрация нефтепродуктов, $мг/дм^3$		Задерживающая способность, %
		исходная	после разделения	
Нейлон	–	32448±3245	10496±1050	67,7
	10		11640±1164	64,1
ПТФЭ	–		17328±1732	46,6
	10		14870±1487	54,2
Ацетат целлюлозы	–		337±33,7	98,9
	10		7255±726	77,6

ционное, электронное, лазерное облучение, тепловая или механическая обработка) и в различных средах, сохраняются характерные полосы ПТФЭ [14–16]. Данное обстоятельство указывает на то, что внешнее воздействие не приводит к полному разрушению молекулярной цепи полимера. Тем не менее, есть основания предполагать, что в целом ряде случаев на молекулярном уровне происходят изменения. Так, после воздействия на мембрану УФ-излучением наблюдается снижение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах по всему диапазону спектров. К тому же, в результате воздействия УФ-излучения, выявлено расширение оснований наиболее интенсивных полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям групп CF_2 (1203 и 1150 $см^{-1}$). Данное изменение может быть связано с образованием оксидной группы, то есть происходит окисление поверхностного слоя мембраны, что приводит к повышению смачиваемости мембраны.

Далее исследовались параметры мембранного разделения: удельная производительность и задерживающая способность, которые характеризуют эффективность процесса разделения с помощью исходных и обработанных УФ излучением мембран. Результаты определения удельной производительности микрофильтрационных мембран по дистиллированной воде и эмульсии типа «масло в воде» представлены в табл. 3.

По данным табл. 3, удельная производительность мембран из ацетата целлюлозы и нейлона после обработки УФ-излучением повышается, причем с увеличением времени обработки мембран производительность также увеличивается. Так, в результате обработки мембраны из нейлона в течение 10 минут производительность процесса повысилась на 6,9%, после обработки мембраны из ацетата целлюлозы удельная производительность выросла на 7,5%. При разделении водомасляной эмульсии также наблюдается зависимость удельной производительности от времени обработки УФ-излучением. Так, установлено, что после обработки УФ-излучением, удельная производительность мембран из нейлона и ацетата целлюлозы при разделении эмульсии выше на 3 и 8% по сравнению с исходными мембранами.

Если у мембран из нейлона и ацетата целлюлозы наблюдалось повышение удельной производительности после обработки УФ-излучением, то у гидрофобной мембраны из ПТФЭ после УФ-воздействия в течение 10 минут наблюдается снижение удельной производительности на 14%.

Результаты исследования задерживающей способности мембран по НП из модельной 3% водомасляной эмульсии представлены в табл. 4.

Начальная концентрация НП в эмульсии составляет более 32 г/дм^3. После разделения эмульсии с помощью мембран микрофильтрации концентрация НП в фильтрате снижается. Задерживающая способность у мембраны из ацетата целлюлозы с размером пор 0,22 мкм составляет 99%. После модификации мембраны обработкой УФ-излучением в течение 10 минут эффективность разделения НП снижается до 77,6%. Эффективность разделения эмульсии мембраной из нейлона после воздействия УФ-излучения также снижается с 67,7 до 64,1%. Снижение задерживающей способности мембран из ацетата целлюлозы и нейлона связано с увеличением размеров пор мембран в результате травления и разрушения дефектных областей поверхностного слоя при воздействии УФ-излучения. При разделении эмульсии с помощью мембраны из ПТФЭ, задерживающая способность повышается с 46,6 до 54,2%. В результате воздействия УФ-излучения на мембрану из ПТФЭ происходит окисление поверхностного слоя мембраны с образованием оксидной группы, повышается смачиваемость мембраны, что и приводит к увеличению задерживающей способности по нефтепродуктам.

ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований по воздействию УФ-излучения на свойства полимерных мембран из ПТФЭ, нейлона и ацетата целлюлозы установлено, что обработка последних приводит к изменению массы мембран в зависимости от времени обработки. Выявлено, что для мембран из нейлона и ПТФЭ наблюдается незначительное увеличение массы мембраны, а воздействие УФ-излучения приводит к снижению массы мембраны из ацетата целлюлозы до 2,6%. Также выявлено увеличение влагоемкости мембраны из ПТФЭ и увеличение смачиваемости поверхности мембран из нейлона и ПТФЭ.

Воздействие на мембрану УФ-излучения в течение 10 минут приводит к изменениям в спектрах поглощения нейлона, наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах во всем интервале частот (600–3600 см$^{-1}$). После обработки мембраны из ПТФЭ УФ-излучением наблюдается снижение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах по всему диапазону, к тому же выявлено расширение оснований наиболее интенсивных полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям группы CF_2 (1203 и 1150 см$^{-1}$). Данное изменение может быть связано с образованием оксидной группы за счет окисления поверхностного слоя мембраны, что приводит к повышению смачиваемости мембраны.

Мембраны микрофильтации использовались для разделения эмульсии типа «масло в воде». Обработка мембран из нейлона и ацетата целлюлозы УФ-излучением позволила повысить удельную производительность на 7%, при снижении задерживающей способности данных мембран. Обработка УФ-излучением мембраны из ПТФЭ приводит к снижению удельной производительности на 14% и повышению эффективности разделения на 14%. Обработку тонкопленочных мембран УФ-излучением можно использовать в целях повышения смачиваемости и удельной производи-тельности мембран.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых – кандидатов наук МК-1107.2019.8.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., Shaikhiev, I.G., Nizameyev, I.R., et al., Separation of water-oil emulsion using polyethersulfone membranes treated with high-frequency low-temperature plasma, *J. Comput. Theor.Nanosci.*, 2019, vol. 16, no. 12, p. 5238.
2. Кравец, Л.И., Гильман, А.Б., Модифицирование трековых мембран с использованием низкотемпературной плазмы, *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология,* 2018, т. 61, № 4–5, с. 4.
3. Пискарев, М.С., Шмакова, Н.А., Яблоков, М.Ю., Гильман, А.Б., и др., Модификация поверхности пленок фторсодержащих полимеров в низкотемпературной плазме, *Сборник трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии, ISTAPC-2008*. 2008, т. 2, с. 384.
4. Shaikhiev, I.G., Dryakhlov, V.O., Galihanov, M.F., Fazullin, D.D., et al., Separation of oil emulsion using polyacrylonitrile membranes modified by corona discharge, *Inorg. Mater. Appl. Res*., 2020, vol. 11, no. 5, p. 1160.
5. Фазуллин, Д.Д., Маврин, Г.В., Шайхиев, И.Г., Воздействие СВЧ-излучения на тонкопленочные полимерные мембраны, *ЭОМ*, 2019, т. 55, № 3, с. 58.
6. Fazullin, D.D., Mavrin, G.V., Shaikhiev, I.G., Nizameyev, I.R., Microwave stabilization of a

dynamic membrane layer, *Membranes and Membrane Technologies*, 2019, vol. 1, no. 1, p. 1.

7. Пономарев, А.Н., Абдрашитов, Э.Ф., Бокун, В.Ч., Крицкая, Д.А., и др., УФ-модифицирование перфторированных ионообменных мембран, *Сборник трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. ISTAPC-2008*.2008, т. 2, с. 388.
8. Primc, Gregor, Recent Advances in Surface Activation of Polytetrafluoroethylene (PTFE) by Gaseous Plasma Treatments, *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 10, p. 2295.
9. Luo, Jing, Chen, Weiwei, Song, Hongwei, Fabrication of hierarchical layer-by-layer membrane as the photocatalytic degradation of foulants and effective mitigation of membrane fouling for wastewater treatment, *Sci. Total Environ.*, 2020, vol. 699, 134398.
10. Yang, Luyu, Chen, Chuntao, Hu, Ying, Three-dimensional bacterial cellulose/polydopamine/TiO_2 nanocomposite membrane with enhanced adsorption and photocatalytic degradation for dyes under ultraviolet-visible irradiation, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, vol. 562, p. 21.
11. Chi, Lina, Qian, Yingjia, Guo, Junqiu, Novel g-C_3N_4/TiO_2/PAA/PTFE ultrafiltration membrane enabling enhanced antifouling and exceptional visible-light photocatalytic self-cleaning, *Catal. Today*, 2019, vol. 335 (SI), p. 527.
12. Фазуллин, Д.Д., Маврин, Г.В., Термическая стабилизация поверхностного слоя композитной мембраны ультрафильтрации, *ЭОМ*, 2020, т. 56, № 4, с. 95.
13. Fazullin, D.D., The modification of thin-film polymeric membranes by microwave radiation in a range of decimeter waves, *ARPN J. Eng. Appl. Sci*., 2019, vol. 14, no. 22, p. 3889.
14. Игнатьева, Л.Н., Цветников, А.К., Лившиц, А.Н., Салдин, В.И., и др., Спектроскопическое исследование модифицированного политетрафторэтилена, *Журнал структурной химии*, 2002, т. 1, с. 69.
15. Blanchet, T.A., Peng, Y.l., Wear-resistant polytetrafluoroethylene via electron irradiation, *Lubr. Eng*., 1996, vol. 52, no. 6, p. 489.
16. Ignatieva, L., Kuryaviy, V., Tsvetnikov, A., Polyshchuk, S., Bouznik, V.J., The structures of new forms of polytetrafluoroethylene obtained by modification of commercial PTFE using different methods, *J. Phys. Chem. Solids*, 2007, vol. 68, no. 5–6, p. 1106.

Summary

To improve the parameters of the process of membrane separation of oil-in-water emulsions, the surface of thin-film membranes of nylon, cellulose acetateб and polytetrafluoroethylene (PTFE) was treated with ultraviolet (UV) radiation in the wavelength range 280–320 nm at a radiation power of 36 W, during 1–10 min. As a result of exposure to UV radiation, a change in the mass of the membranes was revealed depending on the treatment time. Thus, for membranes made of nylon and PTFE, an increase in weight is not significant, while for a membrane made of cellulose acetate, a decrease in weight up to 2.5% was found. An increase in the wettability of the surface layer of a PTFE and nylon membranes, as a result of their exposure to UV radiation, has been established. Changes in the supramolecular structure of the membranes were confirmed by the results of Fourier transform infrared spectroscopy: an increase in the intensity of absorption bands in the IR spectra in the range 600–3600 cm^{-1} was revealed. An increase in the intensity of the absorption bands of the IR spectra after the treatment of the nylon membrane with UV radiation is associated with the destruction of the defective regions of the surface layer of the membrane as a result of oxidative destruction. A decrease in the intensity of the absorption bands in the IR spectra of the PTFE membrane is observed over the entire spectral range. In addition, the expansion of the bases of the most intense absorption bands related to stretching vibrations of CF_2 groups (1203 and 1150 cm^{-1}) was revealed, which may be associated with the formation of the oxide group of the C–O bond. That is, the surface layer of the membrane is oxidized, which leads to an increase in the membrane wettability. UV radiation also influenced the main parameters of the membrane separation of the oil-in-water-emulsion: an increase of up to 7% in the specific productivity of membranes made of nylon and cellulose acetate, depending on the time of UV treatment with a decrease in the separation efficiency was established. When the PTFE membrane was exposed to UV radiation, a decrease in the specific productivity of the process by 14% was observed with an increase in the separation efficiency of the studied emulsion by 14%.

Keywords: membranes, nylon, cellulose acetate, polytetrafluoroethylene, ultraviolet radiation, contact angle, Fourier transform infrared spectroscopy, microfiltration, emulsion

Определение границ области «сильной неоднородности» электрического поля в различных диэлектриках секции высоковольтного импульсного конденсатора

А. Я. Дмитришин

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, 54018, Украина, e-mail: dphc@iipt.com.ua

Поступила в редакцию 09.10.2020
После доработки 04.12.2020
Принята к публикации 07.12.2020

Разработана методика расчета коэффициента усиления электрического поля на краю обкладки секции конденсатора с различными диэлектрическими системами. Построена зависимость коэффициента усиления от коэффициента неоднородности рабочего диэлектрика и расстояния от края обкладки конденсатора. Определены границы области «сильной неоднородности» в рабочем диэлектрике секции высоковольтного импульсного конденсатора.

Ключевые слова: электрическое поле, секция конденсатора, методы расчета

УДК 621.319.4
https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.4.61

ВВЕДЕНИЕ

Институт импульсных процессов и технологий (ИИПТ) НАН Украины долгое время занимается созданием и изготовлением высоковольтных импульсных конденсаторов. Значительное внимание уделяется исследованию различного рода диэлектрических систем, которые могут быть использованы в качестве рабочего диэлектрика секции конденсатора. Известно, что основным фактором, определяющим допустимую рабочую напряженность электрического поля в конденсаторе, а, следовательно, удельные энергетические характеристики конденсатора и ресурс, является электрическое поле в рабочем диэлектрике секции конденсатора. Поэтому задача расчета электрических полей в конденсаторных конструкциях является актуальной.

Анализу влияния электрического поля в конденсаторах на их работоспособность за последние годы посвящено несколько работ. Так, в работе [1] рассмотрено влияние электрического поля на деградацию электролитических конденсаторов. В работе [2] исследован механизм старения диэлектрика и изменения емкости в электрических полях постоянного тока в многослойных керамических конденсаторах. К сожалению, подобных работ по конденсаторам с многослойной диэлектрической системой, используемой в конденсаторах, которые производит ИИПТ НАН Украины, в зарубежных изданиях автором не обнаружено, а в украинских изданиях этой тематике посвящена работа [3]. В работе [4] указано, что в диэлектриках с неоднородной структурой внешнее электрическое поле может усиливаться. В тонких слоях неоднородного диэлектрика, расположенных перпендикулярно направлению поля, а также в газонаполненных сферических включениях внутреннее электрическое поле может в несколько раз превышать внешнее. Это явление негативно сказывается на качестве электроизоляционной системы высоковольтных приборов вообще и конденсаторов в частности и может приводить к возникновению таких нежелательных дефектов, как частичные разряды, и к электрическому пробою их изоляционных промежутков.

Как указано в работе [5], основной причиной выхода из строя конденсатора является электрический пробой на краю обкладок секции. В работах [6, 7] представлены положения о «напряженном объеме» в конденсаторе – физической характеристике внутренней изоляции конденсаторных конструкций, которая определяет срок ее службы (ресурс).

Цель работы – расчет электрического поля на краю обкладки секции конденсатора с различными диэлектрическими системами и определение границ области «сильной неоднородности», влияющих на выбор более надежного рабочего диэлектрика его секции.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В общем виде рабочий диэлектрик секции конденсатора состоит из многослойной диэлектрической системы на основе твердых органических материалов, пропитываемых диэлектрической жидкостью.

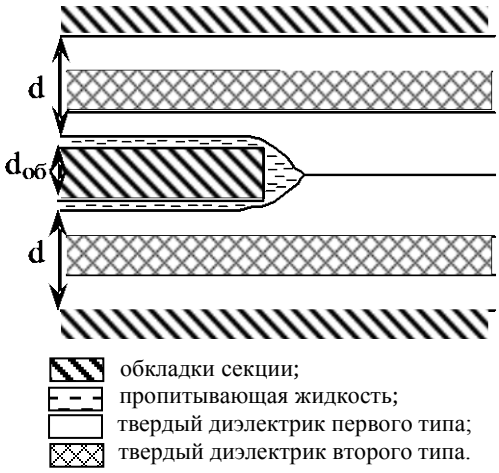


Рис. 1. Расположение слоев твердого диэлектрика и пропитывающей жидкости на краю обкладок секции конденсатора.

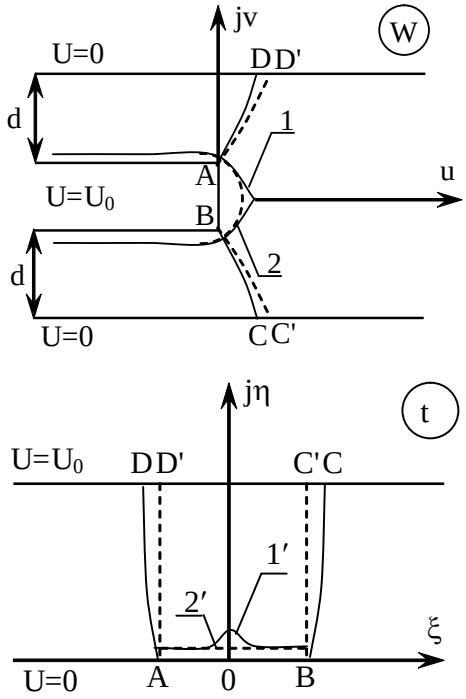


Рис. 2. Расчетная модель секции со сдвинутыми обкладками.

В процессе изготовления конденсатора его секции подпрессовываются с коэффициентом запрессовки $k_з$, и слой пропитывающей жидкости в них занимает положение, которое показано на рис. 1.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для расчета электрического поля в секции конденсатора можно применить модель секции со сдвинутыми обкладками (рис. 2), которая была предложена в работе [8] и решена методом конформных отображений.

Электрическое поле может характеризоваться таким параметром, как коэффициент усиления, равный отношению напряженности электрического поля E к напряженности E_0 однородного электрического поля:

$$E_0 = U_0 / d, \qquad (1)$$

где U_0 – приложенное напряжение; d – суммарная толщина диэлектрической системы.

Под областью «сильной неоднородности» понимают такое расстояние от края обкладки, на которой коэффициент усиления принимает значение больше двух. В этой области наблюдается увеличенная концентрация силовых линий, и ее размеры оказывают значительное влияние на формирование частичных разрядов, а, следовательно, на длительную электрическую прочность секции конденсатора. Увеличение области «сильной неоднородности» снижает концентрацию силовых линий, и соответственно диэлектрическая система, где эта область оказывается наибольшей, является оптимальной (наиболее рациональной) для рабочего диэлектрика секции конденсатора.

Таблица. Значения коэффициентов неоднородности для типичных диэлектрических структур

Диэлектрическая структура	$K_{нд}$
Бумажный диэлектрик, пропитанный касторовым маслом	1,204
Бумажно-пленочный диэлектрик (с полипропиленом), пропитанный касторовым маслом	0,758
Бумажно-пленочный диэлектрик (с полиэтилентерефталатом), пропитанный касторовым маслом	0,93
Полипропиленовый диэлектрик, пропитанный фенилксилилэтаном	0,765
Полиэтилентерефталатный диэлектрик, пропитанный трансформаторным маслом	1,166
Комбинированный полипропиленово-полиэтилентерефталатный диэлектрик, пропитанный трансформаторным маслом	0,957

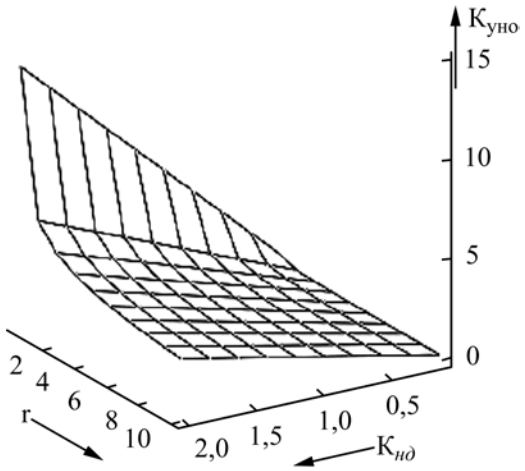


Рис. 3. Зависимость коэффициента усиления поля в неоднородном диэлектрике от коэффициента неоднородности и расстояния от острого края обкладки.

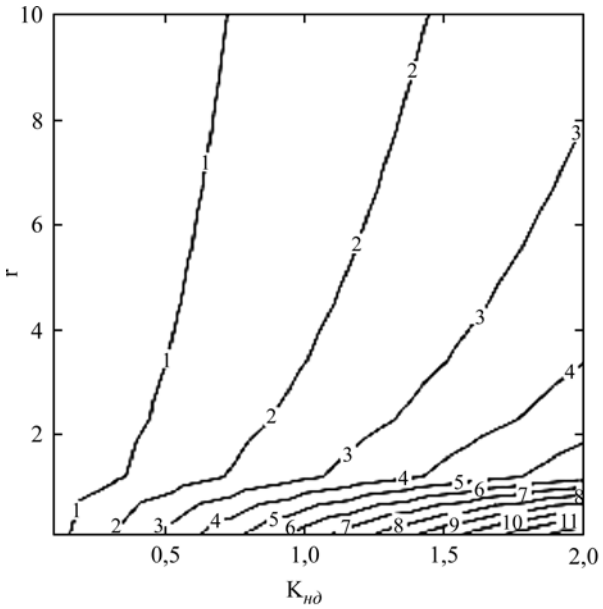


Рис. 4. Профили зависимости коэффициента усиления электрического поля при его различных значениях.

Для однородного диэлектрика коэффициент усиления электрического поля $K_{уо}$ на расстоянии r от острого края обкладки может быть вычислен по формуле [6]:

$$K_{уо} = \sqrt[3]{\frac{d}{\pi \times r \times a_n \times k_T}}, \qquad (2)$$

где k_T – поправочный коэффициент [8], k_T = 1,5; a_n – геометрический коэффициент:

$$a_n = \sqrt{1 - \left(1 / \left(1 + \frac{1}{2} \times n\right)\right)^2}, \qquad (3)$$

где n – отношение толщины обкладки $d_{об}$ к толщине диэлектрика d.

Для неоднородного диэлектрика можно записать:

$$K_{уно} = K_{уо} \times K_{нд}, \qquad (4)$$

где $K_{уно}$ – коэффициент усиления поля в неоднородном диэлектрике; $K_{нд}$ – коэффициент неоднородности диэлектрика.

Следует указать, что коэффициент неоднородности трехкомпонентного диэлектрика можно определить по формуле [9]:

$$K_{нд} = \left[\frac{d_p}{d} + \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_{m\partial 1}} \times \frac{d_{m\partial_1}}{d} + \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_{m\partial 2}} \times \frac{d_{m\partial 2}}{d} \right]^{-1}, \quad (5)$$

где $d_{ж}$, $d_{тд1}$, $d_{тд2}$ – суммарные толщины слоев жидкости, первого твердого диэлектрика, второго твердого диэлектрика соответственно; $\varepsilon_{ж}$, $\varepsilon_{тд1}$, $\varepsilon_{тд2}$ – относительные диэлектрические проницаемости слоев жидкости, первого твердого диэлектрика, второго твердого диэлектрика соответственно.

В общем виде толщины слоев соотносятся как:

$$d_p = \alpha_к d_{td1} = \beta_к d_{m\partial 2}, \quad (6)$$

где $\alpha_к$, $\beta_к$ – коэффициенты пропорциональности.

Для относительной диэлектрической проницаемости слоев можно записать:

$$\varepsilon_{ж} = \gamma_к \varepsilon_{пл1} = \delta_к \varepsilon_{пл2}, \quad (7)$$

где $\gamma_к$, $\delta_к$ – коэффициенты пропорциональности.

Толщина слоя жидкости может быть определена из выражения [10]:

$$d_p = d \times (1 - k_з). \quad (8)$$

С использованием (6), (7) и (8) выражение (5) можно записать как:

$$K_{нд} = \left[(1 - k_з) \times \left(1 + \frac{\alpha_к}{\gamma_к} + \frac{\beta_к}{\delta_к} \right) \right]^{-1}. \quad (9)$$

Итак, электрическое поле на краю обкладки секции конденсатора характеризуется двумя составляющими: геометрической ($K_{уо}$) и технологической ($K_{нд}$).

Так как коэффициент усиления поля для однородного диэлектрика $K_{уо}$ для определенной модели является неизменным, то уменьшение напряженности электрического поля в неоднородной диэлектрической системе возможно за счет уменьшения коэффициента неоднородности $K_{нд}$, которое достигается уменьшением коэффициента запрессовки $k_з$ и варьированием параметров $\alpha_к$, $\beta_к$, $\gamma_к$ и $\delta_к$. В работе [9] автором было проанализировано влияние этих параметров на коэффициент неоднородности пленочных диэлектрических систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

В таблице представлены значения коэффициентов неоднородности для типичных диэлектрических структур, используемых в качестве рабочего диэлектрика в конденсаторах, изготавливаемых в ИИПТ НАН Украины.

Учитывая выражения (1), (4) и (9), можно построить зависимость коэффициента усиления поля в неоднородном диэлектрике $K_{уно}$ от коэффициента неоднородности $K_{нд}$ и расстояния r от острого края обкладки. Такая зависимость приведена на рис. 3.

На рис. 4 приведены профили этой зависимости при различных значениях $K_{уно}$. Из этих профилей можно вычислить границы области «сильной неоднородности» для различных диэлектрических структур. Из данной зависимости видим, что, как и положено, коэффициент усиления электрического поля возрастает в области уменьшения r, то есть в приближении к обкладке секции конденсатора, а также при этом увеличивается и плотность силовых линий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью изложенной методики расчета коэффициента усиления электрического поля и определения границ области «сильной неоднородности» можно выбрать такую диэлектрическую систему для рабочего диэлектрика секции конденсатора, которая будет более надежной с точки зрения ее электрической прочности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Renwick, J., Kulkarni, C.S., Celaya, J.R., Analysis of Electrolytic Capacitor Degradation under Electrical Overstress for Prognostic Studies, *Annual Conference of the Prognostics and Health Management Society*, 18–24 October 2015, Coronado, CA, USA. https://pdfs.semanticscholar.org/043d/e954ba4718a4d9e93c5ff2611d3aa9058fa5.pdf
2. Takaaki Tsurumi, Motohiro Shono, Hirofumi Kakemoto, Satoshi Wada, et al. Mechanism of Capacitance Aging under DC Electric Fields in Multilayer Ceramic Capacitors with X7R Characteristics, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, vol. 44, part 1, no. 9B, p. 6989.
3. Малюшевская, А.П., Дмитришин, А.Я., Топоров, С.О., Изучение некоторых закономерностей разрушения полимерных пленочных диэлектриков под влиянием электрического поля в условиях ограничения частичных разрядов, *Вестник Национального технического университета «ХПИ». Серия: «Новые решения в современных технологиях»*, 2019, т. 5, с. 210.
4. Кислякова, Е.В., Электрическое поле в диэлектриках с неоднородной структурой, *Молодой ученый*. 2012, т. 12, с. 6. https://moluch.ru/archive/47/5762/.
5. Рудаков, В.В., Распределение электрического поля у края обкладки конденсатора с комбинированным диэлектриком, *Вестник ХГПУ*, 1998, т. 25, с. 12.
6. Рудаков, В.В. Срок службы кабельной изоляции как функция «напряженного объема», *Техническая электродинамика*, 1998, т. 5, с. 8.

7. Кравченко, Ю.В., Рудаков, В.В., Характерный размер «напряженного объема» высоковольтных фольговых импульсных конденсаторов, *Вестник Национального технического университета «ХПИ». Тематический выпуск «Техника и электрофизика высоких напряжений»*. 2010, т. 34, с. 89.
8. Титов, М.Н., Расчет электрического поля на краю секции конденсатора, *Электричество*, 1979, т. 11, с. 56.
9. Дмитришин, А.Я., Распределение электрического поля в компонентах пленочной диэлектрической системы высоковольтных импульсных конденсаторов. *Вестник Национального технического университета «ХПИ» Тематический выпуск «Техника и электрофизика высоких напряжений»*. 2010, т. 18, с. 76.
10. Ренне, В.Т., *Пленочные конденсаторы с органическим диэлектриком*. Л.: Энергия, 1971. 240 с.

Summary

A method for calculating the electric field gain at the edge of the plate of a capacitor section with different dielectric systems has been developed. The dependence of the gain on the heterogeneity coefficient of the working dielectric and on the distance from the edge of the capacitor plate is constructed. The boundaries of the region of “high heterogeneity” in the working dielectric of the high-voltage pulse capacitor section are determined.

Keywords: electric field, capacitor section, calculation methods

Электродинамические аппараты для концентрирования растворов

О. Г. Бурдо[a,*], А. В. Гаврилов[b], И. В. Сиротюк[a], Н. В. Ружицкая[a], Д. С. Гончаров[c]

[a]*Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса, 65039, Украина*
[b]*Академия биоресурсов и природопользования «КФУ им. В.И. Вернадского», г. Симферополь, 295007, Крым*
[c]*ПАО «Черноморский масложировой комбинат», г. Черноморск, 68000, Украина,*
[*]*e-mail: poem.onaft@gmail.com*

Поступила в редакцию 07.11.2020
После доработки 20.01.2021
Принята к публикации 21.01.2021

Цель работы – создание конструкции энергоэффективного аппарата для концентрирования растворов и инженерных методов его расчета. Представлены результаты комплексных исследований электродинамических вакуум-выпарных аппаратов. Обоснована научно-техническая концепция технологии направленного энергетического действия применительно к аппаратам электродинамического типа. Дан системный анализ энергетики традиционного оборудования для обезвоживания. Методом электротепловой аналогии определены их технологические и энергетические проблемы. Показано, как эти проблемы решаются в аппаратах электродинамического типа. Разработаны физическая схема и математическая модель электродинамического вакуум-выпарного аппарата непрерывного действия. Сформулированы допущения, учитывающие специфику выпаривания в условиях электромагнитного поля. Представлена система дифференциальных уравнений, устанавливающая взаимодействие раствора с электромагнитным полем в условиях вакуума. Нестационарная модель методами теории подобия и «анализа размерности» преобразована в соотношения в безразмерных переменных. Определены задачи экспериментального моделирования. Приведены результаты комплексных экспериментальных исследований микроволнового вакуум-выпарного аппарата. Установлено влияние мощности электромагнитного поля, вида и концентрации раствора и уровня давлений на паропроизводительность. Определены константы в уравнении в обобщенных переменных, которое с погрешностью в пределах 8% устанавливает связь числа энергетического действия с безразмерными комплексами, характеризующими технологические параметры. Основным результатом работы являются конструкция модуля вакуумного микроволнового непрерывно действующего выпарного аппарата и данные его стендовых испытаний. Показано, что разработанный аппарат обеспечивает концентрацию продукта до 90 °brix при температурах до 40 °C и затратах энергии до 2,7 МДж на 1 кг испаренной влаги.

Ключевые слова: электродинамические аппараты, пищевые энерготехнологии, выпарка, аналитическое моделирование, экспериментальные и хроматографические исследования

УДК 664.063.94-046.62:62-523.2
https://doi.org/10.52577/eom.2021.57.4.66

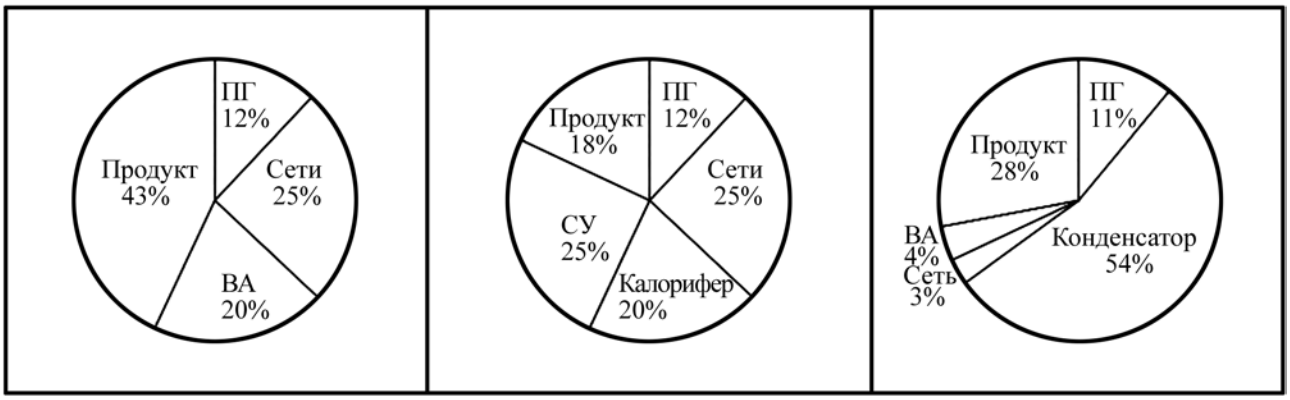
ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии производства продуктов питания характеризуются энергоемкостью и оказывают серьезную нагрузку на окружающую среду [1]. Термическое оборудование пищевой индустрии отличается большим разнообразием и крайне низкой эффективностью использования энергетических ресурсов [1–3]. Отсутствуют удовлетворительные технические решения по экологической безопасности пищевых производств [4]. Технологии, которые производят концентрированные пищевые продукты, требуют повышенных расходов энергии для обезвоживания сырья [5]. Процессы выпаривания и сушки являются, как правило, заключительной стадией производства и в значительной степени влияют на себестоимость готового продукта и на его качество. Поэтому актуальными становятся задачи комплексного решения проблем обезвоживания.

СИСТЕМНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ФОРМУЛИРОВКА НАУЧНЫХ ГИПОТЕЗ

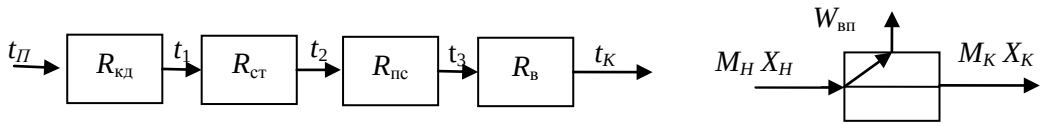
В технике обезвоживания наибольшее распространение получили выпарные аппараты и сушильные установки [6–8]. Выпарные аппараты имеют энергетический КПД в 2 раза выше, чем сушилки, но при выпаривании термолабильных пищевых растворов ограничиваются конечными концентрациями продукта [9–12]. Поэтому часто применяют ступенчатые принципы: на первом этапе выпарка, а окончательное обезвоживание – в сушилке.

© Бурдо О.Г., Гаврилов А.В., Сиротюк И.В., Ружицкая Н.В., Гончаров Д.С., Электронная обработка материалов, 2021, **57**(4), 66–75.



(а) (б) (в)

Рис. 1. Энергетические балансы традиционных и инновационной технологий обезвоживания: (а) выпарка; (б) сушка; (в) электродинамические выпарные аппараты (ПГ – парогенератор; ВА – выпарной аппарат; СУ – сушильная установка).



(а) (б)

Рис. 2. Схема традиционной технологии выпаривания: (а) схема теплопередачи; (б) схема материальных потоков.

Известны проблемы и при сравнении различных технологий обезвоживания, особенно если источники энергии у них разные. Так, наиболее экологически безопасной и энергосберегающей является сушка под действием солнечного излучения, но наряду с высокой продолжительностью она зависима от погодных условий. Наиболее распространена конвективная сушка горячим воздухом, однако при использовании данных технологий продукт подвергается действию высоких температур на протяжении длительного времени, что негативно влияет на его качество [13]. Использование для сушки инфракрасного излучения позволяет снизить потери тепла в аппаратах за счет передачи энергии непосредственно к продукту, но при этом большая часть передаваемой энергии поглощается только поверхностью продукта [14]. Все больше внимания обращают на себя технологии диэлектрического нагрева продукта под воздействием радиочастотного и микроволнового электромагнитного излучений. Радиоволны проникают в продукт на большую глубину, чем микроволны, но возникают сложности с обеспечением равномерности нагрева. Кроме того, применение радиочастотного нагрева ограничивается во избежание создания помех для средств связи [13]. Микроволновые технологии успешно применяются для обезвоживания как жидких, сыпучих продуктов, так и целых фруктов и овощей [15–17]. Микроволновый энергоподвод при обезвоживании комбинируют с осмотической сушкой [18], вакуумом [19], конвективной сушкой горячим воздухом [20]. Объективные результаты дают системные исследования всей цепи конверсии энергии «топливо – его трансформации в соответствующий вид энергии – распределительная сеть – концентрат» [21]. Рассмотрим энергетические балансы технологий обезвоживания. За 100% принята энергия топлива (рис. 1).

Традиционная теплопередача осуществляется от греющего пара с температурой $t_П$ к продукту (концентрату с температурой t_K). При этом последовательно осуществляются (рис. 2а): конденсация греющего пара (термическое сопротивление процесса $R_{кд}$), теплопроводность через стенку аппарата ($R_{ст}$), теплопроводность через пристенный пограничный слой ($R_{пс}$) и непосредственно выпаривание ($R_в$). При этом в процессе выпаривания растут: концентрация раствора (X), его вязкость (μ). В результате растет толщина пограничного слоя (δ), что оказывает определяющее влияние на технологический процесс (таблица).

Рост температуры поверхности пограничного слоя (t_3) имеет негативные последствия. У концентрата появляется привкус «варки» и снижается паропроизводительность аппарата (W). В связи с этим на практике ограничиваются значением конечной концентрации до 26–60%. Простых и надежных решений этой проблемы на традиционных принципах нет.

Инновационные проекты новых технологий обезвоживания базируются на использовании разработанной авторами технологии адресной доставки энергии непосредственно к влаге сырья [21]. Такой принцип должен устранить отрицательное влияние всех параметров

Таблица. Динамика изменения основных параметров при выпарке

τ	$t_П$, $R_{кд}$, $R_{ст}$	X	μ	δ	$R_{пс}$	$t_З$	$R_в$	W	Качество
↑	const	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↓	↓

(таблица), влияющих на формирование теплового пограничного слоя, и гарантировать стабильную паропроизводительность в широком диапазоне концентраций раствора. Происходят генерация и отвод пузырьков пара из всего объема жидкости. В результате исключаются условия термической порчи продукта, поскольку пограничный слой отсутствует. Готовый продукт достигает высокой концентрации, сохраняет нативные свойства сырья. Ограничением применимости таких аппаратов являются растворы с полярными молекулами. Практически для всех видов пищевого сырья указанные условия выполняются.

Рассмотрим энергетику выпарных аппаратов с электромагнитными генераторами (рис. 1в). В расчетах принято: энергетический КПД преобразования топлива в электроэнергию – 32%, а КПД преобразования электрической энергии в МВ-камерах – 75%. Резервы повышения эффективности использования энергии в традиционных технологиях обезвоживания полностью исчерпаны, тогда как электродинамические системы при переходе на газотурбинные схемы генерации электроэнергии (с КПД 60%) могут практически вдвое стать эффективней. Это тоже свидетельствует о перспективности электродинамических аппаратов в пищевых технологиях.

Анализ литературных источников показывает, что в последнее время аппаратами электродинамического типа активно занимаются. В условиях лаборатории доказана их эффективность при обработке пищевого сырья. Так, МВ технологии используются для извлечения из виноградных выжимок фенольных соединений [22]; при обработке недозрелого винограда сорта Мерло [23]; для экстрагирования масла агарового дерева [24]; при сушке хурмы [25]. Перспективность электродинамических технологий подтверждается и в работах авторов [26].

Поэтому в работе поставлена цель: создать аппарат для обезвоживания пищевых растворов, способный повышать концентрацию продукта до уровня сушилок, но при уровне затрат энергии в выпарных аппаратах.

Для достижения цели привлекается предложенная авторами научно-техническая концепция [26]: «в условиях электромагнитного поля можно организовать адресную доставку энергии к полярным молекулам элементов сырья». На базе этой концепции формулируется гипотеза: «перевод технологий подвода энергии от граничных условий (ГУ) 3 рода к ГУ 2 рода в выпарных аппаратах позволит реализовать инновационный способ адресной доставки энергии непосредственно к влаге сырья». Ожидается создание установок, где нивелируется влияние вязкости продукта, исчезает понятие термического пограничного слоя, организуется генерация паровой фазы во всем объеме раствора и появляется возможность стабилизации величины паропроизводительности в широком диапазоне концентраций продукта. Ожидается получение продукта высокой концентрации без термической порчи его в пограничном слое, без привкуса «варки», без изменения цвета и аромата.

Ограничением в работе электродинамических аппаратов является присутствие в растворе полярных молекул, что для пищевых растворов всегда выполняется. Вместе с тем кинетика таких процессов определяется параметрами электромагнитного поля и их согласованием со спецификой раствора.

Дальнейшие исследования направлены на решения этих задач.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В основе математического моделирования лежит физическая схема инновационного выпарного аппарата (рис. 3).

Основная техническая идея аппарата – в организации процесса выпаривания из раствора *3* (рис. 3). Использование технологии адресной доставки энергии [26] к полярным молекулам растворителя при граничных условиях (ГУ) 2 рода позволяет процесс парообразования проводить без традиционной теплопередачи (рис. 2).

Исходный раствор подается непрерывно в рабочую камеру *1* через патрубок *4*. За счет потока электромагнитной энергии мощностью *N* в объеме продукта *3* генерируются пузырьки пара растворителя. Для отделения капель раствора предусмотрен сепаратор *2*. Пар отводится из камеры *1* в конденсатор – дистиллятор через патрубок *6*, а концентрат – в емкость готового продукта через патрубок *5*.

Исследование статики процесса выпаривания определило массовые балансовые и энергетические модели схемы (рис. 2), где принято:

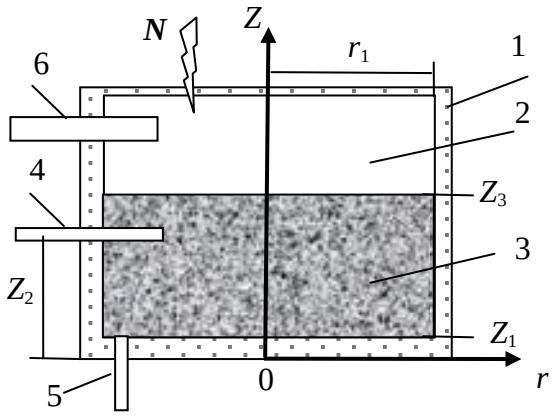


Рис. 3. Постановка задачи моделирования: *1* – герметичный корпус, выполненный из радиопрозрачного материала; *2* – объем для сепарирования пара; *3* – раствор; *4* – патрубок для подачи раствора; *5* – патрубок для выгрузки концентрата; *6* – патрубок для выхода пара; *r* – радиус; *Z* – координата.

M_H – начальный массовый поток сырья с концентрацией сухих веществ X_H; M_K – массовый поток продукта с концентрацией X_K; $W_{ВП}$ – вторичный пар после выпарки. Балансовые модели массовых потоков для процесса выпарки имеют вид:

$$\left.\begin{aligned} M_H &= M_K + W_{ВП} \\ M_K \times X_K &= M_H \times X_H \end{aligned}\right\}. \qquad (1)$$

Решение системы (1) определяет содержание сухих веществ в концентрате на выходе из выпарного аппарата:

$$X_K = \frac{M_H \times X_H}{M_H - W_{ВП}}. \qquad (2)$$

При выпаривании изменение объема жидкости в камере (ΔV_P) определяется потоками M_H, M_K и $W_{ВП}$:

$$\Delta V_P(\tau) = M_H \times \rho_H - M_K \times \rho_K - W_{ВП} \times \rho_{ВП}. \qquad (3)$$

При выпарке процесс протекает при постоянной температуре фазового перехода (t_u = const). Подведенная электромагнитная энергия ($N\eta$) расходуется на повышение внутренней энергии при изменении теплоемкости, перевод воды в пар и на компенсацию потерь теплоты в окружающую среду (Q_C). Уравнение энергии примет вид:

$$N \times \eta = W_{ВП} \times r + Q_C, \qquad (4)$$

где η – КПД электромагнитного источника энергии; r – удельная теплота фазового перехода, Дж/кг.

При формировании нестационарной математической модели процесса выпаривания при граничных условиях 2 рода примем следующие допущения.

1. Поток электромагнитной энергии, поступающей в камеру, расходуется на повышение внутренней энергии продукта и рассматривается как равномерно распределенные по объему внутренние источники энергии.

2. Все физические характеристики в процессе выпаривания являются непрерывными функциями координат и времени.

3. Моделирование ограничивается цилиндрической конструкцией аппарата и проводится в цилиндрических координатах.

4. Основные процессы развиваются относительно осевой координаты, вкладом радиальной, и окружной координат пренебрегается.

5. Действие гравитационных и инерционных сил в объеме раствора пренебрегается.

6. Теплообмен на границах «раствор – пар» и «наружная поверхность корпуса аппарата – окружающая среда» отсутствует.

Моделирование нестационарной задачи процесса выпаривания проводилось на детерминированной основе. Привлекаются первый закон термодинамики и уравнение Фурье-Кирхгофа, которые отражают тепловые взаимодействия между продуктом и электромагнитным полем. Количество теплоты, которое поглощается продуктом в объеме (V) за время (τ), определяется по соотношению:

$$Q_V = \int_V \int_0^\tau q_V \times dV d\tau, \qquad (5)$$

где q_V – удельная мощность внутренних источников (стоков) теплоты, Вт/м^3.

Энергия электромагнитных генераторов расходуется на изменение внутренней энергии продукта:

$$\Delta U = \int_V \int_0^\tau c_V \times \rho \times \frac{\partial t}{\partial \tau} \times dV d\tau. \qquad (6)$$

С учетом уравнения Фурье первый закон термодинамики в одномерной записи в цилиндрической системе координат имеет вид:

$$\int_V \int_0^\tau \left[c_V \times \rho \times \frac{\partial t}{\partial \tau} - \frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda \times \frac{\partial t}{\partial z} \right) - q_V \right] \times dV d\tau = 0. \qquad (7)$$

При условии, что все характеристики в (7) – непрерывные функции координат и времени, получим:

$$c_V \times \rho \times \frac{\partial t}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial z} \times \left(\lambda \times \frac{\partial t}{\partial z} \right) + q_V . \qquad (8)$$

Дифференциальное уравнение (8) устанавливает нестационарные поля температур по высоте в объеме раствора. Принято считать, что коэффициент теплопроводности не изменяется в пределах диапазона исследований. Это существенно упрощает уравнение (8) и приводит его к линейному дифференциальному уравнению в частных производных второго параболического типа.

Закономерности (5–8) являются общими для всех 3 зон аппарата – раствора, пара и окружающей среды. На их основе можно конкретизировать математические модели для всех 3 зон. Дальнейший анализ проведем для 3 зоны (рис. 3), где происходит взаимодействие раствора с электромагнитным полем. Примем: объем раствора V_3 температура – t_3. За время (τ) продукт потребляет энергию $N\eta\tau$. Процесс в диапазонах давлений $P_a \le P \le P_u$ протекает в два этапа. На 1 этапе продукт нагревается от начальной температуры $t_3 = t_н$ до температуры испарения $t_3 = t_и$. При этом $W = 0$.

Для (рис. 3) высот $0 \le Z \le Z_3$; радиусов $0 \le r \le r_1$.

Начальные условия ($\tau = 0$): $t_3 = t_н$; $V_3 = V_н$:

$$\frac{\partial t_3}{\partial \tau} = a_3 \times \left(\frac{\partial^2 t_3}{\partial z^2} \right) + \frac{N \times \eta}{V_3 \times c_3 \times \rho_3}, \qquad (9)$$

где $\alpha = \lambda / (c_V \rho)$ – коэффициент температуропроводности раствора, м^2/с.

На втором этапе основные затраты энергии связаны с генерацией паровой фазы при неизменной температуре процесса. Тогда на основе (9) можно записать:

$$N \times \eta = W_{ВП} \times t_И \times (c_2 - c_3) = W_{ВП} \times r. \qquad (10)$$

Гидравлическая ситуация в объеме раствора устанавливается уравнением Навье-Стокса. В соответствии с вышепринятыми допущениями запишем:

$$\rho_B \times \omega_B \times \frac{\partial \omega_B}{\partial z} = \frac{\partial P_B}{\partial z}. \qquad (11)$$

Систему уравнений (5–11) не сложно дополнить начальными условиями для зоны пара, корпуса и окружающей среды. Запишем уравнения связи и граничные условия на поверхностях контакта: «раствор – пар», «пар – корпус» и «корпус – окружающая среда» – 3 рода; «элементы конструкции аппарата» – 4 рода; «объем раствора» – 2 рода.

Полученная краевая задача корректно упрощена до соотношений (10) и (11). Используем эти уравнения для преобразования их в модель в обобщенных переменных. На основе теории подобия из соотношений (10) и (11) получим:

$$\frac{N \times \eta}{W_{ВП} \times r} = 1, \qquad (12)$$

$$\frac{\Delta P}{\rho \times \omega^2} = 1. \qquad (13)$$

Таким образом, соотношение (12) является числом энергетического действия, характеризующего специфику электродинамических аппаратов [26], а (13) – это безразмерная форма давления, известное число Эйлера. Связь между полученными числами подобия отражает особенности выпаривания в электромагнитных полях и выглядит в виде уравнения в обобщенных переменных:

$$Bu = A \times Eu^n. \qquad (14)$$

По соотношению (14) можно выполнять конструктивный расчет – определять необходимые параметры электродинамических систем при заданной паропроизводительности. Можно выполнять поверочный расчет для оценки режимных параметров.

На основе «метода анализа размерностей» можно получить другую комбинацию безразмерных комплексов. Система дифференциальных уравнений (5–11) выделяет ключевые параметры, которые характеризуют процесс выпаривания в электродинамическом аппарате: мощность микроволнового поля N; паропроизводительность W; давление P; удельная теплота парообразования r и скорость движения раствора ω. Все эти 5 параметров приведены к трем основным размерностям – длине, массе и времени. И согласно второй теореме подобия Федермана-Бекингема, процесс описывается двумя безразмерными комплексами:

$$\frac{W \times \nu}{P} = A \times \left(\frac{N}{W \times r} \right)^m. \qquad (15)$$

Первый безразмерный комплекс в (15) является новым, он имеет технологический характер. Комплекс показывает соотношение инерционных сил раствора и статических сил в аппарате. Второй комплекс – число энергетического воздействия (число Bu), которое удачно обобщало результаты экспериментального моделирования процессов массопереноса в микроволновом поле [26].

В практических задачах может быть использована и другая комбинация безразмерных комплексов:

$$Bu = A \times P^n \times R^m. \qquad (16)$$

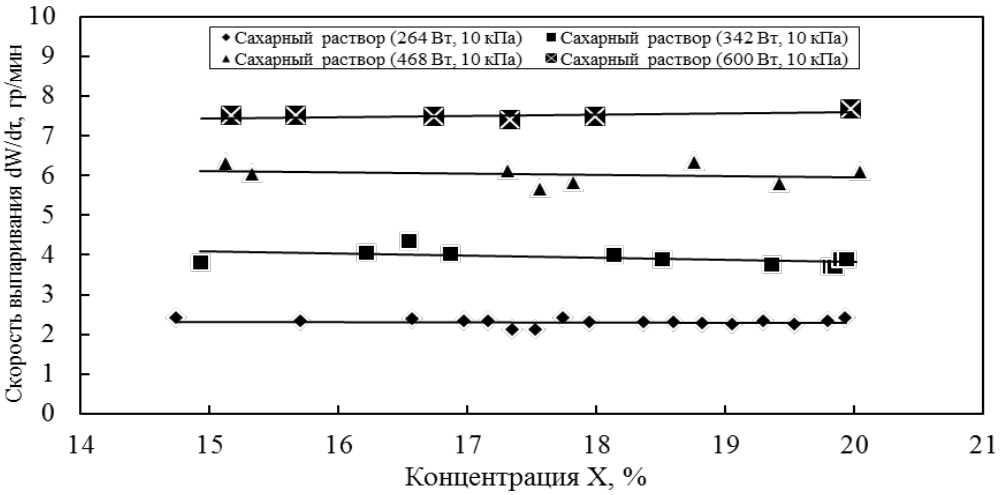


Рис. 4. Влияние мощности электромагнитного поля на скорость выпаривания сахарного раствора.

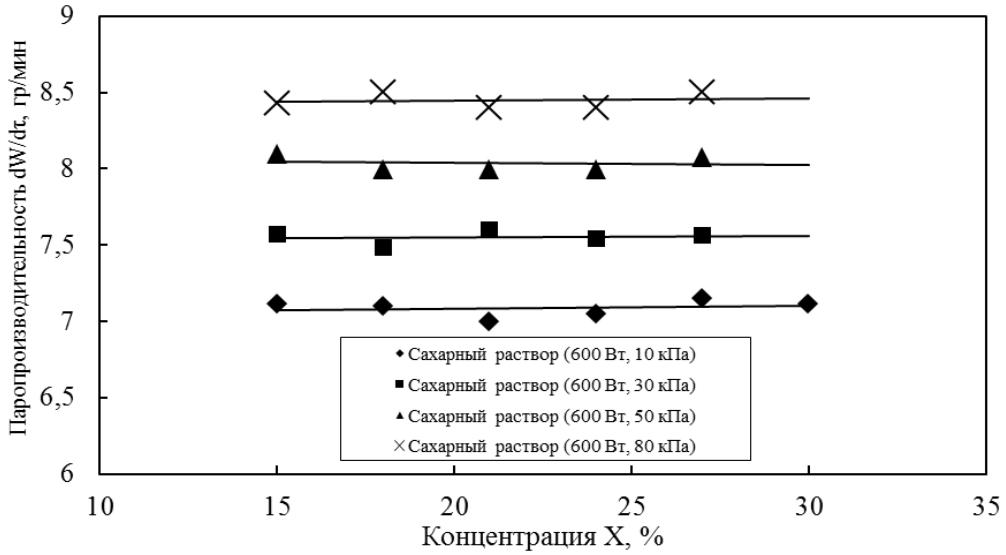


Рис. 5. Влияние давления на паропроизводительность.

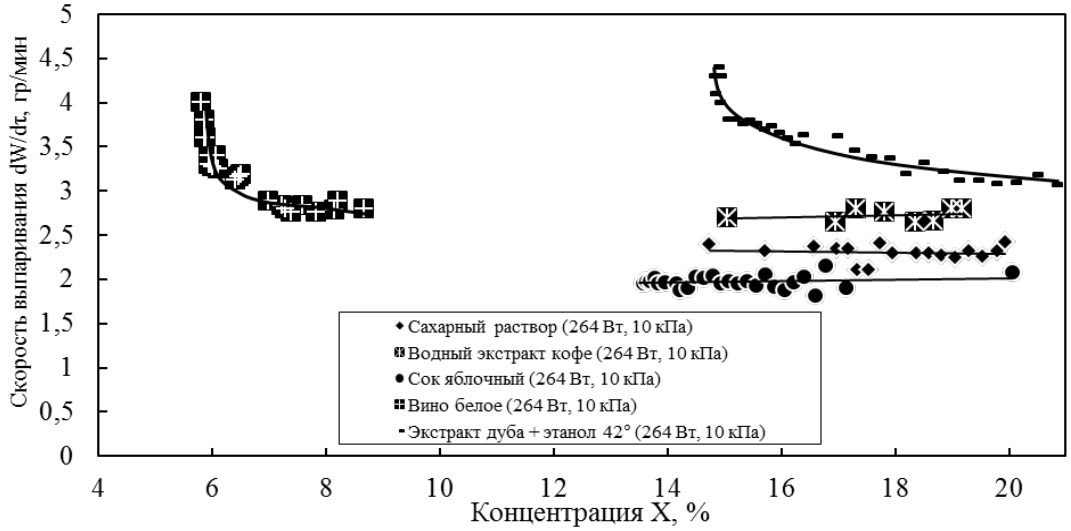


Рис. 6. Влияние типа продукта на скорости выпаривания.

В (16) принято: P – отношение текущего давления в аппарате к базовому, а R – отношение удельных значений теплоты фазового перехода исследуемого раствора к базовому. Из полученного значения числа Bu можно рассчитать: либо необходимую общую мощность (при заданной паропроизводительности), либо производительность аппарата при известной мощности электромагнитных генераторов.

Выполненные исследования определяют задачи экспериментального моделирования: установить константы в полученных критериальных уравнениях и оценить погрешности обобщения по этим моделям.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ И СТЕНДОВЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования проводились в три серии. Первые две заключались в определении влияния уровня подводимой мощности и степени разряжения на паропроизводительность модуля. В качестве исходного продукта выбран сахарный раствор с начальной концентрацией 15 °brix. На этом объекте опыты можно проводить в широком диапазоне температур, поскольку длительная термическая нагрузка не является критичной для данного типа сырья. Третья серия – это исследования влияния типа продукта на паропроизводительность при постоянных максимальных значениях уровня подводимой мощности и вакуума. Классификация жидких гомогенных систем проводилась по типу растворителя на водо- и спиртосодержащие. В качестве водосодержащих были использованы: водный экстракт кофе и яблочный сок. К спиртосодержащим отнесены вино белое и водоспиртовой экстракт дуба (42% этанола).

Изменения паропроизводительности модуля четко коррелируются с уровнем подводимой мощности. Постоянные скорости объясняются особенностями объемного подвода энергии при использовании электромагнитного поля (рис. 4).

Следующая серия опытов направлена на изучение влияния уровня давления (рис. 5) и типа продукта (рис. 6) на кинетику выпаривания сахарного раствора.

При проведении опытов мощность подводимой энергии оставалась постоянной. Инструментом управления уровнем давления в системе являлся режим работы конденсатора – дистиллятора. Последовательное повышение давления в системе достигалось путем снижения мощности конденсатора – уменьшением расхода охлаждающей воды и повышением ее температуры.

Увеличение паропроизводительности с ростом давления (рис. 5) объясняется снижением удельной теплоты парообразования.

Анализ результатов экспериментов свидетельствует, что выдвинутые гипотезы справедливы. Основным фактором, влияющим на паропроизводительность электродинамического аппарата, является мощность электромагнитного поля (рис. 4). Корректной является и классификация растворов по удельной теплоте парообразования. Это подтверждают результаты опытов (рис. 6). Вино, которое содержит только 8% этанола, быстро выходит на уровень водных растворов. Кинетика выпаривания экстракта дуба, в котором 42% этанола, характеризуется пологим переходом к уровню водных растворов (рис. 6).

Обработка базы экспериментальных данных показала, что рассмотренная выше критериальная модель (16) удачно обобщает результаты опытов. Установлены константы при безразмерных переменных:

$$Bu = 1,73 \times P^{0,07} \times R^{-0,2}. \qquad (17)$$

Модель (17) в диапазоне безразмерного давления $2 \le P \le 22$ и при уровне безразмерной теплоты фазового перехода $1 \le R \le 5$ обеспечивает точность расчета с максимальным отклонением в ± 8% и рекомендуется для проектирования и оптимизации электродинамических выпарных аппаратов.

Проведены исследования концентрата экстракта из кофейного шлама, полученного в экспериментальном модуле микроволнового аппарата.

Пробу массой 0,05 г растворили в 1 мл метанола, полученный раствор анализировали на хромато-масс-спектрометре Agilent 6890 с масс-селективным детектором 5975 Inert MSD при следующих условиях: колонка длиной 30 м, диаметр – 0,25 мм, слой фазы – 0,25 мкм, газ-носитель гелий, постоянный поток 1,0 мл/мин. Температура испарения T = 280 °C. Термостат $T_{нач}$ = 100 °C, выдержка 2 мин, затем нагревание 15°C/мин; $T_{кон}$ = 280 °C, выдержка 2 мин, энергия ионизации 70 эВ. Температура ионного источника T = 230 °C. Температура квадруполя T = 150 °C, объем введенной пробы 1 мкл.

После прохождения хромато-масс системы получена хроматограмма с пиками, характерными для кофеина (рис. 7).

После сопоставления хроматограммы экстракта с масс-спектром кофеина было определено, что его содержание в экстрагированной части после выпаривания в разработанном аппарате составляет 97,7%.

Таким образом, испытания микроволнового модуля показало его работоспособность на разных видах продуктов (рис. 6) и в широком диапазоне давлений (рис. 5). Если задачей модуля считается повышение концентрации раствора в 2 раза (как на рис. 5), то исходный раствор с концентрацией в 11–12% в трехступенчатой установке повысит концентрацию до 88–95%. При этом в первой ступени будет работать 4 модуля, во второй – 2, а в третьей – 1. Реализация технологии адресной доставки энергии непосредственно к полярным молекулам раствора с помощью электромагнитного поля снимает все ограничения, присущие традиционным технологиям выпарки (таблица).

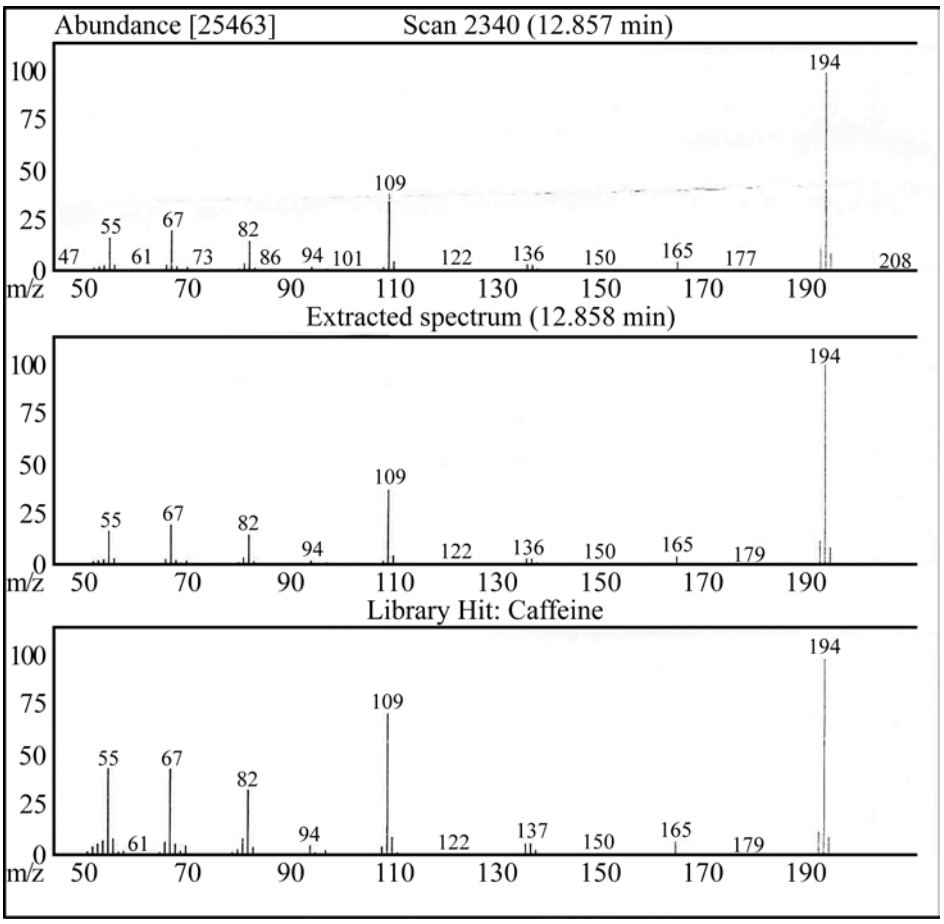


Рис. 7. Результаты газовой хромато-масс-спектрометрии концентрированного экстракта кофейного шлама.

Процесс протекает не в условиях традиционной теплопередачи, а при объемной генерации паровой фазы. Это позволяет не только получать высококачественный продукт при стабильной паропроизво-дительности (рис. 5), но и избежать необходимости второго этапа концентрирования – энергоемкой сушки. Поэтому схема конверсии энергии (рис. 1) позволяет с помощью электродинамического выпаривания осуществлять процесс при удельных затратах энергии 2,7 МДж на 1 кг испаренной влаги. Следовательно, поставленная в работе задача создания энергоэффективного аппарата для концентрирования растворов выполнена.

ВЫВОДЫ

Современная пищевая индустрия столкнулась с серьезными проблемами. При стабильном повышении спроса на продукты длительного хранения и концентраты растут цены на энергоносители и повышаются требования к качеству, экологической безопасности концентрата и технологии. Традиционное оборудование, которое производит концентраты, базируется на процессах теплопередачи (при выпаривании растворов) и диффузии (при дальнейшей их сушке). Механизмы процесса выпаривания ограничивают конечные концентрации продукта, а диффузии – требуют высоких затрат энергии. Резервы их энергетической эффективности исчерпаны. Использованные в работе технологии адресной доставки энергии на основе электромагнитных генераторов микроволнового диапазона позволили создать энергоэффективный аппарат практически без ограничений по значению конечной концентрации готового продукта. Отличительной чертой аппарата являются источники не поверхностного, а объемного подвода энергии, что позволяет осуществлять точечную доставку энергии к полярным молекулам растворителя и переводить их в паровую фазу во всем объеме раствора. Разработанный электродинамический выпарной аппарат обеспечивает концентрацию продукта до 90 °brix при температурах до 40 °C и затратах энергии до 2,7 МДж на 1 кг испаренной влаги. Стендовые испытания модуля микроволнового выпарного аппарата доказали, что паропроизводительность сохраняется стабильной во всем диапазоне концентраций. Хроматографические исследования концентрата, полученного в электродинамическом выпарном аппарате, подтвердили высокие качественные показатели готового продукта. Выпарные аппараты электродинамического типа имеют межотраслевые перспективы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kamiński, J., Leduc, G., Energy efficiency improvement options for the EU food industry. *Polityka energetyczna*, 2010, vol. 13, p. 81. doi: 2790/158316
2. Vittuari, M., De Menna, F., Pagani, M., The Hidden Burden of Food Waste: the Double Energy Waste in Italy, *Energies*, 2016, vol. 9, p. 660. doi: 10.3390/en9080660
3. Wang, L., Energy efficiency technologies for sustainable food processing, *Energ. Effic.*, 2014, vol. 7, p. 791. doi: 0.1007/s12053-014-9256-8
4. Suleimenova, M.S., Kulazhanov, T.K., Akhmetova, S.O., Daribayev, Z.E., et al., Food security and ecological safety of megalopolis: a case study analysis, *J Secur. Sustain.*, 2018, vol. 7, no. 3, p. 495. doi: 10.9770/jssi.2018.7.3(10)
5. Hnin Kay, Khaing, Zhang Min, Mujumdar, Arun, S., et al., Emerging food drying technologies with energy saving characteristics: A review, *Dry. Technol.*, 2019, vol. 37, no. 12, p. 1465. doi: 10.1080/07373937.2018.1510417
6. Kumar, Y., Tiwari, S., Belorkar Seema, A., Drying: An Excellent Method for Food Preservation, *I.J.E.S.T.A.*, 2015, vol. 1, no. 8, p. 1.
7. Arefin, A., Mallik, A., Sonmoy, K., Nahian, S.R.A.l., et al., Drying and Dehydration Technologies: A Compact Review on Advance Food Science, *Research & Reviews: J. of Food and Dairy Technology*, 2017, vol. 5, no. 4, p. 37. doi: 10.15406/mojfpt.2018.06.00142
8. Chantasiriwan, S., Increased Energy Efficiency of a Backward-Feed Multiple-Effect Evaporator Compared with a Forward-Feed Multiple-Effect Evaporator in the Cogeneration System of a Sugar Factory, *Processes*, 2020, vol. 8, p. 342. doi: 10.3390/pr8030342
9. Assawarachan, R., Noomhorm, A., Change in color and rheological behavior of pineapple concentrate through various evaporation methods, *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, 2010, vol. 3, no. 1, p. 1.
10. Guiné, R.P.F., *Food Drying and Dehydration: Technology and Effect on Food Properties*, Germany: LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co, 2015. 95 p.
11. Beigi, M., Energy efficiency and moisture diffusivity of apple slices during convective drying, *Food Sci. Technol., (Campinas)*, 2016, vol. 36, no. 1, p. 145. doi: 10.1590/1678-457X.0068
12. Cheng, F., Zhou, X., Liu, Ya., Methods for Improvement of the Thermal Efficiency during Spray Drying, *E3S Web of Conferences*, 2018, vol. 53. doi: 10.1051/e3sconf/20185301031.
13. Zhou, X., Wang, S., Recent developments in radio frequency drying of food and agricultural products: A review, *Drying Technology*, 2018, т. 37, № 3, p. 271. doi: 10.1080/07373937.2018.1452255.
14. Buyanova, I.V., Altukhov, I.V., Tsuglenok, N.V., Krieger, O.V., et al., Pulsed infrared radiation for drying raw materials of plant and animal origin, *Foods Raw Mater.*, 2019, vol. 7, no. 1, p. 151. doi: 10.21603/2308-4057-2019-1-151-160.
15. Zhang, M., Tang, J., Mujumdar, A.S., Wang, S., Trends in microwave-related drying of fruits and vegetables, *Trends Food Sci. Technol.*, 2006, vol. 17, no. 10, p. 524. doi: 10.1016/j.tifs.2006.04.011
16. Рущиц, А.А., Щербакова, Е.И., Применение СВЧ-нагрева в пищевой промышленности и общественном питании, *Вестник ЮУрГУ. Серия «Пищевые и биотехнологии»*, 2014, т. 2, № 1, с. 9.
17. Romano, V., Apicella, R., Microwave Heating of Liquid Foods, *Engineering*, 2015, vol. 7, p. 297. doi: 10.4236/eng.2015.76026
18. Wray, D., Ramaswamy, H.S., Microwave-Osmotic/Microwave-Vacuum Drying of Whole Cranberries: Comparison with Other Methods, *J. Food Sci.*, 2015, т. 80, № 12, p. 2792.
19. Потапов, В.О., Ефремов, Ю.И., Михайлова, С.В., Дослідження процесів вакуумного мікро-хвильового концентрування та сушіння пряної сировини, *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*, 2014, т. 10, № 1, с. 36.
20. Adarsh, M., Kalla Devaraju, R., Microwave energy and its application in food industry: A review, *Asian J. Dairy Food Res.*, 2017, vol. 36, no. 1, p. 37. doi: 10.18805/ajdfr.v0iOF.7303
21. Бурдо, О.Г., Терзиев, С.Г., Гаврилов, А.В., Сиротюк, И.В. и др., Система инновационных энерготехнологий обезвоживания пищевого сырья, *Проблемы региональной энергетики*, 2020, т. 46, № 1, с. 92. doi: 10.5281/zenodo.3898317
22. Curko, N., Kelsin, K., Verica, D.-U., Valinger, D., et al., Microwave-Assisted Extraction of Different Groups of Phenolic Compounds from Grape Skin Pomaces: Modeling and Optimization, *Polish J. Food Nutr. Sci.*, 2019, vol. 69, p. 235. doi: 10.31883/pjfns/109423
23. Casassa, L., Sari, S., Bolcato, E., Fanzone, M., Microwave-Assisted Extraction Applied to Merlot Grapes with Contrasting Maturity Levels: Effects on Phenolic Chemistry and Wine Color, *Fermentation*, 2019, vol. 5, no. 1, p. 15. doi: 10.3390/fermentation5010015.
24. Kusuma, H., Putri, D., Treisty, I., Mahfud, M., Comparison of Microwave Hydrodistillation and Solvent-Free Microwave Extraction for Extraction of Agarwood Oil, *Chiang Mai J. of Science*, 2019, т. 46, p. 741.
25. Çelen, S., Effect of Microwave Drying on the Drying Characteristics, Color, Microstructure, and Thermal Properties of Trabzon Persimmon, *Foods*, 2019, т. 8, p. 84. doi: 10.3390/foods8020084
26. Бурдо, О.Г., Тришин, Ф.А., Гаврилов, А.В., Сиротюк, И.В., Электродинамические технологии – эффективное решение проблем пищевой индустрии, *ЭОМ,* 2020, т. 56, № 3–4, с. 74. doi: 10.5281/zenodo.3970438

Summary

The results of complex research of electrodynamic vacuum evaporators are presented. The scientific and technical concept of the directed energy action technology applicable to apparatuses of the electrodynamic type is substantiated. A system analysis of the energies of traditional dehydration equipment is given. Their technological and energy problems are determined by the electrothermal analogy method. It is shown how these problems are solved in the electrodynamic type apparatuses. A physical scheme and a mathematical model of a electrodynamic continuous operation vacuum evaporator are developed. Assumptions that take into account the specifics of evaporation in an electromagnetic field are formulated. A system of differential equations that defines the solution interaction with an electromagnetic field in vacuum is presented. A nonstationary model is transformed into relations in dimensionless variables using the methods of similarity theory and the "dimension analysis". The tasks of experimental modeling are defined. The results of complex experimental studies of microwave vacuum evaporators are presented. The influence of the electromagnetic field power, the solution type and concentration, and the pressure level on the steam output is established. Constants of the equation in generalized variables, which, with an error within 8%, establishes the relationship of the number of energy actions with dimensionless complexes that characterize the technological parameters, are defined.

Keywords: electrodynamic apparatus, food energy technologies, evaporation, analytical modeling, experimental and chromatographic researches

К СТОЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА Ю. Н. ПЕТРОВА

В г. Лбищенске (впоследствии г. Чапаев, ныне Казахстан) 24 июня 1921 года в семье рабочего-железнодорожника родился Юрий Николаевич Петров, впоследствии доктор технических наук, профессор, академик АН МССР, известный специалист в области электрохимических технологий, основатель молдавской научной школы прикладной электрохимии и сторонник ее применения в различных отраслях промышленности и аграрной сфере.

В 1944 году Ю.Н. Петров окончил Московское высшее техническое училище им. Н.Э. Баумана. В годы войны работал инженером на одном из оборонных заводов Ленинграда. В 1946 году поступил в аспирантуру Ленинградского института механизации сельского хозяйства. Его научным руководителем, оказавшим решающее значение на его дальнейший жизненный путь как исследователя, педагога и организатора науки, был виднейший представитель ленинградской школы электрохимиков-технологов В.И. Казарцев. Диссертация инженера Ю.Н. Петрова «Исследование процесса железнения применительно к ремонту автотракторных деталей», защищенная в 1949 году, была успешной попыткой найти условия, при которых процесс железнения (вернее, осталивания) мог бы удовлетворять широким потребностям ремонтной практики как процесс восстановления изношенных автотракторных деталей. Этот начальный период научной деятельности молодого инженера-исследователя определил весь его дальнейший творческий путь.

С 1949 по 1959 год Ю.Н. Петров заведовал кафедрой ремонта машин Таджикского сельскохозяйственного института, где продолжал научные исследования, начатые в аспирантуре и завершившиеся защитой докторской диссертации в 1959 году.

В дальнейшем вся жизнь и деятельность Ю.Н. Петрова были связаны с Молдовой.

Он возглавил кафедру «Ремонт машин» Кишиневского сельскохозяйственного института (ныне Государственный аграрный университет Молдовы) и отраслевую научно-исследовательскую лабораторию при этой кафедре.

В 1961 году с организацией Академии наук МССР Ю.Н. Петров избирается ее членом-корреспондентом, а в 1970 году – академиком. С 60-х годов начинается активная деятельность академика Ю.Н. Петрова в системе Академии, в частности в Институте прикладной физики. Он организует и возглавляет Лабораторию электрохимической обработки металлов, а впоследствии Отдел проблем прочности и повышения долговечности деталей машин. В этот период налаживается его тесное сотрудничество с основателем и первым директором Института академиком Б.Р. Лазаренко. С момента основания журнала «Электронная обработка материалов» Ю.Н. Петров становится членом его редколлегии.

Ю.Н. Петров принадлежит к ленинградской (санкт-петербургской) школе электрохимиков-технологов, истоки которой восходят к академику Б.С. Якоби. Сильное влияние на него оказали видные представители этой школы Н.П. Федотьев, В.П. Машовец, В.И Казарцев. Для этой школы характерно, прежде всего, сочетание решения научных и прикладных задач

в комплексе. Основные направления научных исследований и разработок Ю.Н. Петрова и представителей его школы включают: совершенствование электролитов железнения, обеспечивающих управление физико-механическими свойствами покрытий и повышение износостойкости, дислокационные механизмы управления свойствами покрытий при электрокристаллизации, оптимизацию свойств применением импульсных режимов электролиза, управление свойствами поверхности получением электрохимических композиционных покрытий. После открытия в Институте прикладной физики Лаборатории электрохимической размерной обработки (ЭХРО) металлов, возглавляемой Ю.Н. Петровым, начинается активная работа в области исследования взаимосвязи между кинетическими особенностями высокоскоростных электродных процессов и технологическими показателями ЭХРО, развития методов повышения точности формообразования при ЭХРО (электролиты, импульсные режимы и т.д.). Академик Ю.Н. Петров – автор и соавтор ряда монографий по электрохимической обработке металлов, процессам электроосаждения при восстановлении деталей, учебника для высшей школы «Основы ремонта машин» (М.: «Колос», 1972).

Есть все основания утверждать, что созданная академиком Ю.Н. Петровым в Молдове школа электрохимиков-технологов оказалась заметным явлением в советской и постсоветской науке. Под его руководством защитили диссертации более 100 кандидатов и докторов наук, в том числе 12 докторов-хабилитат технических и химических наук. Можно с уверенностью сказать, что школа Ю.Н. Петрова – это первая научная школа в Молдове в области инженерии. Она была тем импульсом, благодаря которому стали развиваться и другие инженерные школы Технического и Аграрного университетов, Бельцкого университета, Института прикладной физики и др. Отличительные особенности школы Ю.Н. Петрова – широта подхода к изучаемым явлениям, постоянное стремление к практическому использованию результатов, бережное отношение к подготовке научных и инженерных кадров. Была создана передовая (по тем временам) материально-техническая база для учебной и научно-исследовательской работы в Академии наук, Кишиневском сельхоз-институте. Большую работу проводил Ю.Н. Петров как член редколлегии журнала «Электронная обработка материалов».

Значимость любого исследователя и организатора науки определяется не только тем, что он и его ученики сделали в период его жизни. В еще большей степени она определяется тем, как созданное направление развивается после кончины его создателя.

Созданная Юрием Николаевичем школа в области прикладной электрохимии продолжает активную деятельность и в настоящее время. Это проявляется, например, в том, что основанный в свое время академиком Б.Р. Лазаренко журнал «Электронная обработка материалов» в результате своего развития стал признанным международным журналом, объединяющим исследователей практически со всех континентов Земли под названием Surface Engineering and Applied Electro-chemistry, подчеркивающим, с одной стороны, его электрохимическую направленность, а с другой – один из основных трендов современной науки – исследования в области инженерии поверхности. Его импакт-фактор (IF) соответствует таковому для крупнейших постсоветских журналов.

Это проявляется также в том, что впервые примененные школой Ю.Н. Петрова метансульфонатные электролиты железнения рассматриваются в настоящее время как новое поколение электролитов для электрохимических систем.

Именно развитие исследований и разработок школы Ю.Н. Петрова в области ЭХРО привело уже в настоящее время к созданию в Кишиневе на базе завода Topaz научно-технического кластера Elchim-Moldova, продукт деятельности которого – современные технологии и оборудование для электрофизических и электрохимических методов обработки, реализуемых на пространстве СНГ. Коллектив завода Topaz и Институт прикладной физики Молдовы входят в настоящее время в научно-технический консорциум европейских стран Smartelectrodes в рамках европейского проекта Horizon 2020, цель которого – развитие современных высокотехнологичных методов обработки материалов и их реализация в промышленности.

Не будет преувеличением сказать, что все вышеперечисленные усилия последователей Ю.Н. Петрова можно рассматривать в том числе и как скромный памятник человеку, заложившему основы электрохимической инженерии Молдовы. И 100-летие со дня его рождения хороший повод вспомнить этого незаурядного исследователя и педагога.

Коллеги